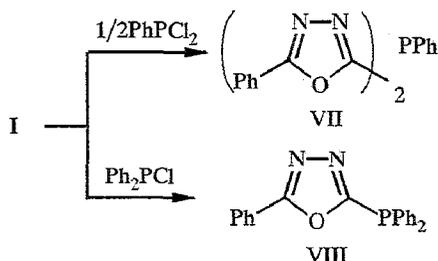


а X = S, б X = O, в X = NPh

2-Фенил-1,3,4-оксадиазол I также взаимодействует с менее активными дихлорфенилфосфином и дифенилхлорфосфином в течение суток при комнатной температуре с образованием фосфинов VII—VIII.



Структура и состав полученных соединений доказаны спектрами ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и данными элементного анализа.

Тетраметилдиамидо(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фосфонит (IV,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OP}$ ) и диметиламидо(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фосфинит (V,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ ). К раствору 0,1 моль 2-фенил-1,3,4-оксадиазола I в 100 мл пиридина добавляют 0,15 моль треххлористого фосфора. Реакционную массу перемешивают 3 ч, поддерживая температуру  $-30 \dots -40^\circ\text{C}$ , затем разбавляют 100 мл охлажденного толуола и добавляют по каплям 1,05 моль диметиламина в течение 20 мин. Через 1 ч осадок отфильтровывают, промывают 50 мл толуола и фильтрат упаривают в вакууме досуха. Остаток промывают 150 мл гексана, нерастворившуюся часть отделяют и перекристаллизовывают из бензола; получают соединение V, выход 13%,  $T_{\text{пл}} 144 \dots 145^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{P}$  (пиридин): 18,00 м. д. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,08 (4H, д,  $J = 6,3$  Гц, *o*-Ph); 7,53 (6H, м, *m,n*-Ph); 3,02 м. д. (6H, д,  $J = 10,2$  Гц, NMe<sub>2</sub>). Гексановый раствор упаривают в вакууме, остаток перегоняют. Получают соединение IV. Выход 51%.  $T_{\text{кип}} 139 \dots 142^\circ\text{C}$  (0,08 мм рт. ст.).  $T_{\text{пл}} 43 \dots 44^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (пиридин): 18,00 м. д. Спектр ПМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8,05 (2H, м, *o*-Ph); 7,14 (3H, м, *m,n*-Ph); 2,69 м. д. (12H, д,  $J = 9,9$  Гц, NMe<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 168,62 (д,  $J = 18,5$  Гц, 2-C); 166,04 (д,  $J = 1,3$  Гц, 5-C); 131,44 (с, *unco*-Ph); 129,14 (с, *m*-Ph); 127,13 (с, *o*-Ph); 124,88 (с, *n*-Ph); 41,71 м. д. (д,  $J = 17,7$  Гц, NMe<sub>2</sub>).

Тетраметилдиамидо(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)тиофосфонат (VIa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OPS}$ ). К раствору 0,01 моль соединения IV в 10 мл бензола добавляют 0,01 моль тонко растертой серы и перемешивают 1 ч, затем раствор упаривают и остаток перегоняют, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}} 169 \dots 170^\circ\text{C}$  (0,17 мм рт. ст.). Выход 89%.  $T_{\text{пл}} 63 \dots 64^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (бензол): 59,9 м. д. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,13 (2H, д, д,  $J_1 = 8,1$ ,  $J_2 = 1,5$  Гц, *o*-Ph); 7,54 (3H, м, *m,n*-Ph); 2,79 м. д. (12H, д,  $J = 12,9$  Гц, NMe<sub>2</sub>).

Тетраметилдиамидо(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фосфонат (VIб,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ ). К раствору 0,01 моль соединения IV в 30 мл хлористого метилена при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании добавляют по каплям 3,4 мл 30% перекиси водорода (0,03 моль), через 15 мин добавляют 40 мл воды, перемешивают 5 мин, органический слой отделяют, высушивают сульфатом натрия, упаривают в вакууме, остаток перегоняют.  $T_{\text{кип}} 161 \dots 162^\circ\text{C}$  (0,06 мм рт. ст.). Масло. Выход 62%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 12,4 м. д. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,16 (2H, д, д,  $J_1 = 7,7$ ,  $J_2 = 0,9$  Гц, *o*-Ph); 7,56 (3H, м, *m,n*-Ph); 2,81 м. д. (12H, д,  $J = 10,8$  Гц, NMe<sub>2</sub>).

Тетраметилдиамидо(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенилимидофосфонат (VI в,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{OP}$ ). К раствору 0,01 моль соединения IV в 30 мл бензола добавляют 0,01 моль фенилазида и кипятят 3 ч, затем раствор упаривают и к остатку приливают 20 мл гексана, нагревают до кипения и фильтруют, гексан удаляют в вакууме, масло. Выход 98%. При необходимости остаток перегоняют.  $T_{\text{кип}} 202 \dots 204^\circ\text{C}$  (0,16 мм рт. ст.). Выход 91%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (бензол): 1,01 м. д. Спектр ПМР ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 8,04 (2H, д, д,  $J_1 = 8,0$ ,  $J_2 = 1,6$  Гц, *o*-Ph—Het); 7,59 (3H, м, *m,n*-Ph—Het); 7,09 (2H, т,  $J = 7,0$  Гц, *m*-Ph—N); 6,86 (2H, д,  $J = 8,4$  Гц, *o*-Ph—N); 6,69 (1H, т,  $J = 7,4$  Гц, *n*-Ph—N); 2,82 м. д. (12H, д,  $J = 10,5$  Гц, NMe<sub>2</sub>).

Бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенилфосфин (VII,  $C_{22}H_{15}N_4O_2P$ ). К раствору 0,02 моль соединения I в 20 мл пиридина последовательно добавляют 0,02 моль триэтиламина и 0,01 моль дихлорфенилфосфина. Через сутки реакционную массу упаривают, добавляют 25 мл бензола и доводят до кипения, фильтруют, выпавший при охлаждении осадок дополнительно перекристаллизовывают из бензола.  $T_{пл}$  110...111 °С. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (пиридин): -51,58 м. д. Спектр ПМР ( $(CD_3)_2CO$ ): 8,05 (6H, м, *o*-Ph—Het + *o*-Ph—P); 7,62 м. д. (9H, м, *m,n*-Ph—Het + *m,n*-Ph—P).

(5-Фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)дифенилфосфин (VIII,  $C_{20}H_{15}N_2OP$ ). К раствору 0,02 моль соединения I в 25 мл пиридина добавляют 0,02 моль триэтиламина и 0,02 моль дифенилхлорфосфина. Через сутки реакционную массу упаривают, добавляют 30 мл бензола, раствор фильтруют, бензол упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из метанола.  $T_{пл}$  79...80 °С. Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CH_2Cl_2$ ): -25,00 м. д. Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ): 8,00 (2H, д,  $J = 6,6$  Гц, *o*-Ph); 7,59 м. д. (4H, м, *o*-Ph $_2P$ ); 7,45 (9H, м, *m,n*-Ph + *m,n*-Ph $_2P$ ).

Все реакции проведены в безводных растворителях в атмосфере аргона.

Данные элементного анализа полученных соединений соответствуют вычисленным. Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$  и  $^{13}C$  снимали на приборе Varian VXR-300 (300, 121 и 75 МГц соответственно).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baceiredo A., Igau A., Bertrand G., Menu M. J., Dartingunave J., Bonnet J. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 7868.
2. Sicard G., Baceiredo A., Bertrand G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 2663.
3. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 6463.
4. Толмачев А. А., Юрченко А. А., Семенова М. Г., Фещенко Н. Г. // ЖОХ. — 1993. — Т. 63. — С. 714.

А. А. Толмачев, Е. В. Зарудницкий,  
А. А. Юрченко, А. М. Пинчук

Институт органической химии НАН Украины,  
Киев 253660  
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua

Поступило в редакцию 02.06.99