

АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФИНАНОВ, КОНЪЮГИРОВАННЫХ С ДИНАФТИЛМЕТАНАМИ

© 2020 г. О. С. Серкова, В. В. Глушко, М. Р. Гусейнова, В. И. Масленникова*

*Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет,
ул. Кибальчича 6, Москва, 129164 Россия
e-mail: vi.maslennikova@mpgu.su

Поступило в Редакцию 14 сентября 2019 г.

После доработки 14 сентября 2019 г.

Принято к печати 18 сентября 2019 г.

Изучены реакции алкилирования 2,2'-ди- и 2,2',7,7'-тетра-(1,3,2-дигетерофосфинанил)динафтилметанов алкил(арилалкил)галогенидами и бромэтилацетатом. Установлены факторы, влияющие на хемоселективность реакции и выход конечных продуктов.

Ключевые слова: 1,3,2-дигетерофосфинаны, фосфодинафтилметаны, алкилирование, реакция Михаэлиса–Арбузова, фосфонаты, квазифосфониевые соли

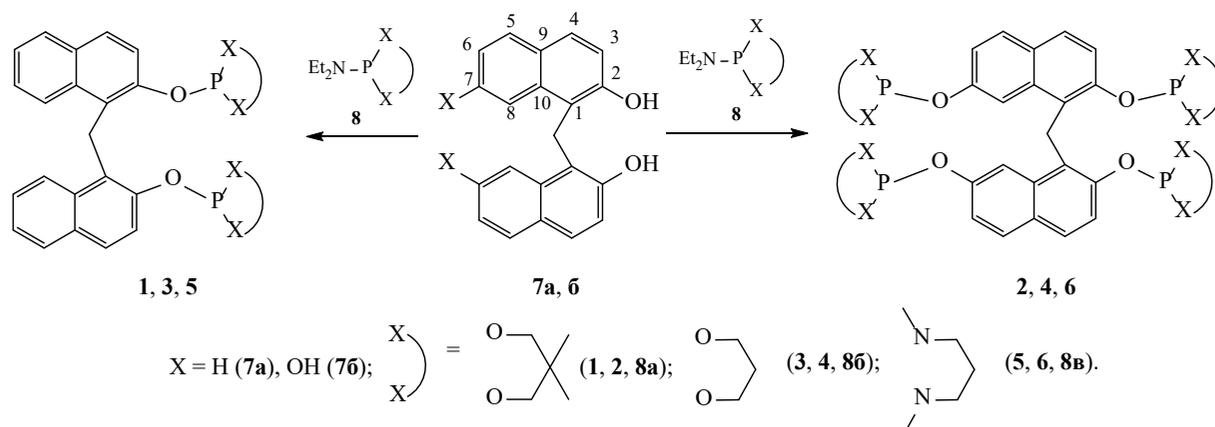
DOI: 10.31857/S0044460X20030075

Одним из активно развивающихся направлений современной химии является дизайн олигофункционализированных ароматических соединений, прикладные возможности которых определяются сочетанием свойств базовой платформы и вводимых групп [1–5]. Особый интерес представляют олигоароматические системы, содержащие сайты, способные к последующей трансформации, что может быть использовано для дизайна рецепторов, сенсорных устройств, полимерных и дендримерных конструкций [6–8]. К соединениям такого типа относятся фосфорилированные производные, в которых на олигоароматическом остове иммобилизовано несколько фосфитных или амидофосфитных групп, обладающих высокой реакционной способностью и легко вступающих в реакции, приводящие к увеличению координационного числа атома фосфора [9–12]. В частности, эффективным методом создания олигоциклических систем, содержащих фрагменты с Р–С связью является реакция Михаэлиса–Арбузова [13, 14], приводящая к образованию фосфонатов. Причем при использовании в качестве объектов алкилирования фосфоцикланов в зависимости от заместителей у атома фосфора возможна реализация двух маршрутов реакции, протекающих с сохранением и раскрытием фосфорсодержащих циклов [15–23].

В настоящей работе рассмотрено алкилирование простейшими иодистыми алкилами, бромбензилом и бромэтилацетатом ди- и тетра(дигетерофосфинанил)динафтилметанов **1–6**, отличающихся количеством и природой фосфинановых циклов. 1,3,2-Дигетерофосфинанилдинафтилметаны **1–6** были получены фосфорилированием 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана **7a** и 2,2',7,7'-тетрагидрокси-1,1'-динафтилметана **7b** 2-диэтиламино-1,3,2-дигетерофосфинанами **8a–в** (схема 1).

Реакции осуществляли в ацетонитриле при небольшом избытке фосфорилирующего реагента в атмосфере аргона при комнатной температуре. Продукты фосфорилирования **1–3**, **5**, **6** самопроизвольно кристаллизовались из реакционной смеси; тетрафосфинан **4** осаждали гексаном. Выходы соединений **1–6** составляли 60–97%. Олигофосфинанилдинафтилметаны **1–3** были описаны ранее [24, 25], соединения **4–6** получены впервые. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии подтверждают наличие 2 и 4 дигетерофосфинановых фрагментов в составе фосфодинафтилметанов **5** и **4**, **6** соответственно. В спектре ЯМР ^{31}P дифосфинана **5** фиксировали один синглетный сигнал, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C – по одному набору сигналов для всех групп атомов водорода и углерода ди-

Схема 1.



нафтилметанового остова и диазафосфинановых фрагментов. В спектрах ЯМР тетрафосфинанов **4**, **6** наблюдалось удвоение сигналов всех магнитных ядер фосфинановых фрагментов, обусловленное неэквивалентностью заместителей в положениях 2 и 7.

В молекулах олигофосфинанилдинафтилметанов **1–6** два нафталиновых кольца связаны метиленовым мостиком и расположены относительно друг друга под углом, величина которого может изменяться в зависимости от природы заместителей, что обуславливает возможность *цис/транс*-конформационных переходов в растворах [24, 25].

Подбор оптимальных условий взаимодействия осуществляли на примере алкилирования 2,2'-ди-(5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинанил)динафтилметана **1** (схема 2). Установлено, что наиболее эффективно процесс происходит в микроволновом реакторе в растворе 1,2-дихлорбензола (DCB) при 100–110°C и соотношении субстрат:реагент = 1:5. Время реакции составляло 0.5–1 ч.

Окончание реакции определяли по исчезновению сигналов ядер трехкоординированного фосфора в области 114 м. д. в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей. Во всех случаях реакция протекала

Схема 2.

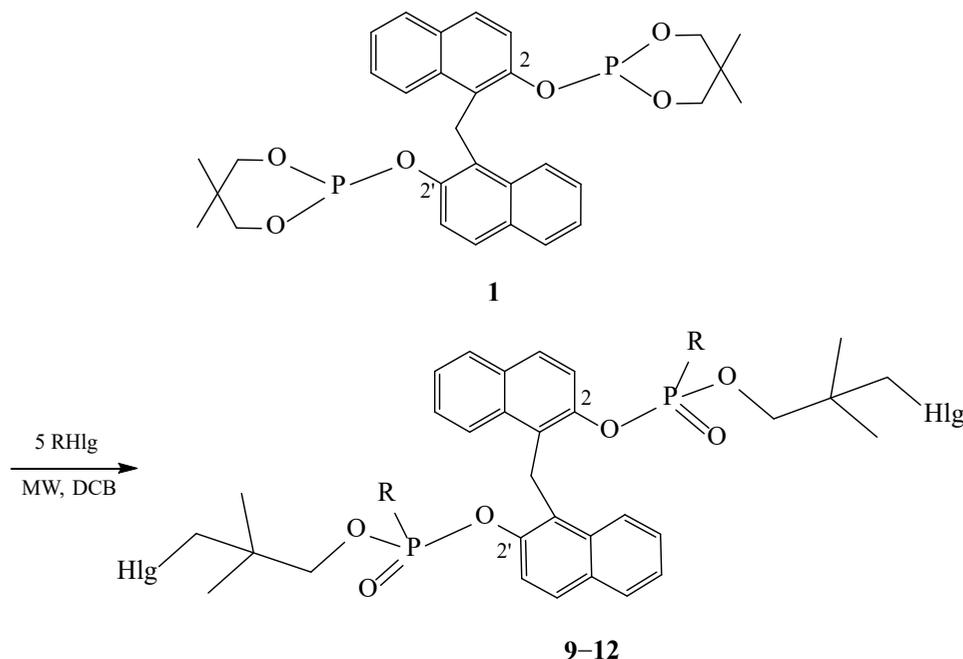


Таблица 1. Условия алкилирования фосфодинафтилметанов **1** и **2**

Динафтилметан	RHlg	T, °C	Время, ч	Продукт реакции
1	MeI	100	0.5	9
	EtI		1	10
	PhCH ₂ Br	110	1	11
	BrCH ₂ COOEt		1	12
2	MeI	100	1	13
	EtI		2	14
	PhCH ₂ Br	110	2	15
	BrCH ₂ COOEt		2	16

по механизму Михаэлиса–Арбузова с раскрытием диоксафосфинановых циклов и образованием динафтилметанов **9–12**, содержащих линейные асимметрические фосфонатные фрагменты (табл. 1, 2). Независимо от природы алкилирующего реагента взаимодействие приводило к образованию двух стереоизомеров. На хроматографических пластинах до и после выделения продуктов реакции на-

блюдалось по два пятна с близкими значениями R_f . В спектрах ЯМР ³¹P фосфонатов **9–12** фиксировали по два синглета с близкими химическими сдвигами и равной интегральной интенсивностью в области 18–32 м. д. (табл. 2). В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C регистрировалось удвоение сигналов атомов водорода и углерода алкильных заместителей у атомов фосфора и метиленовых групп, связанных с атомом иода (табл. 3).

В случае бисфосфонатов **9** с использованием колоночной хроматографии нам удалось частично разделить полученную смесь продуктов реакции и выделить две фракции. Данные масс-спектрометрии до и после разделения на колонке показали, что молекулярные массы полученных соединений идентичны. В спектре ЯМР ³¹P одной из фракций фиксировали узкий синглет с химическим сдвигом 28.6 м. д. В спектре ЯМР ¹H присутствовал один набор сигналов всех групп протонов, что позволяло сделать вывод об индивидуальности выделенного соединения **9*** (табл. 3). Спектры ЯМР ³¹P и ¹H второй фракции отличались от таковых исходной смеси только соотношением сигналов ядер фосфонатного фрагмента. Причем сигналы с меньшей интенсивностью соответствовали сигналам в спектрах индивидуального стереоизомера **9***.

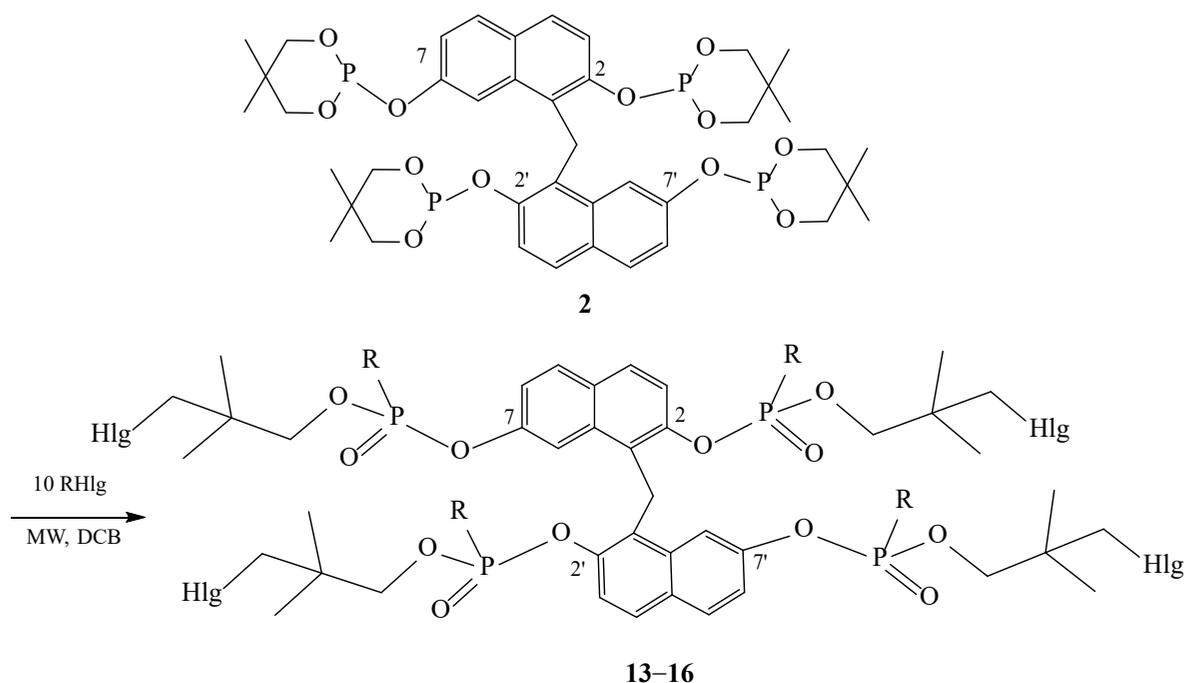
Схема 3.

Таблица 2. Выходы, данные спектроскопии ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии для фосфонатов **9–22**

№	R	Hlg	Выход, %	δ_{p} , м. д.	m/z
9	Me	I	70	29.09, 29.14	848.4 $[M]^+$
9*	Me	I	30	29.11	848.4 $[M]^+$
10	Et	I	64	32.09 (уш. с)	876.9 $[M]^+$
11	CH_2Ph	Br	75	24.69, 24.61	906.9 $[M]^+$
12	CH_2COOEt	Br	70	18.24, 18.19	921.1 $[M + \text{Na}]^+$
13	Me	I	74	28.95, 28.71, 28.15, 28.04	1428.7 $[M]^+$
14	Et	I	74	32.33, 31.39	1484.7 $[M]^+$
15	CH_2Ph	Br	81	24.91, 24.08	1566.9 $[M + \text{Na}]^+$
16	CH_2COOEt	Br	79	17.12, 18.29	1528.8 $[M]^+$
17	Me	I	70, 87	29.41 29.36	792 $[M]^+$
17*	Me	I	14	29.33	792 $[M]^+$
18	Me	–	25	26.89	363 $[M]^+$
19*	Et	I	19, 38	32.52	820 $[M]^+$
20	Et	–	45	29.68	376 $[M]^+$
21	CH_2COOEt	Br	75	18.62, 18.53	843 $[M]^+$
22	Me	I	74	29.57, 29.49 29.41, 29.30	1316 $[M]^+$

Полученные данные позволяют предположить, что бисфосфорилированные динафтилметаны **9–12** представляют собой смесь стереоизомеров, содержащую рацемат (*R/S,R/S*) и *R,S*-диастереомер, близость физико-химических и спектральных характеристик которых затрудняет их разделение и идентификацию.

Алкилирование 2,2',7,7'-тетра(5,5-диметилдиоксафосфинанил)динафтилметана **2** протекало в указанных выше условиях по аналогичному маршруту, но стереоселективность реакции зависела от объема алкильного заместителя алкилирующего реагента (схема 3, табл. 1). Так, использование иодистого метила приводило к образованию смеси тетрафосфонатов **13**, различающихся взаимным расположением нафтильных ядер и фосфорсодер-

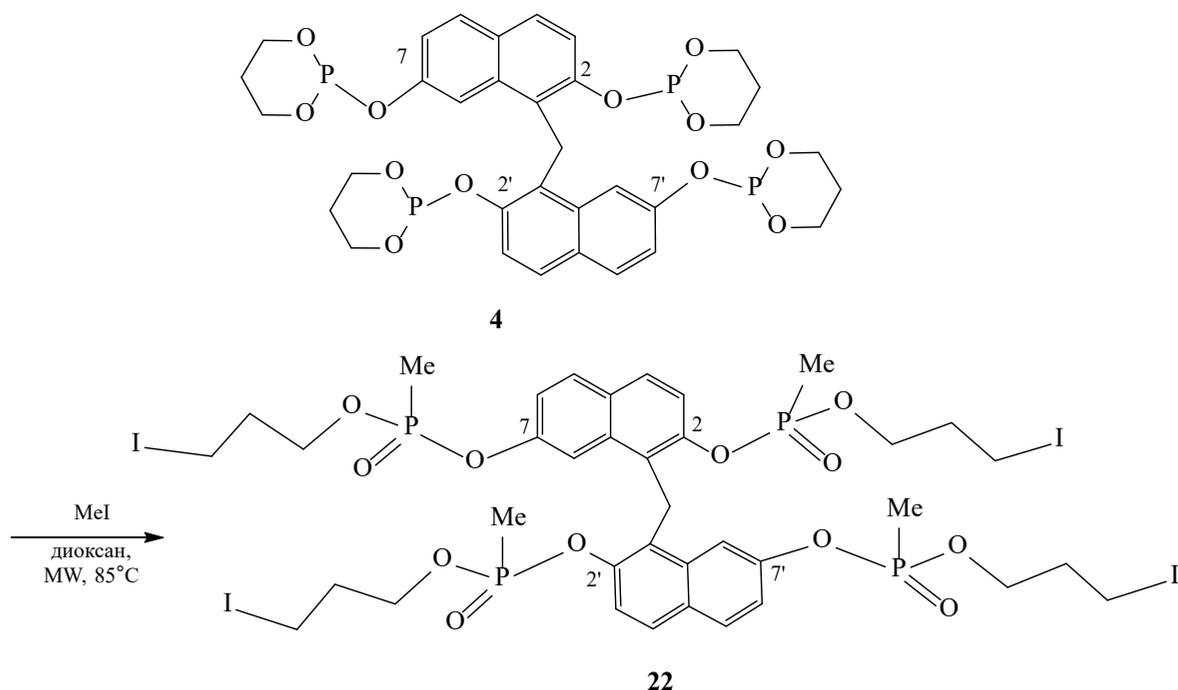
жащих заместителей в пространстве. В спектре ЯМР ^{31}P соединения **13** фиксировали набор сигналов в области 30 м. д. (табл. 2), а в спектре ЯМР ^1H – уширение сигналов всех групп протонов метилфосфонатных фрагментов.

При введении в реакцию алкилирующих реагентов с более объемными группами происходила конформационная стабилизация молекул тетрафосфорилированных продуктов **14–16**, приводящая к стереохимической гомотопности фосфонатных групп, расположенных в одинаковых положениях нафталиновых ядер (2,2' и 7,7'). В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **14–16** фиксировали по два равных синглетных сигнала с близкими химическими сдвигами (табл. 2). В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H наблюдалось удвоение сигналов атомов водоро-

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **9, 9*, 17, 17*** и **18**

№	δ_{H} , м. д. (J , Гц)			δ_{C} , м. д. (J , Гц)			
	$\text{P}-\text{CH}_3$	OCH_2	CH_2I	$\text{P}-\text{CH}_3$	OCH_2	CH_2I	C^2
9	1.33 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.4$)	3.61 м	3.04 м	10.5 д ($^1J_{\text{PC}} = 145.7$)	72.6 72.7	18.4	146.3
	1.35 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.4$)	3.74 м	3.07 м	11.8 д ($^1J_{\text{PC}} = 147.3$)			146.4
9*	1.33 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.4$)	3.61 д. д	3.04 д	11.8 д ($^1J_{\text{PC}} = 145.7$)	72.7	18.4	146.4
		3.74 д. д	3.06 д				
17	1.30 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.4$)	3.91 м	3.05 м	11.2 д ($^1J_{\text{PC}} = 144.7$)	65.9 66.0	1.21	146.4
	1.35 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.8$)	4.02 м	3.07 м	11.3 д ($^1J_{\text{PC}} = 144.7$)		1.24	146.5
17*	1.31 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.9$)	3.91 м	3.07 м	11.5 д ($^1J_{\text{PC}} = 144.7$)	65.9	1.16	146.3
		4.02 м					
18	1.94 д ($^2J_{\text{PH}} = 17.9$)	–	–	12.7 д ($^1J_{\text{PC}} = 146.6$)	–	–	148.5

Схема 5.



При увеличении в 2 раза количества иодистого метила в реакционной смеси ($3:\text{MeI} = 1:10$, DCB) образования фосфоцинового производного **18** не происходило и единственными продуктами были стереоизомерные линейные фосфонаты **17**. В диоксане взаимодействие фосфодинафтилметана **3** с иодистым метилом уже при соотношении реагирующих веществ $3:\text{MeI} = 1:5$ протекало селективно с образованием только фосфонатов **17**, выделенных из реакционной смеси осаждением гексаном с выходом 87%. Данные спектроскопии ЯМР для соединений **17** аналогичны таковым для фосфонатов **9** (табл. 2, 3), что указывает на образование двух стереоизомеров в равных количествах.

Аналогично происходило алкилирование соединения **3** иодистым этилом. При соотношении $3:\text{EtI} = 1:5$ с использованием колоночной хроматографии из реакционной смеси было выделено два соединения: индивидуальный стереоизомер динафтилметана **19***, содержащий линейные фосфонатные фрагменты, и фосфоциновое производное **20** (табл. 3). По данным спектроскопии ЯМР ^{31}P , увеличение количества иодистого этила в реакционной смеси способствовало повышению содержания в продуктах реакции стереоизомерных фосфонатов **19**, однако сигнал соединения **20** фиксировался в реакционной смеси даже при соотношении $3:\text{EtI} = 1:20$.

Следует отметить, что использование в качестве алкилирующего реагента бромэтилацетата, так же как и в случае иодистого метила, при соотношении субстрат:реагент = 1:10 направленно приводило к образованию двух стереоизомерных линейных фосфонатов **21**, выделенных с выходом 75%.

С целью изучения предполагаемого пути образования циклофосфонатов **18**, **20** мы провели дополнительный эксперимент. Раствор стереоизомерных фосфонатов **17** выдерживали в дихлорбензоле в условиях алкилирования (схема 4, *ii*, MW, 100°C). Через 2 ч в спектрах ЯМР ^{31}P отсутствовали сигналы фосфонатов **17**, и фиксировался синглет циклического продукта **18**. Спектральные характеристики и физико-химические параметры соединения **18** полностью соответствовали таковым, полученным ранее. Исходя из этих данных, мы можем предположить, что образование фосфоциновых производных **18**, **20** происходит за счет внутримолекулярной фосфоциклизации линейных фосфонатных групп.

Алкилирование иодистым метилом более сложного по структуре, чем соединение **3**, тетра-

Таблица 4. Условия синтеза, выходы, данные спектроскопии ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии для соединений **23** и **24**

№	Условия реакции			Выход, %	δ_p , м. д.	m/z
	T , °C	растворитель	время			
23	20–25	CHCl_3	8 сут	82	50.38	717 $[\text{M} - \text{I}]^+$
	50–55		30 ч	80		
	20–25	1,2-Дихлорбензол	15 сут	57		
	50–55		30 ч	55		
24	20–25	Бензол	15 сут	94	52.47, 52.29, 51.62, 51.48	1453 $[\text{M}]^+$
	20–25	Бензол	15 сут	85		
	20–25	CHCl_3	8 сут	60		

(1,3,2-диоксафосфинил)динафтилметана **4** в 1,2-дихлорбензоле (MW, 100°C) приводило к образованию трудноразделимой смеси продуктов. Провести процесс селективно удалось в диоксане при 85°C : через 1,5 ч наблюдалась полная конверсия исходного тетрафосфита **4** в фосфонатное производное **22** (схема 5).

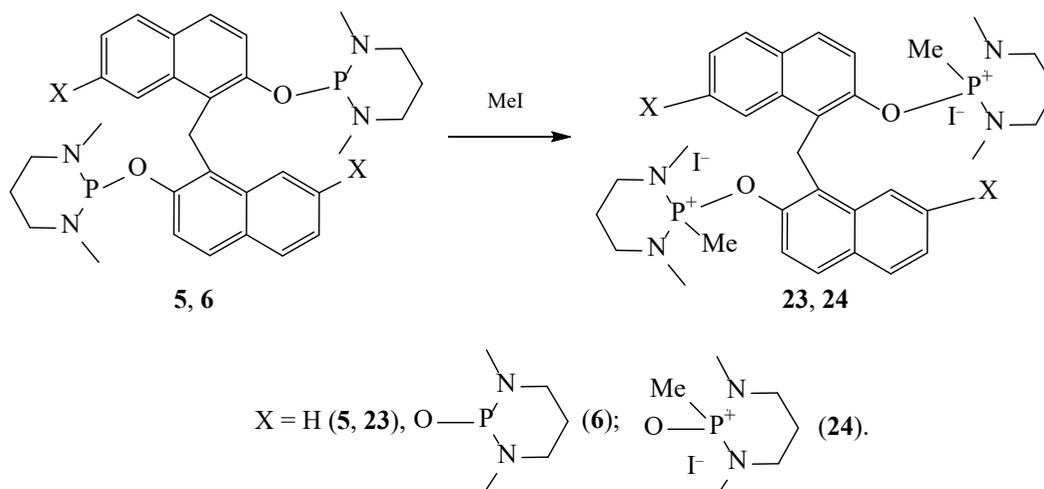
В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси отсутствовал сигнал в области, характерной для трехвалентного фосфора, и фиксировались сигналы фосфонатного производного **22** (табл. 3), которое было выделено с выходом 70%. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии подтверждали наличие в нем 4 фосфонатных фрагментов. В спектрах ЯМР ^{31}P соединения **22** фиксировали 4 синглетных сигнала с близкими химическими сдвигами и равной интегральной интенсивностью. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C наблюдалось удвоение сигналов атомов водорода и углерода метилфосфонатных групп. Такая спектральная картина

обусловлена диастереотопностью фосфонатных фрагментов, иммобилизованных на динафтилметановой матрице.

Алкилирование иодистым метилом ди- и тетрадиазофосфинилдинафтилметанов **5** и **6**, осуществляемое в микроволновом реакторе, приводило к деструкции гетероциклов уже при 50°C . Однако при проведении реакции в отсутствие микроволновой активации в интервале температур $20\text{--}55^\circ\text{C}$ процесс протекал селективно и завершался образованием квазифосфониевых солей **23** и **24** (схема 6, табл. 4).

Варьирование условий реакции (растворитель, температура, длительность процесса) влияло только на выход продуктов, причем максимальное влияние на результативность реакции оказывал растворитель (табл. 4).

Наличие двух и четырех квазифосфониевых фрагментов в соединениях **23** и **24** подтверждалось

Схема 6.

данными масс-спектрометрии (табл. 2). В спектре ЯМР ^{31}P соединения **23** фиксировали синглетный сигнал с химическим сдвигом 50 м. д., в спектре соединения **24** регистрировали 4 синглетных попарно сдвоенных сигнала в этой же области, что обусловлено неэквивалентностью всех квазифосфониевых заместителей за счет их различного расположения в пространстве. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C производных **23** и **24**, помимо сигналов атомов водорода и углерода динафтилметанового остова и диазафосфинановых циклов с немного измененными химическими сдвигами по сравнению с исходными диамидофосфитами **5** и **6**, фиксировали дублетные сигналы атомов водорода и углерода метильных групп, связанных с атомами фосфора, что подтверждало сохранение циклической структуры фосфорсодержащих фрагментов.

Таким образом, в результате алкилирования дигетерофосфинановых групп, иммобилизованных на динафтилметановой платформе, синтезирована серия новых соединений, содержащих P–C связь и различающихся количеством, природой и структурой фосфорсодержащих фрагментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в абсолютированных обескислороженных растворителях в атмосфере аргона. Эксперименты с использованием микроволнового облучения проводили в реакторе SEM Discover (Focused Microwave™ Synthesis System Discover) (50–150 Вт, 2455 МГц). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C (внутренний стандарт – TMS) и ^{31}P (внешний стандарт – 85% H_3PO_4) для всех соединений записывали на спектрометре Jeol ECH-400 (с рабочей частотой для ядер ^{13}C 100.5 МГц, для ядер ^{31}P 161.8 МГц). Для точного отнесения сигналов синтезированных соединений использовали ^1H – ^1H гомоядерный двойной резонанс и ^1H – ^{13}C 2D-корреляцию. Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF (Bruker Daltonics GmbH), матрица – 1,8,9-тригидроксиантрацен. Элементный анализ проводили на CHN анализаторе Thermo Flash EA112. ИК спектры регистрировали на спектрометре Nicolet 380 Thermo в режиме отражения в диапазоне 4000–500 cm^{-1} на ZnSe стекле.

2,2'-Дигидроксидинафтилметан **7a**, 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметан **7b**, 2-диэтиламидо-

1,3,2-дигетерофосфинаны **8**, а также фосфодинафтилметаны **1** и **2** были получены по известным методикам [27–29, 24,25].

Общая методика синтеза фосфодинафтилметанов 3–6. Раствор 0.5 ммоль динафтилметана **7a/7b** и 1.5/3.0 ммоль 2-диэтиламидо-1,3,2-дигетерофосфинана **8b/8в** в 2 мл ацетонитрила выдерживали 48 ч при 20°C. Кристаллы отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили при 70–75°C (1 мм рт. ст.). Для выделения динафтилметана **4** реакцию смесь полностью упаривали, добавляли к остатку 0.5 мл хлороформа и осаждали продукт 15 мл гексана. Осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили при 70–75°C (1 мм рт. ст.).

2,2'-Ди-(1,3,2-диоксафосфинанил)динафтилметан (3). Выход 93%, бесцветные кристаллы, т. пл. 156–158°C (CH_3CN) {т. пл. 156–158°C (диоксан) [25]}. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.62 м (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 2.2$, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$, $^4J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц), 2.53 м (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.6$, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Гц), 3.88 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 1.8$, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Гц), 4.63 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 1.8$, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$, $^3J_{\text{PH}} = 5.0$ Гц), 5.06 с (2H, CH_2), 7.31 м (4H, $\text{H}^{6,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 7.43 д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Гц), 7.69 д (2H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.73 д (2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 8.26 д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 23.6 (CH_2), 28.5 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 60.3 (OCH_2), 119.9 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 13.4$ Гц), 124.1 (C^6), 124.5 (C^5), 125.8 (C^1), 126.7 (C^7), 128.3 (C^4), 128.5 (C^8), 130.8 (C^{10}), 133.9 (C^9), 148.31 д (C^2OP , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 124.36 м. д. Масс-спектр, m/z : 509.1 [M] $^+$.

2,2',7,7'-Тетра-(1,3,2-диоксафосфинанил)динафтилметан (4). Выход 60%, белый порошок, т. пл. 140–141°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.58 д. д (2H, CH_2 , $^4J_{\text{PH}} = 1.9$, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Гц), 1.64 д. д (2H, CH_2 , $^4J_{\text{PH}} = 1.9$, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Гц), 2.51 м (4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.9$, $^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Гц), 3.78 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Гц), 3.89 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Гц), 4.48 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 11.9$ Гц), 4.74 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Гц), 4.96 с (2H, CH_2), 7.07 д. д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Гц), 7.32 д (2H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.61 д (2H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Гц), 7.66 д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.83 с (2H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 23.4 (CH_2), 28.4 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 28.5 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Гц), 59.9 (OCH_2),

60.4 (ОСН₂), 112.8 д (С⁸, ³J_{СР} = 8.6 Гц), 118.8 (С⁶), 118.9 д (С³, ³J_{СР} = 3.8 Гц), 125.1 (С¹), 127.5 (С⁹), 127.9 (С⁴), 130.3 (С⁵), 135.1 (С¹⁰), 148.9 д (С², ²J_{СР} = 6.7 Гц), 151.08 д (С⁷, ²J_{СР} = 6.7 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P, м. д.: 124.5, 123.77. Масс-спектр, *m/z*: 748 [M + H]⁺. Найдено, %: С 56.98; Н 6.42; Р 14.26. С₄₁H₅₂O₁₂P₄. Вычислено, %: С 57.21; Н 6.09; Р 14.3.

2,2'-Ди-(N,N'-диметил-1,3,2-диазафосфинил)динафтилметан (5). Выход 85%, бесцветные кристаллы, т. пл. 158–159°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.83 уш. м (4H, СН₂), 2.15 уш. м (4H, СН₂), 2.79 уш. д (16H, NCH₃, NCH₂, ³J_{PH} = 11.0 Гц), 3.42 уш. м (8H, NCH₂), 5.01 с (2H, СН₂), 7.21 м (4H, Н^{6,7}, ³J_{HH} = 7.8 Гц), 7.48 д (2H, Н³, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 7.63 м (4H, Н^{4,5}, ³J_{HH} = 7.8 Гц), 8.38 д (2H, Н⁸, ³J_{HH} = 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 22.3 (СН₂), 25.8 (СН₂), 40.5 д (NCH₃, ³J_{СР} = 31.6 Гц), 45.1 д (NCH₂, ³J_{СР} = 5.8 Гц), 120.2 д (С³, ³J_{СР} = 16.3 Гц), 123.3 (С^{6/7}), 124.9 (С⁸), 125.5 (С¹), 125.9 (С^{6/7}), 127.9 (С^{4/5}), 128.2 (С^{4/5}), 130.0 (С¹⁰), 134.2 (С⁹), 150.8 (С²). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 126.64 м. д. Масс-спектр, *m/z*: 560 [M]⁺. Найдено, %: С 66.51; Н 6.85; N 10.00. С₃₁H₃₈O₂P₂N₄. Вычислено, %: С 66.42; Н 6.83; N 9.99.

2,2',7,7'-Тетра-(N,N'-диметил-1,3,2-диазафосфинил)динафтилметан (6). Выход 97%, мелко-кристаллический порошок белого цвета, т. пл. 168–170°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.70 уш. м (2H, СН₂), 1.77 уш. м (2H, СН₂), 1.99 уш. м (2H, СН₂), 2.10 уш. м (2H, СН₂), 2.20 д (6H, NCH₃, ³J_{PH} = 42.4 Гц), 2.35 д (6H, NCH₃, ³J_{PH} = 42.4 Гц), 2.47 уш. м (4H, NCH₂), 2.53 уш. м (4H, NCH₂), 2.73 д (6H, NCH₃, ³J_{PH} = 42.4 Гц), 3.06 уш. м (4H, NCH₂), 3.38 уш. м (4H, NCH₂), 4.93 с (2H, СН₂), 6.92 д (2H, Н³, ³J_{HH} = 8.4 Гц), 7.25 д (2H, Н⁶, ³J_{HH} = 8.4 Гц), 7.53 м (4H, Н^{4,5}, ³J_{HH} = 6.9, ³J_{HH} = 8.2 Гц), 7.55 с (2H, Н⁸). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 23.1 (СН₂), 25.9 (СН₂), 26.0 (СН₂), 40.0 д (NCH₃, ²J_{СР} = 30.7 Гц), 40.4 д (NCH₃, ²J_{СР} = 31.6 Гц), 44.5 д (NCH₂, ²J_{СР} = 42.2 Гц), 44.9 д (NCH₃, ²J_{СР} = 45.0 Гц), 113.4 д (С⁸, ³J_{СР} = 7.7 Гц), 118.8 д (С³, ³J_{СР} = 15.3 Гц), 119.1 д (С⁶, ³J_{СР} = 7.7 Гц), 124.7 (С¹), 126.3 (С¹⁰), 127.3 (С⁴), 129.4 (С⁵), 135.3 (С⁹), 151.2 (С²), 154.2 (С⁷). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P, м. д.: 127.71, 126.99. Масс-

спектр, *m/z*: 852 [M]⁺. Найдено, %: С 57.78; Н 7.13; N 13.10. С₄₁H₆₀O₄P₄N₈. Вычислено, %: С 57.74; Н 7.09; N 13.14.

Общая методика алкилирования соединений 1, 2. В ампулу помещали раствор 0.06 ммоль фосфодинафтилметана **1/2** в 2 мл 1,2-дихлорбензола и 0.3/0.6 ммоль алкилирующего реагента. Ампулу помещали в микроволновой реактор и выдерживали в условиях, указанных в табл. 1. Для выделения фосфонатов **9–13** реакционные смеси медленно выливали в 50 мл охлажденного до 0°C гексана. Гексан декантировали, масляный слой промывали холодным гексаном (3×5 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C. Тетрафосфонаты **14–16** выделяли с помощью колоночной хроматографии. В качестве элюента использовали гексан (15–20 мл), который затем заменяли на смесь бензол:диоксан = 3:2 (**14**), 5:2 (**15**), 3:1 (**16**). Растворители полностью упаривали, остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C.

2,2'-Ди-(3-иод-2,2-диметилпропоксиметилфосфонато)-1,1-динафтилметан (9). Выход 70%, светло-коричневое масло, R_f 0.5, 0.6 (бензол:диоксан = 5:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1267.0 (P=O), 1208.9 (P=O), 1127.3 (P-O), 1033.7 (P-O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.91 с [3H, C(CH₃)₂], 0.92 с [3H, C(CH₃)₂], 0.96 с [3H, C(CH₃)₂], 0.97 с [3H, C(CH₃)₂], 1.33 д (3H, PCH₃, ²J_{PH} = 17.4 Гц), 1.35 д (3H, PCH₃, ²J_{PH} = 17.4 Гц), 3.04 м (2H, СН₂I, ²J_{HH} = 7.3 Гц), 3.06 м (2H, СН₂I, ²J_{HH} = 6.0 Гц), 3.61 м (2H, СН₂O, ³J_{PH} = 9.7, ³J_{HH} = 5.5 Гц), 3.74 м (4H, СН₂O, ³J_{PH} = 9.6, ³J_{HH} = 5.5 Гц), 4.94 с (2H, Naph-CH₂-Naph), 7.38 д. д (4H, Н^{3,7}, ³J_{HH} = 5.5, ³J_{HH} = 7.8 Гц), 7.69 д. д (4H, Н^{4,6}, ³J_{HH} = 5.5, ³J_{HH} = 9.2 Гц), 7.78 д. д (2H, Н⁸, ³J_{HH} = 6.4, ³J_{HH} = 9.1 Гц), 8.11 д. д (2H, Н⁵, ³J_{HH} = 6.9, ³J_{HH} = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 10.5 д (PCH₃, ¹J_{СР} = 145.7 Гц), 11.8 д (PCH₃, ¹J_{СР} = 147.3 Гц), 18.4 (СН₂I), 23.7 (ССН₃), 23.8 (ССН₃), 24.1 (СН₂), 35.0 д (ССН₃, ³J_{СР} = 7.7 Гц), 72.6 д (СН₂O, ²J_{СР} = 6.7 Гц), 72.7 д (СН₂O, ²J_{СР} = 6.7 Гц), 120.3 (С⁸), 124.3 (С³), 125.1 (С⁷), 126.9 (С⁶), 128.5 (С⁴), 128.8 (С^{5,1}), 131.4 (С¹⁰), 133.3 (С⁹), 146.3 д (С², ²J_{СР} = 8.6 Гц), 146.4 д (С², ²J_{СР} = 8.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P, м. д.: 29.14, 29.09. Масс-спектр, *m/z*: 848.4 [M]⁺. Найдено, %: С 46.83; Н 4.98. С₃₃H₄₀I₂O₆P₂. Вычислено, %: С 46.71; Н 4.75.

2,2'-Ди-(3-иод-2,2-диметилпропоксиметилфосфонато)-1,1-динафтилметан (9*) выде-

лен из смеси метилфосфонатов **9** с помощью колоночной хроматографии (бензол:диоксан = 5:1). Выход 30%, бесцветное масло, R_f 0.5 (бензол:диоксан = 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1267.0 (P=O), 1208.9 (P=O), 1127.3 (P-O), 1033.7 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 с [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.97 с [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.4$ Гц), 3.04 д (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Гц), 3.06 д (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 9.64$ Гц), 3.61 д. д (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.8$, $^3J_{\text{HH}} = 4.56$ Гц), 3.74 д. д (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}} = 9.6$, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 4.94 с (2H, CH_2), 7.38 д. д (4H, $\text{H}^{3,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 7.69 м (4H, $\text{H}^{4,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Гц), 7.78 д (2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 8.11 д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.8 д (PCH_3 , $^1J_{\text{PC}} = 145.7$ Гц), 18.5 (CH_2I), 23.7 (CCH_3), 23.8 (CCH_3), 24.2 (CH_2), 35.0 д (CCH_3 , $^3J_{\text{PC}} = 7.7$ Гц), 72.7 д (OCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 120.3 (C^8), 124.3 (C^3), 125.1 (C^7), 126.9 (C^6), 128.5 (C^4), 128.8 ($\text{C}^{5,1}$), 131.4 (C^{10}), 133.3 (C^9), 146.36 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 29.11 м. д. Масс-спектр, m/z : 848.4 [M] $^+$. Найдено, %: С 46.83; Н 4.98. $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 46.71; Н 4.75.

2,2'-Ди-(3-иод-2,2-диметилпропокси-этилфосфонато)-1,1-динафтилметан (10). Выход 64%, темно-желтое масло, R_f 0.55, 0.63 (бензол:диоксан = 6:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1254.2 (P=O), 1048.8 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.93 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.96 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.97 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 м (3H, PCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 1.35 м (3H, PCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 1.75 м (4H, PCH_2CH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 3.04 м (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 3.07 м (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Гц), 3.67 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.0$, $^2J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 3.81 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 9.6$, $^2J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 4.94 с (2H, CH_2), 7.34 м (4H, $\text{H}^{3,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 7.70 м (4H, $\text{H}^{4,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 8.09 м (4H, $\text{H}^{8,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.7 д (PCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 18.4 (CH_2I), 19.1 д (PCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 141.9$ Гц), 23.8 (CCH_3), 23.9 (CH_2), 35.1 д (CCH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Гц), 72.73 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 120.37 (C^8), 124.37 (C^3), 125.04 (C^7), 125.8 (C^1), 126.75 (C^6), 128.63 (C^4), 128.73 (C^5), 131.42 (C^{10}), 133.36 (C^9), 146.2 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Гц), 146.3 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 32.09 м. д. Масс-спектр, m/z : 876.9 [M] $^+$. Найдено, %: С 47.83; Н 4.98. $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 47.96; Н 5.06.

2,2'-Ди-(3-бром-2,2-диметилпропокси-бензилфосфонато)-1,1-динафтилметан (11). Выход 75%, зеленое масло, R_f 0.41, 0.56 (гексан:этилацетат = 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1245.3 (P=O), 1209.8 (P=O), 1035.7 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.79 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.81 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.82 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.83 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.95 м (4H, PCH_2), 3.08 уш. с (4H, CH_2Br), 3.67 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.6$, $^2J_{\text{HH}} = 5.48$ Гц), 4.75 с (2H, CH_2), 7.19 уш. с (10H, Ph), 7.39 м (2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 5.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 7.70 м (4H, $\text{H}^{3,4}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.70 м (2H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц), 7.78 м (4H, $\text{H}^{8,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 22.7 (CCH_3), 23.8 (CH_2), 33.4 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 138.9$ Гц), 36.2 д (CCH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 41.8 (CH_2Br), 72.2 д (OCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Гц), 120.4 (C^6), 124.5 (C^5), 125.2 (C^7), 126.0 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Гц), 126.8 (Ph), 127.3 (Ph), 128.6 (C^4), 128.8 (C^8), 130.0 (Ph), 130.6 (Ph), 131.5 (C^{10}), 133.4 (C^9), 146.3 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Гц), 146.4 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 24.69, 24.61. Масс-спектр, m/z : 906.9 [M] $^+$, 928.9 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 59.20; Н 5.68. $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 59.62; Н 5.34.

2,2'-Ди-(3-бром-2,2-диметилпропокси-этилацетатофосфонато)-1,1-динафтилметан (12). Выход 70%, темно-желтое масло, R_f 0.92 (гексан:этилацетат = 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1737.3 (C=O), 1279.7 (P=O), 1210.3 (P=O), 1031.1 (P-O), 1002.5 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.92 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.95 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.97 с [3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.16 т (3H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 1.35 т (3H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 2.96 м (4H, PCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 3.04 с (2H, CH_2Br), 3.07 с (2H, CH_2Br), 3.67 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.0$, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 3.81 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 9.6$, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 4.09 к (4H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц), 4.94 с (2H, CH_2), 7.34 м (4H, $\text{H}^{3,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 7.70 м (4H, $\text{H}^{4,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 8.09 м (4H, $\text{H}^{8,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.1 (OCH_2CH_3), 22.7 (CCH_3), 22.8 (CCH_3), 23.8 (CH_2), 34.1 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 137.1$ Гц), 35.5 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 135.2$ Гц), 36.2 (CCH_3), 42.7 (CH_2Br), 62.1 (OCH_2CH_3), 72.7 д (OCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 120.2 (C^6), 124.4 (C^5), 125.3 (C^7), 126.0 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Гц), 128.5 (C^4), 128.8 (C^8), 131.6 (C^{10}), 133.3 (C^9), 146.4 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц), 165.1 д (C=O),

$^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 165.2 (C=O). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 18.24, 18.19. Масс-спектр, m/z : 921.1 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 52.20; Н 5.18. $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$. Вычислено, %: С 52.13; Н 5.38.

2,2',7,7'-Тетра-(3-иод-2,2-диметилпропокси-метилфосфонато)-1,1-динафтилметан (13).

Выход 74%, бесцветное масло, R_f 0.35, 0.50, 0.57 (бензол:диоксан = 3:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1255.9 (P=O), 1207.6 (P=O), 1037.7 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.93 с [6H, C(CH₃)₂], 0.94 с [6H, C(CH₃)₂], 1.00 с [6H, C(CH₃)₂], 1.04 с [6H, C(CH₃)₂], 1.45 уш. д (6H, PCH₃, $^2J_{\text{PH}} = 18.3$ Гц), 1.52 уш. д (3H, PCH₃, $^2J_{\text{PH}} = 17.9$ Гц), 3.05 м (4H, CH₂I, $^2J_{\text{HH}} = 10.1$ Гц), 3.11 м (2H, CH₂I, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Гц), 3.63 уш. м (2H, CH₂O), 3.80 уш. м (4H, CH₂O), 3.90 уш. м (2H, CH₂O), 4.84 с (2H, CH₂), 7.33 д (2H, H³, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.63 д (4H, H^{4/6}, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Гц), 7.70 д (4H, H^{4/6}, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.78 д (2H, H^{5,8}, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.9 д (PCH₃, $^1J_{\text{CP}} = 145.7$ Гц), 11.1 д (PCH₃, $^1J_{\text{CP}} = 147.6$ Гц), 11.2 д (PCH₃, $^1J_{\text{PC}} = 145.7$ Гц), 11.3 д (PCH₃, $^1J_{\text{CP}} = 145.7$ Гц), 18.5 (CH₂I), 23.8 (CCH₃), 23.9 (CCH₃), 24.3 (CH), 35.0 д (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 35.1 д (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 72.3 (CH₂O), 72.8 д (OCH₂, $^2J_{\text{CP}} = 7.7$ Гц), 114.3 (C⁸), 119.9 (C⁶), 125.1 (C^{3,4}), 128.5 (C¹), 128.9 (C⁵), 130.9 (C¹⁰), 134.1 (C⁹), 147.2 д (C², $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц), 149.1 д (C⁷, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 28.55, 28.66, 29.35, 29.46. Масс-спектр, m/z : 1428.7 [M] $^+$. Найдено, %: С 37.91; Н 4.98. $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{I}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: С 37.84; Н 4.52.

2,2',7,7'-Тетра-(3-иод-2,2-диметилпропокси-этилфосфонато)-1,1-динафтилметан (14). Выход 74%, темно-желтое масло, R_f 0.52 (бензол:диоксан = 3:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1248.1 (P=O), 1209.3 (P=O), 1029.0 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91–1.01 [24H, C(CH₃)₂], 1.45 м (12H, PCH₂CH₃), 1.70–1.89 м (8H, PCH₂CH₃), 3.04 уш. с (4H, CH₂I), 3.08 уш. с (4H, CH₂I), 3.65 уш. м (2H, CH₂O), 3.78 уш. м (4H, CH₂O), 3.88 уш. м (2H, CH₂O), 4.84 с (2H, CH₂), 7.34 д (2H, H³, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц), 7.68–7.75 м (8H, H^{4-6,8}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.7 (PCH₂CH₃), 6.8 (PCH₂CH₃), 18.4 (CH₂I), 18.8 д (PCH₂CH₃, $^1J_{\text{CP}} = 140.9$ Гц), 18.9 д (PCH₂CH₃, $^1J_{\text{CP}} = 140.9$ Гц), 23.8 (CCH₃), 24.0 (CH₂), 35.1 д (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 35.2 д (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 72.1 д (CH₂O, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 72.8 д (CH₂O, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 114.3 (C⁸), 120.1 (C⁶), 125.1 (C³), 128.5 (C⁴),

128.9 (C^{1,5}), 130.7 (C¹⁰), 134.2 (C⁹), 147.0 д (C², $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц), 149.2 д (C⁷, $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 31.33, 31.39. Масс-спектр, m/z : 1484.7 [M] $^+$. Найдено, %: С 39.91; Н 4.98. $\text{C}_{49}\text{H}_{72}\text{I}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: С 39.64; Н 4.89.

2,2',7,7'-Тетра-(3-бром-2,2-диметилпропокси-бензилфосфонато)-1,1-динафтилметан (15).

Выход 81%, темно-вишневое масло, R_f 0.79 (бензол:диоксан = 5:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1247.2 (P=O), 1203.2 (P=O), 1028.7 (P-O), 1014.2 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.80 с [12H, C(CH₃)₂], 0.82 с [12H, C(CH₃)₂], 3.14 уш. с (16H, PCH₂, CH₂Br), 3.75 уш. м (8H, CH₂O), 4.63 с (2H, CH₂), 7.21 уш. с (26H, Ph, H³), 7.62 м (4H, H^{4,6}), 7.72 м (4H, H^{5,8}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 22.7 (CCH₃), 24.0 (CH₂), 33.4 д (PCH₂, $^1J_{\text{PC}} = 134.2$ Гц), 36.2 (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 41.8 (CH₂Br), 71.6 д (OCH₂, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 72.3 (OCH₂), 114.4 (C⁸), 120.1 (C⁶), 125.3 (C³), 127.3 (Ph), 128.5 (C⁴), 128.8 (C¹), 128.9 (C⁵), 129.9 (Ph), 130.0 (Ph), 130.6 (Ph), 130.8 (C¹⁰), 134.1 (C⁹), 147.1 (C²), 149.2 д (C⁷, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 24.91, 24.08. Масс-спектр, m/z : 1566.9 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 53.40; Н 4.98. $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{Br}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: С 53.64; Н 5.22.

2,2',7,7'-Тетра-(3-бром-2,2-диметилпропокси-этилацетатофосфонато)-1,1-динафтилметан (16).

Выход 79%, темно-желтое масло, R_f 0.49 (бензол:диоксан = 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1732.9 (C=O), 1265.9 (P=O), 1200.8 (P=O), 1027.4 (P-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.96 уш. с [24H, C(CH₃)₂], 1.19 м (12H, OCH₂CH₃), 2.98 м (8H, PCH₂), 3.24 уш. с (8H, CH₂Br), 3.86 м (4H, CH₂O), 3.98 м (4H, CH₂O), 4.09 м (8H, OCH₂CH₃), 4.90 с (2H, CH₂), 7.33 м (2H, H³), 7.68–7.83 м (8H, H^{4-6,8}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.1 (OCH₂CH₃), 14.2 (OCH₂CH₃), 22.7 (CCH₃), 22.8 (CCH₃), 24.0 (CH₂), 33.86 д (PCH₂, $^1J_{\text{CP}} = 136.1$ Гц), 34.14 д (PCH₂, $^1J_{\text{CP}} = 138.9$ Гц), 36.2 д (CCH₃, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 41.8 (CH₂Br), 61.8 (OCH₂CH₃), 61.9 (OCH₂CH₃), 72.2 д (OCH₂, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 72.8 д (OCH₂, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 114.6 (C⁸), 120.2 (C⁶), 125.4 (C³), 128.4 (C⁴), 128.6 (C¹), 129.2 (C⁵), 130.8 (C¹⁰), 134.0 (C⁹), 146.8 д (C², $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 148.8 д (C⁷, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 165.1 (C=O). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 17.12, 18.29. Масс-спектр, m/z : 1528.8 [M] $^+$, 1550.9 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 44.52; Н 5.30. $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{Br}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: С 44.78; Н 5.27.

Алкилирование 2,2'-ди-1,3,2-диоксафосфинанилдинафтилметана 3. а. Смесь 0.2 ммоль фосфодинафтилметана **3** и 1 ммоль алкилирующего реагента (MeI, EtI) в 2 мл 1,2-дихлорбензола выдерживали в микроволновом реакторе 30 мин при 100°C. Продукты реакции (**17*** и **18**; **19*** и **20**) выделяли с помощью колоночной хроматографии. В качестве элюента использовали смесь бензол:диоксан = 5:1. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C.

б. Смесь 0.2 ммоль фосфодинафтилметана **3** и 2 ммоль алкилирующего реагента (MeI, EtI, $\text{EtCH}_2\text{COOEt}$) в 2 мл 1,2-дихлорбензола выдерживали в микроволновом реакторе 30 мин при 100°C. Для выделения соединений **17**, **21** реакционные смеси охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали в 50 мл охлажденного до 0°C гексана. Растворитель декантировали, остаток трижды промывали гексаном (5 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C. Соединения **19*** и **20** выделяли с помощью колоночной хроматографии, используя в качестве элюента смесь бензол:диоксан = 5:1. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C.

в. Смесь 0.2 ммоль фосфодинафтилметана **3** и 1 ммоль алкилирующего реагента (MeI, EtI) в 2 мл диоксана выдерживали 1 (MeI) или 3 ч (EtI) при 100°C в микроволновом реакторе. Для выделения соединений **17** реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали в 50 мл охлажденного до 0°C гексана. Растворитель декантировали, остаток трижды промывали гексаном (5 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C.

2,2'-Ди-(3-иодпропоксиметилфосфонато)-1,1-динафтилметан (17*). Выход 14% (метод а), бесцветное масло, R_f 0.2. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1242.5 (P=O), 1208.2 (P=O), 1181.9 (P–O), 1030.1 (P–O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.9$ Гц), 1.97 м (4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 2.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 3.07 м (4H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 1.9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц), 3.91 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 4.02 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.6$, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 4.92 с (2H, CH_2), 7.40 м (4H, $\text{H}^{6,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 7.69 м (4H, $\text{H}^{3,4}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.79 д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Гц), 8.10 д (2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 1.2 (CH_2I), 11.5 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 144.7$ Гц), 24.2 (CH_2), 33.8 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 65.9 д (CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц),

120.2 (C^3), 124.3 (C^8), 125.1 (C^7), 125.8 д (C^1 , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 126.9 (C^6), 128.6 (C^4), 128.8 (C^5), 131.4 (C^{10}), 133.3 (C^9), 146.3 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 29.33 м. д. Масс-спектр, m/z : 792 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 43.83; Н 4.18. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 43.96; Н 4.07.

2,2'-Ди-(3-иодпропоксиметилфосфонато)-1,1-динафтилметан (смесь изомеров) (17). Выход 70% (метод б), 87% (метод в), бесцветное масло, R_f 0.2, 0.18. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1242.6 (P=O), 1207.4 (P=O), 1182.7 (P–O), 1028.5 (P–O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 д (3H, PCH_3 , $^1J_{\text{PH}} = 17.4$ Гц), 1.35 д (3H, PCH_3 , $^1J_{\text{PH}} = 17.8$ Гц), 1.95 м (4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 2.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 3.05 м (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 1.9$, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Гц), 3.07 м (2H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 2.3$, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Гц), 3.91 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 10.1$, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 4.02 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{PH}} = 9.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц), 4.92 с (2H, CH_2), 7.40 м (4H, $\text{H}^{6,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 7.69 д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.78 м (2H, $\text{H}^{4,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 8.10 д (2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 1.21 (CH_2I), 1.24 (CH_2I), 11.2 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 144.7$ Гц), 11.3 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 144.7$ Гц), 24.1 (CH_2), 33.7 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 33.8 д (CH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 65.9 д (CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 66.0 д (CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 120.2 (C^3), 124.3 (C^8), 125.2 (C^7), 125.8 (C^1 , $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 126.9 (C^6), 128.6 (C^4), 128.8 (C^5), 131.4 (C^{10}), 133.3 (C^9), 146.40 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц), 146.44 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 29.41, 29.36. Масс-спектр, m/z : 792 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 43.85; Н 4.16. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 43.96; Н 4.07.

2,2'-Ди-(3-иодпропоксиэтилфосфонато)-1,1-динафтилметан (19*). Выход 19% (метод а), 38% (метод б), бесцветное масло, R_f 0.36. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1264.6 (P=O), 1210.4 (P=O), 1182.7 (P–O), 1060.2 (P–O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.13 м (6H, PCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 20.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 1.75 м (4H, PCH_2CH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 18.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 1.98 м (4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 3.04 м (4H, CH_2I , $^2J_{\text{HH}} = 6.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 3.95 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}} = 10.5$, $^2J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{PH}} = 2.8$ Гц), 4.07 м (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^2J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Гц), 4.94 с (2H, CH_2), 7.36 м (4H, $\text{H}^{3,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 7.77 м (4H, $\text{H}^{4,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Гц), 8.09 м (4H, $\text{H}^{5,8}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 1.1 (CH_2I), 6.7 д (PCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Гц), 19.2 д (PCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CP}} =$

142.8 Гц), 23.9 (CH₂), 34.0 д (CH₂, ³J_{CP} = 5.8 Гц), 66.14 д (CH₂O, ²J_{CP} = 6.7 Гц), 120.2 (C³), 124.3 (C⁸), 125.1 (C⁶), 125.84 д (C¹, ³J_{CP} = 5.8 Гц), 126.8 (C⁷), 128.6 (C⁴), 128.7 (C⁵), 131.4 (C¹⁰), 133.4 (C⁹), 146.3 д (C², ²J_{CP} = 9.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 32.52 м. д. Масс-спектр, *m/z*: 820 [M]⁺. Найдено, %: С 45.53; Н 4.38. C₃₁H₃₆I₂O₆P₂. Вычислено, %: С 45.39; Н 4.42.

2,2'-Ди-(3-иодпропоксиэтилацетато-фосфонато)-1,1-динафтилметан (смесь изомеров) (21). Выход 75% (метод б), бесцветное масло, R_f 0.36, 0.32. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1731.7 (C=O), 1261.9 (P=O), 1203.1 (P=O), 1112.5 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.17 т (3H, OCH₂CH₃, ³J_{HH} = 6.9 Гц), 1.18 т (3H, OCH₂CH₃, ³J_{HH} = 6.2 Гц), 2.06 уш. с (4H, CH₂), 2.90 м (4H, PCH₂, ²J_{HH} = 10.8, ²J_{PH} = 15.6 Гц), 3.33 м (4H, OCH₂CH₃, ³J_{HH} = 6.2 Гц), 4.08 м (6H, CH₂O, CH₂Br, ³J_{PH} = 12.4, ³J_{HH} = 5.5 Гц), 4.24 м (2H, CH₂O, ³J_{PH} = 11.4, ³J_{HH} = 5.9 Гц), 4.95 с (2H, CH₂), 7.38 м (4H, H^{3,6}, ³J_{HH} = 6.9 Гц), 7.74 м (6H, H^{4,5,7}, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 9.6 Гц), 8.06 уш. д (2H, H⁸, ³J_{HH} = 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 14.1 (CH₂CH₃), 23.8 (CH₂), 28.8 (CH₂CH₃), 28.9 (CH₂CH₃), 33.2 д (CH₂, ³J_{CP} = 6.7 Гц), 34.7 д (PCH₂, ¹J_{CP} = 138.0 Гц), 62.0 (CH₂Br), 65.4 д (CH₂O, ²J_{CP} = 6.7 Гц), 65.4 д (CH₂O, ²J_{CP} = 5.8 Гц), 120.1 (C³), 124.3 (C⁸), 125.3 (C⁶), 126.05 д (C¹, ³J_{CP} = 4.8 Гц), 126.9 (C⁷), 128.8 (C⁴), 128.8 (C⁵), 131.1 (C¹⁰), 133.3 (C⁹), 146.0 д (C², ²J_{CP} = 8.6 Гц), 165.1 д (C=O, ²J_{CP} = 4.8 Гц), 165.2 д (C=O, ³J_{CP} = 4.8 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_p, м. д.: 18.62, 18.53. Масс-спектр, *m/z*: 843 [M]⁺, 865 [M + Na]⁺. Найдено, %: С 49.53; Н 4.38. C₃₅H₄₀Br₂O₁₀P₂. Вычислено, %: С 49.90; Н 4.79.

8-Метил-16H-динафто[2,1-d:1',2'-g][1,3,2]ди-оксафосфоцин-8-оксид (18). Выход 25% (метод а), белый порошок, т. пл. 188–190°C, R_f 0.45. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1263.0 (P=O), 1210.8 (P=O), 1059.3 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.94 д (3H, PCH₃, ²J_{PH} = 17.9 Гц), 4.92 д. д (2H, CH₂, ²J_{HH} = 16.0 Гц), 7.21 д (2H, H³, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 7.45 д. д (2H, H^{6/7}, ³J_{HH} = 6.9, ³J_{HH} = 7.8 Гц), 7.55 д. д (2H, H^{6/7}, ³J_{HH} = 7.8, ³J_{HH} = 6.9 Гц), 7.55 д (2H, H⁴, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 7.4 д (2H, H⁵, ³J_{HH} = 8.3 Гц), 8.25 д (2H, H⁸, ³J_{HH} = 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 12.7 д (PCH₃, ¹J_{CP} = 146.6 Гц), 24.3 (CH₂), 120.4 д (C³, ³J_{CP} = 4.8 Гц), 123.6 (C⁸), 124.3 д (C¹, ³J_{CP} = 4.8 Гц), 125.4 (C^{6/7}), 127.5 (C^{6/7}), 129.1 (C⁴),

129.2 (C⁵), 131.9 (C¹⁰), 132.9 (C⁹), 148.50 д (C², ²J_{CP} = 10.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 26.89 м. д. Масс-спектр, *m/z*: 363 [M]⁺. Найдено, %: С 73.73; Н 4.98. C₂₂H₁₇O₃P. Вычислено, %: С 73.33; Н 4.76.

8-Этил-16H-динафто[2,1-d:1',2'-g][1,3,2]ди-оксафосфоцин-8-оксид (20). Выход 19% (метод а), 13% (метод б), 45% (метод в), белый порошок, т. пл. 183–185°C, R_f 0.49. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1264.6 (P=O), 1211.2 (P=O), 1161.3 (P=O), 1059.8 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.45 м (6H, PCH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.8, ²J_{PH} = 21.5 Гц), 2.21 м (4H, CH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.8, ²J_{PH} = 18.8 Гц), 5.02 д. д (2H, CH₂, ³J_{HH} = 16.0 Гц), 7.20 д (2H, H³, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 7.45 д. д (2H, H^{6/7}, ³J_{HH} = 7.3, ³J_{HH} = 7.3 Гц), 7.55 д. д (2H, H^{6/7}, ³J_{HH} = 7.3, ³J_{HH} = 6.9 Гц), 7.75 д (2H, H⁴, ³J_{HH} = 9.2 Гц), 7.84 д (2H, H⁵, ³J_{HH} = 7.8 Гц), 8.26 д (2H, H⁸, ³J_{HH} = 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 6.6 д (PCH₂CH₃, ²J_{CP} = 7.7 Гц), 19.9 д (PCH₂CH₃, ¹J_{CP} = 142.8 Гц), 24.3 (CH₂), 120.3 д (C³, ³J_{CP} = 4.8 Гц), 123.6 (C⁸), 124.3 д (C¹, ³J_{CP} = 4.8 Гц), 125.3 (C^{6/7}), 127.4 (C^{6/7}), 129.0 (C⁴), 129.2 (C⁵), 131.8 (C¹⁰), 132.9 (C⁹), 148.7 д (C², ²J_{CP} = 11.5 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 29.68 м. д. Масс-спектр, *m/z*: 375 [M]⁺. Найдено, %: С 73.75; Н 4.98. C₂₂H₁₇O₃P. Вычислено, %: С 73.79; Н 5.12.

Фосфоциклизация 2,2'-ди-(3-иодпропокси-метилфосфонато)-1,1-динафтилметана 17. Раствор 0.34 ммоль фосфодинафтилметана **17** в 2 мл 1,2-дихлорбензола выдерживали в микроволновом реакторе 2 ч при 100°C, затем реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и разделяли с помощью колоночной хроматографии. В качестве элюента использовали смесь бензол:диоксан = 5:1. После удаления растворителя соединение **18** сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C. Выход 64%, белый порошок, т. пл. 188–190°C, R_f 0.45. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 26.89 м. д.

2,2',7,7'-Тетра-(3-иодпропоксиметил-фосфонато)-1,1-динафтилметан (22). Смесь 0.121 ммоль фосфодинафтилметана **4** и 2.43 ммоль иодистого метила в 2 мл диоксана выдерживали в микроволновом реакторе при 85°C 1.5 ч, затем реакцию смесь частично упаривали и медленно выливали в 20 мл охлажденного до 0°C гексана. Гексан декантировали, масляный слой промывали холодным гексаном (3×5 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–75°C. Выход 74%, масло, R_f 0.28, 0.46 (бензол:диоксан = 3:2). ИК спектр, ν, см⁻¹:

1255.9 (P=O), 1207.6 (P=O), 1037.7 (P–O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 д (3H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.9$ Гц), 1.45 д (3H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.4$ Гц), 1.47 д (3H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.4$ Гц), 1.50 д (3H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 17.4$ Гц), 1.99 уш. м (8H, CH_2), 3.05 м (4H, CH_2I , $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 3.11 м (4H, CH_2I , $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц), 3.90 уш. м (2H, CH_2O), 4.06 уш. м (4H, CH_2O), 4.31 уш. м (2H, CH_2O), 4.84 с (2H, CH_2), 7.27 д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.61 д (2H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.68 д (2H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 7.76 уш. д (4H, $\text{H}^{5,8}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 1.3 (CH_2I), 1.4 (CH_2I), 11.1 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 142.8$ Гц), 11.2 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 143.8$ Гц), 11.3 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 144.7$ Гц), 11.4 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 143.8$ Гц), 24.2 (CH_2), 33.8 (CH_2), 33.9 (CH_2), 65.7 д (CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 66.2 д (OCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 114.3 (C^8), 119.8 (C^6), 120.0 (C^3), 125.1 (C^1), 128.6 (C^4), 129.1 (C^5), 130.9 (C^{10}), 134.1 (C^9), 147.2 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 7.7$ Гц), 149.1 д (C^7 , $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 29.57, 29.49, 29.41, 29.30 м. д. Масс-спектр, m/z : 1316 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 33.91; Н 3.98. $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{I}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: С 33.76; Н 3.68.

2,2'-Ди-(2-метил-*N,N'*-диметил-1,3,2-диазафосфинил)динафтилметандиодид (23).

a. К раствору 0.09 ммоль фосфодинафтилметана **5** в 1 мл растворителя (CHCl_3 , 1,2-дихлорбензол, C_6H_6) добавляли 0.9 ммоль иодистого метила и выдерживали полученную смесь при 20–25°C 8 (CHCl_3) или 15 сут (1,2-дихлорбензол, C_6H_6). Осадок отфильтровывали и промывали растворителем. Остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 75°C. Выход 82% (CHCl_3), 57%, (1,2-дихлорбензол), 94% (C_6H_6), белый порошок, т. пл 160–162°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.64 уш. м (2H, CH_2), 1.86 уш. м (2H, CH_2), 2.35 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 16.9$ Гц), 2.78 д (12H, NCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Гц), 3.14 уш. м (4H, NCH_2), 3.25 уш. м (4H, NCH_2), 4.97 с (2H, CH_2), 7.31 д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Гц), 7.44 м (4H, $\text{H}^{6,7}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 7.95 м (4H, $\text{H}^{4,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 8.04 д (2H, H^8 , $J = 9.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 9.9 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 127.5$ Гц), 23.7 (CH_2), 24.6 д (CH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 35.4 д (NCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 49.7 (NCH_2), 118.8 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Гц), 124.8 (C^8), 126.5 ($\text{C}^{6/7}$), 126.9 (C^1 , $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 127.9 ($\text{C}^{6/7}$), 129.4 (C^5), 130.3 (C^4), 131.8 (C^{10}), 133.1 (C^9), 144.80 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMCO}-d_6$): δ_{P} 50.38 м. д. Масс-спектр, m/z : 717 $[\text{M} - \text{I}]^+$. Найдено, %: С

46.92; Н 5.27; N 6.59. $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{N}_4\text{I}_2$. Вычислено, %: С 46.93; Н 5.25; N 6.63.

б. К раствору 0.094 ммоль фосфодинафтилметана **5** в 1 мл растворителя (CHCl_3 , 1,2-дихлорбензол) добавляли 1.97 ммоль иодистого метила и выдерживали полученную смесь при 50–55°C 30 ч. Осадок отфильтровывали и промывали растворителем. Остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 75°C. Выход 80% (CHCl_3), 55% (1,2-дихлорбензол).

2,2',7,7'-Тетра-(2-метил-*N,N'*-диметил-1,3,2-диазафосфинил)динафтилметантетраиодид (24).

К раствору 0.086 ммоль фосфодинафтилметана **6** в 1 мл растворителя (CHCl_3 , C_6H_6) добавляли 1.72 ммоль иодистого метила. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 (CHCl_3) или 15 сут (C_6H_6) при 20–25°C. Осадок отфильтровывали и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 75°C. Выход 60% (CHCl_3), 85% (C_6H_6), белый порошок, т. пл. 215–217°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.71 уш. м (4H, CH_2), 1.86 уш. м (4H, CH_2), 2.23 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 2.29 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 21.9$ Гц), 2.30 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 22.3$ Гц), 2.35 д (6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 22.2$ Гц), 2.45 д (6H, NCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Гц), 2.46 д (6H, NCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Гц), 2.65 уш. м (8H, NCH_2), 2.75 уш. м. (8H, NCH_2), 2.87 уш. м (8H, NCH_2), 3.06 уш. м (8H, NCH_2), 4.78 с (2H, CH_2), 7.35 уш. м (2H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц), 7.77 уш. м (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц), 8.13 уш. м (4H, $\text{H}^{4,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц), 8.24 уш. с (2H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 9.2 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 139.8$ Гц), 10.9 д (PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 138.9$ Гц), 22.8 (CH_2), 24.5 (CH_2), 24.6 (CH_2), 33.1 (NCH_3), 35.6 (NCH_2), 45.9 (NCH_3), 49.3 (NCH_2), 52.9 (NCH_2), 115.7 (C^3), 119.2 (C^8), 120.8 (C^6), 126.3 (C^1), 128.8 (C^4), 129.2 (C^5), 130.0 (C^{10}), 133.9 (C^9), 147.1 (C^2), 147.7 (C^7). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{P} , м. д.: 51.48, 51.62, 52.29, 52.47. Масс-спектр, m/z : 1423 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 38.10; Н 5.15; N 7.92. $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{P}_4\text{N}_8\text{I}_4$. Вычислено, %: С 38.05; Н 5.11; N 7.89.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00347а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinalli R., Pedrini A., Dalcanale E.* // Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. P. 7006. doi 10.1039/C8CS00271A
2. *Jie K., Zhou Y., Yao Y., Huang F.* // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 3568. doi 10.1039/C4CS00390J
3. *Raynal M., Ballester P., Vidal-Ferrana A., van Leeuwen P. W. N. M.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 1734. doi 10.1039/C3CS60037H
4. *Deraedt C., Astruc D.* // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 324. P. 106. doi 10.1016/j.ccr.2016.07.007
5. *Gokel G.W., Negin S.* // Adv. Drug Del. Rev. 2012. Vol. 64. P. 784. doi 10.1016/j.addr.2012.01.011
6. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
7. *Burilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Konig B., Antipin I.S.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 101177. doi 10.1039/C5RA18294H
8. *Hooley R.J., Rebek J., Jr.* // Chemistry & Biology. 2009. Vol. 16. P. 255. doi 10.1016/j.chembiol.2008.09.015
9. *Sémeril D., Matt D.* // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 279. P. 58. doi 10.1016/j.ccr.2014.06.019
10. *Cherenok S., Kalchenko V.* // Top Heterocycl. Chem. 2009. Vol. 20. P. 229. doi 10.1007/7081_2008_12
11. *Nifantiev E.E., Maslennikova V.I., Merkulov R.V.* // Acc. Chem. Res. 2005. Vol. 38. P. 108. doi 10.1021/ar0401810
12. *Антипин И.С., Казакова Э.Х., Хабихер В.Д., Коновалов А.И.* // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 11. С. 995; *Antipin I.S., Kazakova E.Kh., Habicher W.D., Kononov A.I.* // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N. 11. P. 905. doi 10.1070/RC1998v067n11ABEH000472
13. *Bhattacharya A.K., Thyagarman G.* // Chem. Rev. 1981. Vol. 81. P. 415. doi 10.1021/cr00044a004
14. *Babu B.H., Prasad G.S., Raju C.N., Rao M.V.B.* // Curr. Org. Synth. 2017. Vol. 14. N 6. P. 883. doi 10.2174/1570179414666161230144455
15. *Maier L.* // Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 1976. Vol. 6. N 2. P. 133. doi 10.1080/00945717608057350
16. *Sing G.* // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. P. 1060. doi 10.1021/jo01321a007
17. *Denmark S.E., Kim J.-H.* // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 7535. doi 10.1021/jo00128a028
18. *Denmark S.E., Chien-Tien Chen* // J. Org. Chem. 1994. Vol. 59. P. 2922. doi 10.1021/jo00090a004
19. *Afarinkia K., Binch H.M., De Pascale E.* // Synlett. 2000. Vol. 12. P. 1769. doi 10.1055/s-2000-8695
20. *Afarinkia K., De Pascale E.* // Synlett. 2002. Vol. 6. P. 990. doi 10.1055/s-2002-31895
21. *Shipov A.E., Genkina G.K., Petrovskii P.V., Lyssenko K.A., Mastryukova T.A.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2008. Vol. 183. P. 646. doi 10.1080/10426500701795910
22. *Shipov A.E., Genkina G.K., Petrovskii P.V., Goryunov E.I., Makarov M.V.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2011. Vol. 186. P. 945. doi 10.1080/10426507.2010.520281
23. *Serkova O.S., Glushko V.V., Egorova M.A., Maslennikova V.I.* // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 2586. doi 10.1016/j.tetlet.2018.05.062
24. *Maslennikova V.I., Sotova T. Yu., Vasyanina L.K., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Adamson S.O., Dement'ev A.I., Habicher W.D., Nifant'ev E.E.* // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 4162. doi 10.1016/j.tet.2007.02.095
25. *Баталова Т.А., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Бельский В.К., Нифантьев Э.Е.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. С. 1497; *Batalova T.A., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Belsky V.K., Nifant'ev E.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. P. 1406.
26. *Kasthuraiah M., Ravi Sankar A.U., Kumar B.S., Reddy C.S., Raju C.N.* // S. Afr. J. Chem. 2007. Vol. 60. P. 62.
27. *Wolff W.* // Chem. Ber. 1893. Vol. 26. P. 85. doi 10.1002/cber.18930260118
28. *Нифантьев Э.Е., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А.* // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 1665.
29. *Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А., Смирнова Е.И., Курочкин В.В., Моисеева Л.И.* // ЖОХ. 1979. Т. 49. С. 64.

Alkylation of 1,3,2-Diheterophosphanes Conjugated with Dinaphthylmethanes

O. S. Serkova, V. V. Glushko, M. R. Guseinova, and V. I. Maslennikova*

Institute of Biology and Chemistry, Moscow Pedagogical State University, Moscow, 129164 Russia

**e-mail: vi.maslennikova@mpgu.su*

Received September 14, 2019; revised September 14, 2019; accepted September 18, 2019.

The alkylation reactions of 2,2'-di- and 2,2',7,7'-tetra-(1,3,2-diheterophosphinanyl)dinaphthylmethanes with alkyl (arylalkyl) halides and bromoethyl acetate were studied. The factors affecting the chemoselectivity of the reaction and the yield of final products were revealed.

Keywords: 1,3,2-diheterophosphanes, phosphodinaphthylmethanes, alkylation, Michaelis–Arbuzov reaction, phosphonates, quasiphosphonium salts