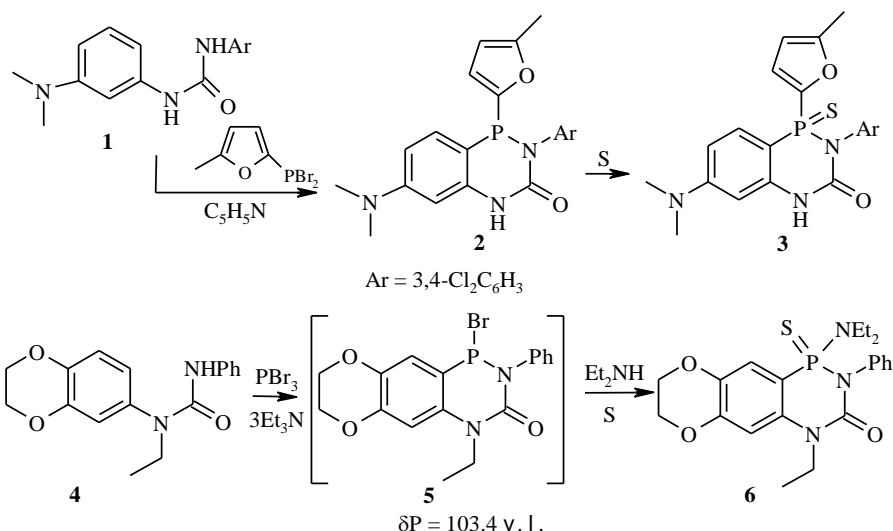


НОВЫЕ БЕНЗОДИАЗАФОСФИНИНЫ С ЭНДОЦИКЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ P-C

Ключевые слова: галогениды фосфора(III), диарилмочевины, гетеро-циклизация.

Фосфорилирование замещенных мочевины является одним из методов синтеза фосфорсодержащих гетероциклов [1–4]. Интересно было изучить возможность построения конденсированных фосфорсодержащих гетеро-циклических систем путем С-фосфорилирования электронообогащенных диарилмочевин, содержащих уреидную группу в *орто*-положении к С-нук-леофильному центру бензольного кольца. При взаимодействии галогенидов фосфора(III) с мочевины **1** и **2** мы синтезировали новые типы конденсированных фосфорсодержащих систем с 2,4,1-бензодиазафосфининовым ядром (**3–6**); при получении Р-тиоксида **6** соединение **5** не выделяли.

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ЯМР ^{31}P и ^1H . Характерным признаком образования цикла в случае соединения **3** является присутствие в спектре ЯМР ^1H только одного сигнала NH протона, а также отсутствие сигнала протона в положении 4 фенилендиаминового фрагмента и изменение характера спин-спиновой взаимодействия протонов в нем, а в случае соединения **6** – отсутствие в спектре ЯМР ^1H сигнала NH протона и упрощение по сравнению с исходной мочевиной **2** части спектра, относящейся к ароматическим протонам бензодиоксанового фрагмента. В последнем случае сигналы протонов при атомах C(5) и C(10) проявляются в виде двух дублетов с КССВ на атоме фосфора 6.3 и 13.8 Гц соответственно.



Мочевины **1** и **2** синтезированы по общей методике из соответствующих анилинов и изоцианатов в диоксане [5].

N-(3,4-Дихлорфенил)-N'-(3-(диметиламино)фенил)мочевина (1). Т. пл. 207–209 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д., *J*, Гц: 2.87 (6H, с, Me₂N), 6.39 (1H, д. д., $^1J = 8.0$, $^2J = 2$), 6.70 (1H, д. д., $^1J = 8.0$, $^2J = 1.2$); 6.91 (1H, т, $^2J = 1.6$); 7.07 (1H, т, $^1J = 8.0$); 7.32 (1H, д. д., $^1J = 8.8$, $^2J = 2.4$); 7.5 (1H, д., $^1J = 8.8$); 7.88 (1H, д., $^2J = 2.4$); 8.62 (1H, с, NH); 8.90 (1H, с, NH). Найдено, %: С 55.67; Н 4.54; N 12.96; Cl 21.37. C₁₅H₁₅Cl₂N₃O. Вычислено, %: С 55.57; Н 4.66; N 12.96; Cl 21.87.

N-Этил-N-(3,4-этилендиоксифенил)-N'-фенилмочевина (2). Т. пл. 90–92 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д., *J*, Гц: 1.15 (3H, т, NCH₂CH₃); 3.72 (2H, к, NCH₂); 4.30 (4H, с, ОС₂H₄O); 6.18 (1H, уш. с., NH); 6.76 (1H, д. д.); 6.83 (1H, д.); 6.96 (1H, м.); 6.99 (1H, т); 7.25 (4H, м). Найдено, %: N 9.2; P 7.42. C₂₀H₁₈Cl₂N₃O₂P. Вычислено, %: N 9.68; P 7.13.

6-Диметиламино-2-(3,4-дихлорфенил)-1-(5-метил-2-фурил)-1,4-дигидро-2,4,1-бензодиазафосфинан-3-он (3). К раствору 1.6 г (5.88 ммоль) дибром(5-метил-2-фурил)фосфина в 10 мл пиридина добавляют при перемешивании раствор 1.9 г (5.88 ммоль) диарил-мочевины **1** в 10 мл пиридина. Выдерживают при ~20 °С 2 сут. Добавляют 1.8 г (17.64 ммоль) триэтиламина и перемешивают 0.5 ч. Упаривают пиридин в вакууме, продукт экстрагируют горячим толуолом и пересаждают гексаном. Выход 1.8 г (70.5%). Т. пл. 210–215 °С (MeCN, с разл.). Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl₃): 11.3 м. д. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д., *J*, Гц: 2.28 (3H, с, Me); 2.87 (6H, с, Me₂N); 5.90 (1H, с); 6.18 (1H, с); 6.29 (1H, д., $^2J = 2.7$); 6.46 (1H, д., $^1J = 8.1$); 7.21 (1H, д.); 7.26 (1H, д. д.); 7.42 (1H, д., $^1J = 8.1$); 7.48 (1H, с); 8.75 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: N 8.61; P 6.83; S 7.2. C₂₀H₁₈Cl₂N₃O₂PS. Вычислено, %: N 9.01; P 6.64; S 7.2.

6-Диметиламино-2-(3,4-дихлорфенил)-1-(5-метил-2-фурил)-3-оксо-1,4-дигидро-2,4,1λ⁵-бензодиазафосфинан-1-тиоксид (4). К раствору 0.5 г (1.1 ммоль) бензодиазафосфинана **3** в 10 мл пиридина добавляют 0.034 г (1.1 ммоль) элементной серы.

После растворения серы упаривают пиридин в вакууме, остаток перекристаллизовывают из пропанола-2. Выход 0.2 г (39%). Т. пл. 266 °С. Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО): 38 м. д. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 2.32 (3H, с, Me); 2.98 (6H, с, Me₂N); 6.23 (1H, уш.); 6.35 (1H, уш. д, J = 4.4); 6.60 (1H, д, J = 9.3); 6.95 (2H, м); 7.18 (1H, ш.); 7.31 (1H, д, ¹J = 8.5); 7.65 (1H, д, ¹J = 8.5); 10.60 (1H, с, NH). Найдено, %: C 68.4; H 6.05; N 9.75. C₁₇H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: C 68.44; H 6.08; N 9.39.

1-Диэтиламино-3-оксо-2-фенил-4-этил-6,7-этилендиокси-1,4-дигидро-2,4,1λ⁵-бензо-диазафосфинин-1-тиоксид (6). К раствору 0.5 г (1.59 ммоль) мочевины **2** в 50 мл пиридина при перемешивании добавляют 0.15 мл (1.59 ммоль) трибромида фосфора и 0.67 мл (4.78 ммоль) триэтиламина. Через 2 сут в реакционную смесь при перемешивании добавляют 0.17 мл (1.59 ммоль) диэтиламина и 0.051 г (1.59 ммоль) элементной серы. После растворения серы упаривают пиридин в вакууме, растирают остаток с водой и перекристаллизовывают из пропанола-2. Выход 0.35 г (51%). Т. пл. 170 °С. Спектр ЯМР ³¹P (ацетон): 60.4 м. д. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J, Гц: 0.79 (6H, т, PNCH₂CH₃); 1.33 (3H, т, 4-NCH₂CH₃); 3.02 (2H, д. т, PNCH₂); 3.24 (2H, д. т, PNCH₂); 4.01 (2H, м, 4-NCH₂); 4.28 (2H, т, OCH₂); 4.32 (2H, т, OCH₂); 6.67 (1H, д, J_{m-PCCH} = 6.3, 5-CH); 7.24 (1H, J_{o-PCCH} = 13.8, д, 10-CH); 7.39 (5H, м, NPh). Найдено, %: N 9.63; P 7.11; S 7.5. C₂₁H₂₆N₃O₃PS. Вычислено, %: N 9.63; P 7.11; S 7.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев, А. А. Антохина, З. Я. Латыпов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2796 (1981).
2. L. Lamande, A. Munoz, *Tetrah. Lett.*, **32**, 763 (1991).
3. M. Farkens, T. G. Meyer, I. Neda, R. Sonnenburg, C. Mueller, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, **49**, 145 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 83452 (1994).
4. М. Ю. Дмитриченко, В. Г. Розин, В. И. Донских, Г. В. Ратовский, Л. М. Сергиенко, Г. В. Долгушин, Р. Б. Валеев, *ЖОХ*, **58**, 2252 (1988).
5. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, **8**, 157.

**А. О. Пушечников, Д. Г. Кротко, Д. М. Волочник,
А. А. Толмачев**

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: azole@i.com.ua*

Поступило в редакцию 10.11.2000