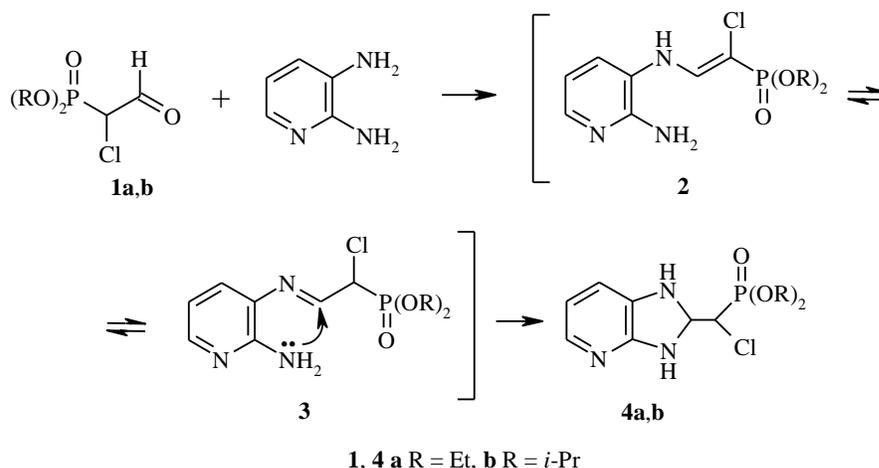


## РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ФОСФОРИЛ- $\alpha$ -ХЛОРАЦЕТАЛЬДЕГИДОВ С 2,3-ДИАМИНОПИРИДИНОМ

**Ключевые слова:** 2,3-диаминопиридин, имидазолидино[4,5-*b*]пиридины, фосфорил- $\alpha$ -хлорацетальдегиды.

Гетероциклизация фосфорилзамещенных  $\alpha$ -хлорацетальдегидов **1a,b** с 2,3-диаминопиридином в отличие от других  $\alpha$ -галогенкарбонильных со-единений [1–4] происходит региоселективно с участием альдегидного фрагмента и обеих аминогрупп с образованием 2-(диалкоксифосфорилхлор)метилимидазолидино[4,5-*b*]пиридинов **4a,b** с выходом 69–73%.



По-видимому, на первой стадии процесса в результате атаки наиболее нуклеофильной аминогруппы по альдегидному фрагменту образуется ен-амин **2**, который существует в иминной таутомерной форме **3**. Стабилизация имина **3** может протекать по трем направлениям: а) атака экзотрициклического атома азота по хлорметиновой группе, однако это исключается из-за пространственной отдаленности реакционных центров; б) атака аминогруппы по хлорметиновой группе, но это направление также маловероятно из-за низкой нуклеофильности группы NH<sub>2</sub>; в) присоединение аминогруппы по иминному фрагменту. Высокая электрофильность иминного атома углерода способствует присоединению аминогруппы и приводит к формированию имидазолидинового цикла.

Строение фосфонатов **4a,b** подтверждено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H [Tesla BW-567 (100 МГц)] и <sup>31</sup>P [Bruker WP-80 (32 МГц)].

**2-(Диэтоксифосфорилхлор)метилимидазолидино[4,5-*b*]пиридин (4a).** К суспензии 0.545 г (5 ммоль) 2,3-диаминопиридина в 20 мл эфира при охлаждении до (–5)–(–10) °С и интенсивном перемешивании прибавляют раствор 1.07 г (5 ммоль) альдегида **1a** в 10 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают при охлаждении 3 ч. Затем растворитель удаляют и выделяют гетероцикл **4a** в виде коричневого масла. Выход 1.05 г (69%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 1260 (P=O), 3300 (NH). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: 11.2 м. д. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO],  $\delta$ , м. д.: 1.25 (6H, т, 2CH<sub>3</sub>); 3.70 (1H, к, CHCl); 4.00 (4H, к, 2OCH<sub>2</sub>); 4.25 (1H, к, CH); 6.00 (2H, уш. с, 2NH); 6.50 (1H, д. д, 6-H); 7.00 (1H, д. д, 7-H); 7.45 (1H, д, 5-H). Найдено, %: Cl 11.58; N 13.77; P 10.09. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: Cl 11.62; N 13.75; P 10.15.

**2-(Диизопропоксифосфорилхлор)метилимидазолидино[4,5-*b*]пиридин (4b)** полу-чают в аналогичных условиях в виде масла из 1.22 г (5 ммоль) альдегида **1b** и 0.548 г (5 ммоль) 2,3-диаминопиридина. Выход 1.23 г (73%). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: 11.8 м. д. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta$ , м. д.: 1.30 (12H, д, 4CH<sub>3</sub>); 3.80 (1H, к, CHCl); 4.25 (1H, к, CH); 4.75 (1H, м, 2OCH); 5.90 (2H, уш. с, 2NH); 6.50 (1H, д. д, 6-H); 6.90 (1H, д. д, 7-H); 7.40 (1H, д, 5-H). Найдено, %: Cl 10.61; N 12.65; P 9.25. C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: Cl 10.64; N 12.59; P 9.29.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. W. Paudler, *J. Org. Chem.*, **30**, 4081 (1965).
2. E. S. Hand, W. W. Paudler, *J. Org. Chem.*, **43**, 2900 (1978).
3. M. Cushman, W. C. Wong, A. Bacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1043 (1986).
4. M. Remli, A. J. Ayi, R. Guedj, *J. Fluor. Chem.*, **64**, 15 (1989).

**Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, Ф. И. Гусейнов,  
Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов**

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

*Поступило в редакцию 08.01.2003*

ХГС. – 2003. – № 3. – С. 438

---