

Гетероциклические системы 2Н-бензо[е]-1,2-оксафосфорин-3-ены – являются фосфорсодержащими аналогами гетероциклической системы кумарина или α -хромена, среди производных которых найдено множество соединений, отличающихся высокой биологической активностью [1-3]. В литературе имеется большое количество работ, посвященных разработке методов синтеза 2Н-бензо[е]-1,2-оксафосфорин-3-енов, среди которых основное место занимают методы, основанные на взаимодействии фенилендиоксатригалогенфосфоранов с арилацетиленами [4,5]. В нашей лаборатории разработан оригинальный метод синтеза 2Н-бенз[4,3-е]-1,2-оксафосфоринина основанный на взаимодействии дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с 3-метоксифенолом. [6,7]. На первой стадии протекает взаимодействие эквимольных количеств фенола 2 с дихлорангидридом 1 в бензоле в присутствии триэтиламина с образованием единственного продукта 3 с количественным выходом, имеющего химический сдвиг ядра атома фосфора δ_P 26.4 м.д. Дальнейшее нагревание хлоридангидрида 3 в толуоле в присутствии трифторуксусной кислоты в течении 10 ч приводит к оксафосфору 5, образующемуся из хлорфосфора 4, которому в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси соответствует химический сдвиг δ_P 10.2 м.д. В спектре ЯМР 1H соединения 5 присутствуют сигналы метокси-группы (3.79 м.д), протонов при двойной связи в виде дублета дублетов (6.12 м.д. и 7.34), протонов в мета-(6.76 м.д.) и орто- (7.37 м.д.) положениях ароматического ядра в виде дублетов. Химический сдвиг ядра атома фосфора для соединения 5 имеет значение 7.0 м.д. Строение продукта 5 было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [7]. При нагревании хлорангидрида 3 в течение 3 часов в толуоле и последующем добавлении к реакционной смеси морфолина с количественным выходом был получен амид 6, имеющий химический сдвиг ядра атома фосфора δ_P 1.0 м.д. В спектре ЯМР 1H соединения 6 присутствуют сигналы метиленовых групп, связанных с атомом азота (2.89 м.д) в виде триплета, протонов метиленовых групп, связанных с атомом кислорода (3.68 м.д.) в виде триплета, метокси-группы (3.73 м.д), протонов при двойной связи в виде дублета дублетов (5.89 м.д. и 6.75 м.д.), протонов в мета-(6.50 м.д.) и орто- (7.11 м.д.) положениях ароматического ядра в виде дублетов. Состав соединений 3, 5 и 6 подтвержден данными элементного анализа. Экспериментальная часть Спектры ЯМР 1H записаны на приборе «Bruker AVANCE-600» с рабочей частотой 600 МГц относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя ($DMCO-d_6$, $CDCl_3$), спектры ЯМР ^{31}P получены на ЯМР-Фурье спектрометре «Bruker MSL-400» с рабочей частотой 100.62 МГц. относительно внешнего стандарта – 85%-ной H_3PO_4 . при 20 оС. ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400-3800 см⁻¹. Образцы исследовались в виде эмульсии в вазелиновом масле. 3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты 3 К раствору 1 г (0.0053 моль)

дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты 1 в 25 мл бензола в токе аргона и при охлаждении водяной баней прикапали смесь 0.66 г (0.0053 моль) 3-метоксифенола 2 и 0.54 г (0.0053 моль) триэтиламина в 5 мл бензола.

Реакционную смесь при перемешивании довели до комнатной температуры. Выпавший солянокислый триэтиламин отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. В остатке маслообразный продукт. Выход 94%. Найдено (%): С, 48.01; Н, 5.16; Р, 11.49; Cl, 12.77. $C_{11}H_{14}O_4P_{Cl}$. Вычислено (%): С, 47.74; Н, 5.06; Р, 11.21; Cl, 12.84. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.35 (т, 3 Н, $-CH_3$), 3.78 (с, 6 Н, $-OCH_3$), 3.97 (кв, 2 Н, $-OCH_2$), 5.14 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 13.32, $^3J_{PH}$ 15.86), 6.76 (д, 2 Н, орто-CHаром, $^3J_{HH}$ 8.25), 6.78 (с, 2 Н, CHаром), 6.84 (д, 2 Н, пара-CHаром, $^3J_{HH}$ 7.93), 7.24 (т, 2 Н, мета-CHаром, $^3J_{HH}$ 8.25), 7.43 (д.д, 1Н, $OCH=$, $^3J_{HH}$ 13.32).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.4. 2Н-2-гидрокси-7-метокси-2-оксобенз[4,3-е]-1,2-оксафосфорин 5 Раствор 1.37 г (0.005 моль) 3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты 3 в 10 мл толуола, в присутствии 0.57 г (0.005 моль) трифторуксусной кислоты, нагревали при кипении 10ч. Реакционную смесь довели до комнатной температуры, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом и высушили до постоянной массы. Выход 87%. Тпл =158-159°C. Найдено (%): С, 50.99; Н, 4.14; Р, 14.57. $C_9H_9O_4P$. Вычислено (%): С, 50.94; Н, 4.25; Р, 14.62.

Спектр ЯМР 1H (d_6 - ДМСО, δ , м.д., J/Гц): 3.79 (с, 3 Н, $-OCH_3$), 6.12 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.53, $^3J_{PH}$ 19.75), 6.74 (с, 1 Н, CHаром), 6.76 (д, 1 Н, мета -CHаром, $^3J_{HH}$ 8.65), 7.34 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.53, $^2J_{PH}$ 42.51), 7.37 (д, 1 Н орто-CHаром, $^3J_{HH}$ 8.65). ИК-спектр, (ν/cm^{-1}): 1230 ($P=O$), 1553 ($C=C$), 1606 (аром), 2301 (POH).

Спектр ЯМР ^{31}P (d_6 - ДМСО, δ , м.д.): 7. 2Н-7-метокси 2-морфолино-2-оксобенз[4,3-е]-1,2-оксафосфорин 6 Раствор 1.37 г (0.005 моль) 3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты 3 в 10 мл бензола, в присутствии 0.57 г (0.005 моль) трифторуксусной кислоты, нагревали при кипении 3ч в токе аргона. Реакционную смесь довели до комнатной температуры и добавили 0.44 г (0.005 моль) морфолина. После перемешивания реакционной массы в течение 2ч выпавший белый осадок отфильтровали, раствор бензола промыли водой и высушили над $MgSO_4$. При упаривании бензола в вакууме выпал осадок, который отфильтровали и высушили до постоянной массы. Выход 56.5%. Тпл =234-235°C. Найдено (%): С, 54.99; Н, 5.57; N, 2.48; Р, 10.55. $C_{13}H_{16}O_4NP$. Вычислено (%): С, 55.52; Н, 5.69; N, 2.96; Р, 11.03. Спектр ЯМР 1H (d_6 - ДМСО, δ , м.д., J/Гц): 2.89 (т, 4 Н, $N-CH_2$, $^3J_{HH}$ 4.68), 3.68 (т, 4 Н, $O-CH_2$, $^3J_{HH}$ 4.68), 3.73 (с, 3 Н, $-OCH_3$), 5.89 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.45, $^3J_{PH}$ 17.45), 6.43 (д, 1 Н, CHаром $^4J_{PH}$ 2.46), 6.51 (д, 1 Н, мета -CHаром, $^3J_{HH}$ 8.40), 6.76 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.45, $^2J_{PH}$ 36.25), 7.11 (д, 1 Н орто-CHаром, $^3J_{HH}$ 8.40). Спектр ЯМР ^{31}P (d_6 - ДМСО, δ , м.д.): 1.0