

Е. Л. Гаврилова, Е. А. Красильникова, М. Н. Сайфутдинова

СИНТЕЗ АРИЛАМИНОФOSFONИЕВЫХ СОЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИДОВ КИСЛОТ Р(III) С АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Ключевые слова: ариламинофосфониевые соли, амиды кислот Р(III), арилгалогениды, катализатор.

Каталитической реакцией фосфорилирования ароматических систем со связью C(sp²)-Nlg осуществлены синтезы новых ариламинофосфониевых солей, в том числе с хиральным атомом фосфора.

Keywords: arylaminophosphonium salts, aminophosphine, arylhalides, catalyst.

Catalytic reaction of phosphorylation of aromatic systems with C (sp²)-Nlg bond was used for the synthesis of new arylaminophosphonium salts, including the chiral phosphorus atom.

Интерес к органическим соединениям, содержащим атом фосфора с различной координацией, непрерывно возрастает. Это, прежде всего, объясняется большим и все увеличивающимся практическим применением фосфорорганических соединений (ФОС). Инсектициды, фунгициды, пластификаторы и стабилизаторы для полимеров, мономеры и добавки для получения огнестойких материалов, экстрагенты, металлокомплексные и межфазные катализаторы, компоненты, повышающие качество смазочных масел, лекарственные препараты – вот далеко не полный список их практического использования. Среди огромного разнообразия ФОС особое место занимают соединения со связью Р-С, поскольку их гидролитическая устойчивость существенно расширяет область практического применения.

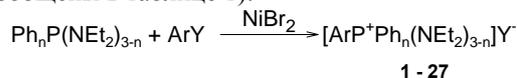
Большое значение при получении труднодоступных, но перспективных соединений со связью Р-С(sp²), имеет реакция нуклеофильного замещения галогена в ароматических системах. Однако не активированные арилгалогениды в эту реакцию не вступают. Один из вариантов решения этой проблемы - использование катализаторов – солей или координационных соединений переходных металлов [1-21].

Однако представление об этой важной реакции было бы неполным без подробного обсуждения взаимодействия арилгалогенидов с амидами кислот Р(III). Отсутствие публикаций по использованию в каталитической реакции фосфорилирования арилгалогенидов амидов кислот Р(III) связано с дополнительными объективными сложностями, возникающими при работе с этими соединениями. В частности, наличие двух (Р, N) нуклеофильных центров в молекуле.

Таким образом, с целью расширения синтетических возможностей каталитической реакции фосфорилирования ароматических систем со связью C(sp²)-Nlg осуществлены синтезы новых ариламинофосфониевых солей, в том числе с хиральным атомом фосфора.

Взаимодействием амидов кислот Р(III) и различных арилгалогенидов в присутствии бромиды никеля получены новые ариламинофосфониевые соли (1-27) [22-24] (данные ЯМР и ИК спектров

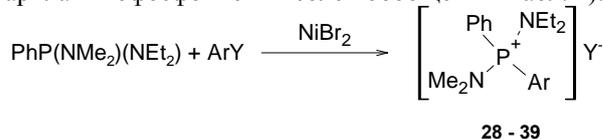
некоторых ариламинофосфониевых солей обобщены в таблице 1):



- | | |
|--|--|
| Ar=C ₆ H ₅ , Y=Br, n=2-0 (1-3); | Ar=C ₆ H ₅ , Y=BPh ₄ , n=1 (4); |
| Ar=C ₆ H ₅ , Y=Cl, n=2,1 (5, 6); | Ar=C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄ , Y=Br, n=2-0 (7-9); |
| Ar=3-CH ₃ C ₆ H ₄ , Y=Br, n=2-0 (10-12); | Ar=3-CH ₃ C ₆ H ₄ , Y=BPh ₄ , n=0 (13); |
| Ar=2-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=Br, n=2-0 (14-16); | Ar=4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=Br, n=2,1 (17, 18); |
| Ar=4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=BPh ₄ , n=2 (19); | Ar=C ₁₀ H ₇ , Y=Br, n=2,1 (20, 21); |
| Ar=C ₁₀ H ₇ , Y=BPh ₄ , n=2,1 (22, 23); | Ar=4-CH(O)C ₆ H ₄ , Y=Br, n=2-0 (24-26); |
| Ar=3-,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ , Y=I, n=0 (27) | |

Большая часть соединений представляет собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, хорошо растворимые в воде. В тех случаях, когда не удалось подобрать условий для выделения соли в кристаллическом виде, анион галогена был замещен на анион тетрафенилбората.

В присутствии NiBr₂ хиральный диметиламино(диэтиламино)фенилфосфин использован в реакциях с широким кругом ароматических систем с различными электронодонорно - электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце. В результате получены рацемические смеси ариламинофосфониевых солей (28-39) [25] (данные ЯМР и ИК спектров некоторых ариламинофосфониевых солей обобщены в табл. 2):



- | | |
|--|--|
| Ar=3-CH ₃ C ₆ H ₄ , Y=Br (28); | Ar=4-CH ₃ C ₆ H ₄ , Y=Cl (29); |
| Ar=4-C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄ , Y=Br (30); | Ar=4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ , Y=Cl (31); |
| Ar=C ₁₀ H ₇ , Y=Br (32); | Ar=4-(EtO(O)C)C ₆ H ₄ , Y=Br (33); |
| Ar=4-(Me(O)C)C ₆ H ₄ , Y=Br (34); | Ar=4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ , Y=I (35); |
| Ar=4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=Br (36); | Ar=2-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=Br (37); |
| Ar=4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Y=Cl (38); | Ar=3-,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ , Y=I (39) |

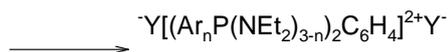
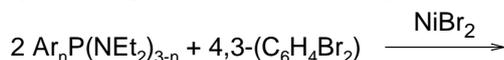
Большая часть выделенных соединений представляют собой очень гигроскопичные вещества, хорошо растворимые в метиловом и этиловом спиртах, воде, бензоле и ацетоне при нагревании. Строение полученных продуктов подтверждалось данными ЯМР¹H, ³¹P, ИК спектроскопии.

Таблица 1 - Основные спектральные характеристики некоторых ариламинофосфониевых солей P⁺R¹R²R³NEt₂Y

№	Соединение			δ ³¹ P, м.д.	δ ¹ H, м.д., J, Гц.				ИК спектр ν, см ⁻¹						
	R ¹	R ²	Y		Me	NCH ₂	Ph	Me _Ф	P-N-C	P-C	NC-C	C-N-C	P ⁺ -C	:C-O-C:	
															R ³
1	Ph	NEt	BBr	46.0	1.10*	3.15 м J _{PH} =7 J _{PHNE} =10	7.80 м	--	1440	710	1025	970	1210	1120	---
4	Ph	NEt	BPh ₄	47.9	1.15**	3.30 м	7.10 м 7.95 м	--	--	--	--	--	--	--	---
7	Ph	PhOC ₂ H ₄	Br	44.0	1.10*	3.20 м J _{PH} =6.4 J _{PHNE} =10	7.30 м 7.80 м	--	1440	710	1035	970	1200	1115	1400
8	Ph	NEt	PhOC ₂ H ₄	55.3	1.15*	3.20 м	7.30 м 7.80 м	--	1440	1030	1030	970	1200	1115	1385
11	Ph	NEt	C ₆ H ₄ Me	54.0	1.05**	3.20 м J _{PH} =7 J _{PHNE} =11	7.60 м 7.80 м	2.30 с	1470	725	1030	980	1210	1118	---
13	NEt	NEt	C ₆ H ₄ Me	52.8	1.10*	3.20 м	7.10 м 7.50 м	2.25 с	--	--	--	--	--	--	---
23	Ph	NEt	C ₆ H ₇	56.0	1.10**	3.15 м	7.10 м 7.80 м	--	1440	720	1040	---	1170	1115	---

* - раствор CDCl₃, ** - раствор ацетон-d₆.

Разработанная методология синтеза моноаминофосфониевых солей каталитической реакцией моногалогенариллов с амидами кислот P(III) позволила получить бисаминофосфониевые соли (40-44) взаимодействием *n*- и *m*-дибромбензолов с амидами кислот P(III) в присутствии бромида никеля [22, 23]:



40 - 44

- Ar=4-(C₆H₄), Y=Br, n=2 (40); Ar=4-(C₆H₄), Y=Br, n=1 (41);
 Ar=4-(C₆H₄), Y=BPh₄, n=1 (42); Ar=4-(C₆H₄), Y=Br, n=0 (43);
 Ar=3-(C₆H₄), Y=Br, n=2 (44)

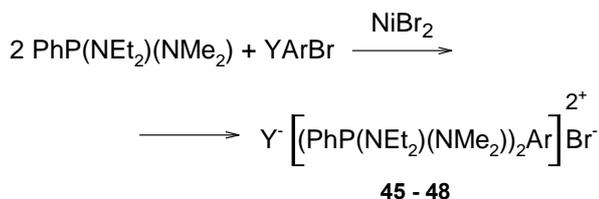
Выделенные соли представляют собой продукты замещения обоих атомов брома. В ЯМР³¹P спектрах двум эквивалентным атомам фосфора соответствует один резонансный сигнал в области 46-60 м.д.

Таблица 2. Основные спектральные характеристики некоторых ариламинофосфониевых солей [PhP⁺(NMe₂)(NEt₂)Ar]Y⁻

№	Соединение		δ ³¹ P, м.д.	δ ¹ H, м.д., J, Гц.										ИК спектр ν, см ⁻¹					
	Ar	Y		Me	NCH ₂	Ph	Me	OCH ₂	MeC=O	P-Ph	P-N-C	NC-C	C-N-C	P ⁺ -C	:C-O-C:				
																R ¹	R ²		
28	3-MeC ₆ H ₄ *	Br	52.00	1.18 г 0.95 г J _{PH} =7.5	3.00 д 3.10 д J _{PHNE} =10	7.80 м	2.57 с	--	--	1435 710	1030	980	1210	1120	---				
29	4-MeC ₆ H ₄ *	Cl	51.00	1.10 г 1.20 г J _{PH} =7.5	3.03 д 3.20 д J _{PHNE} =10	7.80 м	2.50 с	--	--	1435 710	1030	970	1215	1120	---				
30	4-PhOC ₂ H ₄ **	Br	72.00	1.00 г J _{PH} =6.25	2.85 д 2.95 д J _{PHNE} =10	7.80 м	--	--	--	1440 700	1030	980	1230	1100	1385				
31	4-PhC ₆ H ₄ **	Cl	54.00	1.07 г 1.15 г J _{PH} =7.5	2.85 д 2.95 д J _{PHNE} =10	7.50 м 7.90 м	--	--	--	1450 1600	1030	980	1210	1120	---				
32	o-C ₆ H ₇ **	Br	55.00	1.10 г 1.20 г J _{PH} =7.5	2.45 д 2.49 д J _{PHNE} =10	8.20 м	--	--	--	1435 710	1040	985	1170	1120	---				
33	4Et(O)CC ₂ H ₄ **	Br	52.00	1.02 г 1.25 г J _{PH} =6.25	2.80 д 3.00 д J _{PHNE} =10	7.80 м	--	4.25 к J _{PHNE} =7.5	--	1440 710	1035	980	1210	1120	---				
34	4-Me(O)CC ₂ H ₄ *	Br	52.00	1.25 м	2.90 д 3.00 д J _{PHNE} =10	7.80 м	--	--	2.00 с	1448 710	1020	70	1210	1118	---				
35	3-,4-Me ₂ C ₆ H ₃ *	I	52.00	0.95 г 1.10 г J _{PH} =7.0	2.90 д 3.00 д J _{PHNE} =10	7.80 м	2.40 с 2.60 с	--	--	--	--	--	--	--	---				

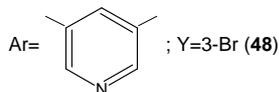
* - раствор CDCl₃, ** - раствор ацетон-d₆

Реакцией хирального диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина с арилдибромидами и 3,5-дибромпиридином (катализатор NiBr₂) синтезированы арилбисаминофосфониевые соли с двумя хиральными атомами фосфора (45-48) [25]:



Ar=C₆H₄; Y=4-Br (45), 3-Br (46)

Ar=4-CH₃C₆H₃; Y=2-Br (47)



Выделенные соли (48-51) - продукты замещения обоих атомов брома. В ЯМР³¹P спектрах двум эквивалентным атомам фосфора соответствует один резонансный сигнал в области 51-53 м.д., характерный для подобных структур.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометрах Bruker WP- 80 с рабочей частотой 80 МГц, Tesla BW-567 с рабочей частотой 100 МГц, Bruker MSL-400 и Avance 600 рабочей частотой 400 МГц и 600 МГц, соответственно.

Спектры ЯМР ³¹P регистрировали на приборах Bruker WP- 80 с рабочей частотой 32.4 МГц, Varian-«UNITY-300» с рабочей частотой 300 МГц, ЯМР КГУ-4 с рабочей частотой 10.2 МГц, Bruker MSL- 400 с рабочей частотой 166.93 МГц относительного внешнего стандарта – 85%-ной Н₃Р₄.

ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord-80 в интервале 400-3600 см⁻¹; Specord M-80 в интервале 200-600 см⁻¹; на двухлучевом спектрометре UR-20; на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400-4000 см⁻¹. Кристаллические образцы исследовались в виде эмульсии в вазелиновом масле и в таблетках КВг. Жидкие вещества исследовались в виде пленок между пластинками NaCl.

Температуру плавления веществ определяли на нагревательном столике «Воетийус».

Растворители очищали и обезвоживали по известным методикам [26].

Синтез диэтиламинотрифенилфосфоний бромида (1).

Суспензию 6.05 г (0.038 моль) бромбензола 9,90 г (0.038 моль) свежеперегнанного дифенилдиэтиламинофосфина и 4.15 г (0.019 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 190°C. После достижения зелено-синей окраски смесь выдерживали 2 часа при температуре 189-190°C. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 4x5 мл, хлороформом 7x5 мл, хлороформный раствор сушили над Na₂SO₄, растворитель удаляли в вакууме (10 мм рт. ст.). После перекристаллизации маслообразного продукта из воды выделяли соединение 4 в виде белых кристаллов. Выход соединения 1 12.50 г (80%). Т. пл.=135°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 3.20; P 7.45. C₂₂H₂₅BrNP. Вычислено, (%): N 3.38; P 7.48.

Синтез бис(диэтиламино)дифенилфосфоний бромида (2)

Суспензию 6.60 г (0.042 моль) бромбензола; 10.58 г (0.042 моль) фенолбис(диэтиламино)фосфина и 4.58 г (0.021 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 190°C. После достижения зелено-синей окраски смесь 2 часа выдерживали при температуре 190-200 °С. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 8x5 мл, хлороформом 10x5 мл, хлороформный раствор сушили над Na₂SO₄, затем концентрировали. Из насыщенного хлороформного раствора ацетоном осаждали соединение 2 в виде белых кристаллов. Выход соединения 2 12.30 г (72%). Т. пл.=162°C. Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 55.1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.11 (т, 12 Н, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 3.15 (м, 8 Н, NCH₂, ³J_{PNCH₂}=10 Гц); 7.80 (м, 10 Н, C₆H₅). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1071, (P⁺-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 7.00; P 7.40. C₂₀H₃₀BrN₂P. Вычислено, (%): N 6.85; P 7.57.

Синтез трис(диэтиламино)фенилфосфоний бромида (3)

Суспензию 1.20 г (0.008 моль) бромбензола 2.00 г (0.008 моля) трис(диэтиламино)фосфина и 0.87 г (0.004 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 190°C. После достижения зелено-синей окраски смесь 2,5 часа выдерживали при температуре 190-200°C. Реакционную смесь разрабатывали аналогично синтезу соединения 2. Выделили соединение 3 в виде коричневого масла. Выход соединения 3 1.95 г (65%). Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 51.1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.25 (т, 18 Н, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 3.20 (м, 12 Н, NCH₂, ³J_{PNCH₂}=10 Гц); 7.80 (м, 5 Н, C₆H₅). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1071, (P⁺-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 10.10; P 7.40. C₁₈H₃₅BrN₃P. Вычислено, (%): N 10.40; P 7.66.

Синтез бис(диэтиламино)дифенилфосфоний терафенилбората (4)

Соединение 4 растворяли в воде и смешивали с водным раствором терафенилборатанатрия. Отделяли осадок, промывали его водой, затем диэтиловым эфиром. Выделили соединение 4 в виде белого кристаллического продукта. Т. пл.=175°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 4.10; P 4.90. C₄₀H₄₀BN₂P. Вычислено, (%): N 4.35; P 4.76.

Синтез диэтиламинотрифенилфосфоний хлорида (5)

Из суспензии 1.35 г (0.012 моль) хлорбензола, 3.25 г (0.012 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 1.31 г (0.006 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения 1, выделили соединение 5 в виде желто-розовых кристаллов. Выход соединения 5 1.38 г (30%). Т. пл.=123°C. Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 46.2. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.15 (т, 6 Н, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 3.20 (м, 4 Н, NCH₂, ³J_{PNCH₂}=10 Гц); 7.80 (м,

15 H, C₆H₅). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1120, (NCC) 970, (CNC) 1210, (P-Ph) 740, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.50; P 8.40. C₂₂H₂₅ClNP. Вычислено, (%): N 3.80; P 8.30.

Синтез бис(диэтиламино)дифенилфосфоний хлорида (6)

Суспензию 1.78 г (0.016 моль) хлорбензола, 3.98 г (0.016 моль) фенолбис(диэтиламино)фосфина и 0.68 г (0.003 моля) свежeproкаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 190°C. Зеленая окраска не наблюдалась. Смесь выдерживали 2.5 часа при температуре 200°C. Затем разрабатывали аналогично выделению соединения **2**. Выделили соединение **6** в виде маслообразного коричневого продукта. Выход соединения **6** 1.84 г (32%). Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 54.9. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.10 (т, 12 H, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 3.10 (м, 8 H, NCH₂, ³J_{PC}=10 Гц); 7.80 (м, 10 H, C₆H₅). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1115, (NCC) 970, (CNC) 1200, (P-Ph) 1440, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 7.45; P 8.90. C₂₀H₃₀ClN₂P. Вычислено, (%): N 7.64; P 8.50.

Синтез дифенил(диэтиламино)(4-феноксифенил)фосфоний бромида (7)

Из суспензии 2.49 г (0.010 моль) 4-бромдифенилового эфира, 2.72 г (0.010 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 1.09 г (0.005 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **1**, выделили коричневое масло, которое со временем кристаллизуется. После промывания диэтиловым эфиром выделили соединение **7** в виде белого порошка. Выход соединения **7** 3.07 г (60%). Т. пл.=170°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 2.80; P 6.20. C₂₈H₂₉BrNOP. Вычислено, (%): N 2.70; P 6.10.

Синтез бис(диэтиламино)фенил(4-феноксифенил)фосфоний бромида (8)

Из суспензии 2.24 г (0.009 моль) 4-бромдифенилового эфира, 2.18 г (0.009 моль) фенолбис(диэтиламино)фосфина и 0.98 г (0.0045 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **2**, выделили соединение **8** в виде желтоватого порошка. Выход соединения **8** 2.73 г (62%). Т. пл.=180°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 5.80; P 6.15. C₂₆H₃₄BrN₂OP. Вычислено, (%): N 5.60; P 6.29.

Синтез трис(диэтиламино)(4-феноксифенил)фосфоний бромида (9)

Из суспензии 2.24 г (0,009 моль) 4-бромдифенилового эфира, 2.22 г (0.009 моль) трис(диэтиламино)фосфина и 0.98 г (0.0045 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **2**, выделили соединение **9** в виде желтого порошка. Выход соединения **9** 2.72 г (61%). Т.пл.=162°C. Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 50.1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.10 (т, 18 H, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 3.15

(м, 12 H, NCH₂, ³J_{PC}=10 Гц); 7.30 (м, 4 H, C₆H₄). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1035, (P⁺-C) 1115, (NCC) 970, (CNC) 1200, (P-Ph) 1440, 710, (C=Cap) 1610, (C-O-C) 1440. Найдено, (%): N 8.10; P 6.00. C₂₄H₃₉BrN₃OP. Вычислено, (%): N 8.40; P 6.02.

Синтез дифенил(диэтиламино)(3-толил)фосфоний бромида (10)

Из суспензии 1.20 г (0.007 моль) 3-бромтолуола, 1.84 г (0.007 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.76 г (0.0035 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **2**, выделили соединение **10** в виде коричневого масла. Выход соединения **10** 1.82 г (60%). Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 46.0. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.05 (т, 6 H, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 2.30 (с 3 H CH₃); 3.15 (м, 4 H, NCH₂, ³J_{PC}=10 Гц); 7.60 (м, 4 H, C₆H₄); 7.80 (м, 5 H, C₆H₅). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.41; P 7.40. C₂₃H₂₇BrNP. Вычислено, (%): N 3.27; P 7.24.

Синтез бис(диэтиламино)(3-толил)фенилфосфоний бромида (11)

Из суспензии 1.03 г (0.006 моль) 3-бромтолуола, 1.55 г (0.006 моль) фенолбис(диэтиламино)фосфина и 0.65 г (0.003 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **1**, выделили коричневое масло, из ацетонового раствора которого осаждали эфиром соединение **11** в виде коричневого порошка. Выход соединения **11** 1.29 г (50%). Т. пл.=138°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 6.65; P 7.10. C₂₁H₃₃BrN₂P. Вычислено, (%): N 6.60; P 7.08.

Синтез трис(диэтиламино)(3-толил)фосфоний бромида (12)

Из суспензии 1.04 г (0.006 моль) 3-бромтолуола, 1.52 г (0.006 моль) фенолбис(диэтиламино)фосфина и 0.65 г (0.003 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **2**, выделили соединение **12** в виде коричневого масла. Выход соединения **12** 1.10 г (43%). Спектр ЯМР ³¹P (δ, м.д.): 52.0. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 1.05 (т, 18 H, CH₃, ³J_{HH}=7 Гц); 2.25 (с 3 H CH₃); 3.15 (м, 12 H, NCH₂, ³J_{PC}=10 Гц); 7.60 (м, 4 H, C₆H₄). ИК спектр, (ν, см⁻¹): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 10.20; P 7.38. C₁₉H₃₇BrN₃P. Вычислено, (%): N 10.05; P 7.42.

Синтез трис(диэтиламино)(3-толил)фосфоний тетрафенилбората (13)

Получали из соединения **12** аналогично синтезу соединения **4**. Выделили соединение **13** в виде светло-коричневого порошка. Т. пл.=140°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 6.60; P 4.60. C₄₃H₅₇BN₃P. Вычислено, (%): N 6.40; P 4.70.

Синтез 2-анизил(дифенил)(диэтиламино)фосфоний бромида (14)

Из суспензии 3.00 г (0.016 моль) 2-броманизола, 4.22 г (0.016 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 1.74 г (0.008 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **2** выделили соединение **14** в виде белых кристаллов. Выход соединения **14** 4.20 г (60%). Т. пл.=112°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 51.0. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.15 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.90 (с, 3 H OCH_3); 3.15 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.40; P 7.00. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{OP}$. Вычислено, (%): N 3.10; P 6.90.

Синтез 2-анизилбис(диэтиламино)фенил фосфоний бромида (15)

Из суспензии 3.30 г (0.018 моль) 2-броманизола, 4.47 г (0.018 моль) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 1.96 г (0.009 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **14**, выделили соединение **15** в виде желтых кристаллов. Выход соединения **15** 4.66 г (59%). Т. пл.=217°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 50.9. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.15 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.90 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 8 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 6.60; P 7.10. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BrN}_2\text{OP}$. Вычислено, (%): N 6.40; P 7.05.

Синтез 2-анизилтрис(диэтиламино)фосфоний бромида (16)

Из суспензии 1.68 г (0.009 моль) 2-броманизола, 2.20 г (0.009 моль) трис(диэтиламино)фосфина и 1.09 г (0.005 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **14**, выделили соединение **16** в виде коричневого масла. Выход соединения **16** 2.07 г (53%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 55.6. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.15 (т, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.90 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 12 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 9.20; P 7.20. $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrN}_3\text{OP}$. Вычислено, (%): N 9.60; P 7.10.

Синтез 4-анизил(дифенил)(диэтиламино)фосфоний бромида (17)

Из суспензии 1.87 г (0.010 моль) 4-броманизола, 2.70 г (0.010 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 1.09 г (0.005 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **14**, выделили соединение **17** в виде коричневого масла. Выход соединения **17** 3.10 г (68%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 48.6. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.):

1.10 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.90 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 7.40 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.30; P 6.95. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{OP}$. Вычислено, (%): N 3.10; P 6.90.

Синтез 4-анизилбис(диэтиламино)фенил фосфоний бромида (18)

Из суспензии 1.12 г (0.006 моль) 4-броманизола, 1.66 г (0.006 моль) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 0.65 г (0.003 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **14**, выделили соединение **18** в виде коричневого масла. Выход соединения **18** 1.67 г (60%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 58.0. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.15 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.90 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 8 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 6.50; P 6.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BrN}_2\text{OP}$. Вычислено, (%): N 6.40; P 7.05.

Синтез 4-анизил(дифенил)(диэтиламино)фосфоний тетрафенилбората (19)

Получали из соединения **17** аналогично синтезу соединения **4**. Выделили соединение **19** в виде белых кристаллов. Т. пл.=130°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 47.7. Найдено, (%): N 2.16; P 4.35. $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{OP}$. Вычислено, (%): N 2.05; P 4.54

Синтез дифенил(диэтиламино)(α -нафтил)фосфоний бромида (20)

Из суспензии 1.45 г (0.007 моль) α -бромнафталина, 1.82 г (0.007 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.76 г (0.0045 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **11**, выделили соединение **20** в виде белого порошка. Выход соединения **20** 1.56 г (48%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 48.0. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.10 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.15 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 6.90 (к, 7 H, C_{10}H_7); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1040, (P⁺-C) 1115, (CNC) 1110, (P-Ph) 1440, 1610, 720, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.10; P 4.35. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BrNP}$. Вычислено, (%): N 3.01; P 4.70.

Синтез бис(диэтиламино)(α -нафтил)фенилфосфоний бромида (21)

Из суспензии 1.86 г (0.009 моль) α -бромнафталина, 2.38 г (0.009 моль) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 1.09 г (0.005 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **11**, выделили соединение **21** в виде коричневого масла. Выход соединения **21** 1.69 г (40%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 53.0. Спектр ЯМР ^1H (ацетон – d_6), (δ , м.д.): 1.10 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Гц); 3.15 (м, 8 H, NCH_2 , $^3J_{\text{PCH}_2}=10$ Гц); 6.90 (к, 7 H, C_{10}H_7); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1040, (P⁺-C) 1115, (CNC) 1110, (P-Ph) 1440, 1610, 720, (C=Cap) 1610.

Найдено, (%): N 5.95; P 6.70. $C_{24}H_{32}BrN_2P$. Вычислено, (%): N 6.10; P 6.70.

Синтез дифенил(диэтиламино)(а-нафтил)фосфоний тетрафенилбората (22)

Ацетоново-эфирный фильтрат после выделения продукта **20** упаривали, оставшееся масло растворяли в воде и смешивали с водным раствором тетрафенилбората натрия. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, затем диэтиловым эфиром. Выделили соединение **22** в виде белых кристаллов. Т.пл.=151°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 59.0. Найдено, (%): N 2.10; P 4.30. $C_{50}H_{47}BNP$. Вычислено, (%): N 1.99; P 4.41.

Синтез бис(диэтиламино)(а-нафтил)фенилфосфоний тетрафенилбората (23)

Получали из соединения **21** аналогично синтезу соединения **22**. Выделили соединение **23** в виде желтого порошка. Т.пл.=164°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 1. Найдено, (%): N 4.20; P 4.50. $C_{48}H_{52}BN_2P$. Вычислено, (%): N 4.04; P 4.44.

Синтез дифенил(диэтиламино)(4-формилфенил)фосфоний бромида (24)

Смесь 1.65 г (0.008 моль) 4-бромбензальдегида и 0.585 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) нагревали до 185°C и добавляли по каплям 2.3 г (0.008 моль) дифенилдиэтиламинофосфина. После достижения зелено-синей окраски смесь выдерживали 2.5 часа при 185-190°C. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 2x5, хлороформом 5x5, эфирную и хлороформную фракции объединяли и сушили над $MgSO_4$, концентрировали в вакууме водоструйного насоса. Остаток выливали в диэтиловый эфир, осадок отфильтровывали, сушили в вакууме (10 мм рт. ст.). Выделили соединение **24** в виде желтовато-белого порошка. Выход соединения **24** 0.83 г (47%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 45.3. Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), (δ , м.д.): 1.15 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.15 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{PC}H_2=10$ Гц); 7.93, 8.05 (2д, 4 H, C_6H_4); 8.62 (м, 10 H, C_6H_5); 10.07 (с, 1 H CHO). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1071, (P⁺-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Cap) 1610, (CHO) 1722. Найдено, (%): Br 17.30; N 6.37; P 6.87. $C_{23}H_{25}BrNOP$. Вычислено, (%): Br 17.54; N 6.14; P 6.79.

Синтез бис(диэтиламино)фенил(4-формилфенил)фосфоний бромида (25)

Из 2.00 г (0.01 моль) 4-бромбензальдегида, 0.71 г (0.003 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) и 2.72 г (0.01 моль) фенилбис(диэтиламино) фосфина в условиях, аналогичных синтезу соединения **24**, выделили соединение **25** в виде желтовато-белого порошка. Выход соединения **25** 1.74 г (73%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 53.3. Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), (δ , м.д.): 1.07 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.05 (м, 8 H, NCH_2 , $^3J_{PC}H_2=10$ Гц); 7.91, 8.02 (2д, 4 H, C_6H_4); 8.57 (м, 5 H,

C_6H_5); 10.10 (с, 1 H CHO). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1071, (P⁺-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Cap) 1610, (CHO) 1722. Найдено, (%): Br 18.22; N 6.29; P 7.00. $C_{21}H_{30}BrN_2OP$. Вычислено, (%): Br 18.30; N 6.40; P 7.09.

Синтез трис(диэтиламино)фенил(4-формил)фосфоний бромида (26)

Из 2.00 г (0.01 моль) 4-бромбензальдегида, 0.71 г (0.003 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) и 2.66 г (0.01 моль) трис(диэтиламино)фосфина в условиях, аналогичных синтезу соединения **24**, выделили соединение **26** в виде желтовато-белого порошка. Выход соединения **26** 0.87 г (37.8%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 50.2. Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), (δ , м.д.): 1.25 (т, 18 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.15 (м, 12 H, NCH_2 , $^3J_{PC}H_2=10$ Гц); 7.89, 8.05 (2д, 4 H, C_6H_4); 10.05 (с, 1 H CHO). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1071, (P⁺-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Cap) 1610, (CHO) 1722. Найдено, (%): Br 17.01; N 17.58; P 6.39. $C_{19}H_{35}BrN_3OP$. Вычислено, (%): Br 16.87; N 17.72; P 6.54.

Синтез 3,4-диметоксифенилен(дифенил(диэтиламино)фосфоний иодида (27)

Из суспензии 3.50 г (0.014 моль) 1-иод-3,4-диметилоксибензола, 4.40 г (0.014 моль) трисдиэтиламинофосфина и 0.43 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **1**, выделили соединение **27** в виде коричневого порошка. Выход соединения **27** 5.90 г (73%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 52.0. Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), (δ , м.д.): 1.10 (т, 18 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.10 (м, 12 H, NCH_2 , $^3J_{PC}H_2=10$ Гц); 3.70, 3.80 (2с, 6H, OCH_3) 7.80 (м, 8 H, C_6H_5 , C_6H_3). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1040, (P⁺-C) 1115, (CNC) 1110, (P-Ph) 1440, 1610, 720, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 7.05; P 5.60. $C_{26}H_{39}BrIN_3O_2P$. Вычислено, (%): N 7.20; P 5.30.

Синтез диметиламино(диэтиламино)(3-толил)фенилфосфоний бромида (28)

Суспензию 2.66 г (0.0155 моль) 3-бромтолуола 3,50г (0.0155 моль) свежeproкаленного диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.68 г (0.0031 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 190°C. После достижения зеленой окраски смесь выдерживали 2,5 часа при температуре 189-190°C. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 4x5 мл, хлороформом 7x5 мл, хлороформный раствор сушили над Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме (10 мм рт. ст.). После перекристаллизации маслообразного продукта из воды выделяли соединение **28** в виде белых кристаллов. Выход соединения **28** 5.40 г (88%). Т.пл.=145°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 7.11; P 7.85. $C_{19}H_{28}BrN_2P$. Вычислено, (%): N 7.08; P 7.84.

Синтез диметиламино(диэтиламино)(4-толил)фенилфосфоний хлорида (29)

Из суспензии 0.61 г (0.0048 моль) 4-хлортолуола, 1.10 г (0.0048 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.21 г (0.0009 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **29** в виде коричневого масла. Выход соединения **29** 0.89 г (52%). Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 7.99; P 8.83. $C_{19}H_{28}ClN_2P$. Вычислено, (%): N 7.95; P 8.81.

Синтез диметиламино(диэтиламино)фенил(4-феноксифенил)фосфоний бромида (30)

Из суспензии 1.16 г (0.0046 моль) 4-бромдифенилового эфира, 1.05 г (0.0046 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.21 г (0.0009 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **30** в виде коричневого масла. Выход соединения **30** 1.74 г (79%). Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 5.95; P 6.85. $C_{24}H_{30}BrON_2P$. Вычислено, (%): N 5.91; P 6.54.

Синтез 4-бифенил(диметиламино)(диэтиламино)фенилфосфоний хлорида (31).

Из суспензии 1.80 г (0.0097 моль) хлористого 4-хлорбифенила, 2.20 г (0.0097 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.42 г (0.0018 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **31** в виде коричневого порошка. Выход соединения **31** 2.42 г (60%). Т. пл.=92°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 6.75; P 7.50. $C_{24}H_{30}ClN_2P$. Вычислено, (%): N 6.78; P 7.50.

Синтез диметиламино(диэтиламино)(α -нафтил)фенилфосфоний хлорида (32)

Из суспензии 1.18 г (0.0054 моль) α -бромнафталина, 1.13 г (0.0054 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.23 г (0.001 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **32** в виде коричневого масла. Выход соединения **32** 1.64 г (73%). Т. пл.=92°C. Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 6.49; P 7.23. $C_{22}H_{28}BrN_2P$. Вычислено, (%): N 6.49; P 7.18.

Синтез диметиламино(диэтиламино)фенил(4-этоксикарбонилфенил)фосфоний бромида (33)

Из суспензии 1.42 г (0.0062 моль) этилового эфира 4-бромбензойной кислоты, 1.40 г (0.0062 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.40 г (0.0018 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **33** в виде светло коричневого сиропа. Выход соединения **33** 1.46 г (52%). Спектральные характеристики

приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 6.12; P 6.80. $C_{21}H_{30}BrN_2O_2P$. Вычислено, (%): N 6.17; P 6.83.

Синтез 4-ацетилфенил(диметиламино)(диэтиламино)фенилфосфоний бромида (34)

Из суспензии 1.44 г (0.0072 моль) 4-бромацетофенона, 1.64 г (0.0072 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.31 г (0.0014 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **34** в виде коричневого масла. Выход соединения **34** 1.48 г (48%). Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 6.62; P 7.38. $C_{20}H_{28}BrN_2OP$. Вычислено, (%): N 6.61; P 7.32.

Синтез диметиламино(диэтиламино)(1,4-диметилфенилен)фенилфосфоний иодида (35)

Из суспензии 2.16 г (0.0093 моль) 2-иод-*n*-ксилола, 2.10 г (0.0093 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.40 г (0.0018 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **35** в виде коричневого масла. Выход соединения **35** 2.20 г (53%). Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 6.18; P 6.82. $C_{20}H_{30}IN_2P$. Вычислено, (%): N 6.16; P 6.79.

Синтез 4-анизил(диметиламино)(диэтиламино)фенилфосфоний бромида (36)

Из суспензии 2.49 г (0.013 моль) 4-броманизола, 3.00 г (0.013 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.58 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **36** в виде желтого масла. Выход соединения **36** 4.20 г (60%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 47.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 0.95 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7,5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH_3 , $^3J_{HP}=10$ Гц); 3.75 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{PCH_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1035, (P⁺-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=Cap)1610. Найдено, (%): N 6.60; P 7.40. $C_{19}H_{28}BrN_2OP$. Вычислено, (%): N 6.81; P 7.54.

Синтез 2-анизил(диметиламино)(диэтиламино)фенилфосфоний бромида (37)

Из суспензии 2.49 г (0.013 моль) 2-броманизола, 3.00 г (0.013 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.58 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **37** в виде желтого масла. Выход соединения **37** 3.71 г (53%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 48.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 0.95 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7,5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH_3 , $^3J_{HP}=10$ Гц); 3.75 (с, 3 H OCH_3); 3.20 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{PCH_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1035, (P⁺-C) 1120,

(NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 6.68; P 7.45. $C_{19}H_{28}BrN_2OP$. Вычислено, (%): N 6.81; P 7.54.

Синтез 4-анизил(диметиламино)(диэтиламино)фенилфосфоний хлорида (38)

Из суспензии 1.71 г (0.012 моль) 4-хлоранизола, 2.70 г (0.012 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.58 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **38** в виде желтого масла. Выход соединения **38** 2.90 г (65%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 47.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 0.90 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7.5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH_3 , $^3J_{HP}=10$ Гц); 3.75 (с, 3 H OCH_3); 3.10 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{PCH_2}=10$ Гц); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 5 H, C_6H_5). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1035, (P⁺-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 7.65; P 8.50. $C_{19}H_{28}ClN_2OP$. Вычислено, (%): N 7.61; P 8.42.

Синтез диметиламино(диэтиламино)(3,4-диметоксифенилен)фенилфосфоний иодида (39)

Из суспензии 2.74 г (0.011 моль) 1-иод-3,4-диметоксibenзола, 2.49 г (0.011 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.48 г (0.0022 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **28**, выделили соединение **39** в виде коричневого масла. Выход соединения **39** 2.60 г (51%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 54.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 0.90 (т, 6 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7.5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH_3 , $^3J_{HP}=10$ Гц); 3.10 (м, 4 H, NCH_2 , $^3J_{PCH_2}=10$ Гц); 3.70, 3.80 (2с, 6H, OCH_3); 7.80 (м, 8 H, C_6H_5 , C_6H_4). ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1035, (P⁺-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 5.95; P 6.60. $C_{20}H_{30}I_2N_2O_2P$. Вычислено, (%): N 5.91; P 6.54.

Синтез бис(дифенил(диэтиламино))(1,4-фенилен) дифосфоний дибромида (40)

Смесь 2.06 г (0.009 моль) 1,4-дибромбензола, 0.87 г (0.004 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до 100°C. К расплаву добавили 4.50 г (0.018 моль) дифенилдиэтиламинофосфина. Суспензию нагревали до 190°C. После достижения зелено-синей окраски смесь 2 часа выдерживали при температуре 190-200°C. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 3x10 мл, хлороформом 7x10 мл, хлороформный раствор сушили над Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме (10 мм рт. ст.). Маслообразный продукт растворяли в ацетоне и гексаном осаждали соединение **40** в виде белых кристаллов. Выход соединения **40** 2.10 г (32%). Т. пл.=102°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 46.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 1.10 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.40 (м, 8 H, NCH_2); 7.20 (м, 24 H, C_6H_5). Найдено, (%): Br 21.45; N 3.50; P 8.60.

$C_{38}H_{44}Br_2N_2P_2$. Вычислено, (%): Br 21.30; N 3.70; P 8.30.

Синтез бис(фенилбис(диэтиламино))(1,4-фенилен) дифосфоний бромида (41)

Из суспензии 1.90 г (0.008 моль) 1,4-дибромбензола, 4.10 г (0.016 моль) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 0.35 г (0.002 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **41** в виде коричневого масла. Выход соединения **41** 1.77 г (30%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 52.0. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 1.10 (т, 24 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.20 (м, 16 H, NCH_2); 7.70 (м, 14 H, C_6H_5 , C_6H_4). Найдено, (%): Br 21.85; N 7.30; P 8.60. $C_{34}H_{54}Br_2N_4P_2$. Вычислено, (%): Br 21.62; N 7.56; P 8.37.

Синтез бис(фенилбис(диэтиламино))(1,4-фенилен) дифосфоний бората (42)

Соединение **41** растворяли в воде и смешивали с водным раствором терафенилборатанатрия. Отделяли осадок, промывали его водой, затем диэтиловым эфиром. Выделили соединение **42** в виде светло коричневого порошка. Т. пл.=187°C. Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 54.2. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 1.00 (т, 24 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.00 (м, 16 H, NCH_2); 7.20, 7.70 (м, 34 H, C_6H_5 , C_6H_4). Найдено, (%): N 5.50; P 5.70. $C_{82}H_{90}Br_2N_4P_2$. Вычислено, (%): N 5.30; P 5.80.

Синтез бис(трис(диэтиламино))(1,4-фенилен) дифосфоний дибромида (43)

Из суспензии 2.00 г (0.009 моль) 1,4-дибромбензола, 4.20 г (0.017 моль) трис(диэтиламино)фосфина и 0.87 г (0.004 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **43** в виде коричневого масла. Выход соединения **43** 0.60 г (21%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 59.5. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), (δ , м.д.): 1.20 (т, 36 H, CH_3 , $^3J_{HH}=7$ Гц); 3.20 (м, 24 H, NCH_2); 7.20 (м, 4 H, C_6H_4). Найдено, (%): Br 22.00; N 12.00; P 8.63. $C_{30}H_{64}Br_2N_6P$. Вычислено, (%): Br 21.90; N 12.00; P 8.40.

Синтез бис(дифенил(диэтиламино))(1,3-фенилен)дифосфоний дибромида (44)

Из суспензии 1.59 г (0.007 моль) 1,3-дибромбензола, 3.48 г (0.014 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.74 г (0.0034 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **44** в виде светло коричневого масла. Выход соединения **44** 1.50 г (30%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 47.5. ИК спектр, (ν , cm^{-1}): (P-N-C) 1030, (P⁺-C) 1125, (NCC) 945, (CNC) 1210, (P-Ph) 1445, 705, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): Br 21.75; N 3.95; P 8.60. $C_{38}H_{44}Br_2N_2P_2$. Вычислено, (%): Br 21.30; N 3.70; P 8.20.

Синтез бис((диметиламино)(диэтиламино)фенил) (1,4-фенилен)дифосфоний дибромида (45)

Из суспензии 1.39 г (0.0059 моль) 1,4-дибромбензола, 2.67 г (0.0118 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.25 г (0.0011 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **45** в виде светло коричневого масла. Выход соединения **45** 1.51 г (31%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 57.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), (δ , м.д.): 0.90 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7,5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 12 H, NCH_3 , $^3J_{\text{HP}}=10$ Гц); 3.10 (м, 8 H, NCH_2); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). Найдено, (%): N 8.15; P 8.99. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$. Вычислено, (%): N 8.18; P 9.05.

Синтез бис((диметиламино)(диэтиламино)фенил) (1,3-фенилен)дифосфоний дибромида (46)

Из суспензии 0.82 г (0.0017 моль) 1,3-дибромбензола, 1.60 г (0.0035 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.15 г (0.0007 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **46** в виде коричневого масла. Выход соединения **46** 1.09 г (27%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 51.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), (δ , м.д.): 0.90 (т, 12 H, CH_3); 2.85, 2.95 (2д, 12 H, NCH_3 , $^3J_{\text{HP}}=10$ Гц); 3.10 (м, 8 H, NCH_2); 7.50 (м, 4 H, C_6H_4); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). Найдено, (%): N 8.19; P 9.05. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$. Вычислено, (%): N 8.18; P 9.05.

Синтез бис((диметиламино)(диэтиламино)фенил) (4-метил)-1,3-фенилен дифосфоний дибромида (47)

Из суспензии 1.10 г (0.0022 моль) 2,4-дибромтолуола, 2.00 г (0.0044 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.19 г (0.0008 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **47** в виде коричневого масла. Выход соединения **47** 0.90 г (29%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 53.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), (δ , м.д.): 0.90 (т, 12 H, CH_3); 2.60 (д, 12 H, NCH_3); 3.10 (м, 11 H, NCH_2 , CH_3); 7.50 (м, 3 H, C_6H_3); 7.80 (м, 10 H, C_6H_5). Найдено, (%): N 7.95; P 8.95. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$. Вычислено, (%): N 8.01; P 8.88.

Синтез бис((диметиламино)(диэтиламино)фенил) (3,5-пиридилен)дифосфоний дибромида (48)

Из суспензии 2.08 г (0.0044 моль) 3,5-дибромпиридина, 4.00 г (0.0088 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.38 г (0.2 моль) свежeproкаленного бромида никеля (II) в условиях, аналогичных синтезу соединения **40**, выделили соединение **48** в виде коричневого масла. Выход соединения **48** 3.20 г (53%). Спектр ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 54.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), (δ , м.д.): 0.90 (т, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7,5$ Гц); 2.85, 2.95 (2д, 12 H, NCH_3 , $^3J_{\text{HP}}=10$ Гц); 3.10 (м, 8 H, NCH_2); 7.50 (м, 3 H, C_6H_3); 7.80 (м, 13 H, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). Найдено, (%): N 8.14; P 9.01. $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{Br}_2\text{N}_5\text{P}_2$. Вычислено, (%): N 8.11; P 9.08.

Литература

1. Tavs, P. Reaction von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten und Benzol-phosphonigsaredialkylestern zu Aromatischen Phosphonsaureestern / P. Tavs // Chem. Ber.- 1970.- Bd.103.- P.2428-2436.
2. Tavs, P. Procédé de préparation des esters d'acide aryl-et vinylphosphonique d'esters d'acide aryl-et vinylphosphonique respectivement d'oxydes aryl-et vinylphosphoniques / P. Tavs // Бельг. Пат. № 725475. - Цит. По РЖ Химия.- 1973.- 11Н147П.
3. Бугеренко, Е.Ф. Получение и применение кремнийорганических соединений содержащих фосфор / Е.Ф. Бугеренко, А.С. Акатьева, Г.П. Матвеевича. В кн.: Новые области применения металлоорганических соединений // М.: Наука.-1983.- С.21.
4. Гуревич, П.А., Зыкова Т.В., Шагвалеев Ф.Ш. Синтез и строение индолинов и индолов. - Деп. ОНИИТЭХим № 375 ХП-Д85.
5. Красильникова, Е.А. Взаимодействие эфиров кислот трехкоординированного фосфора с 2,5-дибромтиофеном в присутствии солей никеля (II) / Е.А. Красильникова, О.Л. Невзорова, В.В. Сентемов // Журн. Общ. Хим.- 1985.- Т.55.- №6.- С.1283-1287.
6. Horner, L. Die Einfuhrung von Arylesternm tertiare phosphine mit Hilfe von komplexen der ubergangsmetalle (komplexsalzmethode) / L. Horner, G. Mummmenthey, H. Mosser, P. Beck // Chem. Ber.- 1966.- Bd.99.- №9.- P.2782-2788.
7. Horner, L. Beitrag zum Mechnismus der Arylphosphoniumsal-zbildung aus tertiaren phosphinen nach der "Kovaltsalz-Methode" / L. Horner, H. Mosser // Chem. Ber.- 1966.- Bd.99.- №9.- P.2789-2802.
8. Левин, А.Я. Гомолитическая химия фосфора / А.Я. Левин, Е.И. Воркунова // М.: Наука.-1978.- С.320.
9. Пурделла, Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурделла, Р. Вылчану // М.: Химия.-1972.- С.752.
10. Gosser, L. Nickel-catalyzed synthesis of phosphonium salts / L. Gosser, M. Foa // J. Organomet. Chem. - 1974. - V.74. - P.75-78.
11. Шевчук, М.И. Новые реакции многоядерных фосфорсодержащих конденсированных ароматических систем / М.И. Шевчук, О.М. Букачук, Д.А. Кошман, В.Г. Михайлу. В кн. Новые методические принципы в органическом синтезе // М.: Наука.-1984.- С.54-55.
12. Xu Guanyao, Palladium-catalyzed synthesis of functionalised alkylarylphosphinates / Guanyao Xu, Zhong Li // Synthesis (BRD). - 1984.-№9.- P.778-780.
13. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. I. Исследование систем хлорид Ni(II)-органические производные P(III) методами ЭПР, ЯМР, электронной спектроскопии / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник, В.И. Морозов, А.В. Ильясов, Ф.Ш. Шагвалеев, Т.В. Зыкова // Журн. Общ. Хим.- 1989.- Т.59.- №.8.- С.1769-1773.
14. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. II. Исследование взаимодействия фосфорсодержащих комплексов Ni (0), Ni (I) с арилгалогенидами / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник, В.И. Морозов, А.В. Ильясов, Ф.Ш. Шагвалеев, Т.В. Зыкова // Журн. Общ. Хим.- 1989.- Т.59.- №.11.- С.2508-2511.
15. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. III. Влияние природы арилгалогенидов на протекание катализируемой металлокомплексными реакциями Арбузова / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова,

- И.В. Бердник // Журн. Общ. Хим. - 1989. - Т.59.- №.12.- С.2692-2694.
16. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. IV. Влияние природы производных P(III) на протекание катализируемой металлокомплексами реакции Арбузова / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник // Журн. Общ. Хим.- 1990.- Т.60.- №.1.- С.58-61.
 17. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. V. Роль комплексов Ni(0)[P(OR)₃]₄ в катализе реакции арилгалогенидов с производными кислот P(III) / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник // Журн. Общ. Хим.- 1990.- Т.60.- №.5.- С.1040-1042.
 18. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. VI. Изучение роли хлорида палладия (II) в фосфорилировании арилгалогенидов / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник // Журн. Общ. Хим - 1991. - Т.61.- №.2.- С.370-373.
 19. Сентемов, В.В. О механизме катализа реакции Арбузова комплексными соединениями переходных металлов. VII. Катализ реакции Арбузова фосфорорганическими комплексами палладия / В.В. Сентемов, Е.А. Красильникова, И.В. Бердник // Журн. Общ. Хим. - 1991.- Т.61.- №.2.- С.374-376.
 20. Cristau, H.J. Arylation catalytique d'organophosphores roduits del arylation, catalygel par les sels de nickel (II), de composes du phosphore tricoordine / H.J. Cristau, A. Chene, H. Cristol // J. Organometal. Chem. - 1980.- V.185.- № 2.- P. 283-295.
 21. Cristau, H.J Synthesis of aminophosphonium salts by arylation of aminophosphines / H.J. Cristau, A. Chene, H. Cristol // Synthesis.- 1980.- №7.- P.551-554.
 22. Гаврилова, Е.Л. Синтез амидофосфониевых солей реакцией арилгалогенидов с амидами кислот P(III) в присутствии солей Ni(II) / Е.Л. Гаврилова, Е.А. Красильникова, В.В. Сентемов // Журн. Общ. Хим.- 1993.-Т.63.- №4. - С.848 – 851.
 23. Moskva, V.V. Synthesis of aminophosphonium salts and their transformations / V.V. Moskva, E.A. Krasilnikova, E.L. Gavrilova, V.V. Sentemov, B.T. Utenova // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.- 1996.- V.111.- P.177-178.
 24. Gavrilova, E.L. The new type of calyx[4]resorcines bearing phosphonates and phosphonium fragments at the lower rim / E.L. Gavrilova, A.A. Naumova, N.I. Shatalova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, E.A. Krasilnikova, A.I. Konovalov // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. - 2008. - V.183.- P.561-565.
 25. Гаврилова, Е.Л. Синтез ариламинофосфониевых солей и N,N-диэтиламидов диарилфосфиновой кислоты / Е.Л. Гаврилова, Е.А. Красильникова, В.Т. Утенова, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Журн. Общ. Химии.- 1998.-Т. 68, №.5.- С. 793- 797.
 26. Вайсберг, А. Органические растворители / А. Вайсберг, Э.Проскауэр, Д.Риддик, Э.Тупс // М.:ИЛ. – 1958. – С.423

© **Е. Л. Гаврилова** – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, gavrilova_elena@mail.ru; **Е.А. Красильникова** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **М. Н. Сайфутдинова** – асс. той же кафедры, shipova-marija@rambler.ru.