

ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ И БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ ИМИДАЗОЛИДИНОВ ПИРИДОКСАЛЯ

© 2021 г. Л. К. Кибардина, А. В. Трифонов*, А. Б. Добрынин, М. А. Пудовик, А. Р. Бурилов

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

**e-mail: alexey.trifonov@iopc.ru*

Поступило в Редакцию 5 июля 2021 г.

После доработки 28 июля 2021 г.

Принято к печати 29 июля 2021 г.

Реакции имидазолидинов пиридоксали с дифенилхлорфосфиноксидом в зависимости от природы заместителя в имидазолидиновом цикле приводят к образованию новых солеобразных трициклических структур либо бисолевых структур на основе N,N'-дибензилэтилендиамин и дифенилфосфиновой кислоты. Бензоилирование имидазолидинов пиридоксали также приводит к разложению имидазолидинового фрагмента с образованием дибензоилированного N,N'-диметилэтилендиамина.

Ключевые слова: пиридоксальимидазолидины, фосфорилирование, бензоилирование, полициклические структуры, производные этилендиамина

DOI: 10.31857/S0044460X21090092

Функционализированные производные пиридоксали (альдегид, одна из составляющих витаминов B₆) привлекают большое внимание химиков-исследователей как в теоретическом, так и в практическом плане. Среди производных пиридоксали найдены соединения, обладающие самой разнообразной биологической активностью. Это антихолинэстеразная, противомалярийная, антибактериальная, противогрибковая, антиоксидантная, противовирусная активность [1–7], мочегонное и гипотензивное действие [8–10].

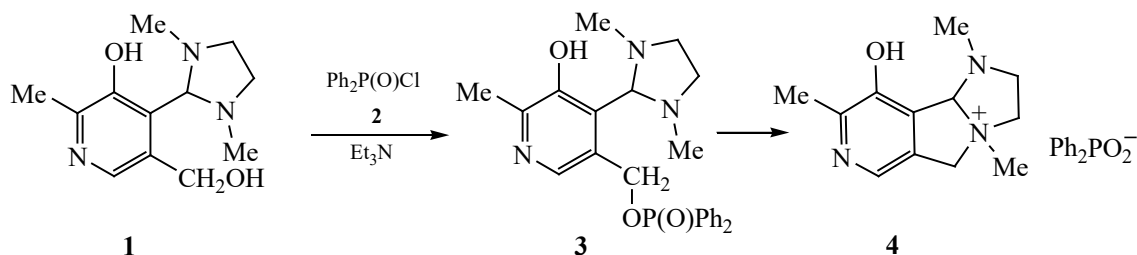
Пиридоксаль – уникальное соединение, способное вступать в самые разнообразные реакции, благодаря наличию в составе его молекулы нескольких реакционноспособных групп. К настоящему времени довольно широко описаны реакции пиридоксали с участием альдегидной группы, пиридинового атома азота, фенольной группы [11–15]. Наименее изученными являются превращения с участием гидроксиметильной группы в составе

пиридоксали, им в литературе посвящены единичные примеры [16–18].

Ранее мы показали, что фосфорилирование азотинов пиридоксали хлоридами кислот P^{IV} (P=S, P=O) осуществляется региоселективно по фенольной гидроксильной группе; строение полученных соединений определяется природой заместителя при иминном атоме азота. В случае алифатического фрагмента это О-фосфорилированные азотины, в то время как наличие ароматического заместителя приводит к образованию О-фосфорилированного фуropyридина. В случае имидазолидинов образование фуранового цикла исключено, что позволяет предположить протекание реакции с галогенсодержащими соединениями по гидроксиметильной группе.

В данной работе мы изучили реакции имидазолидинов пиридоксали на основе диметил- и дибензилэтилендиаминов [19] с дифенилхлорфосфиноксидом и хлористым бензоилом. Реакция

Схема 1.



имидазолидина **1** с хлорангидридом **2** осуществляется с участием спиртовой ОН-группы с образованием фосфината **3** (δ_{P} 33.77 м. д.), который уже при непродолжительном стоянии претерпевает внутримолекулярную трансформацию. Вероятно, процесс включает разрыв связи $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ и внутримолекулярное алкилирование одного из атомов азота имидазолидинового цикла с образованием новой трициклической структуры **4** солевого строения (δ_{P} 12.30 м. д.) (схема 1).

В аналитически чистом виде соединение **4** было выделено в результате перекристаллизации из безводного ацетона. Состав и строение полученного соединения подтверждено совокупностью данных спектральных методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК спектроскопия, масс-спектрометрия) и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Соединение **4** кристаллизуется в виде сокристаллизата с остатком дифенилфосфиновой кислоты в ромбической пространственной группе $P2_12_12$. Пятичленный азотсодержащий гетероцикл имеет конформацию *N-конверт*: атомы $\text{C}^5\text{C}^4\text{C}^{11}\text{C}^{10}$ лежат в одной пло-

скости, а атом азота N^5 отклоняется от данной плоскости. Гетероцикл, который имеет в своем составе два атома азота, имеет конформацию *полу-кресло*: атомы C^8 , N^9 и C^5 лежат в одной плоскости, а атомы C^7 и N^6 отклоняются по разные стороны от данной плоскости.

Имидазолидин **5** на основе N,N' -дибензилэтилендиамин реагирует с хлорангидридом **2** аналогично с образованием фосфината **6** (δ_{P} 30.84 м. д.), однако конечный результат реакции несколько иной (схема 2). По данным спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P , осадок, выделенный из реакционной смеси, представлял собой смесь продукта фосфорилирования **6** и гидрохлорида триэтиламина. Однако в процессе их разделения, вероятно, вследствие гидролиза, происходит одновременный разрыв $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ и двух $\text{C}-\text{N}$ связей имидазолидина с выделением N,N' -дибензилэтилендиамина солевого строения **7** (δ_{P} 18.35 м. д.). Его структура дополнительно подтверждена с помощью метода РСА (рис. 2).

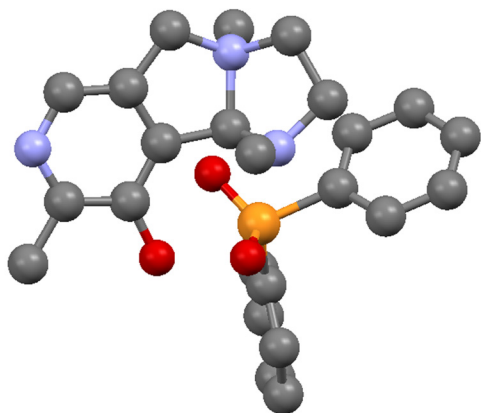
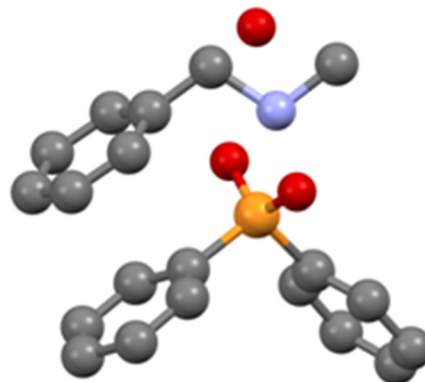
Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **4** в кристалле.Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **7** в кристалле (приведена половина молекулы).

Схема 2.

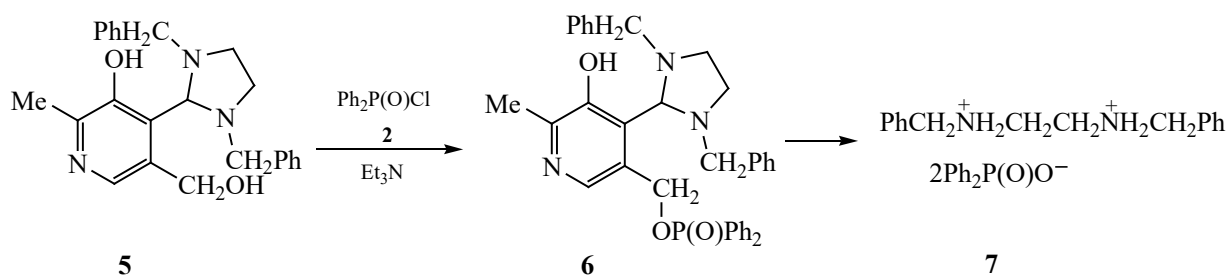
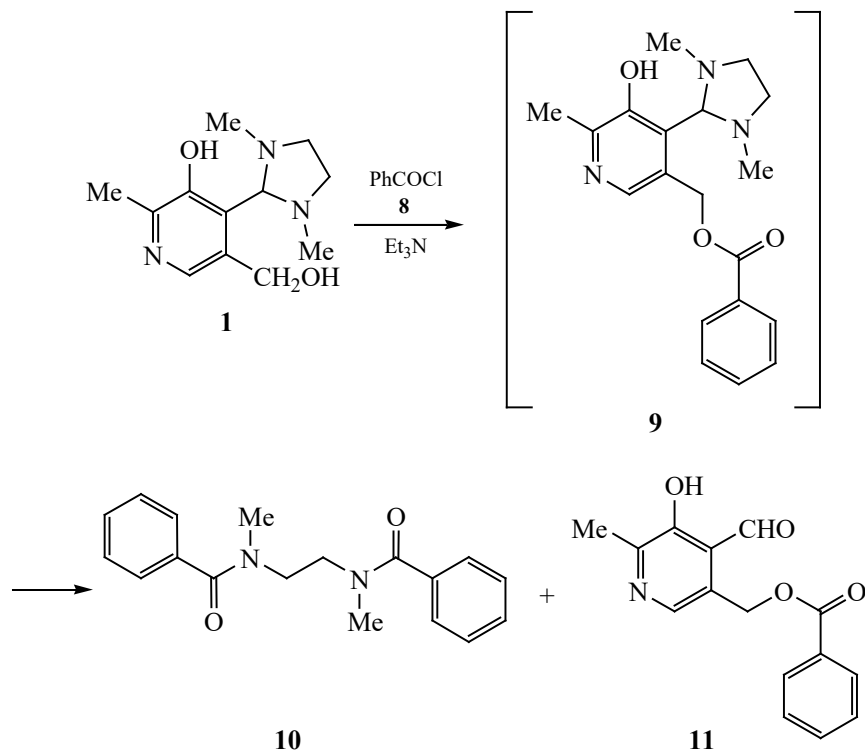


Схема 3.



Данное соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*-1. При этом в независимой части элементарной ячейки находится половина молекулы. Также в кристалле находится противоион – остаток дифенилфосфорной кислоты и одна молекула растворителя – воды. Этилендииминный фрагмент имеет плоскую зигзагообразную конфигурацию.

В фильтрате, согласно данным ЯМР ^1H , присутствуют производные пиридоксала, точное строение которых установить не удалось.

С целью получения дополнительных данных о природе продуктов взаимодействия по гидрок-

симетильной группе мы изучили реакции имидазолидинов пиридоксала с хлористым бензоилом. Оказалось, что, как и в случае с дифенилхлорфосфинатом, реакция с имидазолидином **1** протекает с участием гидроксиметильной группы, на что указывают данные масс-спектрометрии MALDI и спектроскопии ЯМР ^1H . Продукт реакции **9**, вероятно, вследствие гидролитической лабильности уже в ходе реакции распадается с выделением *N,N'*-диметил-*N,N'*-добензоилэтилендиамина **10** [20, 21]. Другие продукты реакции, по данным ЯМР ^1H , представляют смесь пиридоксала и продуктов его бензоилирования состава 1:1 и 1:2. Од-

Схема 4.

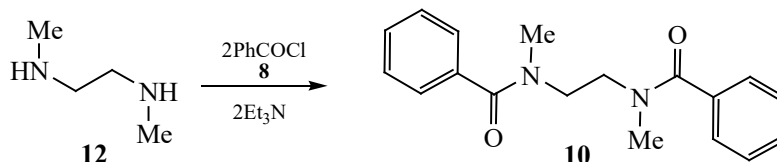


Схема 5.

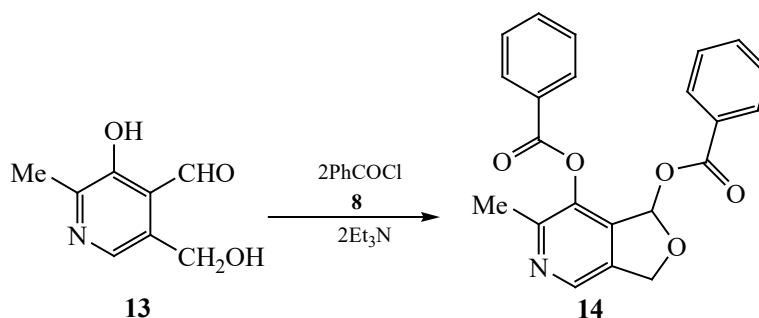
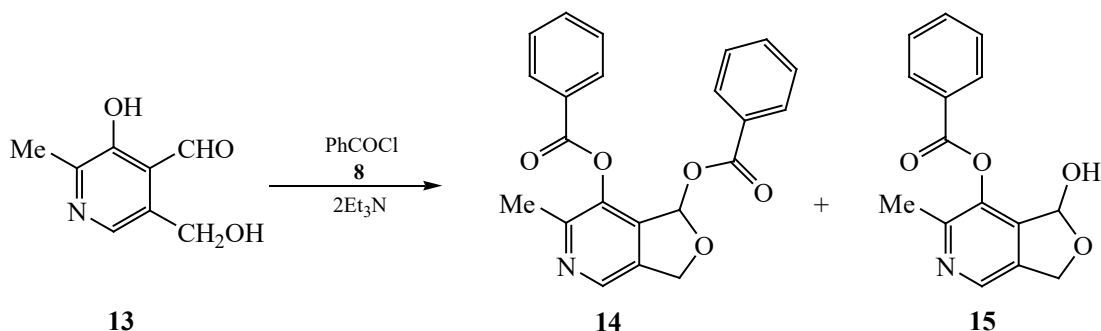


Схема 6.



нако из данной смеси в аналитически чистом виде с низким выходом нам удалось выделить только продукт реакции бензоилирования пиридоксаль состава 1:1 **11** (схема 3).

Таким образом, в реакции имидазолидина **1** с бензоилхлоридом был выделен N,N'-диметилдибензилэтилендиамин **10**, строение которого подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии MALDI и элементного анализа, а также встречным синтезом (схема 4).

Образование соединения **11** можно объяснить тем, что образующийся в ходе реакции пиридоксаль также может реагировать с бензоилхлоридом. Для подтверждения данного предположения были изучены реакции пиридоксаль с соединением **8** в

аналогичных условиях. Однако при взаимодействии пиридоксаль **13** с бензоилхлоридом **8** в соотношении 1:2 был получен дибензоилированный продукт **14**, имеющий в своем составе фурановый цикл (схема 5).

При соотношении реагентов 1:1 наблюдалось одновременное образование дибензоилированного и монобензоилированного фуропиридинов **14** и **15**, которые были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы (схема 6). Также в реакционной смеси оставался непрореагировавший пиридоксаль.

Анализ полученных результатов подтверждает предположение о ходе реакций имидазолидинов пиридоксаль с дифенилхлорфосфиноксидом и

хлористым бензоилом. Действительно, при наличии имидазолидинового фрагмента (имидазолидиновой защиты) возможно получение продуктов взаимодействия по гидроксиметильной группе, однако полученные продукты реакции неустойчивы и, гидролизуясь, распадаются с выделением соответствующих функционализированных производных этилендиамина, пиридоксала и продуктов его взаимодействия с хлоридами. Важно отметить, что в реакции имидазолидина на основе N,N'-димилэтилендиамина с дифенилхлорфосфиноксидом первоначально образующийся фосфинат стабилизируется с образованием новой, неизвестной ранее трициклической солевой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P получены на спектрометре Bruker Avance 400 (400.05, 100.61 и 161.94 МГц соответственно) относительно сигналов остаточных протонов ДМСО- d_6 . Химический сдвиг сигнала фосфора измерен относительно H_3PO_4 . ИК спектры сняты на спектрометре Tensor-27 Bruker в интервале 400–3600 cm^{-1} . Кристаллические образцы исследовали в таблетках KBr. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba марки EA 1108. Масс-спектры MALDI-TOF получены на приборе Ultraflex III TOF/TOF Bruker (матрица – *n*-нитроанилин).

Рентгеноструктурное исследование выполнено в лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Кристаллы соединения **4** ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$, M 437.46) ромбические. При 296 К получены следующие параметры элементарной ячейки: a 13.221(3), b 24.732(5), c 6.9621(15) Å, V 2276.5(8) Å³, Z 4, пространственная группа $P2_12_12$, $d_{\text{выч}}$ 1.276 г/см³, μ 0.151 мм⁻¹, $F(000)$ 928. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра APEX II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, ω -сканирование], $2\theta < 54^\circ$, R_{int} 0.054. Было измерено 16339 отражений, из них 4937 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 3972, окончательные значения факторов расходимости: R 0.0380, wR_2 0.0878, GOF 0.95, число определяемых параметров 287.

Кристаллы соединения **7** ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M 712.73) триклинные. При 296

К получены следующие параметры элементарной ячейки: a 6.529(6), b 10.292(9), c 14.467(13) Å, α 69.908(14), β 89.421(15), γ 87.887(14)°, V 912.4(14) Å³, Z 1, пространственная группа $P-1$, $d_{\text{выч}}$ 1.297 г/см³, μ 0.169 мм⁻¹, $F(000)$ 378. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра APEX II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, ω -сканирование], $2\theta < 52^\circ$, R_{int} 0.088. Было измерено 5741 отражений, из них 3339 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 1892, окончательные значения факторов расходимости: R 0.1623, wR_2 0.2762, GOF 1.19, число определяемых параметров 232. Высокое значение финальных факторов сходимости обусловлено слабой отражающей способностью кристаллов данного вещества.

Учет поглощения проводили с использованием программы SADABS [22]. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [23] и уточнена сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [24]. Все водородные атомы помещены в вычисленные положения, которые уточняли по модели *наездника*. Все расчеты выполнены с использованием программ WinGX [25] и APEX2 [26]. Кристаллографические данные структуры соединений **4** и **7** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 2099644 и 2099645 соответственно).

9-Гидрокси-1,4,8-триметил-1,2,3,4,5,9b-гексагидроимидазо[1',2':1,5]пирроло[3,4-с]пиридин-4-ийдифенилфосфинат (4). Смесь 0.39 г (1.6 ммоль) имидазолидина **1**, 0.39 г (1.6 ммоль) хлорангидрида **2**, 0.17 г (1.6 ммоль) триэтиламина и 8 мл бензола выдерживали при 20°C в течение 20 ч. После отделения гидрохлорида триэтиламина и удаления растворителя остаток очищали перекристаллизацией из ацетона. Выход 0.63 г (87%), т. пл. 178°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 559, 700, 720, 997, 1020, 1037, 1124, 1165, 1366, 1436, 1460, 1566, 2976, 3070, 3406. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 с (3H, CH₃), 2.53 с (3H, CH₃), 3.17 д. д. (2H, CH₂, J 11.5, 6.2), 3.29 с (3H, CH₃), 3.75 м (1H, CH₂), 3.91 м (1H, CH₂), 4.85 д (1H, CH₂, J 15.2), 5.07 д (1H, CH₂, J 15.2), 6.27 с (1H, CH), 7.34 м (6H, Ph), 7.71 м (4H, Ph), 7.88 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 19.86, 39.28, 51.80, 54.44, 62.36, 68.70,

102.43, 127.25, 127.80, 127.87, 129.29, 130.07, 131.52, 131.58, 133.03, 142.37, 143.21, 149.31. Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6): δ_{P} 12.30 м. д. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 438.2 $[M + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 66.07; Н 6.44; N 9.52; Р 6.75. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 65.99; Н 6.45; N 9.61; Р 7.08.

[4-(1,3-Дибензилимидазолидин-2-ил)-5-гидрокси-6-метилпиридин-3-ил]метилдифенилфосфинат (6). Смесь 0.62 г (1.6 ммоль) имидазолидина **5**, 0.39 г (1.6 ммоль) хлорангидрида **2** и 0.17 г (1.6 ммоль) триэтиламина в 8 мл бензола выдерживали при 20°C в течение суток. Далее из реакционной смеси отфильтровывали белый осадок, который, по данным ЯМР ^1H и ^{31}P , представлял собой смесь солянокислого триэтиламина и продукта реакции **6** (δ_{P} 30.84 м. д.). Из фильтрата после удаления растворителя получали вязкую массу, содержащую продукт **6**, который при дальнейшей очистке гидролизуетсся с образованием соли дибензилэтилендиамина и двух остатков дифенилфосфиновой кислоты **7**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.96 с (3H, CH_3), 2.78 м (1H, CH_2), 3.14 д. д (1H, CH_2 , J 13.3, 5.9), 3.70 д. д (1H, CH_2O , J 11.5, 4.8), 3.99 д (1H, CH_2 , J 13.1), 4.11 д (1H, CH_2 , J 13.1), 4.17 д. т (1H, CH_2 , J 11.6, 6.5), 4.94 д (1H, CH_2O , J 15.5), 5.01 д (1H, CH_2 , J 12.6), 5.34 д (1H, CH_2 , J 12.2), 5.36 д (1H, CH_2O , J 14.7), 7.00 т (2H, Ph, J 7.4), 7.06 д (2H, Ph, J 7.3), 7.13 т (2H, Ph, J 7.2), 7.44 с (1H, CH), 7.51 м (2H, Ph), 7.61 д (5H, Ph, J 7.9), 7.66 м (3H, Ph), 7.80 т (1H, Ph, J 7.3), 7.90 м (2H, Ph), 8.12 д. д (1H, Ph, J 11.7, 7.3), 8.27 с (1H, CH_{Ar}), 10.80 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 30.84 м. д. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 572.3 $[M - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$.

Дигидроди(дифенилфосфинат) N,N'-дибензилэтилендиамина (7) получен в результате перекристаллизации соединения **6** из ацетона. Т. пл. 191–192°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.06 т (2H, NH_2 , J 6.6), 3.03 с (4H, CH_2), 3.45 д. д (2H, NH_2 , J 13.7, 7.1), 3.90 с (4H, CH_2), 7.32 т (12H, Ph, J 7.4), 7.44 д (2H, Ph, J 5.8), 7.66 т (6H, Ph, J 8.1). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6): δ_{P} 17.69 м. д. Найдено, %: С 71.27; Н 6.40; N 3.97; Р 9.39; $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$. Вычислено, %: С 70.99; Н 6.26; N 4.14; Р 9.15.

N,N'-(Этан-1,2-диил)бис(N-метилбензамид) (10) и (4-формил-5-гидрокси-6-метилпиридин-3-ил)метилбензоат (11). Смесь 0.36 г (1.5 ммоль) имидазолидина **1**, 0.31 г (3.0 ммоль) три-

этиламина, 0.43 г (3.0 ммоль) бензоилхлорида и 10 мл бензола перемешивали при 20°C в течение 3 ч. После отделения осадка гидрохлорида триэтиламина из фильтрата перекристаллизацией из диэтилового эфира были выделены соединения **10** и **11**.

N,N'-(Этан-1,2-диил)бис(N-метилбензамид) (10). Выход 0.28 г (62%), т. пл. 172–175°C (т. пл. 174–175.5°C [20], 177–178°C [21]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.95 с (2H, CH_2), 3.37 с (6H, CH_3), 3.78 с (2H, CH_2), 7.38 м (10H, 2Ph). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 297.3 $[M + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 72.69; Н 6.79; N 9.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.95; Н 6.80; N 9.45.

(4-Формил-5-гидрокси-6-метилпиридин-3-ил)метилбензоат (11). Выход 16%, аморфный порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.67 с (3H, CH_3), 5.76 с (2H, CH_2), 7.77 м (1H, Ph), 8.08 д. д (2H, Ph, J 8.4, 1.3), 8.26 д. д (2H, Ph, J 8.4, 1.3), 8.80 с (1H, CH), 10.39 с (1H, CH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 272.2 $[M + \text{H}]^+$.

6-Метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-1,7-диилдибензоат(14). К смеси 0.3 г (1.8 ммоль) пиридоксала и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 8 мл бензола прибавляли 0.56 г (3.9 ммоль) бензоилхлорида. Реакционную смесь выдерживали при 20°C и перемешивали 12 ч. После отделения солянокислого триэтиламина фильтрат упаривали, вязкий остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.53 г (70%), вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.44 с (3H, CH_3), 5.31 д (1H, CH_2O , J 13.4), 5.44 д (1H, CH_2O , J 13.4), 7.46 м (5H, Ph), 7.56 д (1H, CH, J 1.9), 7.74 д. д (2H, Ph, J 8.2, 1.1), 7.97 т. д (3H, Ph, J 8.0, 1.2), 8.62 с (1H, CH_{Ar}). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 376.4 $[M + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 70.57; Н 4.26; N 3.43. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 70.39; Н 4.56; N 3.73.

7-Гидрокси-6-метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]-пиридин-1-илбензоат (15). К смеси 0.3 г (1.8 ммоль) пиридоксала и 0.2 г (1.8 ммоль) триэтиламина в 8 мл бензола прибавляли 0.28 г (1.8 ммоль) бензоилхлорида. Реакционную смесь перемешивали при 20°C в течение 12 ч, затем отфильтровывали осадок – смесь монобензоилированного фуоропиридина **15**, непрореагировавшего пиридоксала **13** и солянокислого триэтиламина. Фильтрат упаривали, вязкий остаток промывали

диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Остаток представлял собой продукт дибензоилирования пиридоксала **14** (выход 0.13 г, 20%). Отделенный ранее осадок промывали дистиллированной водой, затем твердый остаток кипятили в спирте. Нерастворившаяся в этаноле часть – исходный пиридоксаль **13** (выход 0.05 г, 3%) Остаток, после удаления спирта из фильтрата, – продукт монобензоилирования **15** (выход 0.32 г, 75%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 2.41 с (3H, CH_3), 5.01 д (1H, CH_2O , J 13.4), 5.15 д. д (1H, CH_2O , J 13.4, 0.7), 6.30 д. д (1H, CH, J 7.8, 1.9), 7.00 д (1H, OH, J 7.8), 7.65 т (2H, Ph, J 7.8), 7.79 т (1H, Ph, J 7.4), 8.17 д (2H, Ph, J 7.2), 8.44 с (1H, CH_{Ar}). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 272.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 66.57; H 4.56; N 5.03. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 66.41; H 4.83; N 5.16.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кибардина Людмила Константиновна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6035-2118>

Трифонов Алексей Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2178-118X>

Добрынин Алексей Борисович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4912-3699>

Бурилов Александр Романович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2938-7352>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Коллективному спектро-аналитическому центру физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН» за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speck U. Pat US 5288716 (1994). USA.
2. Müller I.B., Wu F., Bergmann B., Knöckel J., Walter R.D., Gehring H., Wrenger C. // PLoS One. 2009. Vol. 4. P. 4406. doi 10.1371/journal.pone.0004406
3. Brokamp R., Bergmann B., Müller I.B., Bienz S. // Bioorg. Med. Chem. 2014. Vol. 22. P. 1832. doi 10.1016/j.bmc.2014.01.057
4. Zhuravel I.O., Kovalenko S.M., Ivachtchenko A.V., Balakin K.V., Kazmirchuk V.V. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. Vol. 15. P. 5483. doi 10.1016/j.bmcl.2005.08.081
5. Heidari A., Noshiranzadeh N., Haghi F., Bikas R. // Microb. Pathogenesis. 2017. Vol. 112. P. 103. doi 10.1016/j.micpath.2017.09.043
6. Pereira M.B., Fontana L.A., Siqueira J.D., Auras B.L., Da Silva M.P., Neves A., Gabriel P., Terenzi H., Iglesias B.A., Back D.F. // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 469. P. 561. doi 10.1016/j.ica.2017.09.063
7. Kesel A.J. // Bioorg. Med. Chem. 2003. Vol. 11. P. 4599. doi 10.1016/S0968-0896(03)00500-5
8. Garay R.P., Nazaret C., Diez J., Etienne A., Bourgain R., Braquet P. // Biochem. Pharmacol. 1984. Vol. 33. P. 2013. doi 10.1016/0006-2952(84)90567-7
9. Page J., Page K., Cornett G. Pat. EP 1951264 (2008). USA.
10. Bagrov A.Y., Dmitrieva R.I., Dorofeeva N.A., Fedorova O.V., Lopatin D.A., Lakatta E.G., Droy-Lefaux M.T. // J. Hypertens. 2000. Vol. 18. 209. doi 10.1097/00004872-200018020-00012
11. Heyl D., Luz E., Harris S.A., Folkers K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 3430. doi 10.1021/ja01151a125
12. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Добрынин А.Б., Пудовик Е.М. // ЖОХ. 2015. Т. 51. Вып. 10. С. 1540.; Kibardina L.K., Trifonov A.V., Burilov A.R., Pudovik M.A., Dobrynin A.B., Pudovik E.M. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. P. 1510. doi 10.1134/S1070428015100280
13. Kibardina L.K., Chumakova L.V., Gazizov A.S., Burilov A.R., Pudovik M.A. // Synthesis. 2015. Vol. 47. P. 721. doi 10.1055/s-0034-1378684
14. Naskar S., Butcher R.J., Chattopadhyay S.K. // Inorg. Chim. Acta. 2010. Vol. 363. P. 404. doi 10.1016/j.ica.2009.11.007
15. Sharif Sh., Schagen D., Toney M.D., Limbach H.H. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 4440. doi 10.1021/ja066240h
16. Kibardina L.K., Trifonov A.V., Dobrynin A.B., Pudovik M.A., Burilov A.R. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 551. doi 10.1016/j.mencom.2018.09.035
17. Nakagawa K., Yoshimura I., Sueda N., Fukawa H. // Agric. Biol. Chem. 1977. Vol. 41. P. 1431. doi 10.1271/bbb1961.41.1431
18. Hongping B., Houyuan Z. Pat. CN101525330 (A) (2009). China.
19. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Добрынин А.Б., Пудовик Е.М., Багаутдинова Р.Х. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 466;

- Kibardina L.K., Bagautdinova R.H., Dobrynin A.B., Burilov A.R., Pudovik M.A., Trifonov A.V., Pudovik E.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. P. 607. doi 10.1134/S1070363216030178
20. *Karlsson S., Liljefors T., Sandström J.* // Acta Chem. Scand. (B). 1977. Vol. 31. P. 399. doi 10.3891/acta.chem.scand.31b-0399
21. *Bauer L.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 1945. doi 10.1021/ja01590a049
22. *Sheldrick G.M.* SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, USA, 1997.
23. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. (A). 1991. Vol. 47. P. 744. doi 10.1107/S0108767391006566
24. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, 1997. Vol. 1, 2.
25. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
26. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.

Some Features of Phosphorylation and Benzoylation of Pyridoxal Imidazolidines

L. K. Kibardina, A. V. Trifonov*, A. B. Dobrynin, M. A. Pudovik, and A. R. Burilov

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia

**e-mail: alexey.trifonov@iopc.ru*

Received July 5, 2021; revised July 28, 2021; accepted July 29, 2021

The reactions of pyridoxal imidazolidines with diphenylchlorophosphine oxide, depending on the substituents nature in the imidazolidine ring, resulted in the formation of new salt-like tricyclic structures or a bisalt structure based on *N,N'*-dibenzylethylenediamine and diphenylphosphinic acid. The benzoylation of pyridoxal imidazolidines also led to decomposition of the imidazolidine fragment with the formation of dibenzoylated *N,N'*-dimethylethylenediamine.

Keywords: pyridoxalimidazolidines, phosphorylation, benzoylation, polycyclic structures, ethylenediamine derivatives