

что находится в соответствии с данными работы [2] и отвечает константе скорости переноса $k \sim 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H сделан вывод о преимущественной енолизации альдегидной функции. Полученные результаты позволяют прогнозировать синтез новых гетероциклических соединений на основе формилзамещенных спирогидрохроманов. Соединение I с выходом 63% получено по методике, описанной в работе [3].

3'-Формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)он-2' (II). К перемешиваемой при 5...6 °С смеси 8,2 г (0,054 моль) свеженеперегнанной POCl_3 , 20 мл абсолютного бензола, 1,97 г (0,027 моль) ДМФА добавляют 6 г (0,027 моль) соединения I. Температура поднимается до 75...80 °С, ее поддерживают 24 ч. Нейтрализуют раствор карбонатом натрия до pH 7...8, экстрагируют хлороформом ($2 \times 30 \text{ мл}$), сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, получают 3,84 г (57,3%) II. $T_{\text{пл}}$ 186...187 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 5,21 (C=C—H); 3,15 м. д. (—OH).

9-Гидроксиз-3'-формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)он-2' (IV). Из 10 г (0,045 моль) спирана I, 11 г (0,09 моль) POCl_3 в 20 мл абсолютного бензола и 3,32 г (0,045 моль) ДМФА аналогично описанному выше при pH 6 получают 6,03 г (53,5%) соединения IV. $T_{\text{пл}}$ 132...133 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 9,03 (O=C—H); 3,05 м. д. (—OH).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bliznyuk A. A., Voityuk A. A. // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1988. — Vol. 164. — P. 343.
2. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурная и оптическая спектроскопия. — М.: Высшая школа, 1987. — 367 с.
3. Федотова О. В., Липатова Е. В., Решетов П. В., Плотников О. П., Харченко В. Г. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1320

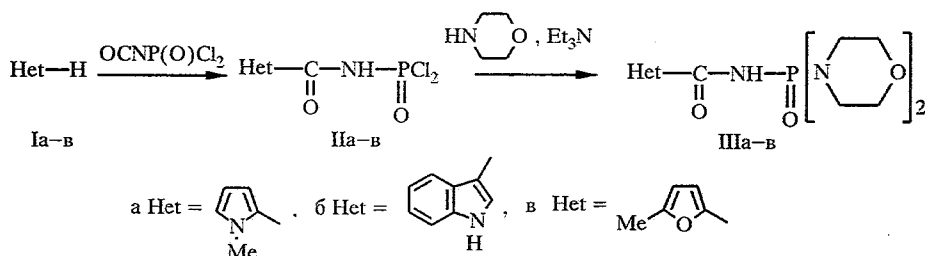
О. В. Федотова, Е. В. Липатова, Д. А. Цимбаленко, А. А. Щербаков

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410026,
Россия
e-mail: pankratov@scnit.saratov.su

Поступило в редакцию 18.12.97

С-АЦИЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНООБОГАЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗОЦИАНАТОМ КИРСАНОВА — НОВЫЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГРУППИРОВОК В МОЛЕКУЛЫ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Арилсульфонилоизоцианаты используются для С-ацилирования электронообогащенных азотистых гетероциклов [1], причем наиболее активным является хлорсульфонилоизоцианат (изоцианат Графа), который ацилирует не только азот-, но и кислородсодержащие гетероциклы [2]. Имеется пример С-ацилирования 2-метилиндолизина изоцианатодиакилфосфорными кислотами [3]. Можно было предположить, что среди изоцианатов кислот фосфора наиболее активным в реакциях С-ацилирования будет дихлорангидрид изоцианатофосфорной кислоты (изоцианат Кирсанова) [4]. Действительно, N-метилпиррол, индол, 2-метилфуран взаимодействуют с изоцианатом Кирсанова с образованием дихлорангидридов N-гетариламидофосфорных кислот IIa,б — ключевых веществ для синтеза множества производных. Присоединение протекает по обычному месту электрофильной атаки в названных гетероциклах. Полученные дихлорангидриды IIa—в в взаимодействии с морфолином превращены в соответствующие диамидофосфаты IIIa—в.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа на N, P, Cl, ИК спектрами и ЯМР ^{31}P , ^1H . В ИК спектрах полученных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения C=O ($1670\ldots 1680\text{ см}^{-1}$) и P=O ($1200\ldots 1210\text{ см}^{-1}$) групп.

Дихлорангидрид N-(1-метилпиррол-2-карбокси)амидофосфорной кислоты (IIa, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$). К раствору 0,1 моль N-метилпиррола в 10 мл октана добавляют при перемешивании и охлаждении холодной водой раствор 0,1 моль дихлорангидрида изоцианатофосфорной кислоты в 5 мл октана. Через 15 мин образовавшийся осадок отфильтровывают сухим способом, промывают октаном и выдерживают в вакууме при комнатной температуре. Выход 90%, $T_{\text{пл}} 130\ldots 132^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 2,41 м. д. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 3,90 (3H, с, NCH_3); 6,20 (1H, м, 4-H Pyr); 7,22 (1H, м, 3-H Pyr); 7,50 (1H, м, 5-H Pyr); 9,42 м. д. (1H, м, NH).

Дихлорангидрид N-(индолил-3-карбокси)амидофосфорной кислоты (IIб, $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$). Получают аналогично IIa. Выход 89%, $T_{\text{пл}} 150\ldots 155^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 2,55 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3): 7,36 (3H, м, 5-, 6-, 7-H Ind); 7,50 (1H, м, 4-H Ind); 8,15 (1H, с, 2-H Ind); 9,05 (1H, уш. с, CONH); 11,80 м. д. (1H, с, NH Ind).

N-(Диморфолилфосфато)амид 1-метилпиррол-2-карбоновой кислоты (IIIa, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$). К суспензии 0,1 моль соединения IIa в 50 мл бензола при перемешивании и охлаждении холодной водой добавляют 0,4 моль морфолина в 10 мл бензола. Через 1 ч осадок отфильтровывают и растворяют в 10 мл воды. Продукт экстрагируют 3×10 мл хлористого метилена. Растворитель упаривают. Выход 82%, $T_{\text{пл}} 214\ldots 215^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 10,38 м. д. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 3,07 (8H, м, NCH_2); 3,52 (8H, м, O- CH_2); 3,80 (3H, с, NCH_3); 6,02 (1H, т, $J_{\text{H5H}} = 3,5$ Гц, 4-H Pyr); 7,01 (1H, с, 3-H Pyr); 7,15 (1H, д, $J_{\text{H5H}} = 3,5$ Гц, 5-H Pyr); 8,80 м. д. (1H, д, $J_{\text{HR}} = 7,6$ Гц, NH).

N-(Диморфолилфосфато)амид индолил-3-карбоновой кислоты (IIIб, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$). Получают аналогично IIIa. Выход 87%, $T_{\text{пл}} 180\ldots 183^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 11,17 м. д. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 3,13 (8H, м, NCH_2); 3,55 (8H, м, O- CH_2); 6,97 (3H, м, 5-, 6-, 7-H Ind); 7,47 (1H, м, 4-H Ind); 8,16 (1H, с, 2-H Ind); 10,75 (1H, уш. с, CONH); 11,82 м. д. (1H, с, NH Ind).

N-Диморфолилфосфато)амид 2-метилфурил-5-карбоновой кислоты (IIIв, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}$). К раствору 0,1 моль 2-метилфурана в 10 мл октана при перемешивании добавляют раствор 0,1 моль дихлорангидрида изоцианатофосфорной кислоты в 5 мл октана. Через 12 ч к реакционной смеси при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют раствор 0,4 моль морфолина в 2 мл октана. Через 30 мин продукт выделяют аналогично IIIa, дважды перекристаллизовывают из серного эфира. Выход 30%, $T_{\text{пл}} 180\ldots 182^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 9,90 м. д. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 2,34 (3H, с, CH_3); 3,07 (8H, м, NCH_2); 3,52 (8H, м, O- CH_2); 5,80 (1H, м, NH); 6,20 (1H, с, 4-H Fur); 7,46 м. д. (1H, с, 3-H Fur).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нам Н. Л., Грандберг И. И., Сорокин В. И. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 205.
2. Graf R. // Liebigs Ann. Chem. — 1963. — Bd 661. — S. 111.
3. Фьонг Н., Иванова Ж. М., Деркач Г. И., Бабичев Ф. С. // ЖОХ. — 1971. — Т. 41. — С. 319.
4. Кирсанов А. В. // ЖОХ. — 1954. — Т. 26. — С. 1033.

А. А. Толмачев, А. А. Чайковская, Р. В. Смалый, Т. Н. Кудря

Институт органической химии Национальной
академии наук Украины, Киев 252660
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua

Поступило в редакцию 13.01.98

ХГС. — 1998. — №3. — С. 414