

## СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ N-(ГЕТ)АРИЛ-С-ФОСФОНОАЦЕТАМИДИНОВ

© 2019 г. А. Г. Завьялова<sup>a</sup>, Е. Б. Эрхитуева<sup>b</sup>, Н. И. Свинцицкая<sup>a, \*</sup>, А. В. Догадина<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия  
\*e-mail: nsvincickaya@mail.ru

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 6 августа 2019 г.

После доработки 6 августа 2019 г.

Принято к печати 10 августа 2019 г.

Взаимодействием диэтилхлорэтинфосфоната с рядом первичных ароматических и гетероароматических аминов получены новые симметричные С-фосфонилированные ацетамидины.

**Ключевые слова:** симметричные фосфорсодержащие амидины, С-фосфонилированные амидины, первичные ароматические амины

**DOI:** 10.1134/S0044460X19120114

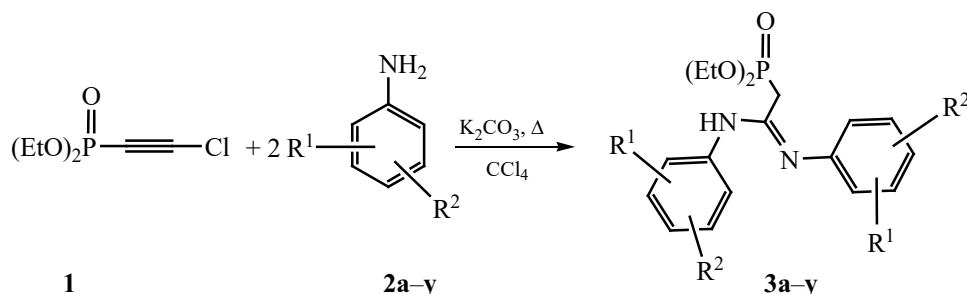
Амидины привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря высокой реакционной способности, обусловленной наличием в их структуре аминогруппы, сопряженной с кратной связью C=N [1, 2]. Синтетический потенциал соединений данного класса огромен. Амидины и их производные находят применение в качестве ключевых интермедиатов в синтезе различных классов органических соединений [3–5], в том числе азотсодержащих гетероциклов [6], металлоциклов и координационных соединений [7–10]. Данный структурный фрагмент входит в состав огромного числа природных соединений [3]. Благодаря уникальной структуре амидины являются высокоосновными соединениями и могут выступать в роли супероснований [11, 12]. Кроме того, амидины проявляют широкий спектр биологической активности, вследствие чего представляют интерес с точки зрения перспективности их использования для создания лекарственных средств [13–15].

Введение арильной или гетероарильной группы к атому азота ослабляет основные свойства амидинов и повышает липофильность, что, в свою очередь, открывает путь к созданию новых соединений с разнообразной биологической ак-

тивностью [16, 17]. Соединения, содержащие N-ариламидиновый фрагмент, являются эффективными противовоспалительными и анальгезирующими средствами [18–20]. Амидины, имеющие арильные заместители у атома азота, являются соединениями-предшественниками для синтеза биологически важных гетероциклов, таких как имидазолы [21, 22], бензимидазолы [23], хиназолины и хиназолиноны [24–27], пиримидины [28] и др.

Модификация структуры амидинов введением фосфонатной группы позволяет расширить их синтетический и биологический потенциал [29–33]. Фосфонаты и их производные находят широкое применение в биохимии [34], органическом синтезе [35], медицинской [36–38] и агрохимии [39]. Амидины, содержащие фосфорильную группу, были впервые описаны в работах [40, 41]. К настоящему времени имеется всего несколько примеров синтеза С-фосфорилированных амидинов [42–50]. Однако синтез симметричных фосфонилированных амидинов представлен единичными примерами [40, 41, 49, 51]. Так, в работе [51] представлен метод синтеза N-алкилированных симметричных амидинов путем взаимодействия гетеро-дихлорвинилфосфоната с первичными амина-

Схема 1.



ми. Альтернативным подходом к получению симметричных фосфоамидинов является реакция фосфорилированных кетениминов с аминами [40].

В продолжение исследований в области химии фосфорсодержащих амидинов [49, 50, 52, 53] нами осуществлен синтез ряда новых симметричных С-фосфоацетамидинов на основе реакции диэтил-2-хлорэтилфосфоната с первичными ароматическими и гетероароматическими аминами. Ранее нами была показана возможность получения симметричных *N*-арилфосфоацетамидинов из хлорацетиленфосфонатов [49]. В данной работе нами был расширен круг вводимых в реакцию первичных ароматических аминов и исследовано влияние различных заместителей в ароматическом кольце на протекание реакции.

Установлено, что реакции диэтил-2-хлорэтилфосфоната **1** [54] с первичными ароматическими аминами **2а–с** приводят к образованию соответствующих *N*-арилфосфоацетамидинов **3а–с** с выходом 30–93% (схема 1, см. таблицу). Реакции протекали в безводном четыреххлористом углероде при 80°C в присутствии 1 экв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода в течение 10–49 ч при соотношении реагентов **1:2** = 1:2. Следует отметить, что во избежание нежелательного образования амидов вследствие взаимодействия промежуточно образующихся инаминофосфонатов даже со следовыми количествами влаги, реакции необходимо проводить в атмосфере аргона с использованием безводных растворителя и аминов.

Анализируя данные по аналогичным реакциям с участием первичных ароматических аминов с заместителем в *para*-положении [49], можно отметить, что в случае *meta*-замещенных ариламинов для достижения полной конверсии требуется бо-

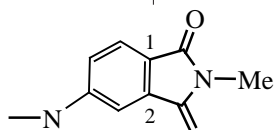
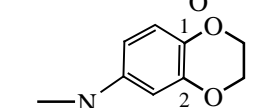
лее длительное время (до 40–49 ч). Так, при взаимодействии хлорацетиленфосфоната **1** с *m*-толуидином **2а** полная конверсия была достигнута за 40 ч, выход целевого амидина составил 79%, в то время как реакция с участием *n*-толуидина протекала за 10 ч с образованием соответствующего амидина с выходом 86% [49]. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае других *meta*-замещенных анилинов **2в–и**. Наибольший выход целевых симметричных амидинов (91–93%) был достигнут при взаимодействии с 4-изопропил- (**2б**), 4-хлор- (**2к**) и 4-трифторметоксианилином (**2л**). Как и ожидалось, время реакции в данном случае составило 10–15 ч.

При использовании 3-галогензамещенных ариламинов наибольший выход (73%) был достигнут в случае *m*-хлоранилина **2д**. В отличие от *para*-галогенанилинов [49] реакционная способность ариламинов, имеющих Hlg-заместитель в *meta*-положении, снижается в следующем порядке: Cl > Br > F (см. таблицу).

Реакции ароматических аминов **2г, з, и**, имеющих акцепторные заместители (Ac, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), с диэтил-2-хлорэтилфосфонатом **1** проходят в течение 45–49 ч, приводя к образованию соответствующих амидинов с удовлетворительным выходом (59–63%).

В случае дизамещенных ароматических аминов **2м–с** наилучшие результаты были достигнуты при использовании 3,4-дихлоранилина **2н**: время реакции составило 14 ч, выход целевого продукта – 80%. Для остальных использованных дизамещенных анилинов полная конверсия достигалась за 46–48 ч, при этом выход соответствующих амидинов не превышал 60% (см. таблицу). Аналогичные результаты были получены и в случае 5-амино-2-метилизоиндол-

Выходы, время реакции, данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  и масс-спектрометрии для симметричных фосфоацетамидинов **3а–у**

№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Время реакции, ч	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °С	m/z [M + H] <sup>+</sup>	δ <sub>p</sub> , м. д.
<b>3а</b>	3-Me	H	40	79	76–78	375.1832	22.53
<b>3б</b>	4- <i>i</i> -Pr	H	10	91	101–103	453.2276	22.54
<b>3в</b>	3-OMe	H	44	55	–	407.1743	22.41
<b>3г</b>	3-Ac	H	49	62	92–94	431.1730	21.95
<b>3д</b>	3-Cl	H	45	71	85–87	415.0810	21.61
<b>3е</b>	3-Br	H	46	68	88–90	504.9735	21.63
<b>3ж</b>	3-F	H	48	53	–	383.1344	21.74
<b>3з</b>	3-NO <sub>2</sub>	H	49	59	109–111	437.1237	21.28
<b>3и</b>	3-CF <sub>3</sub>	H	45	63	75–77	483.1254	21.53
<b>3к</b>	4-Cl	H	10	93	104–106	415.0727	21.85
<b>3л</b>	4-OCF <sub>3</sub>	H	15	92	125–127	537.1013	21.71
<b>3м</b>	3-OMe	4-OMe	46	56	–	467.1959	22.95
<b>3н</b>	3-Cl	4-Cl	14	80	95–97	482.9975	21.35
<b>3о</b>	3-Cl	4-OMe	48	59	–	475.0906	22.16
<b>3п</b>	3-NO <sub>2</sub>	4-Me	46	55	106–108	465.1521	21.48
<b>3р</b>	2-Me	3-Cl	47	30	73–75	443.1057	22.66
<b>3с</b>	2-Cl	3-NO <sub>2</sub>	49	45	122–124	527.0265	21.62
<b>3т</b>			48	44	–	513.1527	21.02
<b>3у</b>			40	53	133–135	463.1612	22.59

1,3-диона **2т** и 2,3-дигидробензо[1,4]диоксин-6-амина **2у**: выход целевых амидинов в данном случае составил 44 и 53% соответственно.

Строение и состав полученных симметричных С-фосфонированных ацетамидинов доказано с помощью ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектроскопии, а также масс-спектрометрии (см. таблицу). Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  фосфоацетамидинов **3а–у** присутствует характерный дублетный сигнал протонов метиленового фрагмента  $\text{PCH}_2$  в области 2.95–3.05 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия  $^2J_{\text{HP}} = 21.6\text{--}22.3$  Гц. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  атома углерода, связанный с атомом

фосфора, проявляется дублетным сигналом с  $\delta_{\text{C}} 28.72\text{--}30.90$  м. д., расщепленным от ядра фосфора, с константой спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{CP}} = 131.3\text{--}132.7$  Гц, что типично для фосфонатов с  $sp^3$ -гибридизированным атомом углерода. Углерод азометинового фрагмента резонирует в слабом поле при 147.09–149.21 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия  $^2J_{\text{CP}} = 6.6\text{--}7.3$  Гц. Химический сдвиг атома фосфора в ацетамидинах **3а–у** регистрируется в диапазоне  $\delta_{\text{P}} 21.02\text{--}22.59$  м. д.

В ИК спектрах соединений **3а–у** присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1019–1065 и 1227–1291  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные валентными

колебаниями связей P–O–C и P=O соответственно. Поглощение в области 3102–3371 (NH) и 1493–1607 см<sup>-1</sup> (C=N) обусловлено колебаниями связей в амидиновом фрагменте.

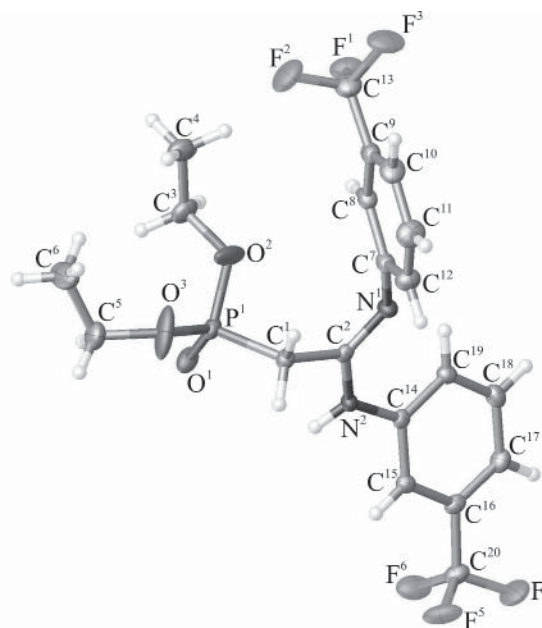
Данные рентгеноструктурного анализа на примере диэтил-(2-{[3-(трифторметил)фенил]амино}-2-{[3-(трифторметил)фенил]имино}этил)-фосфоната **3и** (см. рисунок) также однозначно подтверждают строение полученных фосфоноацетамидинов **3а–у**.

Таким образом, взаимодействием 2-хлорэтинфосфоната с первичными ароматическими аминами получен новый ряд симметричных *N*-(гет)арил-*C*-фосфоноацетамидинов. Полученные фосфорилированные амидины могут представлять интерес как перспективные строительные блоки в органическом синтезе и для получения веществ с потенциально широким спектром биологической активности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Ascend 400 [400.13 (<sup>1</sup>H), 100.61 (<sup>13</sup>C), 161.98 (<sup>31</sup>P) и 376.50 МГц (<sup>19</sup>F)] в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Химические сдвиги фосфора приведены относительно внешнего стандарта – 85%-ной фосфорной кислоты. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C использовали методы двумерной гомо- и гетероядерной спектроскопии ЯМР NOESY, HMQC, HSQC. ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF при ионизации вещества распылением в электрическом поле (ESI); температура ионизационной камеры – 180°C, напряжение ионизации – 70 и 100 эВ. Температуры плавления измерены на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 81/2969).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur при 100 К. Кристаллы соединения **3и** моноклинные, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P, пространственная группа *P*2<sub>1</sub>/*c*, параметры элементарной ячейки: *a* = 15.7826(8) Å, *b* = 10.7262(5) Å, *c* = 26.2490(12) Å, β = 97.252(5)°, *V* = 4408.1(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *d*<sub>выч</sub> = 1.454 г/см<sup>3</sup>, μ(МоК<sub>α</sub>) = 0.199 мм<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1984.0, *R*<sub>1</sub> = 0.0504 (число отражений 8156), *wR*<sub>2</sub> = 0.1264 (10099).



Общий вид молекулы **3и** в кристалле (CCDC 1832056).

**Общая методика синтеза *C*-фосфоноацетамидинов.** К раствору 1 ммоль диэтил-2-хлорэтилфосфоната **1** [31] в 10 мл безводного четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании при комнатной температуре добавляли 2 ммоль соответствующего амина **2а–у**. Полученную смесь кипятили в течение 10–49 ч в атмосфере аргона. Ход реакции контролировали методом ЯМР <sup>31</sup>P. После окончания растворителя смесь фильтровали, растворитель отгоняли. Остаток перекристаллизовывали из гексана.

**Диэтил-{2-[(3-метилфенил)амино]-2-(3-метилфенилимино)этил}фосфонат (**3а**).** Выход 79%, белые кристаллы, т. пл. 76–78°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1022 (P–O–C), 1232 (P=O), 3038 (CH<sub>3</sub>), 3291 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.18 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Гц), 2.27 с [6H, CH<sub>3</sub>(Ph)], 2.98 д (2H, P–CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 21.8 Гц), 3.93 д. к (4H, POCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 14.2 Гц), 6.60 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.8 Гц), 6.64 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 6.78 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.5 Гц), 6.79 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.4 Гц), 7.15 т (2H, CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>, CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 7.52 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Гц), 7.54 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 8.49 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 16.59 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.9 Гц), 21.50 (CH<sub>3</sub>NH), 21.76 (CH<sub>3</sub>N=), 28.88 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 132.1 Гц), 62.24 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.6 Гц), 116.64 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 119.00 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 119.83

( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 122.77 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 122.94 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 123.03 ( $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ), 128.74 ( $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ), 128.97 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 137.95 ( $\text{C}^m_{\text{N=}}$ ), 138.28 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 141.19 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 147.09 д ( $=\text{C}^2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.6$  Гц), 150.32 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  ${}^31\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  22.53 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 375.1832 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ : 375.1821 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>)

**Диэтил-{2-[(4-изопропилфенил)амино]-2-[(4-изопропилфенил)имино]этил}фосфонат (36).** Выход 91%, красноватые кристаллы, т. пл. 101–103°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1025 (P–O–C), 1260 (P=O), 1605 (C=N), 2959 ( $\text{CH}_3$ ), 3333 (NH). Спектр ЯМР  ${}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.16 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 1.17 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Гц), 1.19 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Гц), 2.83 д. септ. (2H, CH,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Гц), 2.97 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{HP}} = 21.6$  Гц), 3.89 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  ${}^3J_{\text{HP}} = 14.3$  Гц), 6.71 д (2H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Гц), 7.13 д (4H,  $\text{CH}^n$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.61 д (2H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Гц), 8.53 с (1H, NH). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.61 д ( $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 24.51 ( $\text{CH}_{3\text{NH}}$ ), 24.58 ( $\text{CH}_{3\text{N=}}$ ), 28.72 д (P– $\text{CH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CP}} = 131.4$  Гц), 33.27 (CH), 62.20 д ( $\text{POCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Гц), 119.55 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 121.89 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 126.56 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 126.91 ( $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ), 139.04 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 142.09 ( $\text{C}^n_{\text{NH}}$ ), 142.19 ( $\text{C}^n_{\text{N=}}$ ), 147.15 д ( $=\text{C}^2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Гц), 148.16 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  ${}^31\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  22.54 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 453.2276 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ : 453.2278 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>)

**Диэтил-{2-[(3-метоксифенил)амино]-2-[(3-метоксифенил)имино]этил}фосфонат (3в).** Выход 55%, светло-желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1047 (P–O–C), 1251 (P=O), 1593 (C=N), 3332 (NH). Спектр ЯМР  ${}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.19 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 3.01 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{HP}} = 21.7$  Гц), 3.72 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  ${}^3J_{\text{HP}} = 14.9$  Гц), 6.41 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц), 6.44 с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 6.56 д (2H,  $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц), 7.18 т (2H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц), 7.24 уш. д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц), 7.51 уш. с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 8.64 с (1H, NH). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.56 д ( $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 29.11 д ( $\text{PCH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CP}} = 131.7$  Гц), 55.33 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.29 д ( $\text{POCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.4$  Гц), 105.61 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 107.36 ( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 107.55 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 108.32 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 111.96 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 114.35 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 129.62 ( $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ), 129.86 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 142.31 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ),

147.30 д ( $=\text{C}^2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Гц), 151.63 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ), 159.91 ( $\text{C}^m_{\text{N=}}$ ), 160.29 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  ${}^31\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  22.41 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 407.1743 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ : 407.1730 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-(2-[3-(ацетилфенил)амино]-2-[3-(ацетилфенил)имино]этил)фосфонат (3г).** Выход 62%, белые кристаллы, т. пл. 92–94°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1029 (P–O–C), 1246 (P=O), 3355 (NH). Спектр ЯМР  ${}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.56 с (3H,  $\text{CH}_{3\text{NH}}$ ), 2.58 с (3H,  $\text{CH}_{3\text{N=}}$ ), 3.00 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{HP}} = 21.7$  Гц), 3.92 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  ${}^3J_{\text{HP}} = 14.5$  Гц), 7.11 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц), 7.41–7.47 м (3H,  $\text{CH}^m_{\text{NH,N=}}$ ,  $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 7.59 с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 7.60 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц), 8.06 д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Гц), 8.29 с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 9.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.58 д ( $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 27.21 ( $\text{CH}_{3\text{NH}}$ ), 27.29 ( $\text{CH}_{3\text{N=}}$ ), 29.35 д ( $\text{PCH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CP}} = 132.1$  Гц), 62.32 д ( $\text{POCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Гц), 118.60 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 121.91 ( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 122.29 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 122.62 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 124.07 ( $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ), 126.98 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 129.39 ( $\text{C}^m_{\text{N=}}$ ), 129.53 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 131.62 ( $\text{C}^m_{\text{N=}}$ ), 137.98 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 141.45 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 148.13 д ( $=\text{C}^2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.7$  Гц), 150.43 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ), 198.25 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{NH}}$ ), 198.47 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{N=}}$ ). Спектр ЯМР  ${}^31\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  21.95 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 431.1730 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ : 431.1732 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-{2-[(3-хлорфенил)амино]-2-[(3-хлорфенил)имино]этил}фосфонат (3д).** Выход 71%, белые кристаллы, т. пл. 85–87°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1022 (P–O–C), 1049 (C–Cl), 1227 (P=O), 3126 (NH). Спектр ЯМР  ${}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.17 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.98 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{HP}} = 21.7$  Гц), 3.93 д. к (4H,  $\text{OCH}_2$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  ${}^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Гц), 6.79 д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Гц), 6.92 с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 7.03 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Гц), 7.05 д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Гц), 7.30 т (1H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц), 7.31 т (1H,  $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц), 7.51 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Гц), 8.01 с (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 9.08 с (1H, NH). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.57 д ( $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} = 6.6$  Гц), 29.51 д ( $\text{PCH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CP}} = 131.3$  Гц), 62.35 д ( $\text{POCH}_2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.6$  Гц), 117.96 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 118.85 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 120.79 ( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 122.01 ( $\text{CH}^o_{\text{N=}}$ ), 122.13 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 122.38 ( $\text{CH}^n_{\text{N=}}$ ), 130.59 ( $\text{CH}^m_{\text{N=}}$ ), 130.74 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 133.32 ( $\text{C}^m_{\text{N=}}$ ), 133.54 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 142.40 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 148.22 ( $=\text{C}^2$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} = 6.6$  Гц), 151.52 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  ${}^31\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$

21.61 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 415.0810 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P: 415.0822 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-2-[(3-бромфенил)амино]-2-[(3-бромфенил)имино]этил}фосфонат (Зе).** Выход 68%, желтоватые кристаллы, т. пл. 88–90°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1020 (P–O–C), 1050 (C–Br), 1227 (P=O), 3121 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.18 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Гц), 2.98 д (2H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 21.7 Гц), 3.94 д. к (4H, POCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.4 Гц), 6.83 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц), 7.07 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 7.16 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Гц), 7.18 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Гц), 7.23 т (1H, CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц), 7.25 т (1H, CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Гц), 7.58 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Гц), 8.13 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 9.06 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 16.60 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Гц), 29.51 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.7 Гц), 62.37 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Гц), 118.36 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 121.16 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 121.71 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 121.85 (C<sup>m</sup><sub>N=</sub>), 122.10 (C<sup>m</sup><sub>NH</sub>), 124.84 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 125.04 (CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>), 125.27 (CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>), 130.90 (CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>), 131.04 (CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>), 142.54 (C<sup>unco</sup><sub>N=</sub>), 148.21 д (=C<sup>2</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.3 Гц), 151.69 (C<sup>unco</sup><sub>NH</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P:  $\delta_P$  21.63 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 504.9735 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P: 504.9709 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-2-[(3-фторфенил)амино]-2-[(3-фторфенил)имино]этил}фосфонат (Зж).** Выход 53%, оранжевое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1026 (P–O–C), 1243 (P=O), 1601 (C–Cl). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.17 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Гц), 3.02 д (2H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 21.7 Гц), 3.93 д. к (4H, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.1 Гц), 6.68 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 12.2 Гц), 6.70 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Гц), 6.79 к (2H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.2 Гц), 7.30 к (2H, CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>, CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц), 7.37 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Гц), 7.85 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 12.2 Гц), 9.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 16.50 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.1 Гц), 29.38 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 131.7 Гц), 62.33 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Гц), 106.19 д (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.9 Гц), 108.70 д (CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21.0 Гц), 109.07 д (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.8 Гц), 109.11 д (CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.2 Гц), 115.23 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 118.18 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 130.38 д (CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.6 Гц), 130.57 д (CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.7 Гц), 142.73 д (C<sup>unco</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 11.3 Гц), 148.03 д (=C<sup>2</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Гц), 151.99 д (C<sup>unco</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.9 Гц), 162.59 д (C<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 240.1 Гц), 163.03 д (C<sup>m</sup><sub>NH</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 242.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta_F$ , м. д.: –113.28, –112.35. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P:  $\delta_P$  21.74 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 383.1344

[ $M + H$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P: 383.1331 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-(2-[3-(нитрофенил)амино]-2-[3-(нитрофенил)имино]этил)фосфонат (Зз).** Выход 59%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 109–111°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1019 (P–O–C), 1237 (P=O), 1520 (NO<sub>2</sub>), 3122 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Гц), 3.05 д (2H, PCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 21.6 Гц), 3.93 д. к (4H, P–OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.2 Гц), 7.32 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Гц), 7.58 д. т (2H, CH<sup>m</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Гц), 7.69 т (1H, CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Гц), 7.87 т (2H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Гц), 8.06 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Гц), 8.81 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 9.59 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 16.49 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.9 Гц), 29.80 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.7 Гц), 62.44 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Гц), 113.59 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 116.76 (CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>), 117.22 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 117.50 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 125.68 (CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>), 129.05 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 130.37 (CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>), 130.51 (CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>), 141.91 (C<sup>unco</sup><sub>N=</sub>), 148.40 (C<sup>m</sup><sub>N=</sub>), 148.76 (C<sup>m</sup><sub>NH</sub>), 149.21 д (=C<sup>2</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Гц), 150.95 (C<sup>unco</sup><sub>NH</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P:  $\delta_P$  21.28 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 437.1237 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>P: 437.1221 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>).

**Диэтил-(2-{[3-(трифторметил)фенил]амино}-2-{[3-(трифторметил)фенил]имино}этил)-фосфонат (Зи).** Выход 63%, белые кристаллы, т. пл. 75–77°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1050 (P–O–C), 1235 (P=O), 3120 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Гц), 3.01 д (2H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 21.7 Гц), 3.92 д. к (4H, POCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.2 Гц), 7.13 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Гц), 7.20 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 7.33 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц), 7.35 д (1H, CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Гц), 7.51 т (1H, CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Гц), 7.53 т (1H, CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Гц), 7.94 д (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Гц), 8.21 с (1H, CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 9.29 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 16.47 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Гц), 29.60 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.7 Гц), 62.33 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Гц), 115.51 к (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.4 Гц), 118.72 к (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.4 Гц), 118.82 к (CH<sup>n</sup><sub>NH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.7 Гц), 119.14 к (CH<sup>n</sup><sub>N=</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.7 Гц), 123.17 (CH<sup>o</sup><sub>NH</sub>), 124.68 к (CF<sub>3</sub>NH, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.1 Гц), 124.74 к (CF<sub>3</sub>N=, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.1 Гц), 126.09 (CH<sup>o</sup><sub>N=</sub>), 129.72 к (C<sup>m</sup><sub>NH</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.0 Гц), 130.12 к (C<sup>m</sup><sub>N=</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.3 Гц), 130.18 (CH<sup>m</sup><sub>N=</sub>), 130.33 (CH<sup>m</sup><sub>NH</sub>), 141.66 (C<sup>unco</sup><sub>N=</sub>), 148.62 д (=C<sup>2</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Гц), 150.56 (C<sup>unco</sup><sub>NH</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta_F$ , м. д.: –61.30 (CF<sub>3</sub>), –61.09 (CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P:  $\delta_P$  21.53 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 483.1254

$[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{20}H_{21}F_6N_2O_3P$ : 483.1267  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил- $\{2-[(4\text{-хлорфенил)амино}]2-[(4\text{-хлорфенил)имино}]этил\}$ фосфонат (3к).** Выход 93%, белые кристаллы, т. пл. 104–106°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1027 (P–O–C), 1209 (C–Cl), 1256 (P=O), 3328 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.17 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.1$  Гц), 2.98 д (2H, P– $CH_2$ ,  $^2J_{HP} = 21.7$  Гц), 3.93 д. к (4H,  $POCH_2$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$ ,  $^3J_{HP} = 14.2$  Гц), 6.84 д (2H,  $CH^o_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 8.5$  Гц), 7.30 д (2H,  $CH^m_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.5$  Гц), 7.32 д (2H,  $CH^u_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 9.0$  Гц), 7.75 д (2H,  $CH^o_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.8$  Гц), 8.95 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 16.57 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP} = 5.9$  Гц), 29.26 д (P $CH_2$ ,  $^1J_{CP} = 132.0$  Гц), 62.33 д ( $POCH_2$ ,  $^2J_{CP} = 5.8$  Гц), 121.02 ( $CH^o_{NH}$ ), 123.84 ( $CH^o_{N=}$ ), 125.86 ( $C^n_{NH}$ ), 126.53 ( $C^n_{N=}$ ), 128.79 ( $CH^m_{N=}$ ), 128.97 ( $CH^u_{NH}$ ), 140.01 ( $C^{unco}_{N=}$ ), 147.90 д ( $=C^2$ ,  $^2J_{CP} = 6.6$  Гц), 149.03 ( $C^{unco}_{NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$  21.85 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 415.0727  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{18}H_{21}Cl_2N_2O_3P$ : 415.0740  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил-(2- $\{4\text{-}(трифторметокси)фенил\}$ -амино)-2- $\{4\text{-}(трифторметокси)фенил\}$ имино)-этил)фосфонат (3л).** Выход 92%, белые кристаллы, т. пл. 125–127°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1024 (P–O–C), 1291 (P=O), 1502 (C=N), 3150 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$  Гц), 3.01 д (2H, P $CH_2$ ,  $^2J_{HP} = 21.7$  Гц), 3.90 д. к (4H,  $POCH_2$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$ ,  $^3J_{HP} = 14.2$  Гц), 6.92 д (2H,  $CH^o_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.27 т (4H,  $CH^o_{NH}$ ,  $CH^m_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.9$  Гц), 7.84 д (2H,  $CH^u_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 8.9$  Гц), 9.08 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 16.49 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP} = 5.8$  Гц), 29.26 д (P $CH_2$ ,  $^1J_{CP} = 131.6$  Гц), 62.27 д ( $POCH_2$ ,  $^2J_{CP} = 6.4$  Гц), 120.66 к ( $OCF_3$ ,  $^1J_{CF} = 255.3$  Гц), 120.69 к ( $OCF_3$ ,  $^1J_{CF} = 255.3$  Гц), 120.70 ( $CH^u_{N=}$ ), 121.83 ( $CH^m_{NH}$ ), 122.02 ( $CH^o_{NH}$ ), 123.41 ( $CH^o_{N=}$ ), 140.28 ( $C^{unco}_{N=}$ ), 143.05 ( $C^n_{NH}$ ), 143.80 ( $C^{unco}_{NH}$ ), 148.09 д ( $=C^2$ ,  $^2J_{CP} = 7.1$  Гц), 149.34 ( $C^n_{N=}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta_F$ , м. д.: –57.11. Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$  21.71 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 537.1013  $[M + Na]^+$  (вычислено для  $C_{20}H_{21}F_6N_2O_5P$ : 537.0984  $[M + Na]^+$ ).

**Диэтил- $\{2-[(3,4\text{-диметоксифенил)амино}]2-[(3,4\text{-диметоксифенил)имино}]этил\}$ фосфонат (3м).** Выход 56%, оранжевое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1026 (P–O–C), 1231 (P=O), 1511 (C=N), 3368 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.18 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$  Гц), 2.99 д (2H, P $CH_2$ ,  $^2J_{HP} = 21.6$  Гц),

3.71 с (6H,  $OCH_3$ ), 3.72 с (3H,  $OCH_3$ ), 3.73 с (3H,  $OCH_3$ ), 3.95 д. к (4H,  $POCH_2$ ,  $^3J_{HH} = 7.5$ ,  $^3J_{HP} = 14.9$  Гц), 6.32 д (1H,  $CH^o_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 6.6$  Гц), 6.51 с (1H,  $CH^o_{N=}$ ), 6.84 д (1H,  $CH^m_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 7.8$  Гц), 6.85 д (1H,  $CH^m_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.0$  Гц), 7.31 д (1H,  $CH^o_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.5$  Гц), 7.41 с (1H,  $CH^o_{NH}$ ), 8.41 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 16.60 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP} = 5.9$  Гц), 28.80 д (P $CH_2$ ,  $^1J_{CP} = 131.8$  Гц), 55.71 ( $OCH_3$ ), 55.79 ( $OCH_3$ ), 56.17 ( $OCH_3$ ), 56.25 ( $OCH_3$ ), 62.31 д (P $CH_2$ ,  $^2J_{CP} = 6.4$  Гц), 104.94 ( $CH^o_{NH}$ ), 107.03 ( $CH^o_{N=}$ ), 111.44 ( $CH^o_{NH}$ ), 112.29 ( $C^{unco}_{N=}$ ), 112.55 ( $CH^u_{N=}$ ), 112.96 ( $CH^m_{NH}$ ), 113.05 ( $CH^o_{N=}$ ), 135.13 ( $C^n_{NH}$ ), 144.28 ( $C^{unco}_{NH}$ ), 144.46 ( $C^u_{N=}$ ), 147.41 д ( $=C^2$ ,  $^2J_{CP} = 7.1$  Гц), 148.84 ( $C^m_{NH}$ ), 149.41 ( $C^n_{N=}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$  22.95 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 467.1959  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{22}H_{31}N_2O_7P$ : 467.1942  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил- $\{2-[(3,4\text{-дихлорфенил)амино}]2-[(3,4\text{-дихлорфенил)имино}]этил\}$ фосфонат (3н).** Выход 80%, белые кристаллы, т. пл. 95–97°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1025 (P–O–C), 1051 (C–Cl), 1233 (P=O), 1582 (C=N), 3106 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.17 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$  Гц), 2.99 д (2H, P $CH_2$ ,  $^2J_{HP} = 21.7$  Гц), 3.95 д. к (4H,  $POCH_2$ ,  $^3J_{HH} = 7.1$ ,  $^3J_{HP} = 14.2$  Гц), 6.84 д. д (1H,  $CH^o_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.5$ ,  $^4J_{HH} = 2.4$  Гц), 7.14 д (1H,  $CH^o_{NH}$ ,  $^4J_{HH} = 2.4$  Гц), 7.49–7.59 м (3H,  $CH^o_{N=}$ ,  $CH^m_{NH}$ ,  $CH^u_{N=}$ ), 8.16 д (1H,  $CH^o_{NH}$ ,  $^4J_{HH} = 1.7$  Гц), 9.30 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 16.56 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP} = 5.9$  Гц), 29.75 д (P $CH_2$ ,  $^1J_{CP} = 131.3$  Гц), 62.42 д ( $POCH_2$ ,  $^2J_{CP} = 6.5$  Гц), 119.71 ( $CH^o_{NH}$ ), 120.59 ( $CH^o_{NH}$ ), 122.64 ( $CH^o_{N=}$ ), 123.88 ( $C^{unco}_{N=}$ ), 123.96 ( $CH^o_{N=}$ ), 124.63 ( $C^n_{NH}$ ), 130.84 ( $CH^u_{N=}$ ), 130.91 ( $CH^m_{NH}$ ), 131.17 ( $C^m_{N=}$ ), 131.38 ( $C^u_{NH}$ ), 140.89 ( $C^n_{N=}$ ), 148.73 д ( $=C^2$ ,  $^2J_{CP} = 6.9$  Гц), 149.94 ( $C^{unco}_{NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$  21.35 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 482.9975  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{18}H_{19}Cl_4N_2O_3P$ : 482.9960  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил-(2- $\{4\text{-}(метокси-3\text{-хлорфенил)амино}\}$ - $\{4\text{-}(метокси-3\text{-хлорфенил)имино}\}$ этил)фосфонат (3о).** Выход 59%, желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1022 (P–O–C), 1252 (P=O), 1493 (C=N), 3317 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.18 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.0$  Гц), 2.96 д (2H, P $CH_2$ ,  $^2J_{HP} = 21.6$  Гц), 3.81 с (6H,  $OCH_3$ ), 3.94 д. к (4H,  $POCH_2$ ,  $^3J_{HH} = 7.1$ ,  $^3J_{HP} = 14.7$  Гц), 6.75 д. д (1H,  $CH^o_{N=}$ ,  $^3J_{HH} = 8.6$ ,  $^4J_{HH} = 1.9$  Гц), 6.93 д (1H,  $CH^o_{N=}$ ,  $^4J_{HH} = 1.9$  Гц), 7.04 д (1H,  $CH^u_{NH}$ ,  $^3J_{HH} = 8.8$  Гц), 7.07

д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Гц), 7.51 д. д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Гц), 7.98 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Гц), 8.79 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.59 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 29.12 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 131.9$  Гц), 56.59 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.33 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Гц), 113.27 ( $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 113.49 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 119.33 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 120.73 ( $\text{C}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 121.05 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 121.32 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 121.49 ( $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 123.67 ( $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 135.04 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 144.12 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{NH}}$ ), 148.29 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Гц), 149.97 ( $\text{C}^n_{\text{NH}}$ ), 150.31 ( $\text{C}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  22.16 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 475.0906  $[M + H]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ : 475.0921  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил-(2-([4-(метокси-3-хлорфенил)амино]-2-([4-(метокси-3-хлорфенил)имино]этил)фосфонат (3п).** Выход 55%, желтые кристаллы, т. пл. 106–108°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1053 (P–O–C), 1225 (P=O), 1603 (C=N), 3105 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.46 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.01 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 21.7$  Гц), 3.93 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 14.2$  Гц), 7.12 д. д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Гц), 7.41 т (2H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.45 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Гц), 7.84 д. д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Гц), 8.57 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Гц), 9.41 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.53 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 19.37 ( $\text{CH}_3$ ), 19.62 ( $\text{CH}_3$ ), 29.62 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 131.0$  Гц), 62.41 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.4$  Гц), 114.62 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 117.59 ( $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 124.28 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 126.36 ( $\text{C}^n_{\text{NH}}$ ), 126.45 ( $\text{C}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ), 127.46 ( $\text{C}^o_{\text{NH}}$ ), 133.31 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 133.44 ( $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 139.76 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 148.75 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{NH}}$ ), 148.96 ( $\text{C}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 149.05 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Гц), 149.51 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  21.48 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 465.1521  $[M + H]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$ : 465.1534  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил-(2-([3-(хлор-2-метилфенил)амино]-2-([3-(хлор-2-метилфенил)имино]этил)фосфонат (3р).** Выход 30%, желтоватые кристаллы, т. пл. 73–75°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1025 (P–O–C), 1050 (C–Cl), 1236 (P=O), 1576 (C=N), 2978 ( $\text{CH}_3$ ), 3371 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.18 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.07 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.99 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 21.8$  Гц), 3.95 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 14.4$  Гц), 6.66 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц), 7.02 д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц), 7.09 т (1H,  $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Гц), 7.21 уш. с (2H,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $\text{CH}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ), 7.72 д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} =$

5.4 Гц), 8.29 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 15.33 ( $\text{CH}_3$ ), 15.40 ( $\text{CH}_3$ ), 16.54 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Гц), 28.41 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 130.7$  Гц), 62.31 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.3$  Гц), 120.16 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 122.93 ( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 123.86 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 125.34 ( $\text{CH}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ), 127.21 ( $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 127.35 ( $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 127.75 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 130.01 ( $\text{C}^o_{\text{NH}}$ ), 134.09 ( $\text{C}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 134.12 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 140.24 ( $\text{C}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 148.68 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Гц), 150.63 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  22.66 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 443.1057  $[M + H]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ : 443.1053  $[M + H]^+$ ).

**Диэтил-(2-([5-(нитро-2-хлорфенил)амино]-2-([5-(нитро-2-хлорфенил)имино]этил)фосфонат (3с).** Выход 45%, желтоватые кристаллы, т. пл. 122–124°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1045 (P–O–C), 1278 (P=O), 1514 ( $\text{NO}_2$ ), 3337 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.20 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 3.27 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 22.0$  Гц), 4.02 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 14.6$  Гц), 7.76 д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Гц), 7.80 д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Гц), 7.88 д (2H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.94 д. д (1H,  $\text{CH}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Гц), 8.99 с (1H, NH), 9.43 с (1H,  $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.51 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 29.39 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 132.5$  Гц), 62.79 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.4$  Гц), 117.70 ( $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ), 118.03 ( $\text{CH}^n_{\text{NH}}$ ), 119.08 ( $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 119.34 ( $\text{CH}^n_{\text{N}=\text{O}}$ ), 130.67 ( $\text{C}^o_{\text{NH}}$ ), 130.87 ( $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 130.93 ( $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ), 133.70 ( $\text{C}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 137.18 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ), 146.73 ( $\text{C}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ), 146.85 ( $\text{C}^m_{\text{NH}}$ ), 147.18 ( $\text{C}_{\text{unco}}^o_{\text{NH}}$ ), 150.87 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.9$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  21.62 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 527.0265  $[M + \text{Na}]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$ : 527.0261  $[M + \text{Na}]^+$ ).

**Диэтил-[*N,N'*-бис(2-метил-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1*H*-изоиндол-5-ил)карбамимидоилметил]фосфонат (3т).** Выход 44%, желтоватое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1020 (P–O–C), 1280 (P=O), 1583 (C=N), 3102 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.16 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 3.00 с (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.03 с (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.05 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 22.3$  Гц), 3.94 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 14.2$  Гц), 7.22 д. д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Гц), 7.30 д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{NH}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Гц), 7.76 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Гц), 7.78 д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Гц), 7.96 д. д (1H,  $\text{CH}^o_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Гц), 8.31 д (1H,  $\text{CH}^m_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Гц), 9.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.54 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 24.13 ( $\text{NCH}_3$ ), 30.09 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 131.3$  Гц), 62.52 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.6$  Гц), 113.13



( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ), 116.57 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ), 124.33 ( $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{NH}}$ ), 124.39 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ), 125.08 ( $\text{C}^1_{\text{NH}}$ ), 125.14 ( $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{N=}}$ ), 125.81 ( $\text{C}^1_{\text{N=}}$ ), 127.10 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ), 133.75 ( $\text{C}^2_{\text{NH}}$ ), 133.83 ( $\text{C}^2_{\text{N=}}$ ), 146.02 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ), 148.58 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Гц), 155.26 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 168.15 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 168.36 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 168.39 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}} 21.02$  м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 513.1527 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$ : 513.1534 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ ).

#### Диэтил- $\{N,N$ -бис(2,3-дигидробензо[1,4]диоксин-6-ил)карбамимидоилметил}фосфонат (3у).

Выход 53%, белые игольчатые кристаллы, т. пл. 133–135°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1023 (диоксан), 1065 (P–O–C), 1240 (P=O), 1607 (C=N), 3335 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.19 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.95 д (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 21.6$  Гц), 3.93 д. к (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 14.8$  Гц), 4.18 т (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц), 4.19 т (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Гц), 6.26 д (1H,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Гц), 6.31 с (1H,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ), 6.74 д (2H,  $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{NH,N=}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Гц), 6.98 д (1H,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Гц), 7.45 с (1H,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ), 8.41 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.60 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Гц), 28.80 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 132.9$  Гц), 62.28 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Гц), 64.34 ( $\text{CH}_2$ ), 64.63 ( $\text{CH}_2$ ), 102.89 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{NH}}$ ), 107.86 ( $\text{C}^{\text{unco}}_{\text{N=}}$ ), 108.64 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ), 110.54 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ), 112.75 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{N=}}$ ), 114.95 ( $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{NH}}$ ), 116.95 ( $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{N=}}$ ), 117.29 ( $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{NH}}$ ), 138.66 ( $\text{C}^1_{\text{N=}}$ ), 138.96 ( $\text{C}^2_{\text{N=}}$ ), 143.09 ( $\text{C}^1_{\text{NH}}$ ), 143.66 ( $\text{C}^2_{\text{NH}}$ ), 147.53 д ( $=\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}} 22.59$  м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 463.1612 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$ : 463.1629 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ ).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00365) в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.5554.2017/8.9) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института и Центра коллективного пользования «Методы анализа состава вещества» Санкт-Петербургского госуниверситета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shriner R.L., Neumann F.W.* // *Cem. Rev.* 1944. Vol. 35. N 3. P. 351. doi 10.1021/cr60112a002
2. *The Chemistry of Amidines and Imidates* / Ed. S. Patai. London: Wiley, 1975–1991. Vol. 1, 2.
3. *Aly A.A., Bräse S., Goma M.A.-M.* // *Arkivoc.* 2018. Pt vi. P. 85. doi 10.24820/ark.5550190.p010.607
4. *Quek J.Y., Davis T.P., Lowe A.B.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 7326. doi 10.1039/C3CS60065C
5. *Dunn P.J.* In: *Comprehensive Organic Functional Group Transformations* / Eds A.R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C.W. Rees. Amsterdam: Pergamon Press, 1995. Vol. 5. P. 741.
6. *Лобанов П.С., Дарьин Д.В.* // *ХГС.* 2013. № 4. С. 546; *Lobanov P.S., Dar'in D.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2013. Vol. 49. N 4. P. 507. doi 10.1007/s10593-013-1277-2
7. *Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Yu.* In: *Comprehensive Coordination Chemistry II* / Eds J.A. McCleverty, T.J. Meyer. New York: Elsevier Science, 2003 P. 639. doi 10.1016/B0-08-043748-6/01248-2
8. *Barker J., Kilner M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 133. P. 219. doi 10.1016/0010-8545(94)80059-6
9. *Edelmann F.T.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 2253. doi 10.1039/B800100F
10. *Edelmann F.T.* // *Adv. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 57. P. 183. doi 10.1016/S0065-3055(08)00003-8
11. *Nagasawa K.* In: *Superbases for Organic Synthesis* / Ed. T. Ishikawa. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2009. P. 211.
12. *Taylor J.E., Bull S.D., Williams J.M.* // *J. Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 2109. doi 10.1039/C2CS15288F
13. *Guile S.D., Alcaraz L., Birkinshaw T.N., Bowers K.C., Ebden M.R., Furber M., Stocks M.J.* // *J. Med. Chem.* 2009. Vol. 52. P. 3123. doi 10.1021/jm801528x
14. *Greenhill J.V., Lue P.* // *Prog. Med. Chem.* 1993. Vol. 30. P. 203. doi 10.1016/S0079-6468(08)70378-3
15. *Caron S., Wei L., Douville J., Ghosh A.* // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. P. 945. doi 10.1021/jo902159z
16. *Kantin G., Krasavin M.* // *Curr. Org. Chem.* 2016. Vol. 20. P. 1370. doi 10.2174/1385272820666160205003213
17. *Ostrowska K., Kolasa A.* // *Science of Synthesis.* 2005. Vol. 22. P. 379.
18. *Kort M.E., Drizin I., Gregg R.J., Scanio M.J.C., Shi L.,*

- Gross M.F., Atkinson R.N., Johnson M.S., Pacofsky G.J., Thomas J.B., Carroll W.A., Krambis M.J., Liu D., Shieh C.-C., Zhang X., Hernandez G., Mikusa J.P., Zhong C., Joshi S., Honore P., Roeloffs R., Marsh K.C., Murray B.P., Liu J., Werness S., Faltynek C.R., Krafte D.S., Jarvis M.F., Chapman M.L., Marron B.E. // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 407. doi 10.1016/j.bmc.2008.05.003
19. Renton P., Green B., Maddaford S., Rakhit S., Andrews J.S. // *ACS Med. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 227. doi 10.1021/ml200268w
20. Anedi S.C., Ramnauth J., Maddaford S.P., Renton P., Rakhit S., Mladenova G., Dove P., Silverman S., Andrews J.S., Felice M.D., Porreca F. // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54. P. 7408. doi 10.1021/jm201063u
21. Wiglenda T., Ott I., Kircher B., Schumacher P., Schuster D., Langer T., Gust R. // *J. Med. Chem.* 2005. Vol. 48. P. 6516. doi 10.1021/jm050190u
22. Kuethe J.T., Childers K.G., Humphrey G.R., Journet M., Peng Z. // *Org. Process Res. Dev.* 2008. Vol. 12. P. 1201. doi 10.1021/op800176e
23. Brasche G., Buchwald S.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 1932. doi 10.1002/anie.200705420
24. Ma B., Wang Y., Peng J., Zhu Q. // *J. Org. Chem.* 2011. Vol. 76. P. 6362. doi 10.1021/jo2007362
25. Kumar V., Mohan C., Gupta M., Mahajan M.P. // *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61. P. 3533. doi 10.1016/j.tet.2005.01.118
26. Wang Y., Wang H., Peng J., Zhu Q. // *Org. Lett.* 2011. Vol. 13. P. 4604. doi 10.1021/ol201807n
27. McGowan M.A., McAvoy C.Z., Buchwald S.L. // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14. P. 3800. doi 10.1021/ol301700y
28. Volochnyuk D.M., Kovaleva S.A., Chernega A.N., Chubaruk N.G., Kostyuk A.N., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A., Schmutzler R. // *Synthesis.* 2006. N 10. P. 1613. doi 10.1055/s-2006-926460
29. Oshovsky G.V., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A. // *Mendeleev Commun.* 1999. Vol. 9. P. 161. doi 10.1070/MC1999v009n04ABEH001112
30. Пушечников Д.М., Волочнюк Д.М., Кротко Д.Г., Тылтин А.К., Толмачев А.А. // *ХГС.* 2001. № 5. С. 708; *Pushechnikov A.O., Volochnyuk D.M., Krotko D.G., Tytilin A.K., Tolmachev A.A.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2001. Vol. 37. N 5. P. 656. doi 10.1023/A:1011633327895
31. Engel R. *Handbook of Organophosphorus Chemistry.* New York: M. Dekker, Inc. 1992.
32. Yudelevich V.I., Ionin B.I. *Organophosphorus Drugs.* St. Petersburg: Thesa, 1995.
33. Quin L.D. *A Guide to Organophosphorus Chemistry.* New York: John Wiley & Sons, 2000.
34. George A., Veis A. // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 4670. doi 10.1021/cr0782729
35. Tang W., Zhang X. // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. P. 3029. doi 10.1021/cr020049i
36. Chen X., Kopecky D.J., Mihalic J., Jeffries S., Min X., Heath J., Deignan J., Lai S., Fu Z., Guimaraes C., Shen S., Li S., Johnstone S., Thibault S., Xu H., Cardozo M., Shen W., Walker N., Kayser F., Wang Z. // *J. Med. Chem.* 2012. Vol. 55. P. 3837. doi 10.1021/jm300037x
37. Dang Q., Liu Y., Cashion, D.K., Kasibhatla S.R., Jiang T., Taplin F., Jacintho J.D., Li H., Sun Z., Fan Y., DaRe J., Tian F., Li W., Gibson T., Lemus R., van Poelje P.D., Potter S.C., Erion M.D. // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54. P. 153. doi 10.1021/jm101035x
38. Alexandre F., Amador A., Bot S., Caillet C., Convard T., Jakubik J., Musiu, C., Poddesu B., Vargiu L., Liuzzi M., Roland A., Seifer M., Standring D., Storer R., Dousson C.B. // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54. P. 392. doi 10.1021/jm101142k
39. Zhang A., Sun J., Lin C., Hu X., Liu W. // *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62. P. 1477. doi 10.1021/jf404959v
40. Motoyoshiya J., Teranishi A., Mikoshiba R., Yamamoto I., Gotho H. // *J. Org. Chem.* 1980. Vol. 45. P. 5385. doi 10.1021/jo01314a041
41. Koeckritz A., Schnell M. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1992. Vol. 73. P. 185. doi 10.1080/10426509208034444
42. Palacios F., Ochoa de Retana A.M., Pagalday J. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. P. 913. doi 10.1002/ejoc.200390139
43. Шишкин В.Е., Медников Е.В., Шевченко М.А., Анищенко О.В., Попов Ю.В., Гурба Е.В., Чау Нят Банг // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 1. С. 64; *Shishkin V.E., Mednikov E.V., Shevchenko M.A., Anishchenko O.V., Popov Yu.V., Gurba E.V., Chau Nyat Bang* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 1. P. 60. doi 10.1134/S1070363210010093
44. Панарина А.Е., Александрова А.В., Догадина А.В., Ионин Б.И. // *ЖОХ.* 2005. Т. 75. № 1. С. 5; *Panarina A.E., Aleksandrova A.V., Dogadina A.V., Ionin B.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. Vol. 75. N 1. P. 3. doi 10.1007/s11176-005-0162-9
45. Rossi E., Calabrese D., Parma F. // *Tetrahedron.* 1991. Vol. 47. P. 5819. doi 10.1016/S0040-4020(01)86532-7
46. Omrani R., Efrat M.L., Ben Akacha A. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2015. Vol. 190. P. 2291. doi 10.1080/10426507.2015.1071372

47. Шишкин В.Е., Медников Е.В., Попов Ю.В., Шевченко М.А., Анищенко О.В., Гурба Е.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 6. Р. 948; *Shishkin V.E., Mednikov E.V., Popov Yu.V., Shevchenko M.A., Anishchenko O.V., Gurba E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 6. P. 1130. doi 10.1134/S1070363214060139
48. Александрова А.В., Догадина А.В., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 10. С. 1743; *Aleksandrova A.V., Dogadina A.V., Ionin B.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 10. P. 1664. doi 10.1007/s11176-005-0484-7
49. Erkhitueva E.B., Panikorovskii T.L., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V., Trifonov R.E. // Synlett. 2018. Vol. 29. P. 933. doi 10.1055/s-0036-1591919
50. Алексеева К.Д., Свинцицкая Н.И., Догадина А.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 10. С. 1626; *Alekseeva K.D., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 10. P. 2159. doi 10.1134/10.1134/S1070363219100281
51. Сеница А.Д., Криштал В.С., Кальченко В.И. // ЖОХ. 1980. Т. 50. С. 1288.
52. Свинцицкая Н.И., Аймаков О.А., Догадина А.В., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 7. С. 1104; *Svintsitskaya N.I., Aimakov O.A., Dogadina A.V., Ionin B.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 7. P. 1461. doi 10.1134/S1070363209070093
53. Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V., Trifonov R.E. // Synlett. 2016. Vol. 27. P. 241. doi 10.1055/s-0035-1560505
54. Krylov A.S., Petrosian A.A., Pitserskaya J.L., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Vol. 15. P. 1563. doi 10.3762/bjoc.15.159

## Synthesis of Symmetrical N-(Het)aryl-C-Phosphonoacetamidines

A. G. Zavyalova<sup>a</sup>, E. B. Erkhitueva<sup>b</sup>, N. I. Svintsitskaya<sup>a</sup>, \*, and A.V. Dogadina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia  
\*e-mail: nsvincickaya@mail.ru

<sup>b</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Received August 6, 2019; revised August 6, 2019; accepted August 10, 2019

A series of new symmetrical C-phosphonylated acetamidines was obtained by the reaction of diethyl chloroethynylphosphosphonate with a number of primary aromatic and heteroaromatic amines.

**Keywords:** symmetrical phosphorus-containing amidines, C-phosphonylated acetamidines, primary aromatic amines