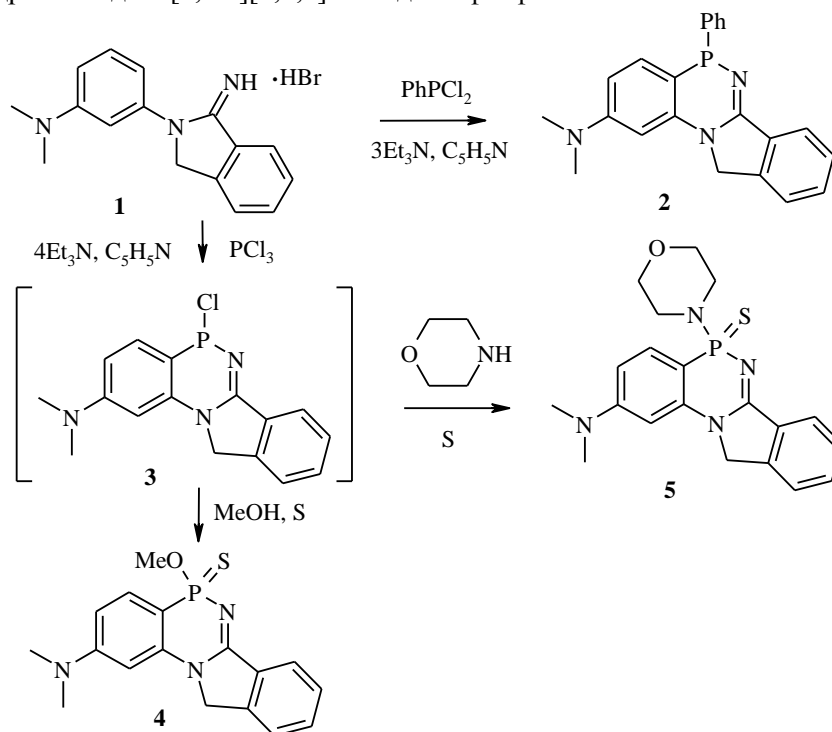


АМИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ КАК N-НУКЛЕОФИЛЬНАЯ ЭКЗОГРУППА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: галогениды фосфора(III), 1-имино-2,3-дигидро-2H-изоиндол, гетероциклизация.

Ранее было показано использование амидиновой группы для построения конденсированных фосфорсодержащих систем бензазафосфола [1] и пиразолодиазафосфинина [2]. В первом случае гетероциклизация протекает через стадию фосфорилирования формамидинового атома углерода, во втором аннелирование явилось результатом нуклеофильного замещения при формамидиновом атоме углерода. Ранее также предполагалась возможность использования N-фосфорилированных ариламидинов для синтеза бензодиазафосфининовой системы, однако экспериментально эта гипотеза не была строго подтверждена [3]. В настоящей работе изучена возможность построения конденсированной фосфорсодержащей гетероциклической системы с использованием NH амидиновой функции. В данном случае фосфорилирование протекает по иминогруппе изоиндольного фрагмента, а затем по C-нуклеофильному центру бензольного ядра, что согласуется со свойствами незамещенного N,N-диметиланилина по отношению к галогенидам фосфора(III) [4]. Взаимодействие объекта исследований **1** с хлоридами фосфора(III) в среде пиридина в присутствии триэтиламина приводит к образованию нового типа конденсированной фосфорсодержащей гетероциклической системы 5,11-дигидроизоиндоло[1,2-с][2,4,1]бензодиазафосфинина.



В результате взаимодействия с PhPCl_2 получено устойчивое на воздухе соединение **2**. При взаимодействии с PCl_3 образуется циклический хлорангидрид **3**, который ввиду низкой термической стабильности не был выделен, однако его образование подтверждено превращением в устойчивые на воздухе производные фосфора(V) **4** и **5**. С PBr_3 провести аналогичные превращения не удалось, что, вероятно, связано с взаимодействием высокоактивного фосфорилирующего агента и CH_2 кислотной группы дигидроизоиндола.

Строение соединений **2**, **4**, **5** подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{31}P , ^1H , соединения **5** – также ЯМР ^{13}C и масс-спектроскопии. Наиболее характерным подтверждением образования цикла является исчезновение в спектре ЯМР ^1H сигнала протона положения 4 в диметиланилиновом кольце при 6.81 м. д. и сигнала NH группы при 6.74 м. д., а также расщепление сигнала углеродного атома **4a** в соединении **5** с константой $J_{\text{CP}} = 116.8$ Гц.

2-[3-(N,N-Диметиламино)фенил]-1-имино-2,3-дигидро-2H-изоиндолгидробромид (1). Получен по известной методике [5]. Т. пл. 223 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.03 (6H, с, CH₃); 5.27 (2H, с, CH₂); 6.66 (1H, д, CH); 6.68 (1H, д, CH); 6.74 (1H, с, NH); 6.81 (1H, д, д, CH); 7.40 (1H, т, CH); 7.55 (1H, т, CH); 7.65–7.73 (2H, м, CH); 9.10 (1H, д, CH); 11.32 (1H, с, HBr).

2-(N,N-Диметиламино)-5-фенил-5,11-дигидроизоиндоло[1,2-с][2,4,1]бензодиазфосфинин (2). К взвеси 1 г (3.01 ммоль) соединения **1** в 30 мл пиридина добавляют при перемешивании 0.41 мл (3.01 ммоль) PhPCl₂ и 1.26 мл (9.03 ммоль) триэтиламина. Через 2 сут упаривают пиридин, остаток перекристаллизовывают из абсолютного метанола. Выход 0.76 г (71%). Т. пл. 263–265 °С. Спектр ЯМР ³¹P (C₅H₅N), δ, м. д.: 7.4 (1P); 13.8 (3P). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 2.96 с / 3.05 с (1 : 3, 6H, CH₃); 4.99 с / 5.27 с (1 : 3, 2H, CH₂); 6.23–6.71 (2H, м, CH); 7.00–7.93 (10H, м, CH). По всей видимости, вещество **2** существует в виде двух диастереомеров, которые и регистрируются в спектрах ЯМР ¹H и ³¹P. Найдено, %: N 11.6; P 8.7. C₂₂H₂₀N₃P. Вычислено, %: N 11.7; P 8.7.

2-(N,N-диметиламино)-5-метокси-5,11-дигидро-5λ⁵-изоиндоло[1,2-с][2,4,1]бензодиазфосфинин-5-тиоксид (4). К взвеси 0.5 г (1.51 ммоль) соединения **1** в 30 мл пиридина добавляют при перемешивании 0.13 мл (1.51 ммоль) PCl₃ и 0.84 мл (6.02 ммоль) триэтиламина и выдерживают 2 сут. Добавляют 0.04 мл (1.51 ммоль) метанола и 0.044 г (1.51 ммоль) серы. Перемешивают до растворения серы. Упаривают пиридин, остаток растирают с водой. Перекристаллизовывают из ацетона. Выход 0.37 г (72%) Т. пл. 303 °С. Спектр ЯМР ³¹P (DMCO), δ, м. д.: 60.2. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д., J, Гц: 3.06 (6H, с, CH₃); 3.51 (3H, д, J_{POCH} = 13, OCH₃); 5.24 (2H, с, CH₂); 6.34 (1H, д, CH); 6.79 (1H, д, CH); 7.38–7.59 (4H, м, CH); 7.84 (1H, д, CH). Найдено, %: N 11.7; P 8.6; S 9.5. C₁₇H₁₈N₃OPS. Вычислено, %: N 12.2; P 9.0; S 9.3.

2-(N,N-диметиламино)-5-морфолино-5,11-дигидро-5λ⁵-изоиндоло[1,2-с][2,4,1]бензодиазфосфинин-5-тиоксид (5). К взвеси 0.5 г (1.51 ммоль) соединения **1** в 30 мл пиридина добавляют при перемешивании 0.13 мл (1.51 ммоль) PCl₃ и 0.84 мл (6.02 ммоль) триэтиламина и выдерживают 2 сут. Добавляют 0.13 мл (1.51 ммоль) морфолина и 0.044 г (1.51 ммоль) серы. Перемешивают до растворения серы. Упаривают пиридин, остаток растирают с водой. Перекристаллизовывают из ацетона. Выход 0.35 г (60%) Т. пл. 262 °С. M⁺ 398. Спектр ЯМР ³¹P (CHCl₃) δ, м. д.: 49.5. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.02 (6H, с, CH₃); 3.14 (2H, м, CH₂); 3.26 (2H, м, CH₂); 3.60 (4H, т, CH₂); 4.87 (2H, д, CH₂); 6.05 (1H, д, CH); 6.48 (1H, д, CH); 7.47–7.62 (4H, м, CH); 8.00 (1H, д, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д., J, Гц: 40.12 (с, N(CH₃)₂); 44.99 (с, N(CH₂CH₂)₂O); 51.61 (с, 11-C); 67.45 (д, N(CH₂CH₂)₂O); 94.53 (д, 1-C); 101.21 (д, J_{CP} = 116.8, 4a-C); 109.95 (д, 3-C); 122.41 (с, 7-C); 124.08 (с, 10-C); 128.39 (с, 8-C); 132.00 (с, 9-C); 132.38 (д, 4-C); 134.45 (д, 6b-C); 139.26 (с, 10a-C); 141.21 (д, 12a-C); 152.68 (с, 2-C); 157.52 (д, 6a-C). Найдено, %: N 13.5; P 7.3; S 8.6. C₂₀H₂₃N₄OPS. Вычислено, %: N 14.1; P 7.8; S 8.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. А. Толмачев, А. С. Меркулов, Г. В. Ошовский, ХГС, 1000 (1997).
2. G. V. Oshovsky, A. M. Pinchuk, A. A. Tolmachev, *Mendeleev Commun.*, **9**, 4, 161 (1999).
3. Г. С. Боровикова, И. С. Цымбал, Е. С. Левченко, Е. И. Боровик, *ЖОрХ*, **20**, 1784 (1984).
4. M. Bourneuf, *Bull. Soc. Chim. Fr. Meteor.*, Ser. 4, **33**, 808 (1923).
5. Ф. С. Бабичев, В. А. Ковтуненко, *Химия изоиндола*, Наук. думка, Киев, 1983, 21.

**А. О. Пушечников, Д. М. Волочнюк, Д. Г. Кротко,
А. К. Тылтин, А. А. Толмачев**

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

Поступило в редакцию 16.11.2000