

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

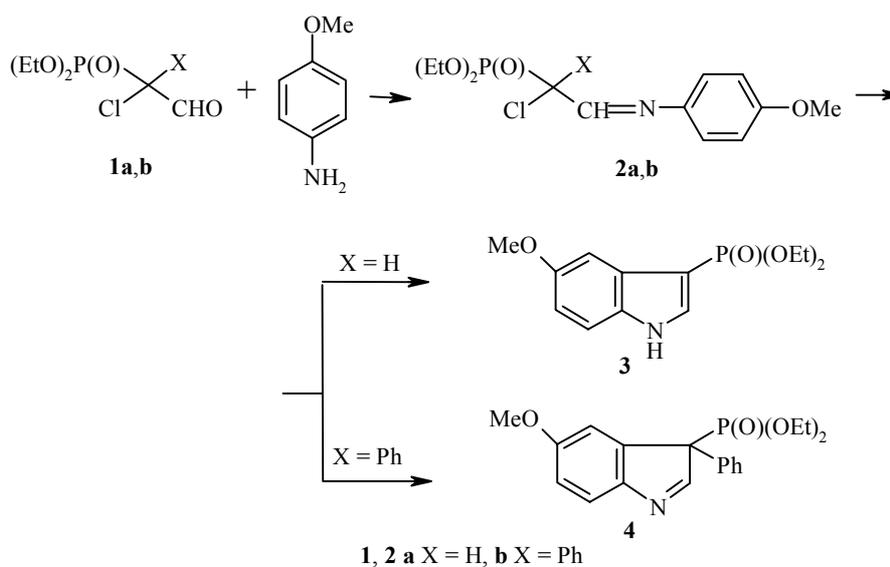
СИНТЕЗ 3-ФОСФОРИРОВАННЫХ ИНДОЛОВ
ИЗ α -ХЛОРАЛЬДЕГИДОВ

Ключевые слова: азометин, *p*-анизидин, α -галогенацетальдегид, индо-
ленин, 3-фосфорилированные индолы.

Методы получения различных производных индола с фосфорсодержащими заместителями обобщены в обзоре [1]. Конденсацией α -галогенкетонс с ароматическими аминами с последующей циклизацией под действием кислот можно синтезировать 2- и 3-замещенные индолы (реакция Бишлера–Мёлау) [2].

Ранее сообщалось, что фосфорилированные α -галогенацетальдегиды являются удобными синтонами при получении различных гетероциклических соединений [3–5].

Мы показали, что использование фосфорилированных α -хлоральдегидов **1a,b** в условиях реакции Бишлера–Мёлау в зависимости от природы заместителя у α -атома углерода в реакции с *p*-анизидином позволяет получать 3-фосфорилированные индолы **3** или индоленины **4**.



На первом этапе реакции образуются азометины **2a,b**, которые без выделения в индивидуальном виде при нагревании в кипящем толуоле с добавлением каталитических количеств хлорида алюминия циклизуются в соответствующие гетероциклы **3** и **4**.

В случае альдегида **1a** образующийся азометин **2a** легко превращается в индол **3**. Наличие более стерически затрудненного заместителя у α -атома углерода в азометине **2b** требует ужесточения условий циклизации его в индоленин **4** (реакция проводится при 144 °С в течение 12 ч в кипящем ксилоле).

Структура синтезированных соединений доказана на основании данных элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P .

О,О-Диэтокси(5-метоксииндол-3-ил)фосфонат (3). Смесь 4.29 г (20 ммоль) альдегида **1a** и 2.46 г (20 ммоль) *p*-анизидина кипятят 6 ч в 30 мл ацетонитрила. Растворитель упаривают, к образовавшемуся маслу добавляют 20 мл толуола и каталитические количества AlCl_3 и кипятят 4 ч. Толуол удаляют в вакууме, остаток промывают водой и экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают соединение **3** в виде масла. Выход 3.7 г (65%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1285 (P=O), 3200 (NH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 18.47. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ГМДС), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, т, 2 CH_3); 2.6 (3H, с, OCH_3); 4.00 (4H, м, 2 OCH_2); 7.1 (1H, д, 6-H); 7.3 (1H, с, 4-H); 7.5 (1H, д, 7-H); 7.8 (1H, д, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$, =CH); 11.0 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: N 4.82; P 10.87. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$. Вычислено, %: N 4.95; P 10.85.

О,О-Диэтокси-3-фенил(5-метоксииндоленин-3-ил)фосфонат (4) получают аналогично из 5.81 г (20 ммоль) альдегида **1b** и 2.46 г (20 ммоль) *p*-анизидина кипячением азометина **2b** в *p*-ксилоле в присутствии каталитических количеств хлорида алюминия в течение 12 ч. Выход 4.66 г (65%). Т. пл. 133 °С (пересаживание из спиртового раствора в воду ($\text{pH} \approx 5$)). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1280 (P=O), 1630 (C=N). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 21.63. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ГМДС), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (6H, уш. т, 2 CH_3); 2.45 (3H, с, OCH_3); 4.00 (4H, м, 2 OCH_2); 7.1–7.6 (8H, м, Ph, 4-, 6-, 7-H); 7.9 (1H, д, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$, =CH). Найдено, %: N 3.77; P 8.56. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{P}$. Вычислено, %: N 3.90; P 8.64.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. А. Гуревич, В. А. Ярошевская, *ХГС*, 1587 (2000).
2. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 58.
3. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, *1-я Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста*, Суздаль, 2000, 449.
4. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва, *ХГС*, 1139 (2001).
5. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва, *ХГС*, 1140 (2001).

**Х. А. Асадов, П. А. Гуревич, Е. А. Егорова,
Р. Н. Бурангулова, Ф. И. Гусейнов**

Казанский государственный
технологический университет,
Казань 420015, Россия
e-mail: Petr_Gurevich@mail.ru

Поступило в редакцию 29.05.2003