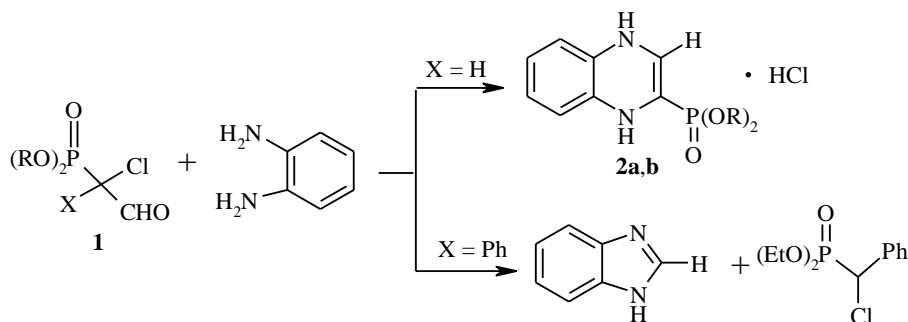


2-ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИЕ 1,4-ДИГИДРОБЕНЗОДИАЗИНЫ

Ключевые слова: бензимидазол, *o*-фенилендиамин, 2-фосфорил-1,4-дигидробензодиазины, фосфорилхлоруксусные альдегиды.

Конденсация α -галогенкарбонильных соединений с *o*-фенилендиамином протекает с образованием линейных енаминов [1], бензодиазинов [2], бензимидазола (разрыв углерод-углеродной связи) [3] и т. д. В связи с этим представляет интерес изучение реакций фосфорилхлоруксусных альдегидов **1** с *o*-фенилендиамином.

Установлено, что взаимодействие хлоральдегидов **1a–c** с *o*-фенилендиамином протекает по двум направлениям: хлоральдегиды **1a,b** вступают в гетероциклизацию, в результате чего получают фосфорилированные бензодиазины **2**, а в случае фенолхлоральдегида **1c** происходит разрыв связи C–C, что приводит к синтезу бензимидазола и хлорбензилфосфоната.



a R = Et, X = H; **b** R = *i*-Pr, X = H; **c** R = Et, X = Ph

Гидрохлорид 2-диэтоксифосфорил-1,4-дигидробензодиазина (2a). К раствору 0.43 г (4 ммоль) *o*-фенилендиамина в 20 мл эфира при 0 °С и перемешивании добавляют раствор 0.86 г (4 ммоль) альдегида **1a** в 5 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают при охлаждении 1 ч и 2 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок соединения **2a** отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанола и ацетонитрила. Выход 1.03 г (84%). Т. пл. 112–113 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1280, 1635, 3200. Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 13.0. Спектр ЯМР 1H ($(CD_3)_2SO$), δ , м. д., J (Гц): 1.10 (6H, т, 2CH₃); 4.00 (4H, м, 2OCH₂); 6.80 (2H, к, Ph); 7.15 (2H, к, Ph); 7.80 (1H, д, $^3J_{PH} = 7.5$, CH); 13.25 (1H, с, NH); 14.10 (1H, с, NH). Найдено, %: Cl 11.85; N 9.17; P 10.31. $C_{12}H_{18}ClN_2O_3P$. Вычислено, %: Cl 11.66; N 9.19; P 10.18.

Гидрохлорид 2-диизопропоксифосфорил-1,4-дигидробензодиазина (2b) получают в аналогичных условиях с выходом 87%. Т. пл. 121–122 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1285, 1640, 3250. Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 13.16. Спектр ЯМР 1H ($(CD_3)_2SO$), δ , м. д., J (Гц): 1.15 (12H, т, 4CH₃); 4.50 (2H, м, 2OCH); 6.90 (2H, к, Ph); 7.10 (2H, к, Ph); 7.80 (1H, д, $^3J_{PH} = 7.5$, CH); 13.30 (1H, с, NH); 14.20 (1H, с, NH). Найдено, %: Cl 10.76; N 8.54; P 9.45. $C_{14}H_{22}ClN_2O_3P$. Вычислено, %: Cl 10.68; N 8.42; P 9.32.

Взаимодействие альдегида 1c с *o*-фенилендиамином. К раствору 1.16 г (4 ммоль) альдегида **1c** в эфире при 0 — 5 °С и при перемешивании добавляют по каплям раствор 0.43 г (4 ммоль) *o*-фенилендиамина в 20 мл эфира. Выпавший осадок бензимидазола отфильтровывают, фильтрат упаривают. Перегонкой остатка в вакууме масляного насоса выделяют диэтиловый эфир α -хлорбензилфосфоновой кислоты.

Бензимидазол. Выход 0.4 г (85.1%). Т. пл. 169–170 °С (идентична с литературными данными [4]). Смешанная проба не дает депрессии температуры плавления.

Диэтиловый эфир α -хлорбензилфосфоновой кислоты. Выход 1.0 г (95.2%). Т. кип. 115–116 °С/0.05 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 17.1. Спектр ЯМР 1H ($(CD_3)_2CO$), δ , м. д.: 1.15 (6H, д, т, 2CH₃); 4.00 (4H, м, 2OCH₂); 4.90 (1H, д, CHCl); 7.35 (5H, м, Ph). Найдено, %: Cl 13.57; P 11.85. $C_{11}H_{16}ClO_3P$. Вычислено, %: Cl 13.52; P 11.81.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. И. Гусейнов, Г. Ю. Климентова, Н. А. Юдина, О. Л. Кольцова, В. В. Москва, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 475 (1998).
2. *Общая органическая химия*, под ред. Н. К. Кочеткова, Химия, Москва, 1985, **8**, 166.
3. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1961, **5**, 222.
4. *Свойства органических соединений*, под ред. А. А. Потехина, Химия, Ленинград, 1984, **34**, 44.

**Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов,
Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва**

*Казанский государственный
технологический университет,
Казань 420015, Россия
e-mail: eltos @ Kai. ru*

Поступило в редакцию 27.02.2001

ХГС. – 2001. – № 8. – С. 1134