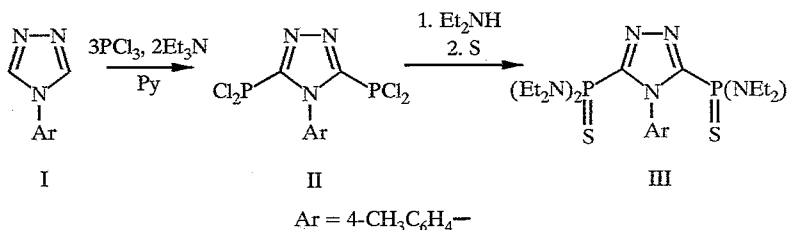


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

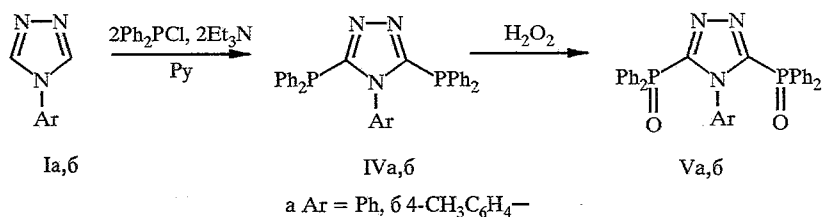
3,5-БИСФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ 4-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛЫ

Фосфорилирование 1,3-азолов галогенидами трехвалентного фосфора позволяет получать 2-азолилдихлорфосфины — перспективные реагенты, недоступные другими путями [1]. Можно ожидать, что при использовании в этой реакции 1,2,4-триазолов, в частности 4-арил-1,2,4-триазолов, в зависимости от соотношения реагентов будут получаться как моно-, так и бисдихлорфосфины.



Нами установлено, что 4-арил-1,2,4-триазолы I взаимодействуют с избытком PCl₃ с образованием бисдихлорфосфина II. Последний устойчив лишь в растворах, но успешно может быть использован как исходный реагент, например, для получения бистифосфоната III. В то же время при соотношении 1 : 1 4-арил-1,2,4-триазолы реагируют с PCl₃ нерегиселективно, образуя трудноразделимую смесь продуктов моно- и бисфосфорилирования.

Монофосфорилирование триазолов не протекает региоселективно даже с менее активным фосфорилирующим реагентом дифенилхлорфосфином, тогда как бисфосфины IV образуются очень легко.



3,5-Бисфосфорилированные 1,2,4-триазолы в литературе не описаны, в то время как 3-фосфорилированные производные получены с помощью 3-литиевых производных триазолов [2], а также циклизацией C-диалкоксифосфорил-N-арилкарбгидразинов [3].

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР, а также химическими превращениями.

3,5-Бис(тетразилдиамидотиофосфо)-4-фенил-1,2,4-триазол (III, C₂₅H₄₇N₇P₂S₂). К раствору 0,01 моль соединения I в 10 мл пиридина добавляют последовательно 0,02 моль триэтиламина и 0,03 моль треххлористого фосфора. Через 1 ч к реакционной массе при охлаждении до 0 °С добавляют 0,16 моль диэтиламина и через 10 мин 0,03 моль серы. Через 30 мин пиридин упаривают в вакууме и к остатку добавляют 30 мл бензола, фильтруют, после упаривания бензола остаток хроматографируют на колонке (силикагель Geduran SI 60; гексан—этилацетат, 3 : 1), а затем перекристаллизовывают из гексана. Выход 44%. *T*_{пл} 111...112 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CHCl₃): 56,00. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,17 (4H, с, C₆H₄—CH₃); 3,15 (16H, м, NCH₂CH₃); 2,41 (3H, с, —C₆H₄—CH₃); 1,05 (24H, т, *J* = 6,9 Гц, NCH₂CH₃).

3,5-Бисдифенилфосфино-4-фенил-1,2,4-триазол (IVa, C₃₂H₂₅N₃P₂). К раствору 0,02 моль соединения I в 25 мл пиридина добавляют 0,04 моль триэтиламина и 0,04 моль дифенилхлорфосфина. Через 1 сут реакционную массу упаривают, добавляют 40 мл бензола, нагревают до кипения и фильтруют, осадок промывают горячими 20 мл бензола. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 58%. *T*_{пл} 153...155 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CH₂Cl₂): -31,60. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,49 (8H, м, *o*-Ph₂P); 7,30 (13H, м, *m*, *p*-Ph + *p*-Ph—N); 7,19 (2H, т, *J* = 7,8 Гц, *m*-Ph—N); 6,74 (2H, д, *J* = 7,7 Гц, *o*-Ph—N). Спектр ¹³C (CDCl₃): 156,77 (д. д, *J*₁ = 19,5, *J*₂ = 2,2 Гц, C₍₃₎ и C₍₅₎).

3,5-Бисдифенилфосфино-4-*n*-толил-1,2,4-триазол (IVб, C₃₃H₂₇N₃P₂). Получают аналогично соединению IVa перекристаллизацией из этилацетата. Выход 57%. *T*_{пл} 133...134 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CHCl₃): -31,54. Спектр ПМР ((CD₃)₂CO): 7,46 (8H, м, *o*-Ph₂P); 7,37 (12H, м, *m*, *p*-Ph₂P); 7,11 (2H, д, *J* = 8,4 Гц, *m*-Ph—N); 6,81 (2H, д, *J* = 8,4 Гц, *o*-Ph—N); 2,34 (3H, с, CH₃).

3,5-Бисдифенилфосфиноксидо-4-*n*-толил-1,2,4-триазол (V, C₃₂H₂₅N₃O₂P₂). К раствору 0,01 моль соединения IVa в 20 мл хлористого метилена добавляют раствор 0,02 моль перекиси водорода в 10 мл воды, перемешивают 20 мин, затем дважды промывают водой по 20 мл, хлористый метилен упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из толуола. Выход 81%. *T*_{пл} 218 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CH₂Cl₂): 14,96. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,70 (8H, м, *o*-Ph₂PO); 7,50 (4H, м, *p*-Ph₂PO); 7,38 (8H, м, *m*-Ph₂PO); 7,19 (1H, т, *J* = 7,7 Гц, *p*-Ph—N); 7,01 (2H, т, *J* = 7,7 Гц, *m*-Ph—N); 6,87 (2H, д, *J* = 7,7 Гц, *o*-Ph—N). Спектр ¹³C (CDCl₃): 153,60 (д. д, *J*₁ = 20,9, *J*₂ = 4,7 Гц, C₍₃₎ и C₍₅₎).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А. А., Юрченко А. А., Семенова М. Г., Фещенко Н. Г. // ЖОХ. — 1993. — Т. 63, вып. 3. — С. 714.
2. Anderson D. K., Sikorski J. A., Reitz D. B., Pilla L. T. // J. Heterocycl. Chem. — 1986. — Vol. 23. — P. 1257.
3. Бузыкин Б. И., Соколов М. П. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60, вып. 6. — С. 1288.

А. А. Толмачев, Е. В. Зарудницкий, С. И. Довгопольй,
А. О. Пушечников, А. А. Юрченко, А. М. Пинчук

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 2536
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua

Поступило в редакцию 27.07.99