

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 P-C, поскольку их гидролитическая устойчивость существенно расширяет область практического применения. Большое значение при получении труднодоступных, но перспективных соединений со связью P-C(sp<sup>2</sup>), 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 P(III). Отсутствие публикаций по использованию в каталитической реакции фосфорилирования арилгалогенидов амидов кислот P(III) связано с дополнительными объективными сложностями, возникающими при работе с этими соединениями. В частности, наличие двух (P, N) нуклеофильных центров в молекуле. Таким образом, с целью расширения синтетических возможностей каталитической реакции фосфорилирования ароматических систем со связью C(sp<sup>2</sup>)-Hlg осуществлены синтезы новых ариламинофосфониевых солей, в том числе с хиральным атомом фосфора. Взаимодействием амидов кислот P(III) и различных арилгалогенидов в присутствии бромида никеля получены новые ариламинофосфониевые соли (1-27) [22-24] (данные ЯМР и ИК спектров некоторых ариламинофосфониевых солей обобщены в таблице 1): 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 NiBr<sub>2</sub> 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): 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 ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, ИК спектроскопии. Таблица 1 - Основные спектральные характеристики некоторых ариламинофосфониевых солей R<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>NEt<sub>2</sub> Y<sup>-</sup> \*- раствор CDCl<sub>3</sub>, \*\*- раствор ацетон-d<sub>6</sub>. Разработанная методология синтеза моноаминофосфониевых солей каталитической реакцией моногалогенариллов с амидами кислот P(III) позволила получить бисаминофосфониевые соли (40-44) взаимодействием пи-м-дибромбензолов с амидами кислот P(III) в присутствии бромида никеля [22, 23]: Выделенные соли представляют собой продукты замещения обоих атомов брома. В ЯМР<sup>31</sup>P спектрах двум эквивалентным атомам фосфора соответствует один резонансный сигнал в области 46-60 м.д. Таблица 2. Основные спектральные характеристики некоторых ариламинофосфониевых солей [PhP<sup>+</sup>(NMe<sub>2</sub>)(NEt<sub>2</sub>)Ar]Y<sup>-</sup> \*- раствор CDCl<sub>3</sub>, \*\*раствор ацетон-d<sub>6</sub> Реакцией хирального диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина с арилдибромидами и 3,5-дибромпиридином (катализатор NiBr<sub>2</sub>) синтезированы арилбисаминофосфониевые соли с двумя хиральными атомами фосфора (45-48) [25]: Выделенные соли (48-51) - продукты замещения обоих атомов брома. В ЯМР<sup>31</sup>P спектрах двум эквивалентным атомам фосфора соответствует один резонансный сигнал в области 51-53 м.д., характерный для подобных структур. Экспериментальная часть Спектры ЯМР <sup>1</sup>H 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 <sup>31</sup>P 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord-80 в интервале 400-3600 см<sup>-1</sup>; Specord M-80 в интервале 200-600 см<sup>-1</sup>; на двухлучевом спектрометре UR-20; на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400-4000 см<sup>-1</sup>. Кристаллические образцы исследовались в виде эмульсии в вазелиновом масле и в таблетках KBr. Жидкие вещества исследовались в виде пленок между пластинками NaCl. Температуру плавления веществ определяли на нагревательном столике «Voetius». 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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. C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>BrNP. 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 °C. Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 8x5 мл, хлороформом 10x5 мл, хлороформный раствор сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 55.1. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 1.11 (т, 12 H, CH<sub>3</sub>, 3JHH=7 Гц); 3.15 (м, 8 H, NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 7.80 (м, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1071, (P+-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=C<sub>ар</sub>) 1610. Найдено, (%): N 7.00; P 7.40. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>2</sub>P. 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 51.1. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 1.25 (т, 18 H, CH<sub>3</sub>, 3JHH=7 Гц); 3.20 (м, 12 H, NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1071, (P+-C)1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=C<sub>ар</sub>) 1610. Найдено, (%): N 10.10; P 7.40. C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>BrN<sub>3</sub>P. 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. C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>2</sub>P. 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 46.2. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 1.15 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3JHH=7 Гц); 3.20 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 7.80 (м, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1030, (P+-C)1120, (NCC) 970, (CNC) 1210, (P-Ph) 740, (C=C<sub>ар</sub>)1610. Найдено, (%): N 3.50; P 8.40. C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>ClNP. 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) фенилбис(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), (d, м.д.): 1.10 (т, 12 H, CH3, 3JHH=7 Гц); 3.10 (м, 8 H, NCH2, 3JPCN2=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. C20H30C1N2P. 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) фенилбис(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), (d, м.д.): 1.10 (т, 18 H, CH3, 3JHH=7 Гц); 3.15 (м, 12 H, NCH2, 3JPCN2=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), (d, м.д.): 1.05 (т, 6 H, CH3, 3JHH=7 Гц); 2.30 (с 3 H CH3); 3.15 (м, 4 H, NCH2, 3JPCN2=10 Гц); 7.60 (м, 4 H,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (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. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>BrNP. 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) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 0.65г (0.003 моль) свежепрокаленного 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. C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>BrN<sub>2</sub>P. 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) фенилбис(диэтиламино)фосфина и 0.65 г (0.003 моль) свежепрокаленного 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 (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 1.05 (т, 18 Н, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 2.25 (с, 3 Н CH<sub>3</sub>); 3.15 (м, 12 Н, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.60 (м, 4 Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (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. C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>BrN<sub>3</sub>P. 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. C<sub>43</sub>H<sub>57</sub>BN<sub>3</sub>P. 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) свежепрокаленного 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 31P (δ, м.д.): 51.0. Спектр ЯМР 1H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.15 (т, 6 Н, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.90 (с, 3 Н OCH<sub>3</sub>); 3.15 (м, 4 Н, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 10 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (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. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>BrNOP. 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) свежепрокаленного 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 31P (δ, м.д.): 50.9. Спектр ЯМР 1H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.15 (т, 12 Н, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.90 (с, 3 Н OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 8 Н, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК

спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1030, (P+-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Car) 1610. Найдено, (%): N 6.60; P 7.10. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>2</sub>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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 55.6. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон - d<sub>6</sub>) (d, м.д.): 1.15 (т, 18 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.90 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 12 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1030, (P+-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Car) 1610. Найдено, (%): N 9.20; P 7.20. C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>BrN<sub>3</sub>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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 48.6. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.10 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.90 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.40 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1030, (P+-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Car) 1610. Найдено, (%): N 3.30; P 6.95. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>3</sub>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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 58.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.15 (т, 12 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.90 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 8 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1030, (P+-C) 1118, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1440, 725, (C=Car) 1610. Найдено, (%): N 6.50; P 6.97. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>2</sub>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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 47.7. Найдено, (%): N 2.16; P 4.35. C<sub>47</sub>H<sub>47</sub>BN<sub>3</sub>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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 48.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.10 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7 Гц); 3.15 (м, 4 H,

NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 6.90 (к, 7 Н, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>); 7.80 (м, 10 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1040, (P+-C) 1115, (CNC) 1110, (P-Ph) 1440, 1610, 720, (C=Cap) 1610. Найдено, (%): N 3.10; P 4.35. C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 53.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон - d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.10 (т, 12 Н, CH<sub>3</sub>, 3JHN=7 Гц); 3.15 (м, 8 Н, NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 6.90 (к, 7 Н, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>); 7.80 (м, 5 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (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<sub>24</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>2</sub>P. Вычислено, (%): N 6.10; P 6.70. Синтез дифенил(диэтиламино)(α-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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 59.0. Найдено, (%): N 2.10; P 4.30. C<sub>50</sub>H<sub>47</sub>BNP. Вычислено, (%): N 1.99; P 4.41. Синтез бис(диэтиламино)(α-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<sub>48</sub>H<sub>52</sub>BN<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>4</sub>, 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 45.3. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO- d<sub>6</sub>), (d, м.д.): 1.15 (т, 6 Н, CH<sub>3</sub>, 3JHN=7 Гц); 3.15 (м, 4 Н, NCH<sub>2</sub>, 3JPCN<sub>2</sub>=10 Гц); 7.93, 8.05 (2д, 4 Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.62 (м, 10 Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.07 (с, 1 Н CHO). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (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<sub>23</sub>H<sub>25</sub>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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 53.3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ), ( $d$ , м.д.): 1.07 ( $t$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{JHH}=7$  Гц); 3.05 ( $m$ , 8 H,  $\text{NCH}_2$ ,  $3\text{JPCN}_2=10$  Гц); 7.91, 8.02 ( $2d$ , 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 8.57 ( $m$ , 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 10.10 ( $s$ , 1 H  $\text{CHO}$ ). ИК спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (P-N-C) 1071, (P+-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Car) 1610, (CHO) 1722. Найдено, (%): Br 18.22; N 6.29; P 7.00.  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BrN}_2\text{OP}$ . Вычислено, (%) : Br 18.30; N 6.40; P 7.09. Синтез трис(диэтиламино)фенил(4-формил)фосфоний бромид (26) Из 2.00 г (0.01 моль) 4-бромбензальдегида, 0.71 г (0.003 моль) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 50.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ), ( $d$ , м.д.): 1.25 ( $t$ , 18 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{JHH}=7$  Гц); 3.15 ( $m$ , 12 H,  $\text{NCH}_2$ ,  $3\text{JPCN}_2=10$  Гц); 7.89, 8.05 ( $2d$ , 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 10.05 ( $s$ , 1 H  $\text{CHO}$ ). ИК спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (P-N-C) 1071, (P+-C) 1113, (NCC) 946, 840, (CNC) 1205, (P-Ph) 750, (C=Car) 1610, (CHO) 1722. Найдено, (%): Br 17.01; N 17.58; P 6.39.  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_3\text{OP}$ . 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 52.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ), ( $d$ , м.д.): 1.10 ( $t$ , 18 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{JHH}=7$  Гц); 3.10 ( $m$ , 12 H,  $\text{NCH}_2$ ,  $3\text{JPCN}_2=10$  Гц); 3.70, 3.80 ( $2c$ , 6H,  $\text{OCH}_3$ ) 7.80 ( $m$ , 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). ИК спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (P-N-C) 1040, (P+-C) 1115, (CNC) 1110, (P-Ph) 1440, 1610, 720, (C=Car) 1610. Найдено, (%): N 7.05; P 5.60.  $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{BrIN}_3\text{O}_2\text{P}$ . 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) свежеперегнанного диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.68 г (0.0031 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до  $190^\circ\text{C}$ . После достижения зеленой окраски смесь выдерживали 2,5 часа при температуре  $189-190^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром 4x5 мл, хлороформом 7x5 мл, хлороформный раствор сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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.= $145^\circ\text{C}$ . Спектральные характеристики приведены в таблице 2. Найдено, (%): N 7.11; P 7.85.  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{P}$ . 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) свежепрокаленного 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<sub>19</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>24</sub>H<sub>30</sub>BrON<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>24</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>22</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>21</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>OP. 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-п-ксилола, 2.10 г (0.0093 моль) диметиламино(диэтиламино)фенилфосфина и 0.40 г (0.0018 моль) свежепрокаленного 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<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P. 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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 47.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 0.95 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7,5 Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH<sub>3</sub>, 3J<sub>HP</sub>=10 Гц); 3.75 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1035, (P+-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=C<sub>ar</sub>)1610. Найдено, (%): N 6.60; P 7.40. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>OP. 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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 48.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 0.95 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7,5 Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH<sub>3</sub>, 3J<sub>HP</sub>=10 Гц); 3.75 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.20 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1035, (P+-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=C<sub>ar</sub>) 1610. Найдено, (%): N 6.68; P 7.45. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>OP. 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) свежепрокаленного 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 <sup>31</sup>P (δ, м.д.): 47.0. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), (d, м.д.): 0.90 (т, 6 H, CH<sub>3</sub>, 3J<sub>HH</sub>=7.5 Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 H, NCH<sub>3</sub>, 3J<sub>HP</sub>=10 Гц); 3.75 (с, 3 H OCH<sub>3</sub>); 3.10 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>, 3J<sub>PC</sub>H<sub>2</sub>=10 Гц); 7.50 (м, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.80 (м, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): (P-N-C) 1035, (P+-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=C<sub>ar</sub>) 1610. Найдено, (%): N 7.65; P 8.50. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>C<sub>1</sub>N<sub>2</sub>OP. 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-диметоксибензола, 2.49 г (0.011 моль) дифенилдиэтиламинофосфина и 0.48 г (0.0022 моль)

свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 54.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 0.90 (т, 6 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7,5$  Гц); 2.85, 2.95 (2д, 6 Н,  $\text{NCH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HP}}=10$  Гц); 3.10 (м, 4 Н,  $\text{NCH}_2$ ,  $3\text{J}_{\text{PC}}=10$  Гц); 3.70, 3.80 (2с, 6Н,  $\text{OCH}_3$ ); 7.80 (м, 8 Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). ИК спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (P-N-C) 1035, (P+-C) 1120, (NCC) 980, (CNC) 1210, (P-Ph) 1448, 710, (C=C<sub>ar</sub>)1610. Найдено, (%): N 5.95; P 6.60.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, (%): N 5.91; P 6.54. Синтез бис(дифенил(диэтиламино))(1,4фенилен) дифосфоний дибромида (40) Смесь 2.06 г (0.009 моль) 1,4-дибромбензола, 0.87 г (0.004 моль) свежепрокаленного бромида никеля (II) в токе азота нагревали до  $100^\circ\text{C}$ . К расплаву добавили 4.50 г (0.018 моль) дифенилдиэтиламинофосфина. Суспензию нагревали до  $190^\circ\text{C}$ . После достижения зелено-синей окраски смесь 2 часа выдерживали при температуре  $190\text{-}200^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь растворяли в воде, водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром  $3 \times 10$  мл, хлороформом  $7 \times 10$  мл, хлороформный раствор сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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.= $102^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 46.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 1.10 (т, 12 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7$  Гц); 3.40 (м, 8 Н,  $\text{NCH}_2$ ); 7.20 (м, 24 Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, (%): Br 21.45; N 3.50; P 8.60.  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ . Вычислено, (%): Br 21.30; N 3.70; P 8.30. Синтез бис(фенилбис(диэтиламино))(1,4фенилен) 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 52.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 1.10 (т, 24 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7$  Гц); 3.20 (м, 16 Н,  $\text{NCH}_2$ ); 7.70 (м, 14 Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, (%): Br 21.85; N 7.30; P 8.60.  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$ . Вычислено, (%): Br 21.62; N 7.56; P 8.37. Синтез бис(фенилбис(диэтиламино))(1,4фенилен) 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.= $187^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 54.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 1.00 (т, 24 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7$  Гц); 3.00 (м, 16 Н,  $\text{NCH}_2$ ); 7.20, 7.70 (м, 34 Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, (%): N 5.50; P 5.70.  $\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$ . Вычислено, (%): N 5.30; P 5.80. Синтез бис(трис(диэтиламино))(1,4фенилен) 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 59.5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 1.20 (т, 36 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7$  Гц); 3.20 (м, 24 H,  $\text{NCH}_2$ ); 7.20 (м, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, (%): Br 22.00; N 12.00; P 8.63.  $\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_6\text{P}$ . 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 47.5. ИК спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (P-N-C) 1030, (P+-C) 1125, (NCC) 945, (CNC) 1210, (P-Ph) 1445, 705, (C=C<sub>ar</sub>) 1610. Найдено, (%): Br 21.75; N 3.95; P 8.60.  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ . 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 57.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 0.90 (т, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HH}}=7,5$  Гц); 2.85, 2.95 (2д, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HP}}=10$  Гц); 3.10 (м, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ); 7.50 (м, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.80 (м, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 51.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 0.90 (т, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.85, 2.95 (2д, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ,  $3\text{J}_{\text{HP}}=10$  Гц); 3.10 (м, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ); 7.50 (м, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.80 (м, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). 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) свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 53.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 0.90 (т, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.60 (д, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ); 3.10 (м, 11 H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 7.50 (м, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ); 7.80 (м, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). 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)

свежепрокаленного 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  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 54.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), (d, м.д.): 0.90 (т, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $3J_{\text{HH}}=7,5$  Гц); 2.85, 2.95 (2д, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ,  $3J_{\text{HP}}=10$  Гц); 3.10 (м, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ); 7.50 (м, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ); 7.80 (м, 13 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ). 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.