

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

ХРАПОВА КСЕНИЯ ОЛЕГОВНА

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ  
ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Н. К. Гусарова

Иркутск – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ	
(Литературный обзор) .....	10
1.1. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами .....	10
1.1.1. Основно-каталитическое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам .....	11
1.1.2. Некаталитическое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам .....	16
1.1.2.1. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с насыщенными альдегидами алифатического ряда .....	16
1.1.2.2. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ненасыщенными альдегидами алифатического ряда .....	18
1.1.2.3. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами ароматического ряда .....	21
1.1.2.4. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами гетероароматического ряда .....	22
1.2. Вторичные фосфинхалькогениды с HN-, HO-, HS-кислотами в реакциях типа Атертона-Тодда в системе CCl <sub>4</sub> /Alk <sub>3</sub> N .....	25
1.2.1. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HN-кислотами в системе CCl <sub>4</sub> /Et <sub>3</sub> N	26
1.2.2. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HO-кислотами в системе CCl <sub>4</sub> /Et <sub>3</sub> N	28
1.2.3. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HS-кислотами в системе CCl <sub>4</sub> /Et <sub>3</sub> N	30

1.2.4.	Окислительное фосфорилирование 2- и 4-пиронов в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ .....	31
1.3.	Нуклеофильное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к алкинам .....	33
1.3.1.	Нуклеофильное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к электронодефицитным ацетиленам .....	34
1.3.1.1.	Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с цианоацетиленами .....	34
1.3.1.2.	Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ацилацетиленами .....	37
1.3.1.3.	Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленкарбоксилатами .....	43
1.3.1.4.	Реакции вторичных фосфиноксидов с органилэтинилфосфинхалькогенидами .....	44
ГЛАВА 2. НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ		
	(Обсуждение результатов) .....	50
2.1.	Быстрое "клик"-присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя .....	50
2.1.1.	Реакция $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов с алкилпропиолатами: регио- и стереоселективный синтез функциональных виниловых эфиров .....	58
2.2.	Реакции типа Атертона-Тодда на примере вторичных фосфинхалькогенидов .....	63
2.2.1.	Удобный путь к функциональным фосфорилированным флавоноидам .....	63

2.2.2.	Окислительное фосфорилирование диацетон- <i>D</i> -глюкозы вторичными фосфиналькогенидами в системе $CCl_4/Et_3N$ .....	68
2.2.3.	Первые примеры реакции Атертона-Тодда в отсутствие оснований .....	73
2.2.4.	Хлорирование вторичных фосфиналькогенидов четыреххлористым углеродом в отсутствие оснований .....	76
2.3.	Консеквентное <i>C</i> -фосфорилирование и <i>N</i> -винилирование азинов системой вторичные фосфиналькогениды/электрондефицитные ацетилены: кратчайший путь к <i>C</i> -фосфорилированным <i>N</i> -винилдигидроазидам .....	79
2.3.1.	Трехкомпонентная реакция между пиридинами, вторичными фосфиналькогенидами и электрондефицитными ацетиленами .....	80
2.3.2.	<i>C</i> -фосфорилирование и <i>N</i> -винилирование хинолинов системой вторичные фосфиналькогениды/электрондефицитные ацетилены .....	88
ГЛАВА 3 МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ		
	(экспериментальная часть) .....	95
3.1.	Быстрое "клик"-присоединение вторичных фосфиналькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя .....	97
3.1.1.	Реакция $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов с алкилпропиолатами: регио- и стереоселективный синтез функциональных виниловых эфиров .....	110
3.2.	Реакции типа Атертона-Тодда на примере вторичных фосфиналькогенидов .....	114
3.2.1.	Удобный путь к функциональным фосфорилированным флавоноидам .....	114

3.2.2.	Окислительное фосфорилирование диацетон- <i>D</i> -глюкозы вторичными фосфиналькогенидами в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ .....	121
3.2.3.	Первые примеры реакции Атертона-Тодда в отсутствие оснований .....	125
3.2.4.	Хлорирование вторичных фосфиналькогенидов четыреххлористым углеродом в отсутствие оснований .....	127
3.3.	Консеквентное <i>C</i> -фосфорилирование и <i>N</i> -винилирование азинов системой вторичные фосфиналькогениды/электрондефицитные ацетилены: кратчайший путь к <i>C</i> -фосфорилированным <i>N</i> -винилдигидроазидам .....	129
3.3.1.	Трехкомпонентная реакция между пиридинами, вторичными фосфиналькогенидами и электрондефицитными ацетиленами .....	129
3.3.2.	<i>C</i> -фосфорилирование и <i>N</i> -винилирование хинолинов системой вторичные фосфиналькогениды/электрондефицитные ацетилены .....	138
	ВЫВОДЫ .....	148
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	150

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Фосфинхалькогениды относятся к ключевым фосфорорганическим соединениям и продолжают интенсивно изучаться. На их основе получены экстрагенты благородных металлов и трансурановых элементов [1-3], специальные растворители для дизайна проводящих наноматериалов [4-6], лиганды для металлокомплексов различного назначения [7-12], экологически безопасные (не содержащие атомов галогена) антипирены [13-15], а также прекурсоры лекарственных препаратов [16-20]. Кроме того, фосфинхалькогениды широко используются в органическом и элементоорганическом синтезе как реакционноспособные строительные блоки [21-25]. Так, вторичные фосфинхалькогениды в условиях радикального инициирования или основного катализа легко присоединяются по кратным углерод-углеродным и углерод-кислородным связям, т. е. к различным алкенам, алкинам, альдегидам и кетонам. Эти реакции являются одним из наиболее эффективных и атом-экономных подходов к формированию С-Р-связи и к синтезу востребованных третичных фосфинхалькогенидов. В последние годы вторичные фосфинхалькогениды также были успешно использованы для синтеза халькогенофосфинатов, например, в процессах окислительного кросс-сочетания с соединениями, содержащими NH-, NO- и HS-функции. Эти реакции типа Атертона-Тодда реализуются в системе  $CCl_4/Et_3N$  [26].

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию химии фосфинхалькогенидов, ставших сейчас доступными благодаря разработанным в ИрИХ СО РАН удобным методам их синтеза из красного фосфора, арил- или гетарилалкенов и халькогенов [27-30].

Исследования по теме данной диссертации проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН, проект: "Разработка новых атом-экономных реакций ацетилена, его замещенных и производных, фундаментальных гетероциклов, элементного фосфора, фосфорорганических и

фосфорхалькогенорганических соединений, в том числе, с участием активированных анионов, цвиттер-ионов, карбенов и радикалов с целью получения физиологически активных веществ и инновационных материалов для передовых технологий" (№ государственной регистрации 01201281991). Отдельные разделы работы выполнялись при государственной поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-156.2014.3 "Разработка новых реакций ацетилена, его замещенных и производных, в том числе с участием активированных анионов, цвиттер-ионов, карбенов и радикалов с целью получения физиологически активных веществ и инновационных материалов для передовых технологий"), а также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ № 15-03-01257а "Консеквентное *N*-винилирование и *C*-фосфорилирование азинов и азолов системой электронодефицитные ацетилены/вторичные фосфинхалькогениды: новая методология функционализации фундаментальных гетероциклов").

**Цель и задачи работы.** Получение новой фундаментальной информации о реакционной способности вторичных фосфинхалькогенидов.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- реализовать реакцию вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами в некаталитических условиях и без растворителя;
- разработать удобный метод синтеза функциональных фосфорилированных природных соединений (флавонов и диацетон-*D*-глюкозы) на основе окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с 3-гидрокси- и 5,7-дигидроксифлавонами или диацетон-*D*-глюкозой в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ ;
- изучить возможность протекания реакции Атертона-Тодда в отсутствие оснований на примере окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов со спиртами и фенолами в среде  $\text{CCl}_4$ ;
- осуществить не известное ранее трехкомпонентное взаимодействие между вторичными фосфинхалькогенидами, азинами и ацетиленкарбоксилатами и разработать на основе этой реакции новую методологию функционализации фундаментальных гетероциклов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** На примере реакций вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами (без использования катализаторов и растворителей), спиртами и фенолами (в среде  $\text{CCl}_4$ , но без

основания) и трехкомпонентного взаимодействия с азинами и ацетиленкарбоксилатами получена новая фундаментальная информация о химических свойствах вторичных фосфинхалькогенидов, а также разработаны удобные методы синтеза функциональных гидроксилсодержащих третичных фосфинхалькогенидов, эфиров фосфиновых кислот и *C*-фосфорилированных *N*-винилдигидроазинов.

Реализована атом-экономная реакция быстрого и практически количественного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к различным альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя, позволяющая легко получать гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды.

Вторичные фосфинхалькогениды были успешно использованы для фосфорилирования 3-гидрокси-, 3-гидрокси-7-метокси-, 3-гидрокси-4'-метокси- и 5,7-дигидроксифлавонов, а также диацетон-*D*-глюкозы в классических условиях реакции Атертона-Тодда с использованием системы  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ , что позволило модифицировать эти природные соединения и синтезировать соответствующие функционализированные халькогенофосфинаты. На примере спиртов или фенолов и вторичных фосфинсульфидов или фосфинселенидов впервые показано, что окислительное кросс-сочетание по типу Атертона-Тодда можно проводить в среде  $\text{CCl}_4$  без использования основания. Этот результат вносит существенный вклад в теоретические и синтетические аспекты данной реакции.

Впервые реализовано консеквентное *C*-фосфорилирование и *N*-винилирование азинов (пиридинов и хинолинов) системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены и на основе этой реакции разработан одnoreакторный атом-экономный метод синтеза ранее неизвестных *C*(4)-халькогенофосфорильных (*E*)-*N*-этенил-1,4-дигидропиридинов и *C*(1)- или *C*(2)-халькогенофосфорильных (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолинов.

Настоящая работа вносит существенный вклад в развитие химии вторичных фосфинхалькогенидов и обогащает элементоорганическую химию удобными препаративными методами синтеза новых (или ранее труднодоступных) представителей таких важных классов органических соединений, как гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды, производные халькогенофосфиновых кислот, а также глубокофункционализованные дигидропиридины и дигидрохинолины, имеющие в своем составе халькогенофосфорильные заместители и акрилатные группы.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертации за период аспирантуры опубликованы 9 статей и тезисы 2 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 192 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных данных о химии вторичных фосфинхалькогенидов (в первую очередь, обсуждаются реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам и электронодефицитным ацетиленам, а также взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с HN-, HO- и HS-соединениями в условиях реакции Атертона-Годда); вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (275 наименований).

# ГЛАВА 1. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ

(Литературный обзор)

Вторичные фосфинхалькогениды обладают большим синтетическим потенциалом и способны активно присоединяться к кратным связям, приводя к новым третичным фосфинхалькогенидам, в том числе, функциональным, ненасыщенным и хиральным. Кроме того, вторичные фосфинхалькогениды также являются базовыми соединениями в реакциях окислительного фосфорилирования аминов, спиртов и тиолов (реакции типа Атертона-Тодда).

В соответствии с целями и задачами диссертационной работы в настоящем литературном обзоре будут рассмотрены вопросы реакционной способности вторичных фосфинхалькогенидов в реакциях с альдегидами, электронодефицитными ацетиленами, а также в реакциях окислительного фосфорилирования органических соединений, содержащих HN-, HO- и HS-функции. Литературный обзор позволит объективно оценить собственные результаты, определить их актуальность и новизну.

## 1.1. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами

Реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к карбонильным соединениям, в частности, к альдегидам, являются одним из удобных подходов к формированию P-C связи и к синтезу третичных фосфинхалькогенидов с гидроксильными функциями - перспективных лигандов для дизайна катализаторов нового поколения, строительных блоков и прекурсоров новых биологически активных соединений.

Следует отметить, что литературные данные о взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами описаны, в основном, в

оригинальных работах, однако в книге Э. Е. Нифантьева ([31], 1983 г.] есть раздел о реакциях гидрофосфорильных соединений (в основном, диалкифосфитов) с альдегидами (реакция Абрамова [32]), а также краткая информация содержится в монографиях [33, 34].

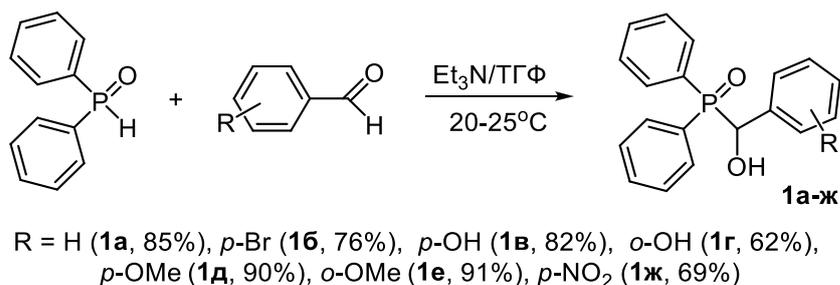
В настоящем разделе будут проанализированы имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами как в каталитических условиях, так и без использования катализатора или растворителя.

### 1.1.1. Основно-каталитическое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам

Вторичные фосфинхалькогениды присоединяются к различным альдегидам в присутствии основных катализаторов, в число которых входят амины, гидроксиды, а также алкоголяты, гидриды и соли щелочных металлов.

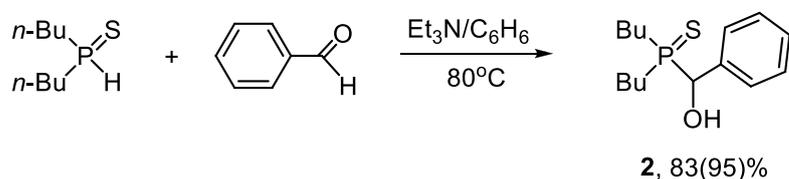
Так, в присутствии триэтиламина [35] дифенилфосфиноксид реагирует с бензальдегидом и его замещенными, содержащими как электроноакцепторные ( $\text{NO}_2$ ), так и электронодонорные ( $\text{Br}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ) заместители. Реакция протекает при комнатной температуре, время реакции от 7 мин (в случае **1ж**) до 4 ч (например, для **1в**), выход третичных  $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов **1а-ж** 62-91% (схема 1).

Схема 1



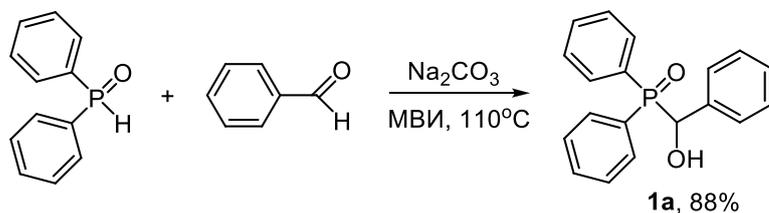
Также в присутствии триэтиламина осуществлена реакция *n*-дибутилфосфинсульфида с бензальдегидом [36]. Однако, условия здесь более жесткие (кипячение в бензоле, 3 ч), выход аддукта **2** 83%. Количество катализатора, как и в предыдущей работе [35], не уточняется. Без триэтиламина [36] в тех же температурных условиях (80°C, бензол) реакция идет значительно дольше (48 ч), однако третичный фосфинсульфид **2** получается с более высоким выходом (95%) (схема 2).

### Схема 2



В последние десятилетия использование микроволновой (МВИ) активации быстро распространилось в научных лабораториях, в том числе, в фосфорорганическом синтезе [37, 38]. Так, в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и при микроволновом содействии [37] дифенилфосфиноксид реагирует с бензальдегидом без растворителя (МВИ, 110°C, 20 мин) с образованием  $\alpha$ -гидроксибензилфосфиноксида **1a** с выходом 88% (схема 3).

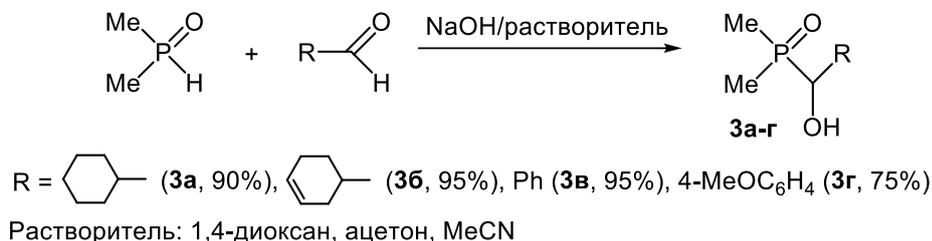
### Схема 3



В присутствии более сильных оснований, например, гидроксида натрия, диметилфосфиноксид в растворе 1,4-диоксана (аcetона или ацетонитрила) реагирует с циклоалкилальдегидами, а также с ароматическими альдегидами (включая функциональные), образуя третичные  $\alpha$ -гидрокифосфиноксиды **3a-г** с выходом 75-95% [39]. Обычно реакцию

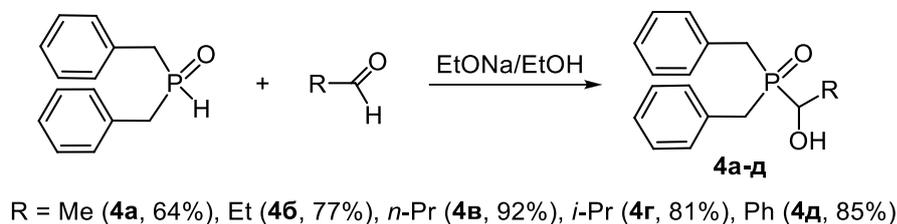
проводят при комнатной температуре, однако, в ряде случаев (например, **3а,б**) она проходит экзотермически (схема 4).

#### Схема 4



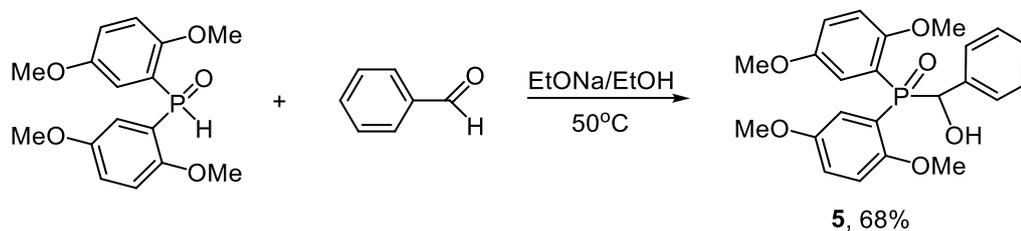
В каталитической системе EtONa/EtOH алкил- или арилальдегиды с дибензилфосфиноксидом [40] реагируют тоже экзотермично, поэтому раствор этилата натрия в абсолютном этаноле добавляют капельным путем к эквимольной смеси реагентов. Температура и время реакции в статье не приводятся. Третичные  $\alpha$ -гидроксифосфиноксиды **4а-д** получены с выходом 64-92% (схема 5).

#### Схема 5

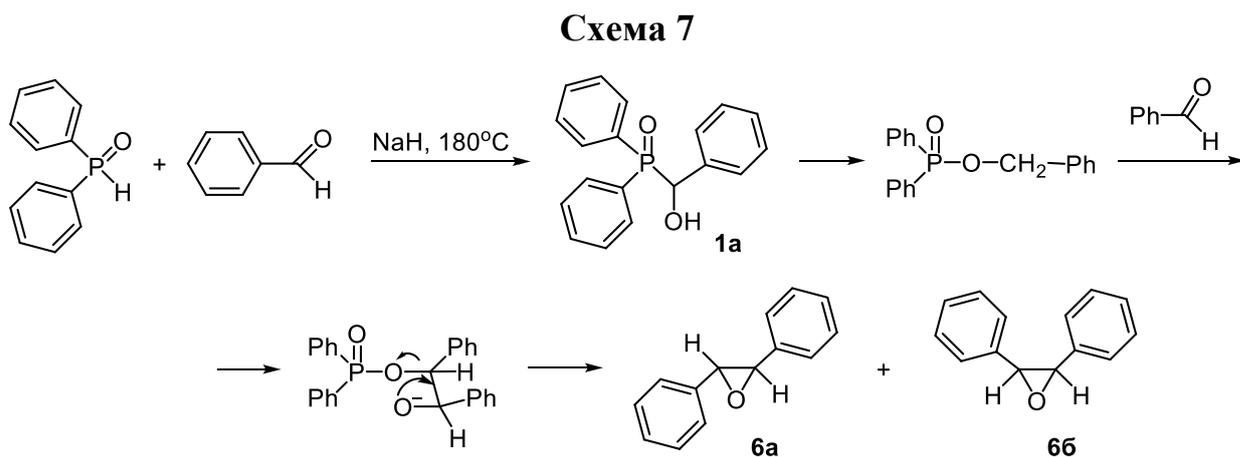


В этой же системе (EtONa/EtOH) экзотермическая реакция бензальдегида с таким стерически затрудненным вторичным фосфиноксидом, как бис(2,5-диметоксифенил)фосфиноксид, протекает при температуре 50°C (3 ч) с образованием третичного гидрокифосфиноксида **5** с выходом 68% (схема 6) [41].

#### Схема 6



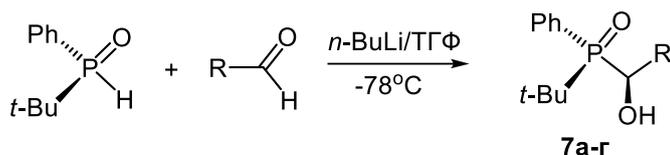
Гидрид натрия (более сильное основание) был использован в реакции между дифенилфосфиноксидом и бензальдегидом [42]. Целью синтеза были окиси стильбенов, поэтому использовался двукратный мольной избыток бензальдегида и высокие температуры (180°C). Реакция проводилась в среде диметилового эфира диэтиленгликоля, соотношение гидрид натрия : дифенилфосфиноксид = 1:1 (схема 7).



Согласно схеме 7, первоначально образующийся  $\alpha$ -гидроксифосфиноксид **1a** в условиях реакции претерпевал ряд дальнейших превращений, что приводило к смеси эпоксидных *цис*- и *транс*-стильбенов **6a,б** с общим выходом 84%.

Высокоосновная каталитическая система *n*-BuLi/ТГФ (или *i*-Pr<sub>2</sub>NLi/ТГФ) была использована [43] в стереоселективном (с сохранением относительной конфигурации) синтезе  $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов **7a-г**. Реакция несимметричного *трет*-бутилфенилфосфиноксида с альдегидами алифатического ряда (схема 8) протекала в тетрагидрофуране при -78°C в течение 1-3 ч в атмосфере азота. Целевые гидроксилсодержащие третичные фосфиноксиды **7a-г** с двумя хиральными центрами были получены с выходом 44-80%.

## Схема 8

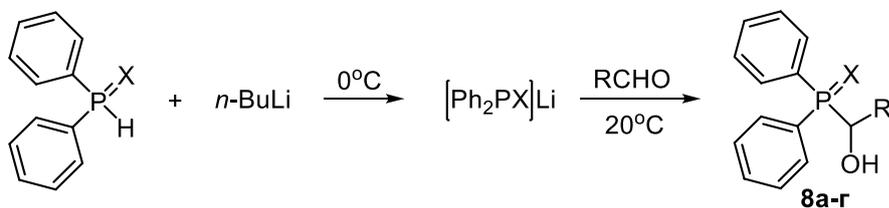


R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**7a**, 80%), Me (**7б**, 80%), *i*-Bu (**7в**, 78%), *t*-Bu (**7г**, 44%)

В этом стереоселективном синтезе в тех же условиях (*n*-BuLi/ТГФ, -78°C) были использованы также ненасыщенные альдегиды алкенового ряда. Реакция протекала хемоселективно по альдегидной группе с препаративным выходом соответствующих третичных α-гидрокси фосфиноксидов 63-77%. Соотношение диастереомеров составляло ~80:20.

В работе японских авторов [44], посвященных синтезу фосфидов металлов и их свойствам, описаны примеры синтеза гидроксилсодержащих дифенилфосфиноксида и -сульфида через фосфид лития в реакциях с ацетальдегидом и бензальдегидом (схема 9).

## Схема 9



R = Me, X = O (**8a**, 95%); R = Ph, X = O (**8б**, 63%);  
R = Me, X = S (**8в**, 81%); R = Ph, X = S (**8г**, 63%)

Здесь в однореакторном синтезе из дифенилфосфиноксида или дифенилфосфинсульфида и бутиллития (соотношение фосфинхалькогенид : *n*-BuLi = 1:1) в ТГФ при 0°C получали сначала литированный фосфинхалькогенид, который затем при комнатной температуре вступал во взаимодействие с соответствующим альдегидом. Время синтеза гидроксифосфинхалькогенидов **8a-в** 1.5-2 ч, а для гидроксифосфинсульфида **8г** оно значительно больше (20 ч).

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что изучено нуклеофильное присоединение вторичных фосфиноксидов и -сульфидов к

альдегидам различного строения в присутствии таких основных катализаторов, как амины, а также гидроокиси, алкоголяты, гидриды и соли щелочных металлов. Реакции протекают, в основном, в мягких условиях (комнатная температура или небольшое нагревание), в ряде случаев – экзотермически, и приводят к гидроксилсодержащим третичным фосфинхалькогенидам. Примеры использования вторичных фосфинселенидов в основно-каталитических реакциях с альдегидами в литературе отсутствуют.

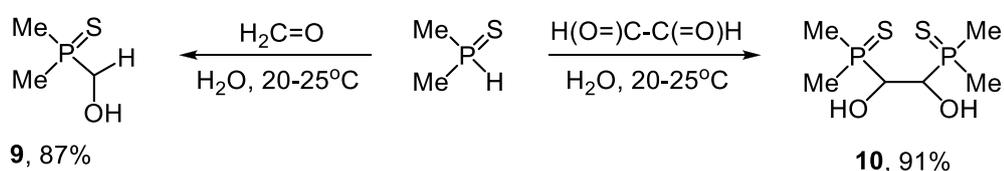
### 1.1.2. Некаталитическое присоединение вторичных фосфинхалкогенидов к альдегидам

В настоящем разделе будут проанализированы имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами без использования катализатора или растворителя.

#### 1.1.2.1. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с насыщенными альдегидами алифатического ряда

Формальдегид (метаналь), являясь самым простым по структуре альдегидом, хорошо реагирует с диметилфосфинсульфидом в некаталитических условиях [45]. Реакция начинается при температуре 0°C при медленном добавлении диметилфосфинсульфида к водному раствору формальдегида, после чего синтез ведут еще 1 ч при комнатной температуре и получают (диметилфосфинотиоил)метанол **9** с выходом 87% (схема 10).

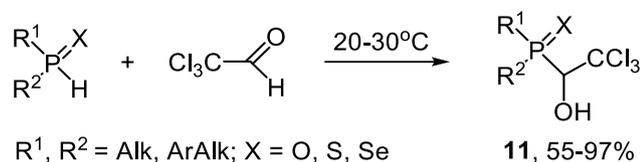
Схема 10



С водным раствором глиоксаля (этандиаль) диметилфосфинсульфид (соотношение реагентов 1:2) реагирует при комнатной температуре в течение 3 ч, образуя 1,2-бис(диметилфосфинотиоил)-1,2-этандиол **10** с выходом 91% (схема 10) [45].

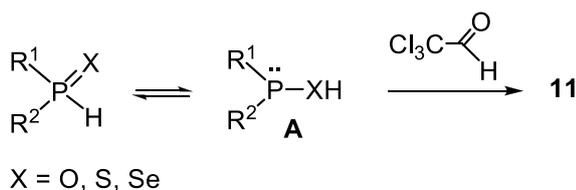
Взаимодействие вторичных диалкилфосфинхалькогенидов с хлоралем (2,2,2-трихлорацетальдегид) хорошо изучено в некаталитических условиях. Так, в работах [36, 39, 45, 46] сообщается, что эти реакции начинаются при комнатной температуре и проходят экзотермически [36, 45] в растворе 1,4-диоксана (или ТГФ, бензола, дихлорметана) с выходом 55-97% (схема 11).

### Схема 11



В работе [46] на примере бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогенидов было показано, что гидрофосфорилирование 2,2,2-трихлорацетальдегида в диоксане при комнатной температуре быстрее протекает с фосфиноксидом (15 мин); время реакции с фосфинсульфидом в тех же условиях составляет 1 ч, а с бис(2-фенилэтил)фосфинселенидом реакция идет 1.5 ч. Авторы объясняют это схемой 12, предполагающей нуклеофильное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам с участием таутомерной формы **A** с трехкоординированным атомом фосфора [31].

### Схема 12



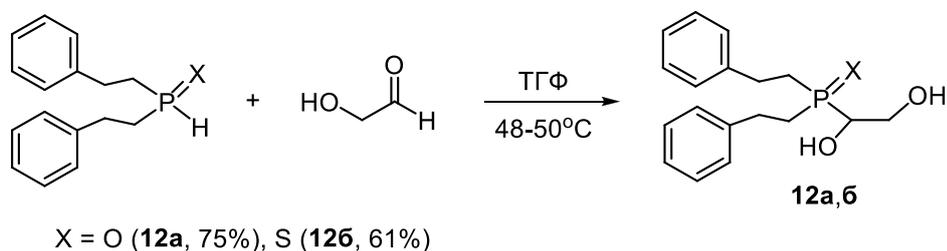
Образование нуклеофила **A** в случае вторичного фосфиноксида будет предпочтительнее (т. е. его равновесная концентрация будет больше), чем

при использовании соответствующих фосфинсульфида или фосфинселенида [47].

В пользу участия в этих реакциях таутомерной формы **A** свидетельствует данные работы [48], где проведенный авторами квантово-химический расчет показал, что протекание реакции через трехкоординированный атом фосфора энергетически более выгодно (почти на 100 ккал/моль), чем через четырехкоординированное.

В работе [49] были изучены реакции присоединения бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и -сульфида к гликолевому альдегиду (2-гидроксиацетальдегид), которые протекают в некаталитических условиях в растворе тетрагидрофурана при температуре 48-50°C за 9-13 ч с образованием бис(2-фенилэтил)(1,2-дигидроксиэтил)фосфиноксида **12a** и -сульфида **12б** с выходом 75 и 61% соответственно (схема 13).

Схема 13



#### 1.1.2.2. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ненасыщенными альдегидами алифатического ряда

Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к ненасыщенным альдегидам, имеющим несколько реакционных центров, теоретически могло проходить как по двойным (тройным) связям, так и по углеродному атому карбонильной группы.

В работе [50], посвященной нуклеофильному присоединению вторичных диорганилфосфиноксидов к альдегидам алкенового ряда показано, что взаимодействие дибутил-, дигексил- и бис(2-

фенилэтил)фосфиноксидов с такими альдегидами, как 2-пропеналь (акролеин) и (*E*)-2-бутеналь (кротоновый альдегид) осуществляется в некаталитических условиях при комнатной температуре или небольшом нагревании (22-42°C, ТГФ/аргон) с образованием аддуктов **13** (схема 14) с выходом 84-88%. Следует отметить, что эти реакции проходят хемо- и стереоселективно и полученные ненасыщенные функциональные третичные фосфиноксиды **13** с пропенильным и стирильным заместителями имеют *E*-конфигурацию.

Схема 14

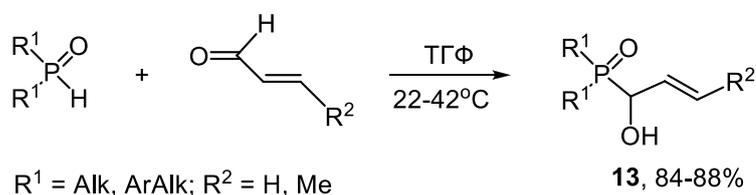
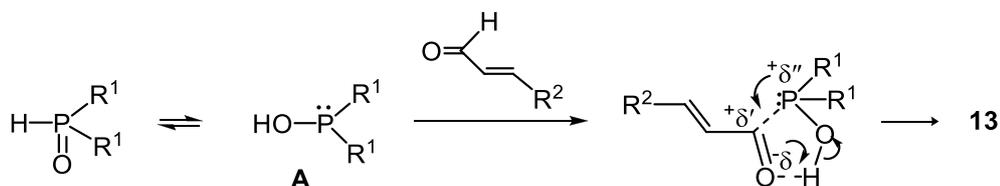


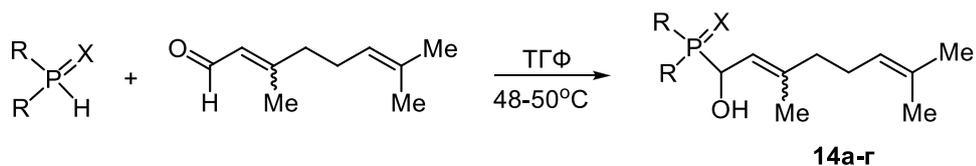
Схема 15 позволяет объяснить различную реакционную способность вторичных фосфиноксидов. Более высокая реакционная способность диалкилфосфиноксидов связана с электронодонорным эффектом алкильных заместителей, понижающих энергию переходного состояния **A** больше, чем в случае бис(2-фенилэтил)фосфиноксида.

Схема 15



Хемоселективно [51] протекает некаталитическое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к другому ненасыщенному альдегиду - 3,7-диметил-2,6-октадиеналу (цитраль) при 48-50°C (11-29 ч) в ТГФ по альдегидной группе с образованием полифункциональных ненасыщенных третичных фосфинхалькогенидов **14а-г** (выход 68-97%) с диеновыми и гидроксильными функциями (схема 16).

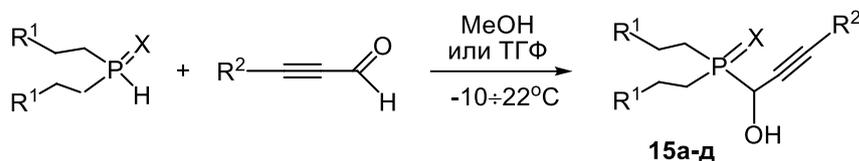
## Схема 16



R = Ph, X = O (**14a**, 97%); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = O (**14б**, 76%);  
 R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = S (**14в**, 68%); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = Se (**14г**, 80%)

На примере доступных [52] 3-(триметилсилил)- и 3-(триэтилгермил)-2-пропиналей изучена реакция ацетиленовых альдегидов со вторичными фосфиноксидами и -селенидами [53, 54]. В случае вторичных фосфиноксидов реакция (в ТГФ или метаноле) начинается при пониженной температуре (-10÷22°C), а в случае вторичных фосфинселенидов - при комнатной температуре (ТГФ, аргон) и проходит региоселективно по карбонильной группе с образованием полифункциональных третичных гидроксифосфинхалькогенидов **15а-д** (схема 17), содержащих в своей структуре тройные углерод-углеродные связи (выход 80-98%).

## Схема 17



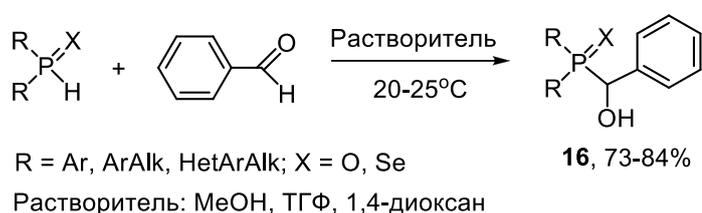
R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me<sub>3</sub>Si, X = O (**15а**, 98%); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Et<sub>3</sub>Ge, X = O (**15б**, 98%);  
 R<sup>1</sup> = 4-Py, R<sup>2</sup> = Me<sub>3</sub>Si, X = O (**15в**, 98%); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me<sub>3</sub>Si, X = Se (**15г**, 86%);  
 R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Et<sub>3</sub>Ge, X = Se (**15д**, 80%);

Возможное альтернативное присоединение фосфинхалькогенидов к электронодефицитной тройной связи ненасыщенных альдегидов здесь не наблюдалось.

### 1.1.2.3. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидам ароматического ряда

Бензальдегид, как свидетельствуют работы [54-56], способен легко реагировать с вторичными фосфинхалькогенидами без катализатора в среде метанола, ТГФ или 1,4-диоксана при комнатной температуре, образуя соответствующие  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогениды **16** с выходом 73-84% (схема 18).

**Схема 18**



Реакции окси- и метоксибензальдегидов со вторичными фосфиноксидами и -сульфидами протекают при температуре 20-60°C в ТГФ, 2-пропанол, 1,4-диоксане или дихлорметане и приводят к третичным гидроксифосфинхалькогенидам **17** с выходом 62-92% (схема 19) [39, 49, 55, 57].

**Схема 19**

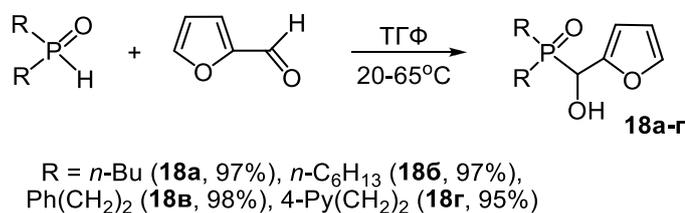


### 1.1.2.4. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами гетероароматического ряда

Гетероароматические альдегиды привлекают внимание исследователей как доступные реагенты и полупродукты для органического синтеза. Так, например, на основе фурфурола известны модификаторы стеклопластиков и препараты для медицины, а фурилфосфины используют в синтезе металлокомплексных катализаторов [58, 59].

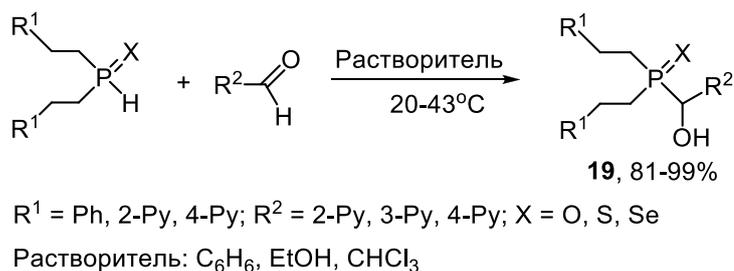
Как показано в работе [60], вторичные фосфиноксиды реагируют с фурфуролом при комнатной температуре или небольшом нагревании (50-65°C) в среде ТГФ с образованием 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)фуранов **18а-г** с выходом 95-98% (схема 20).

**Схема 20**



Исследования, проведенные в работе [61] показали, что реакции вторичных фосфинхалькогенидов с пиридилкарбальдегидами протекают без катализатора в мягких условиях (20-43°C, 1-8.5 ч) в растворе бензола, этанола или хлороформа и приводят к третичным фосфинхалькогенидам **19** с выходом 81-99% (схема 21).

**Схема 21**

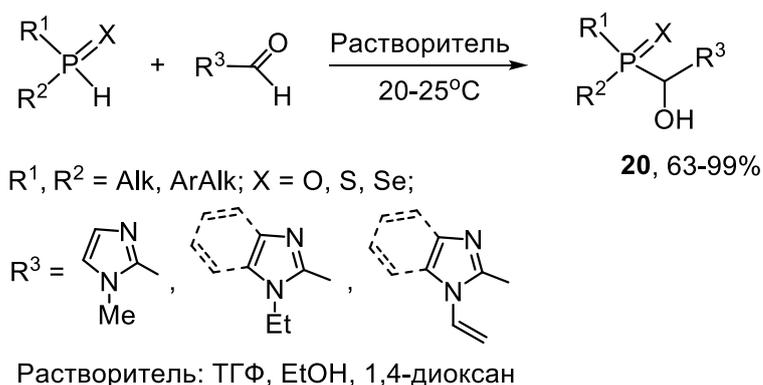


Реакционная способность пиридилкарбальдегидов в исследуемой реакции уменьшается в следующем порядке: 2-Ру > 4-Ру > 3-Ру.

Относительная реакционная способность вторичных гетарилэтилфосфинхалькогенидов по сравнению с их арилэтильными аналогами оценивалась здесь на примере реакции бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида и бис(2-фенилэтил)фосфинселенида с 2-пиридилкарбальдегидом методом конкурирующих реакций (22-23°C, хлороформ, молярное соотношение реагентов 1:1:2.2). Наиболее активным в реакции с 2-пиридилкарбальдегидом оказался бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенид, конверсия которого через 1 ч составляла 70%, в то время как конверсия бис(2-фенилэтил)фосфинселенида за это же время была лишь 26%.

Гетероароматические альдегиды азольного ряда [62] являются прекурсорами препаратов медицинского назначения (обладающих, например, антигипоксическими, кардио- и гепатопротекторными свойствами [63-68]), а также эффективными лигандами в синтезе различных металлокомплексов [63, 64, 69]. В работах [54, 70-73] изучены реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами имидазольного и бензимидазольного рядов, протекающие в некаталитических условиях при комнатной температуре в среде 1,4-диоксана, ТГФ или этанола. Выход третичных фосфинхалькогенидов **20** с гидроксильными группами от 63 до 99% (схема 22).

### Схема 22



Синтезированные здесь хиральные соединения **20** являются предшественниками оптически активных лигандов. Так, например, в работе [70] описана реакция 2-(дифенилфосфорилгидроксиметил)-1-этилимидазола с оптически активной камфорсульфоновой кислотой, приводящая с количественным выходом к соответствующему сульфонату в виде пары диастереомеров.

Также синтезированы металлокомплексные соединения [74-76] на основе функциональнозамещенных полидентатных азольных лигандов с гидроксильными и фосфорильными группами и хлоридов металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ).

Таким образом, анализ литературных данных показал, что систематически изучены реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами алифатического (в том числе, формальдегид, глиоксаль, хлораль, гликолевый и ненасыщенные альдегиды), ароматического и гетероароматического рядов. Эти реакции проходят как в каталитических, так и в некаталитических условиях, как правило, в растворителе и приводят к функциональным гидроксилсодержащим третичным фосфинхалькогенидам.

Однако, некоторые публикации, например [36, 40, 56, 57], иногда носят чисто качественный характер, где не всегда достаточно полно охарактеризованы полученные соединения (не указывается время или температура реакции).

Следует отметить, что авторами работ [46, 54, 55, 61, 70-72] впервые введены в фосфорорганический синтез, в том числе, в реакцию с альдегидами, редкие РН-кислоты, получаемые бесхлорным методом на основе элементного (красного) фосфора, арил(гетарил)алкенов и элементных халькогенов [29]. В реакцию с альдегидами ими впервые [54, 61, 73] введены вторичные фосфинселениды, а также изучена относительная реакционная способность вторичных фосфинхалькогенидов [46, 61].

## 1.2. Вторичные фосфинхалькогениды с HN-, HO-, HS-кислотами в реакциях типа Атертона-Тодда в системе $\text{CCl}_4/\text{Alk}_3\text{N}$

Простым и удобным подходом к получению амидов, эфиров и тиоэфиров халькогенофосфиновых кислот являются процессы, использующие условия реакции Атертона-Тодда [77, 78], которая до сих пор привлекает внимание химиков-синтетиков, о чем свидетельствуют многочисленные публикации последнего десятилетия [26, 79-95]. Следует отметить, что открыта и изучена она была на примере диалкилфосфитов [26, 31, 96-100] и лишь кратко описана для вторичных фосфиноксидов [101-104] и -сульфидов [103, 105].

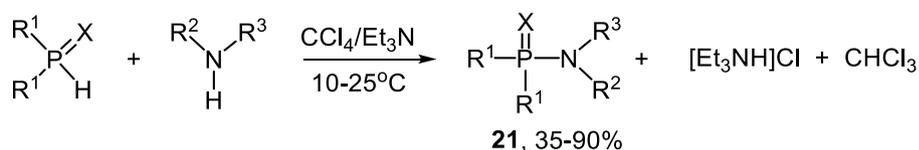
Так, в 1961 году [101] был получен *O*-изопропил-бис(2-цианоэтил)фосфинат с низким выходом (16%) из бис(2-цианоэтил)фосфиноксида и изопропанола в системе *n*- $\text{Bu}_2\text{NH}/\text{CCl}_4$ . Годом позже [105] опубликованы данные о малоэффективном синтезе *O*-изопропилдибутилтиофосфината (выход 7%) на основе реакции дибутилфосфинсульфида с изопропанолом в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ . Более высокие выходы целевых соединений были достигнуты в реакциях вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов с первичными и вторичными аминами [103, 104]. Доказательств строения синтезированных эфиров и амидов в работах [101-105] не приводится.

Литературные данные, представленные далее, базируются, в основном, на оригинальных вторичных фосфинхалькогенидах, синтезированных на основе элементного (красного) фосфора, арил(гетарил)алкенов и элементных халькогенов [29].

### 1.2.1. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HN-кислотами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N

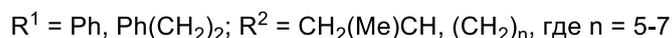
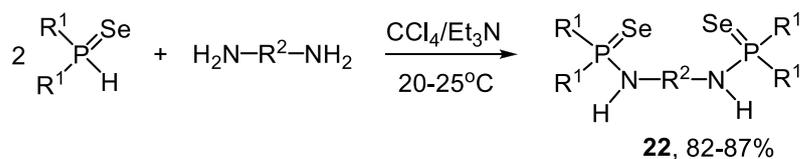
В работах [80-82, 84] сообщается, что вторичные фосфинхалькогениды реагируют с первичными или вторичными аминами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N в мягких условиях (10-25°C, 45 мин – 1 ч) и приводят к амидам халькогенофосфиновых кислот **21** с препаративным выходом 35-90% (схема 23). Хлорид триэтиламмония и хлороформ также идентифицированы в этом процессе.

**Схема 23**



Представленная здесь реакция окислительного кросс-сочетания носит общий характер как по вторичным фосфинхалькогенидам с алкил-, арил- и арилалкильными заместителями, так и по первичным и вторичным аминам, включая ненасыщенные. Диамины также используются в этой реакции. Так два эквивалента вторичных фосфинселенидов реагируют с первичными диаминами (20-25°C, 1 ч) в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N с образованием соответствующих селенофосфорильных диамидов **22** с препаративным выходом 82-87% (схема 24) [82].

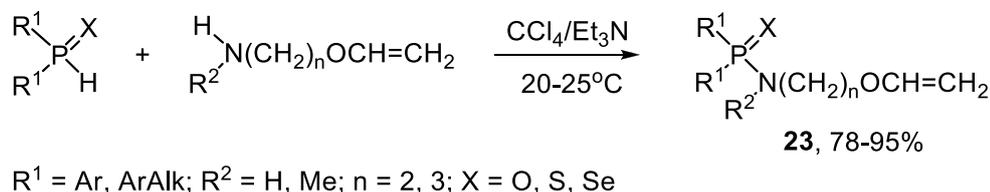
**Схема 24**



В работе [86] изучена реакция вторичных фосфиноксидов, -сульфидов и -селенидов в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  с виниловыми эфирами алканолamines (получают из ацетилена и аминоспиртов [106, 107]). Здесь, теоретически, могла протекать как реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с NH-группой винилоксиалкиламинов, так и нуклеофильное присоединение по двойной связи винилокси группы. Кроме того [86], в аналогичных условиях виниловые эфиры сами способны реагировать с четыреххлористым углеродом.

Однако, исследования показали, что окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с винилоксиалкиламинами в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  в мягких условиях (20-25°C, 0.5-1.5 ч, аргон) хемоселективно и с высоким выходом (78-95%) приводит к образованию функциональных винилоксиалкиламидов халькогенофосфиновых кислот **23** (схема 25).

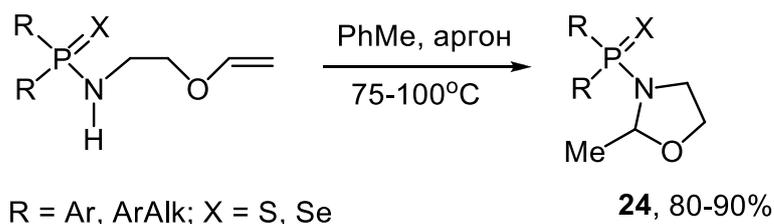
#### Схема 25



Реакционная способность вторичных фосфинхалькогенидов в этой реакции понижается в ряду: вторичные  $\text{R}_2\text{P}(\text{Se})\text{H} \geq \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{H} > \text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ .

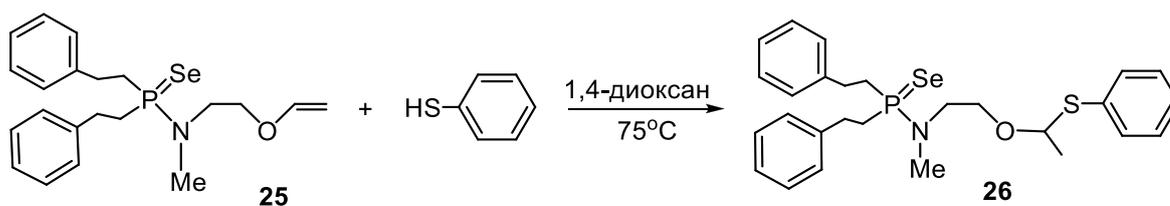
Синтезированные амиды халькогенофосфиновых кислот, содержащие реакционноспособные винилокси группы, являются строительными блоками для органического синтеза. Так, на их основе методом термической изомеризации [86, 88] разработан удобный подход к синтезу неизвестных ранее 3-(диорганилхалькогенофосфорил)-2-метил-1,3-оксазолидинов **24** (схема 26).

## Схема 26



На примере амида **25** показано также [86], что *N*-(винилоксиалкил)амиды халькогенофосфиновых кислот способны присоединять тиолы (например, тиофенол) при температуре 75°C (5.5 ч, 1,4-диоксан), образуя с выходом 70% аддукты Марковниковского строения **26** (схема 27) - перспективные прекурсоры лекарственных препаратов.

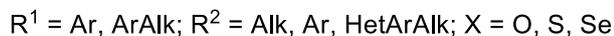
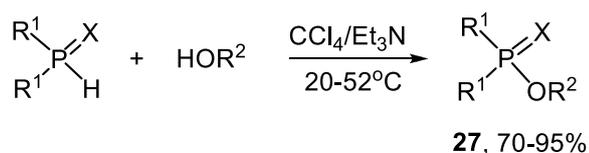
## Схема 27



### 1.2.2. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HO-кислотами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N

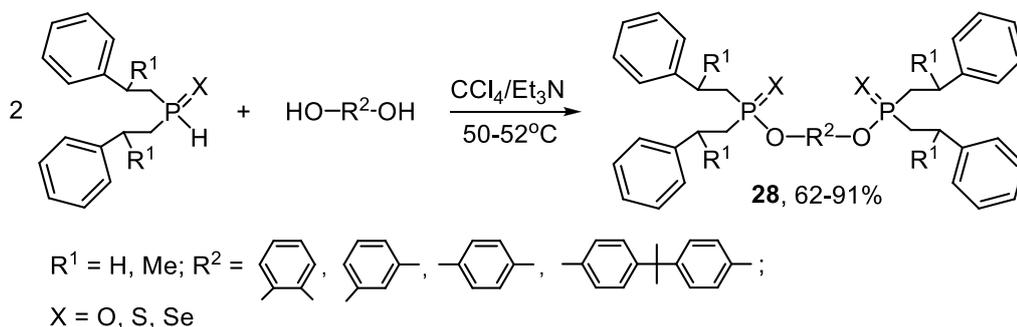
Развитие реакции не катализируемого металлами окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с HO-кислотами демонстрирует работа [83], посвященная направленному синтезу функционализированных халькогенофосфинатов. Показано, что в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N вторичные фосфиноксиды, -сульфиды и -селениды вступают в реакцию кросс-сочетания со спиртами, а также фенолом или 1-нафтолом (20-52°C, 1-12 ч, 1,4-диоксан, аргон) с образованием *O*-эфиров халькогенофосфиновых кислот **27** с препаративным выходом 70-95% (схема 28).

## Схема 28



Общий характер реакции подчеркивается также использованием первичных диолов [85]. Так, в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  бис(2-фенилалкил)фосфинхалькогениды реагируют с 1,2-, 1,3-, 1,4-бенздиолами или 4,4'-изопропилиденбисфенолом (мольное соотношение диол : фосфинхалькогенид = 1:2) в мягких условиях ( $50-52^\circ\text{C}$ , 1.5-13 ч), образуя *O*-диэфиры бис(2-фенилалкил)халькогенофосфиновых кислот **28** с препаративным выходом 62-91% (схема 29).

## Схема 29



В этих условиях продукты моноконденсации зафиксированы не были. В то же время, в реакции бис(2-фенилэтил)фосфинселенида с 1,4-бенздиолом (гидрохинон) при мольном соотношении реагентов 1:1 был получен соответствующий моноэфир бис(2-фенилэтил)селенофосфиновой кислоты с выходом 30%. Однако, основным продуктом здесь оставался все же *O*-диэфир **28** (выход 57%).

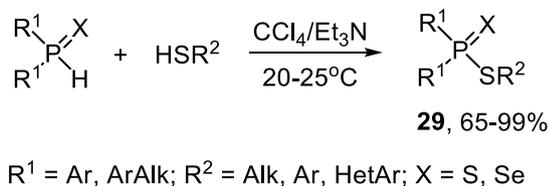
Реакционная способность вторичных фосфинхалькогенидов в реакции с бенздиолами [85] изменяется в следующем порядке:  $\text{R}_2\text{P}(\text{Se})\text{H} \geq \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{H} > \text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , что соответствует понижению  $\text{PH}$ -кислотности в ряду вторичных фосфинхалькогенидов [108].

Одной из причин не всегда высокого выхода целевых эфиров **27** и диэфиров **28** (схема 28, 29) может быть конкурентная реакция образования ангидридов диорганилхалькогенофосфиновых кислот, которая способна протекать даже в присутствии следовых количеств воды [85].

### 1.2.3. Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HS-кислотами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N

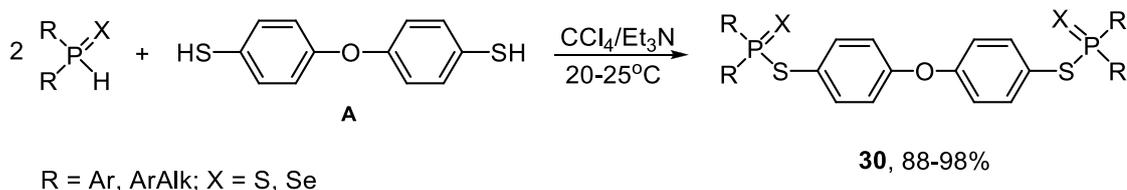
Авторами [89, 92] разработана реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с тиолами или дитиолами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N. Показано, что вторичные фосфинсульфиды [92] и фосфинселениды [89] реагируют здесь с алифатическими, ароматическими и гетероароматическими тиолами (соотношение фосфинхалькогенид : тиол = 1:1) при комнатной температуре (1-24 ч) с образованием халькогенофосфиновых тиоэфиров **29** с выходом 65-99% (схема 30).

#### Схема 30



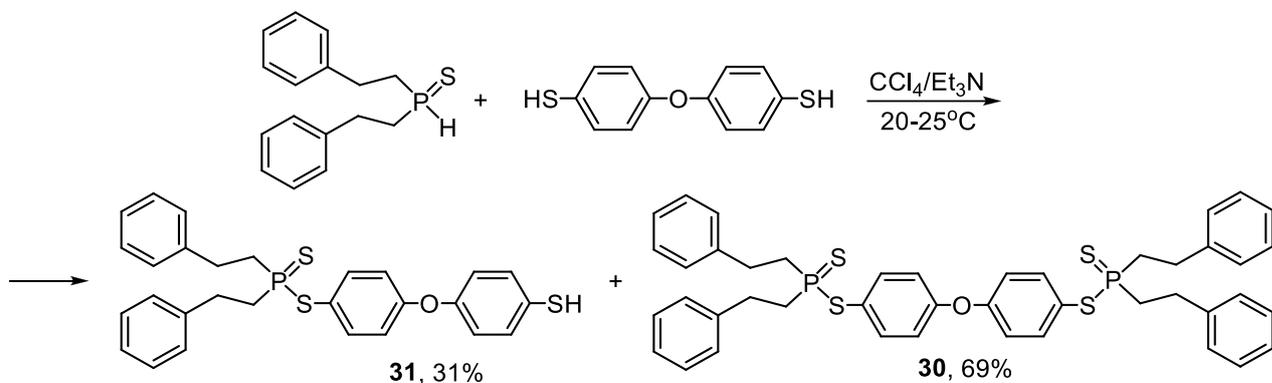
Фосфинсульфиды или фосфинселениды реагируют также с дитиолом **A** (соотношение фосфинхалькогенид : дитиол = 2:1) в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N (20-25°C, 0.5-1 ч) с образованием халькогенофосфорильных *S*-диэфиров **30** с выходом 88-98% (схема 31).

#### Схема 31



При эквимольном соотношении реагентов (например, фосфинсульфид : дитиол = 1:1), наряду с *S*-диэфиром **30**, в реакционной смеси образуется до 30% *S*-эфира **31** (схема 32).

Схема 32



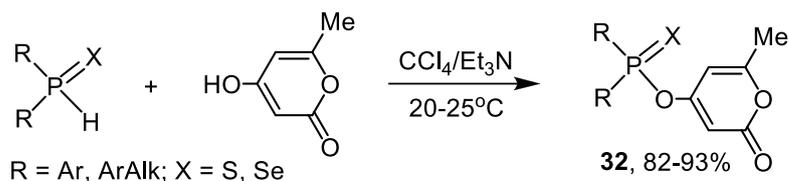
Синтезированные *S*-эфиры халькогенофосфиновых кислот могут представлять интерес как многообещающие "одноисточниковые" прекурсоры нового класса проводящих наноматериалов и RAFT-агенты для псевдоживой радикальной полимеризации.

#### 1.2.4. Окислительное фосфорилирование 2- и 4-пиранов в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$

Одним из перспективных направлений современной органической химии является синтез новых, в том числе, биологически активных веществ на основе природных соединений. Так, авторами [90] была разработана реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с 4-гидрокси-6-метил-2-пираном ( $\alpha$ -пиран) и 3-гидрокси-2-метил-4-пираном ( $\gamma$ -пиран) в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ .

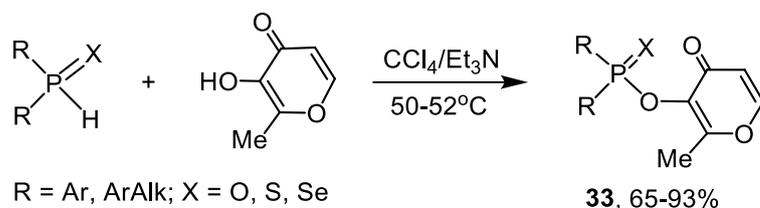
Показано, что 4-гидрокси-6-метил-2-пиран реагирует с вторичными фосфинхалькогенидами при комнатной температуре (45 мин - 3 ч) с образованием соответствующих эфиров халькогенофосфиновых кислот **32** с препаративным выходом 82-93% (схема 33).

## Схема 33



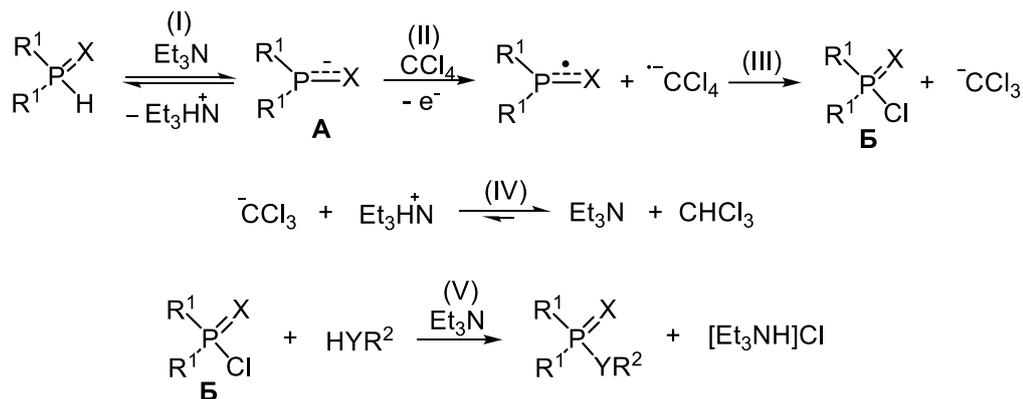
На примере 3-гидрокси-2-метил-4-пирона (мальтола) была впервые осуществлена реакция окислительного кросс-сочетания  $\gamma$ -пиронов со вторичными фосфинхалькогенидами. В результате в мягких условиях ( $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ , 50-52°C, 5-10 ч) получен ряд ранее неизвестных эфиров халькогенофосфиновых кислот **33** с выходом 65-93% (схема 34).

## Схема 34



Несмотря на то, что механизм реакции окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с HN-, HO- и HS-кислотами до настоящего времени остается дискуссионным [109-111], его можно представить в виде схемы, включающей следующие стадии: I – депротонирование вторичных фосфинхалькогенидов в присутствии триэтиламина; II – окисление халькогенофосфинит-аниона **A** тетрахлоридом углерода; стадии III и IV – генерирование хлорида **B**, триэтиламина и хлороформа; стадия V – образование амида, эфира или тиоэфира диорганилхалькогенофосфиновых кислот и хлорида триэтиламмония реакцией хлорида **B** с субстратом, содержащим HN-, HO- или HS-группы (схема 35).

## Схема 35



X = O, S, Se; Y = NH, O, S; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alk, Ar и др.

Таким образом, на базе реакций окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с соединениями, содержащими HN-, HO- и HS-функции разработана общая методология синтеза серии новых амидов [80-82, 84, 86, 88], эфиров [83, 85, 90] и тиоэфиров [89, 92] халькогенофосфиновых кислот, в том числе, функциональных. Реакции протекают в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N при комнатной температуре или небольшом нагревании (до 60°C) и приводят к новым перспективным лигандам для дизайна металлокомплексных катализаторов нового поколения [112-116], строительным блокам для органического синтеза [24, 25, 117-119] и прекурсорам новых биологически активных препаратов [120-122].

### 1.3. Нуклеофильное присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к алкинам

Одним из немногих простых и универсальных способов получения третичных фосфинхалькогенидов, в том числе ненасыщенных, являются реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к алкинам. Эти реакции стали звеном, связавшим химию вторичных фосфинхалькогенидов и химию ацетилена – традиционной и динамично развивающейся областью органического синтеза.

Из литературных данных известно [28, 123-153], что вторичные фосфинхалькогениды хорошо вступают в реакцию с ацетиленом и его замещенными. В отличие от нуклеофильного [28, 123-126, 128-132, 134, 135, 137, 140-143, 145-147, 149, 151, 152], радикальное фосфорилирование алкинов вторичными фосфинхалькогенидами изучено меньше [127, 133, 136, 138, 139, 144, 148, 150, 153].

Поскольку в планы диссертационной работы входило изучение трехкомпонентного взаимодействия между вторичными фосфинхалькогенидами, азинами и ацетиленкарбоксилатами, в настоящем разделе литобзора целесообразно было рассмотреть реакционную способность вторичных фосфинхалькогенидов в реакциях нуклеофильного присоединения к электронодефицитным ацетиленам.

### 1.3.1. Нуклеофильное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к электронодефицитным ацетиленам

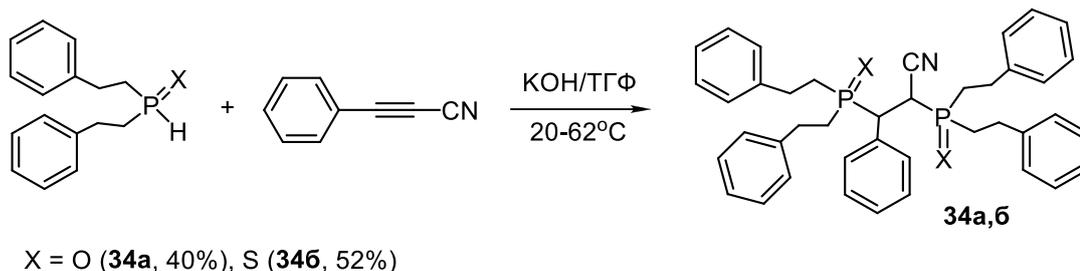
В настоящем разделе в реакциях со вторичными фосфинхалькогенидами из электронодефицитных ацетиленов, в первую очередь, будут рассмотрены цианоацетилены, ацилацетилены, ацетиленкарбоксилаты, а также органилэтинилфосфинхалькогениды.

#### 1.3.1.1. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с цианоацетиленами

Цианоацетилены являются высокореакционноспособными базовыми реагентами для дизайна новых полифункциональных фосфорорганических соединений, в том числе, гетероциклических и ненасыщенных. Благодаря высокой электрофильности тройной связи, реакции нуклеофильного присоединения к цианоацетиленам протекают обычно легко и, чаще всего, в мягких температурных условиях.

Так, в работе [132] сообщается о двойном нуклеофильном  $\alpha,\beta$ -присоединении бис(2-фенилэтил)фосфиноксида или -сульфида к 3-фенил-2-пропинонитрилу (соотношение 2:1) в системе КОН/ТГФ, приводящем к 2,3-бис[бис(2-фенилэтил)фосфорил]- и 2,3-бис[бис(2-фенилэтил)фосфортиоил]-3-фенилпропионитрилам **34a,б** (схема 36).

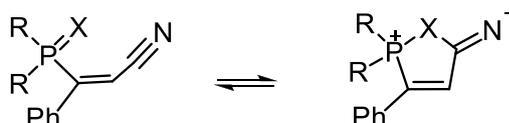
Схема 36



Бис(2-фенилэтил)фосфиноксид вступает в реакцию с 3-фенил-2-пропинонитрилом при нагревании (60-62°C, 6 ч), образуя фосфорилированный пропинонитрил **34a** с выходом 40%. Бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид здесь более реакционноспособен: с 3-фенил-2-пропинонитрилом он реагирует уже при комнатной температуре и в течение 1 ч образует тиофосфорилированный пропинонитрил **34б** с выходом 52%.

Необычным является второй этап процесса: присоединение фосфинхалькогенидов в  $\alpha$ -положение промежуточно образующейся акрилонитрильной системы. По-видимому, это связано с конкурирующим электроноакцепторным эффектом фосфорильной или тиофосфорильной групп, которые меняют поляризацию двойной связи, способствуя образованию цвиттер-иона (схема 37).

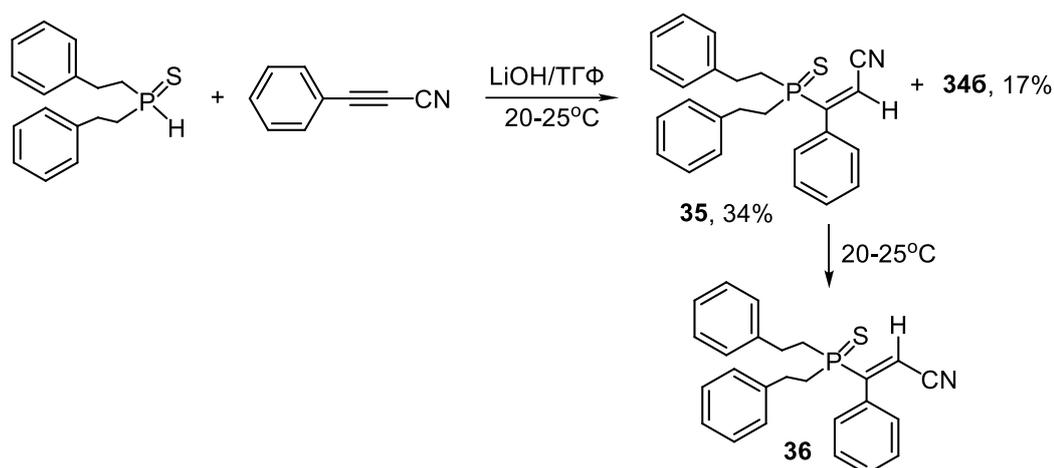
Схема 37



Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с эквимольным количеством 3-фенил-2-пропинонитрила в менее основных условиях

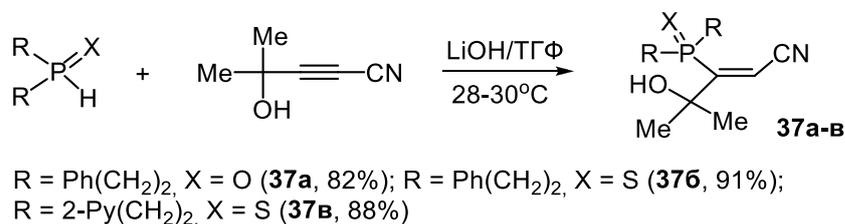
(LiOH/ТГФ, 20-25°C) приводит к смеси (*Z*)-3-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорил]-3-фенил-2-пропенонитрила **35** и диаддукта **346** с выходом 34 и 17% соответственно. При комнатной температуре *Z*-изомер пропенонитрила **35** частично переходит в *E*-изомер **36** (схема 38).

Схема 38



Изучена [137] также реакция 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрила с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом, -фосфинсульфидом или бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфидом. Реакция протекает в мягких условиях (LiOH/ТГФ, 28-30°C) с образованием соответствующих (*Z*)-4-гидрокси-4-метил-2-пентенонитрилов **37а-в** с выходом 82-91% (схема 39).

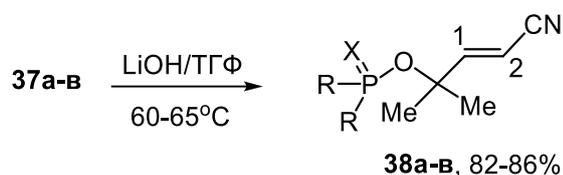
Схема 39



Следует отметить, что при длительном нагревании (60-65°C, 25 ч) в системе LiOH/ТГФ пентенонитрилы **37а-в** перегруппировываются, соответственно, в [(*2E*)-3-циано-1,1-диметил-2-пропен-1-ил]бис(2-фенилэтил)фосфинат **38а**, -бис(2-фенилэтил)фосфинотиоат **38б** и -бис[2-(2-

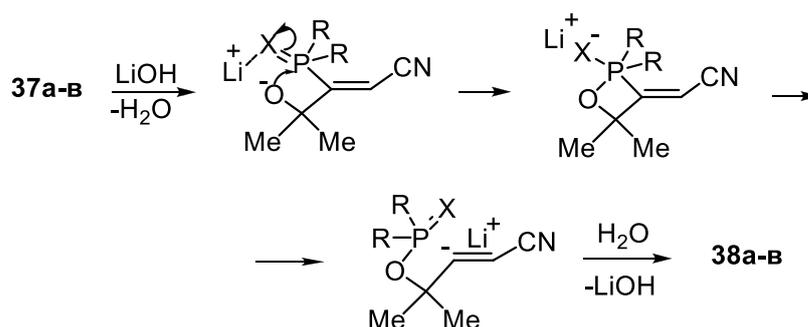
пиридил)этил]фосфинотиоат **38в** (схема 40) с препаративным выходом 82-86%.

**Схема 40**



Перегруппировка, вероятно, предполагает стадию генерирования алкоксид-аниона под действием основания, внутримолекулярное нуклеофильное замещение у атома фосфора с образованием карбаниона и нейтрализацию последнего водой. Механизм перегруппировки представлен схемой 41 в соответствии с *E*-конфигурацией продуктов **38a-в**.

**Схема 41**



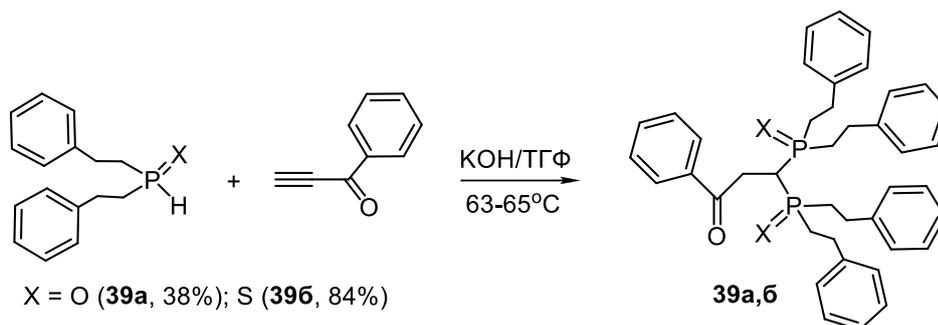
Таким образом, реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к цианоацетиленам открывают доступ к ранее неизвестным полифункциональным третичным фосфинхалькогенидам, содержащим высокореакционноспособные винильные и нитрильные группы.

### 1.3.1.2. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ацилацетиленами

Ацилацетилены - доступный класс электронодефицитных алкинов, наличие карбонильной группы и тройной связи в молекуле которых делает их ценными строительными блоками в тонком органическом синтезе.

Реакция вторичных бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогенидов (оксида и сульфида) с бензоилацетиленом идет по ацетиленовой части молекулы в присутствии KOH, образуя исключительно  $\beta,\beta$ -диаддукты - 3,3-бис(дифенилэтилфосфорил)- и 3,3-бис(дифенилэтилтиофосфорил)-1-фенил-1-пропаноны **39а,б** (схема 42) [135].

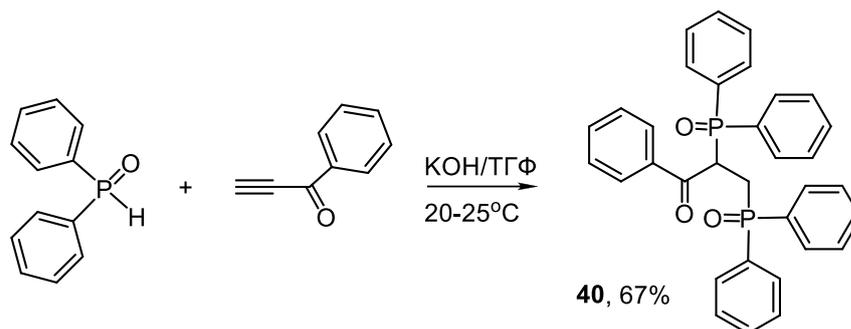
Схема 42



Реакция хемоспецифична (аддуктов по карбонильной группе не обнаружено) и региоселективна ( $\alpha,\beta$ -диаддукты в реакционной смеси отсутствуют). Моноаддукты по тройной связи также не были замечены даже при эквимольном соотношении реагентов. Бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид здесь более реакционноспособен, чем фосфиноксид: он присоединяется к бензоилацетилену при комнатной температуре за 2 ч, образуя сульфид **39б** с выходом 84%, в то время как фосфиноксид **39а** получают с выходом лишь 38% при нагревании (63-65°C) в течение 18 ч.

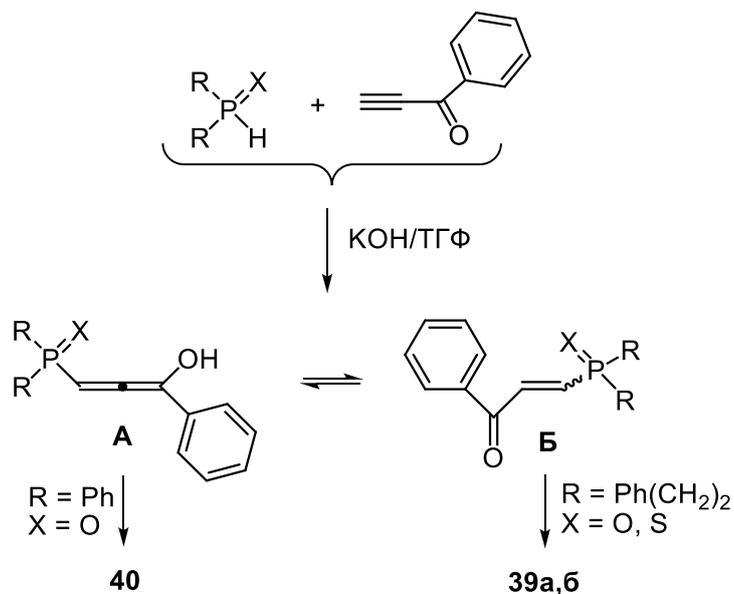
В отличие от бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и -фосфинсульфида, региоселективность присоединения дифенилфосфиноксида к бензоилацетилену во многом зависит как от условий реакции, так и от порядка смешения реагентов. Авторы [135] показали, что при одновременном смешении дифенилфосфиноксида и бензоилацетилена (KOH/ТГФ, 20-25°C, 2 ч) образуется 2,3-бис(дифенилфосфорил)-1-фенил-1-пропанон **40** ( $\alpha,\beta$ -диаддукт) с выходом 67%, а  $\beta,\beta$ -диаддукт отмечен только в следовых количествах (схема 43).

## Схема 43



Образование соединений **39а,б** и **40** при взаимодействии фосфинхалькогенидов с ацилацетиленом происходит, вероятно, согласно схеме 44: первым шагом является 1,4-присоединение фосфинхалькогенида к гидроксиалленовому интермедиату **A**. Последний присоединяет вторую молекулу адденда к интернальному атому углерода (при условии, что концентрация дифенилфосфинооксида является высокой), образуя  $\alpha,\beta$ -диаддукт **40** (схема 44). В случае кетоалкена **Б**, вторая молекула бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогенида реагирует с ним, образуя  $\beta,\beta$ -диаддукт **39а,б** (схема 44).

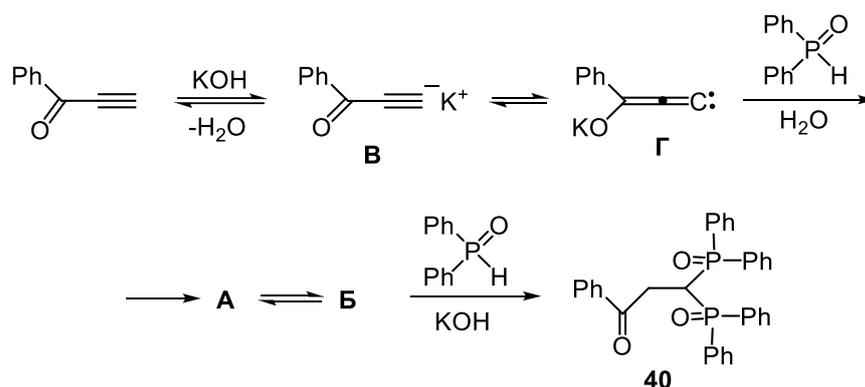
## Схема 44



Медленное прибавление дифенилфосфинооксида к ацетилену (KOH/TGФ) приводит к смеси  $\alpha,\beta$ -диаддукта и  $\beta,\beta$ -диаддукта – 3,3-бис(дифенилфосфорил)-1-фенил-1-пропанона в соотношении 40:50 (общий

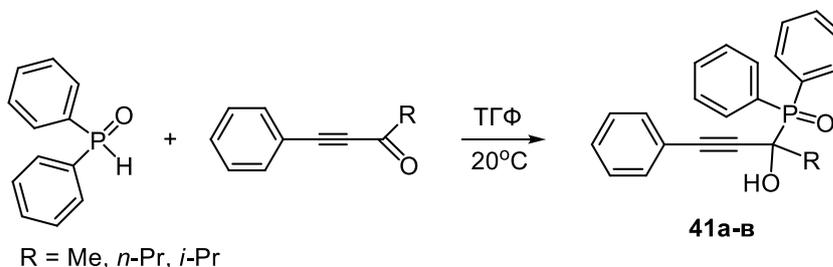
выход 82%). Вероятно, в этих условиях ацетилен, реагируя с КОН, образует калиевую соль ацетиленида **B**, которая способна существовать в равновесии с карбеном **Г**. Последний реагирует с дифенилфосфиноксидом, образуя гидроксиаллен **A**, который может изомеризоваться в кетоалкен **Б** (когда концентрация дифенилфосфиноксида мала). Дальнейшее добавление дифенилфосфиноксида к реакционной смеси дает  $\beta,\beta$ -диаддукт **40** (схема 45).

Схема 45



В работах [141, 147] была изучена реакция дифенилфосфиноксида с 1-алканоил-2-фенилацетиленами и показано, что она протекает в мягких некаталитических условиях (20°C, ТГФ) с образованием исключительно аддуктов **41a-в** по карбонильной группе (схема 46). Продуктов нуклеофильного присоединения дифенилфосфиноксида к тройной связи ацилацетилена зафиксировано не было.

Схема 46

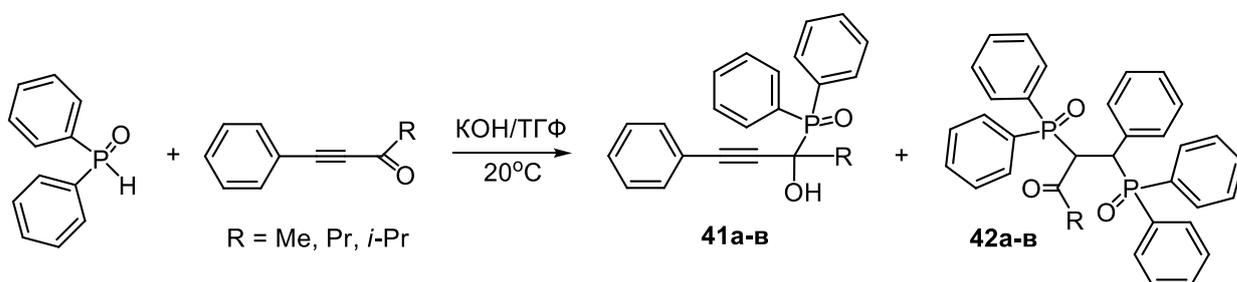


При эквимольном соотношении реагентов выход функциональных третичных фосфиноксидов **41a-в** (схема 46) не превышал 41%. Двукратное количество исходного дифенилфосфиноксида по отношению к

ацилацетилену позволило увеличить выход аддуктов **41а-в** (схема 46) до 65-96%.

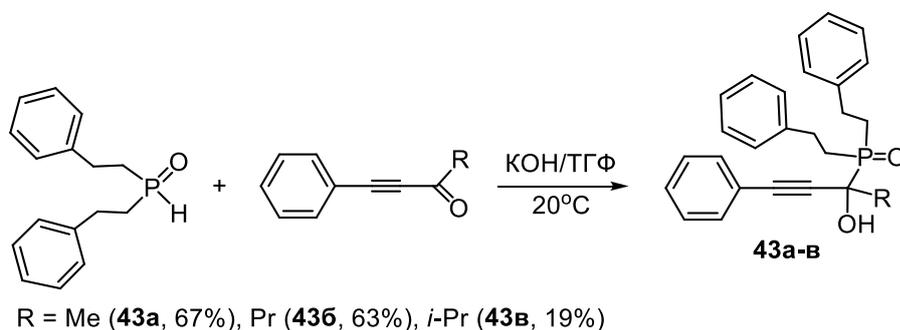
В присутствии 20 мол% КОН дифенилфосфиноксид реагирует с эквимольным количеством ацилацетилена (20°C, 4-9 ч, ТГФ), образуя не только аддукты по карбонильной группе **41а-в** (выход до 69%), но и продукты двойного  $\alpha,\beta$ -присоединения к тройной связи – 2,3-дифенилфосфорил-3-фенилпропаноны **42а-в** (выход до 82%) (схема 47) [147].

Схема 47



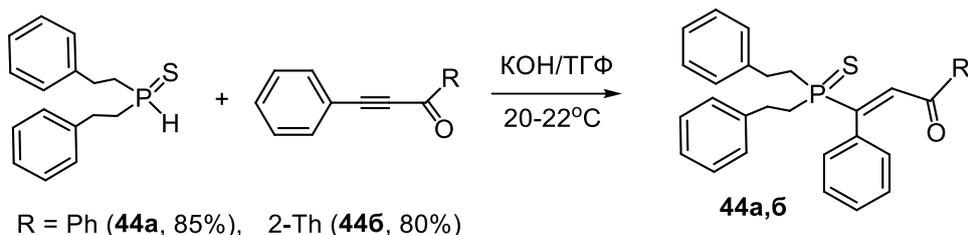
В присутствии основного катализатора реакция бис(2-фенилэтил)фосфиноксида с 1-алканоил-2-фенилацетиленами (соотношение реагентов 1:1) протекает при комнатной температуре в течение 35 ч и приводит к аддуктам **43а-в** по карбонильной группе с выходом 19-67% (схема 48) [141, 147].

Схема 48



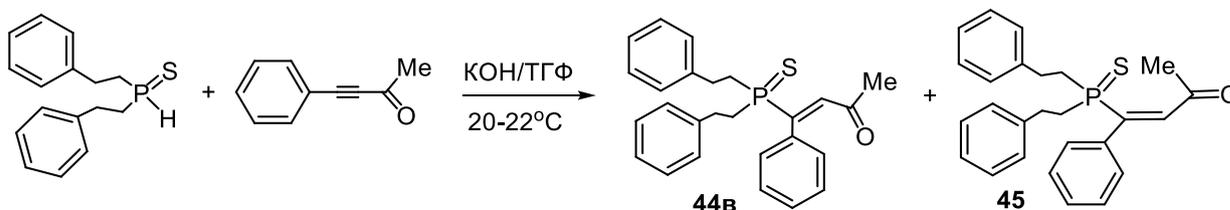
В случае бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида реакция с 1,3-дифенил-2-пропин-1-оном и 3-фенил-1-(2-тиенил)-2-пропин-1-оном (КОН/ТГФ, 20-22°C, 4 ч) протекает хемо-, регио- и стереоселективно с образованием *E*-изомеров **44а,б** (выход 80-85%) (схема 49) [140].

## Схема 49



В аналогичных условиях, в случае присоединения бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида к 4-фенил-3-бутин-2-ону, стереоселективность реакции резко падает. При этом (с общим выходом 67%) образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров (в соотношении 3:2) аддуктов **44в** и **45** (схема 50).

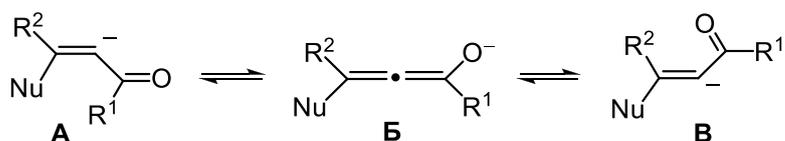
## Схема 50



Маловероятно, что *E*-изомер фосфинсульфида формируется после изомеризации *Z*-изомера, образованный на начальном этапе, поскольку при нагревании в ДМСО (100°C, 8 ч) соотношение этих изомеров остается практически неизменным.

В то же время, в приведенных выше реакциях, нарушение правила транс-нуклеофильного присоединения [123] согласуется с известными данными о присоединении нуклеофилов к ацетиленам, когда образуются виниловые карбанионы **A** и **B**, легко изомеризирующиеся через алленовый интермедиат **Б** (схема 51).

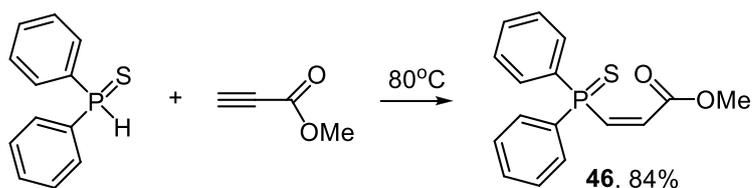
## Схема 51



### 1.3.1.3. Реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленкарбоксилатами

Взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленкарбоксилатами в литературе представлено тремя публикациями [149, 151, 152]. Так, в работе [152], посвященной присоединению вторичных фосфинсульфидов и -селенидов к терминальным ацетиленам без катализатора или радикальных инициаторов, есть один пример присоединения дифенилфосфинсульфида к метилпропиолату. Реакция протекает при температуре 80°C в течение 5 ч с регио- и стереоселективным образованием (*Z*)-алкенилфосфинсульфида **46** с выходом 84% (схема 52).

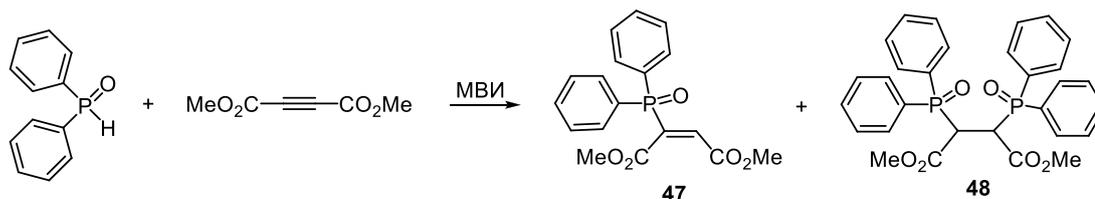
Схема 52



Также показано, что (*Z*)-алкенилфосфинсульфид **46** способен практически количественно переходить в соответствующий *E*-изомер в условиях термической изомеризации (80°C, 5 ч).

Данные работ [149, 151] свидетельствуют, что под действием микроволнового облучения без растворителя и катализатора реализуется реакция дифенилфосфиноксида с диметилацетилендикарбоксилатом (соотношение реагентов 1:2). Реакция протекает при комнатной температуре в течение 15 мин и приводит к смеси моно- **47** и ди- **48** аддуктов в соотношении 58:42 (схема 53). Здесь же сообщалось, что в условиях микроволнового облучения удалось синтезировать продукт диприсоединения **48** (выход 90%), изменив соотношение реагентов (дифенилфосфиноксид : ацетилен = 2:1), а также увеличив температуру и время реакции (80°C, 45 мин). Моноаддукт **47** был зафиксирован лишь в следовых количествах.

## Схема 53

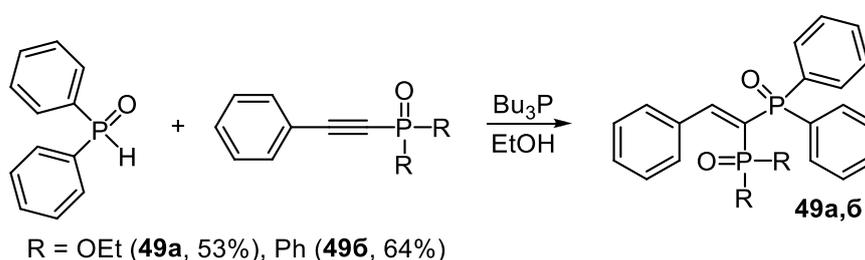


#### 1.3.1.4. Реакции вторичных фосфиноксидов с органилэтинилфосфинхалькогенидами

Литературные данные [134, 142, 145] свидетельствуют, что наряду с такими электронодефицитными ацетиленами, как циано-, ацилацетилены и ацетиленкарбоксилаты вторичные фосфинхалькогениды охотно вступают во взаимодействие с органилэтинилфосфинхалькогенидами – ацетиленами, содержащими халькогенофосфорильные заместители.

Так, в работе [134] изучена реакция дифенилфосфиноксида с фенилэтинилфосфиноксидами. Процесс реализуется в присутствии трибутилфосфина (20 мол%) при кипячении в этаноле и за 8 ч приводит к винильным производным  $\beta,\beta$ -бис(диорганилфосфиноксидов) **49а,б** с препаративным выходом 53-64% (схема 54).

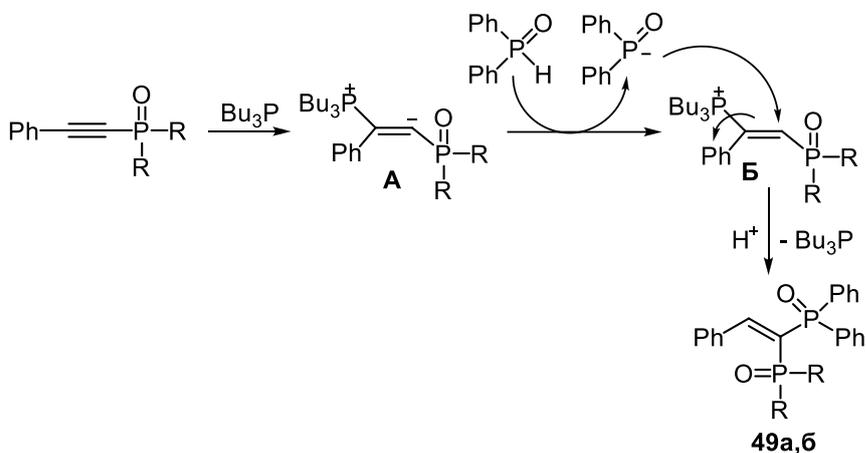
## Схема 54



Вероятный механизм реакции включает следующие стадии (схема 55): первичная нуклеофильная атака трибутилфосфина на тройную связь электронодефицитного ацетилена с образованием цвиттер-иона **A**, карбанионный центр которого нейтрализуется протоном дифенилфосфиноксида. Полученный фосфид-анион атакует интермедиат **B**,

при этом происходит элиминирование третичного фосфина и образование винильного производного с двумя фосфорильными группами в  $\beta$ -положении по отношению к арильному заместителю при двойной связи.

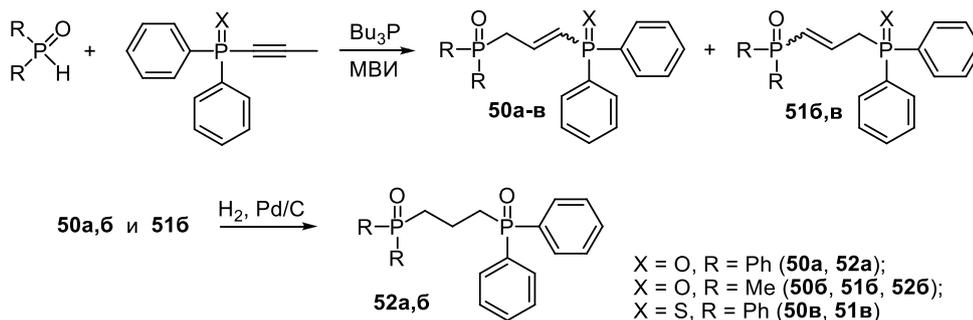
Схема 55



Эта стратегия была распространена далее на метилэтинилфосфинхалькогениды [145]. Оказалось, что присоединение вторичного фосфиноксида к тройной связи этих халькогенофосфорильных ацетиленов протекает при 150°C в среде изопропанола в присутствии  $\text{Bu}_3\text{P}$  в условиях микроволнового облучения и в течение 30 мин приводит к соединениям **50a-в** и **51б,в** с препаративным выходом 25-72%.

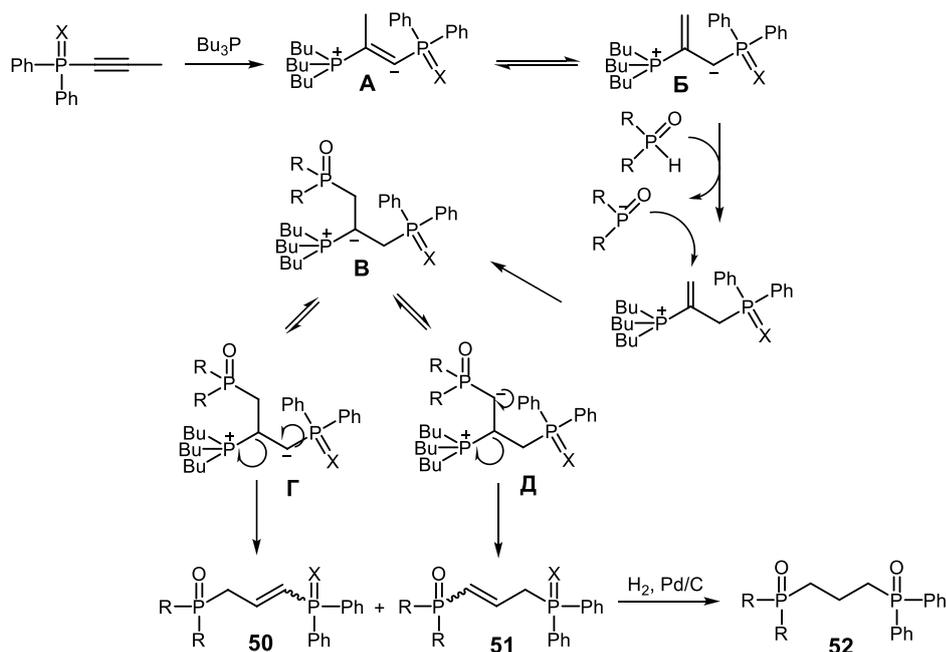
В реакции диметилфосфиноксида с метилэтинилфосфиноксидом образуется смесь изомеров **50б** и **51б** (соотношение 72:28) с общим выходом 25% (схема 56). В случае дифенилфосфиноксида присоединение к тройной связи метилэтинилфосфиноксида протекает селективно с образованием аддукта **50a** (выход 72%). В свою очередь, при взаимодействии дифенилфосфиноксида с метилэтинилфосфинсульфидом получена смесь изомеров **50в** и **51в** (соотношение 50:50) с общим выходом 34%. Здесь же [145] было показано, что, как продукт **50a**, так и смесь изомеров (**50б** и **51б**) можно прогидрировать ( $\text{Pd/C}$ , 24 ч, 20-22°C, EtOH) и получить 1,3-бисфосфорильные соединения **52a,б** с высоким выходом (94-96%) (схема 56).

## Схема 56



Механизм реакции предполагает первоначальное присоединение трибутилфосфина к тройной связи ацетилена с образованием цвиттер-иона **A**, находящегося в равновесии с цвиттер-ионом **B**, в котором двойная связь находится в  $\gamma$ -положении. Карбанионный центр цвиттер-иона **B** далее нейтрализуется протоном вторичного фосфиноксида. Затем фосфорцентрированный анион вторичного фосфиноксида атакует  $\gamma$ -атом углерода двойной связи с образованием цвиттер-иона **B**, который может находиться в равновесии с двумя цвиттер-ионами: **Г** (карбанионный центр в  $\alpha$ -положении) и **Д** (карбанионный центр в  $\gamma$ -положении). Отщепление трибутилфосфина приводит к замыканию двойной связи и образованию смеси аддуктов **50** и **51**, последующее гидрирование которых приводит к конечным продуктам **52** (схема 57).

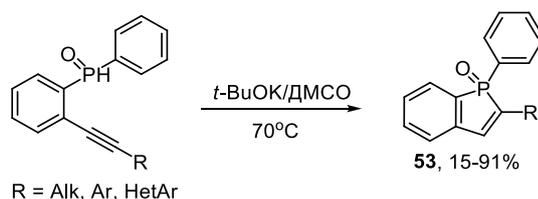
## Схема 57



Несмотря на привлекательность данного метода, его препаративная значимость снижается необходимостью применения чувствительного к кислороду воздуха трибутилфосфина и сложным синтезом самих исходных дифенил(1-пропин)фосфинхалькогенидов.

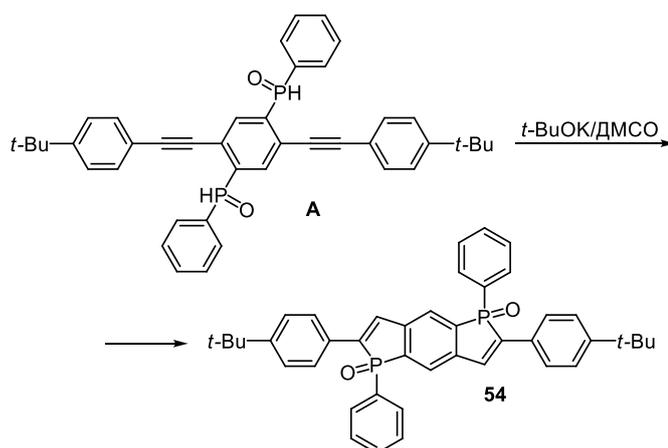
Интересно, что если в молекуле органилэтинилфосфинхалькогенида при атоме фосфора имеется подвижный атом водорода, то в присутствии основания становится возможным нуклеофильное присоединение РН-функции к тройной связи этой же молекулы, т.е. реализуется реакция внутримолекулярной циклизации. Такая реакция описана в работе японских авторов [142] на примере 2-алкинилфенилфосфиноксида. Внутримолекулярная циклизация протекает при 70°C в присутствии *трет*-бутилата калия в растворе ДМСО с образованием бензофосфолоксидов **53** с выходом 15-91% (схема 58).

Схема 58



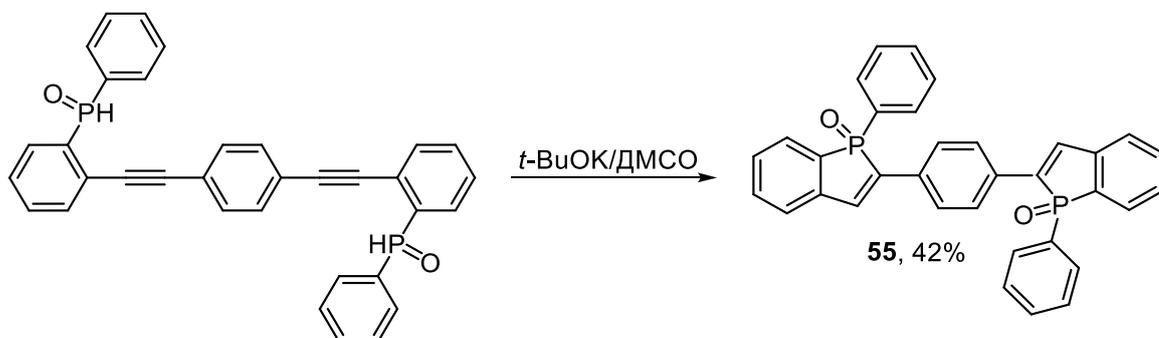
Кроме того, на примере бисэтинилдифосфиноксида **A** (схема 59) авторы [142] осуществили реакцию внутримолекулярной циклизации с образованием смеси изомеров *цис*- (32%) и *транс*- (8%) конфигурации **54** относительно направления связи Р=О.

Схема 59



В этих же условиях (*t*-BuOK/ДМСО) с выходом 42% получен другой полиядерный гетероциклический продукт **55** в результате внутримолекулярной циклизации с участием  $C\equiv C$  связи и  $N-P(=O)$  групп (схема 60).

Схема 60



Таким образом, реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфиноксидов к электронодефицитным алкинам являются эффективным способом формирования связи фосфор-углерод, приводящим к образованию самых разнообразных третичных фосфинхалькогенидов, в том числе ненасыщенных и гетероциклических.

Литературный обзор показал, что вторичные фосфинхалькогениды являются востребованными в настоящее время соединениями и продолжают интенсивно изучаться как строительные блоки для органического и элементоорганического синтеза.

В реакциях с альдегидами они открывают новые возможности синтеза третичных гидроксиорганилфосфинхалькогенидов с различными функциональными группами. В то же время, в литературе нет примеров подобных реакций в отсутствие катализатора и растворителя, полностью отвечающих требованиям "зеленой" химии.

В последние годы вторичные фосфинхалькогениды успешно используются в процессах окислительного кросс-сочетания (типа Атертона-Тодда), которые, как правило, реализуются в системе  $CCl_4/Et_3N$ . Однако механизм этих реакций неоднозначен и требует более детального изучения. Кроме того, в литературе нет данных по фосфорилированию в подобных

условиях НО-природных соединений (например, гидроксифлавонов) или таких углеводов, как диацетон-*D*-глюкоза – потенциальных прекурсоров новых лекарственных средств.

Практически не изучены реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к таким электронодефицитным ацетиленам, как ацетиленкарбоксилаты.

## ГЛАВА 2. НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ

(Обсуждение результатов)

### 2.1. Быстрое "клик"-присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя

Реакции присоединения остаются одним из наиболее важных и эффективных подходов к атом-экономному синтезу органических и фосфорорганических соединений. Особое внимание сейчас уделяется "зеленой" и "клик-химии", основанной на реакциях, протекающих в мягких условиях без растворителя и катализатора с использованием доступных исходных материалов и реагентов с минимальным набором химических стадий и образованием целевых аддуктов с высоким препаративным выходом.

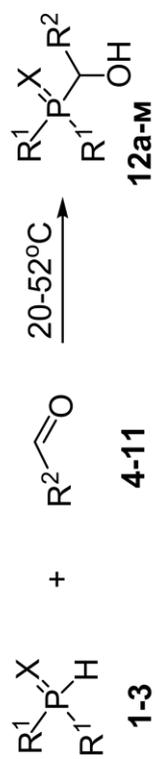
В последнее десятилетие возрос интерес к гидрофосфорилированию альдегидов вторичными фосфиноксидами [37, 50, 53, 55, 60, 61, 70, 154-159], сульфидами [61, 72, 73, 160] и селенидами [54, 61, 73]. Эти исследования в значительной мере представлены работами иркутских фосфороргаников школы академика Б. А. Трофимова. Обычно присоединение Р-Н аддендов к С=О связи альдегидов протекает в органических растворителях, таких как ТГФ [35, 50, 60, 155, 160], 1,4-диоксан [55, 70], метанол [53], бензол [61], дихлорметан [154, 158] в каталитических или некаталитических условиях при комнатной температуре или небольшом нагревании (50-52°C) с образованием соответствующих третичных  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов. Последние, в свою очередь, могут быть использованы как лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов [161], антипирены [15], отбеливатели целлюлозы [162], а также как прекурсоры в синтезе биологически активных препаратов [16, 163].

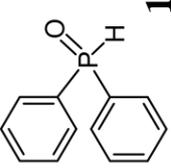
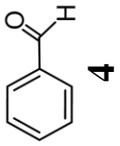
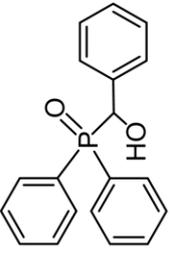
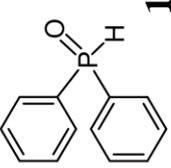
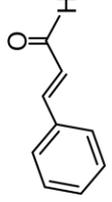
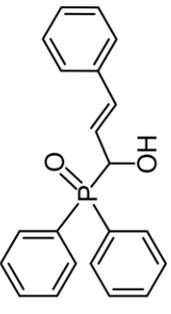
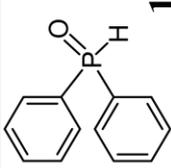
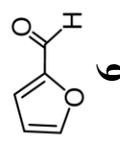
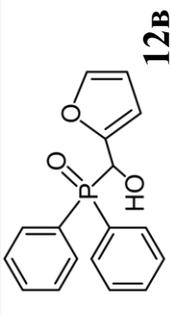
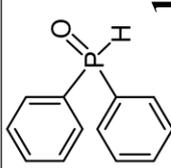
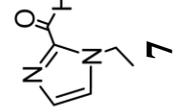
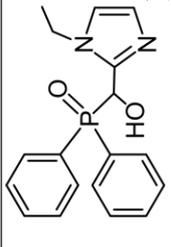
В настоящей работе мы сообщаем о разработанном нами быстрым "клик"-присоединении вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя [164].

Таблица 1 содержит сравнительные литературные данные по реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами с использованием растворителя и данные, полученные нами с теми же реагентами, но в эксперименте без растворителя. Результаты свидетельствуют, что присоединение вторичных фосфиноксидов и -сульфидов к альдегидам в таких небезопасных органических растворителях, как бензол, дихлорметан, 1,4-диоксан и ТГФ требует более длительного времени. Исключение растворителя из реакционной среды позволяет, при прочих равных условиях, значительно снизить время реакции и, в ряде случаев, повысить ее эффективность. На примере дифенилфосфиноксида **1**, бис(2-фенилэтил)фосфиноксида **2** и бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида **3** мы показали (таблица 1), что вторичные фосфинхалькогениды легко реагируют с ароматическими и гетероароматическими альдегидами **4-11** в мягких условиях (20-52°C, время реакции от 10 мин до 3 ч) без катализатора и растворителя с образованием соответствующих  $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов **12а-л** или -сульфида **12м** практически с количественным выходом.

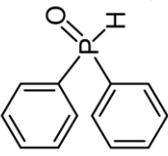
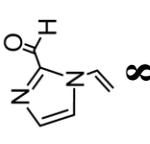
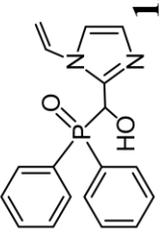
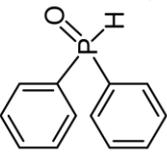
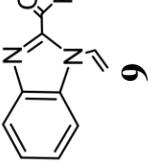
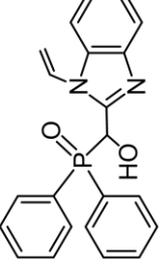
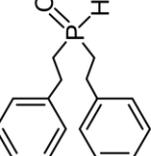
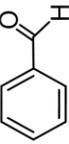
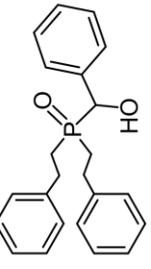
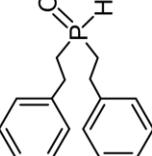
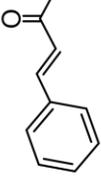
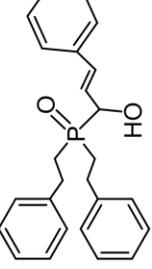
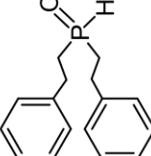
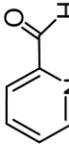
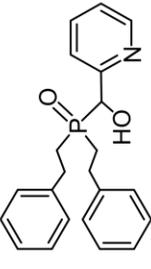
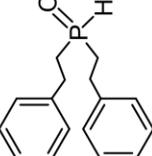
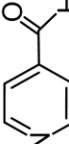
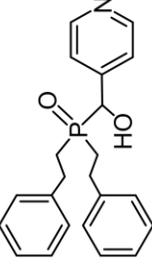
Кроме того (таблица 2), нами был успешно расширен ряд исходных вторичных фосфинсульфидов **13** и **14**, а также использованы фосфинселениды **15** и **16** в реакциях с различными функциональными альдегидами **4-6**, **10**, **11**, **17**. В результате без катализатора и растворителя, легко, при комнатной температуре или небольшом нагревании (50-52°C, 0.5-5 ч) нами синтезирована целая серия ранее неизвестных третичных  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов **18а-н** с препаративным выходом 96-98% (таблица 2).

Таблица 1

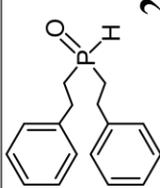
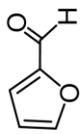
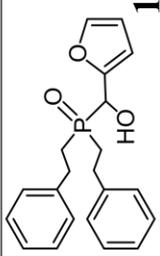
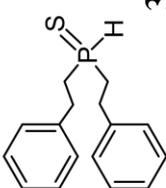
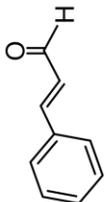
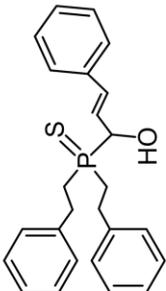


№	Фосфинхалькогенид <b>1-3</b>	Альдегид <b>4-11</b>	Температура, °C	Время реакции <sup>a</sup>	Продукт <b>12a-м</b>	Выход, % <sup>a</sup>	Ссылка, растворитель
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1			20-22	15 мин (50 мин)		98 (85)	[35], ТГФ
2			20-22	30 мин (24 ч)		97 (99)	[158], дихлорметан
3			20-22	30 мин (24 ч)		98 (77)	[154], дихлорметан
4			20-22	10 мин (1 ч)		97 (99)	[70], 1,4-диоксан

Продолжение таблицы 1

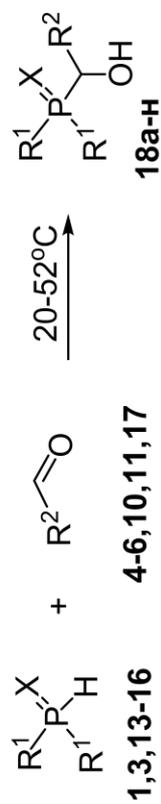
1	2	3	4	5	6	7	8
5	 <b>1</b>	 <b>8</b>	20-22	30 мин (1 ч)	 <b>12д</b>	96 (96)	[70], 1,4-диоксан
6	 <b>1</b>	 <b>9</b>	20-22	45 мин (1 ч)	 <b>12е</b>	97 (97)	[70], 1,4-диоксан
7	 <b>2</b>	 <b>4</b>	50-52	2 ч (10 ч)	 <b>12ж</b>	97 (82)	[55], 1,4-диоксан
8	 <b>2</b>	 <b>5</b>	20-22	3 ч (84 ч)	 <b>12з</b>	96 (87)	[50], ТГФ
9	 <b>2</b>	 <b>10</b>	20-22	15 мин (1.5 ч)	 <b>12и</b>	98 (99)	[61], бензол
10	 <b>2</b>	 <b>11</b>	20-22	30 мин (2 ч)	 <b>12к</b>	97 (92)	[61], бензол

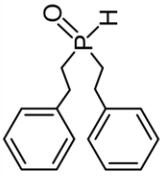
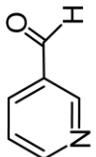
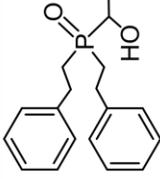
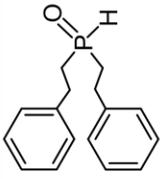
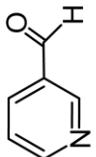
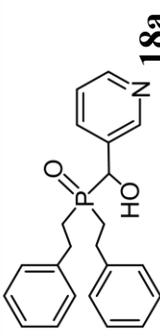
## Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
11			50-52	1 ч (26 ч)		98 (98)	[60], ТГФ
12			50-52	3 ч (40 ч)		96 (75)	[160], ТГФ

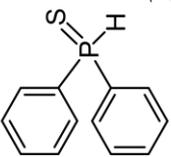
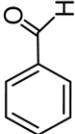
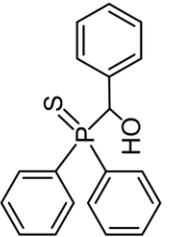
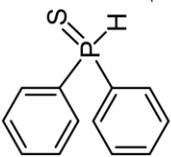
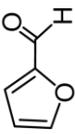
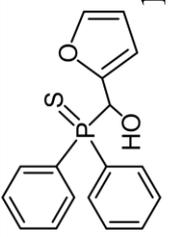
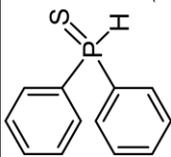
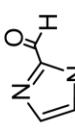
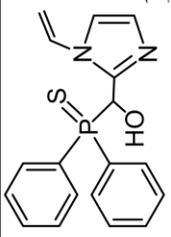
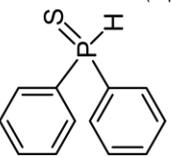
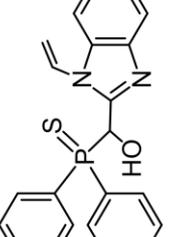
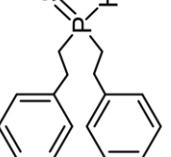
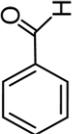
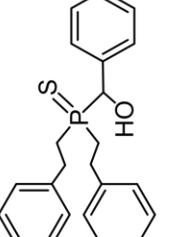
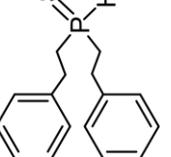
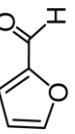
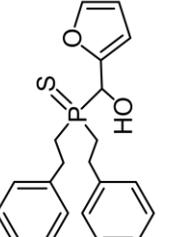
<sup>a</sup>В скобках приведены литературные данные (время реакции и выход продуктов) для процессов в органических растворителях

Таблица 2

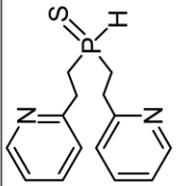
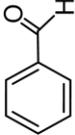
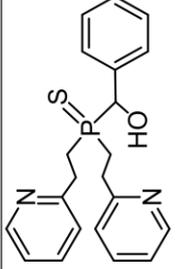
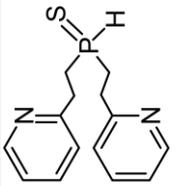
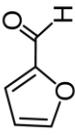
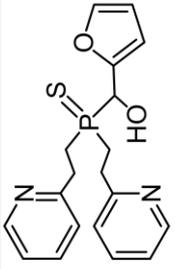
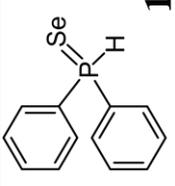
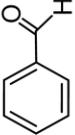
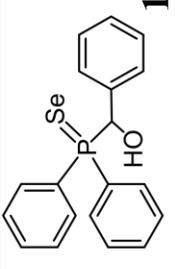
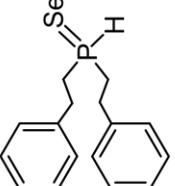
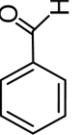
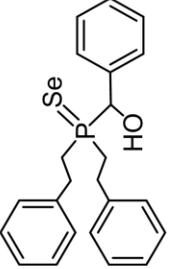
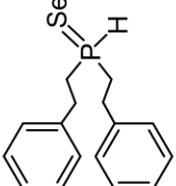
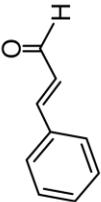
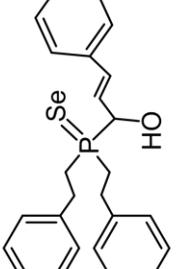
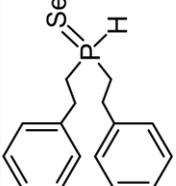
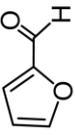
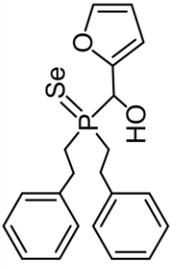


№	Фосфинхалькогенид 1, 3, 13-16	Альдегид 4-6, 10, 11, 17	Температура, °C	Время реакции	Продукт 18a-н	Выход, %
1			4	5		7
1			20-22	1.5 ч		98

Продолжение таблицы 2

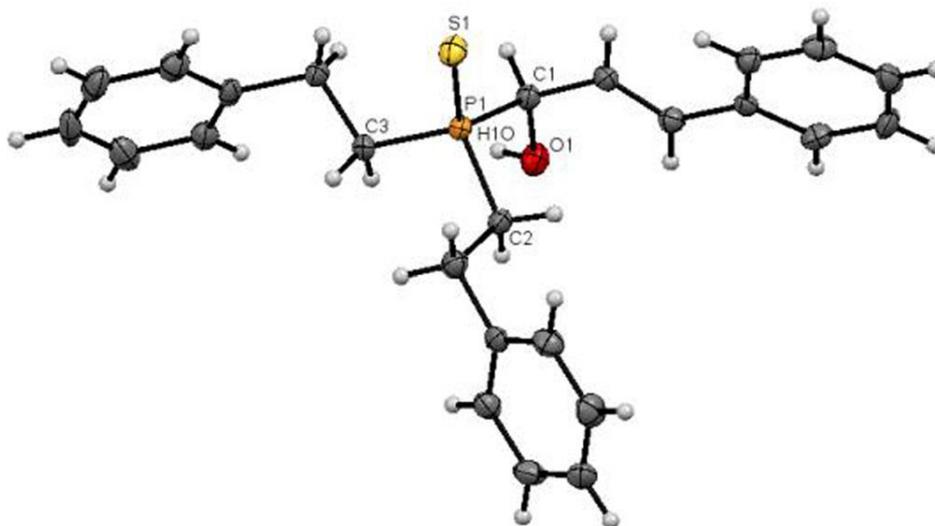
1	2	3	4	5	6	7
2	 <b>13</b>	 <b>4</b>	20-22	25 МИН	 <b>18б</b>	98
3	 <b>13</b>	 <b>6</b>	20-22	2 ч	 <b>18в</b>	96
4	 <b>13</b>	 <b>8</b>	20-22	45 МИН	 <b>18г</b>	97
5	 <b>13</b>	 <b>9</b>	50-52	4 ч	 <b>18д</b>	96
6	 <b>3</b>	 <b>4</b>	50-52	3 ч	 <b>18е</b>	97
7	 <b>3</b>	 <b>6</b>	50-52	3 ч	 <b>18ж</b>	97

Продолжение таблицы 2

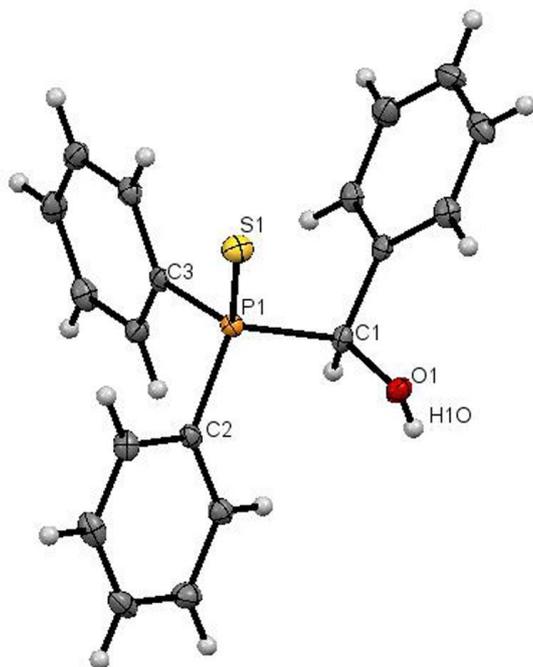
1	2	3	4	5	6	7
8	 <b>14</b>	 <b>4</b>	50-52	1 ч	 <b>183</b>	97
9	 <b>14</b>	 <b>6</b>	50-52	1 ч	 <b>18и</b>	97
10	 <b>15</b>	 <b>4</b>	20-22	35 МИН	 <b>18к</b>	98
11	 <b>16</b>	 <b>4</b>	50-52	4 ч	 <b>18л</b>	97
12	 <b>16</b>	 <b>5</b>	50-52	4 ч	 <b>18м</b>	96
13	 <b>16</b>	 <b>6</b>	50-52	5 ч	 <b>18н</b>	97

Мониторинг реакции осуществляли методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  по уменьшению интегральной интенсивности сигналов исходных вторичных фосфинхалькогенидов в области 2-31 м.д. и увеличению интенсивности сигналов образующихся  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов **12а-м** и **18а-н** в области 31-61 м.д. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных третичных фосфинхалькогенидов наиболее характеристичными являются сигналы СН-группы фрагмента  $\text{OSHP}=\text{X}$ . Так, в протонных спектрах в области 4.4-6.3 м.д. присутствует дублет с константой  $^{31}\text{P}-\text{C}-^1\text{H}$  1.8-11.9 Гц. Однако, в ряде случаев, когда геминальная константа  $^{31}\text{P}-\text{C}-^1\text{H}$  мала [45, 54], в этой области наблюдается синглет, соответствующий СН-протону фрагмента  $\text{OSHP}=\text{X}$ . В свою очередь, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  характерным для этого фрагмента является дублет в области 63.1-73.5 м.д. с прямой константой  $^1J_{\text{PC}}$  75-87 Гц для фосфиноксидов,  $^1J_{\text{PC}}$  49-60 Гц для фосфинсульфидов и  $^1J_{\text{PC}}$  42-49 Гц для фосфинселенидов. Неэквивалентность сигналов двух фенильных или двух фенилэтильных групп при атоме фосфора в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для фосфинхалькогенидов обусловлена наличием хирального атома углерода во фрагменте  $\text{OSHP}=\text{X}$ .

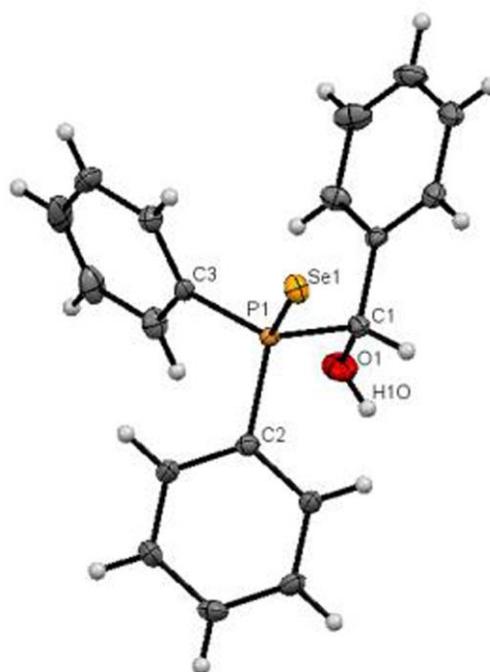
Строение синтезированных  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов установлено мультитядерной ЯМР-спектроскопией, а также подтверждено данными РСА (рисунок 1, 2, 3).



**Рисунок 1.** Молекулярная структура  $\alpha$ -гидроксифосфинсульфида **12м**.



**Рисунок 2.** Молекулярная структура  $\alpha$ -гидроксифосфинсульфида **18б**.



**Рисунок 3.** Молекулярная структура  $\alpha$ -гидроксифосфинселенида **18к**.

Таким образом, реализована быстрая атом-экономная реакция "клик"-присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к различным альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя, позволяющая легко и практически количественно получать гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды - перспективные лиганды для металлокомплексов многофункционального назначения и экологически безопасные (не содержащие атомов галогена) антипирены для дизайна полимерных материалов.

### 2.1.1. Реакция $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов с алкилпропиолатами: регио- и стереоселективный синтез функциональных виниловых эфиров

Функциональные виниловые эфиры активно используются как эффективные строительные блоки в органическом синтезе, например, для конструирования различных гетероциклических соединений [165-169] – производных фурана [165], тетрагидрофурана [166], пиридинов [169]. Они

применяются также в пептидном синтезе [170]. На основе функциональных виниловых эфиров получены аналоги природных метаболитов [171-174].

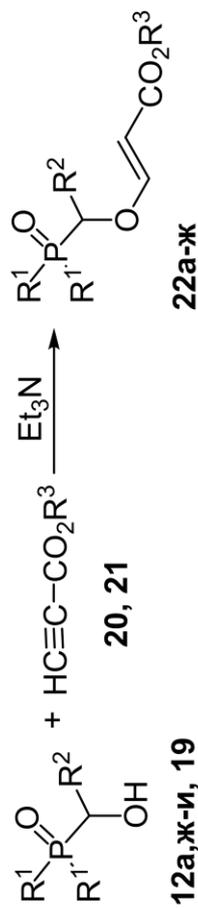
Однако, данные о синтезе функциональных виниловых эфиров, содержащих фосфорильные группы, в литературе немногочисленны [175] и основаны на использовании высокочувствительных к влаге и кислороду воздуха галогенидов фосфора.

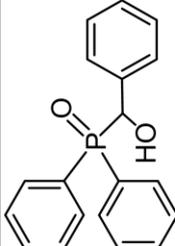
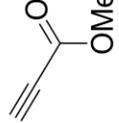
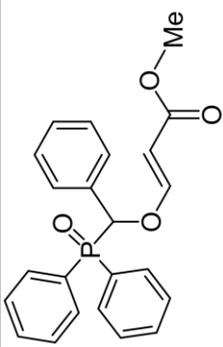
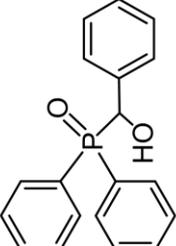
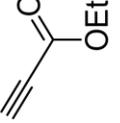
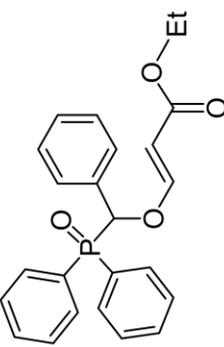
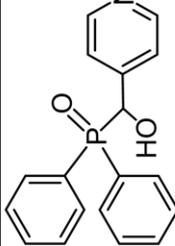
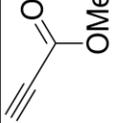
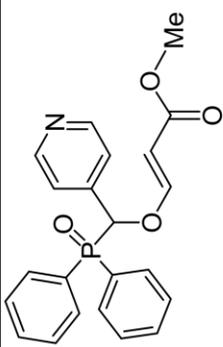
Мы разработали удобный подход к получению такого рода соединений на основе реакции винилирования электронодефицитными ацетиленами доступных  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов. Последние синтезированы практически с количественным выходом присоединением вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в мягких условиях без катализатора и растворителя [164].

Эксперименты показали, что  $\alpha$ -гидроксифосфиноксиды **12а,ж-и**, **19** реагируют с метил- и этилпропиолатами **20**, **21** при комнатной температуре (система  $\text{Et}_3\text{N}/\text{TГФ}$ , 4-10 ч) регио- и стереоселективно, образуя *E*-изомеры моноаддуктов **22а-ж** с выходом 85-90%. Общность данного метода подтверждает успешное использование в реакции достаточно широкого ряда исходных  $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов, содержащих у атома фосфора фенильные и фенилэтильные заместители, а также различные группы (фенил, фенилэтинил, пиридил) при метанольном фрагменте  $\text{CH}(\text{OH})$  (таблица 3).

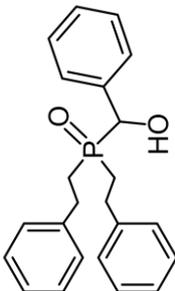
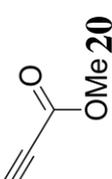
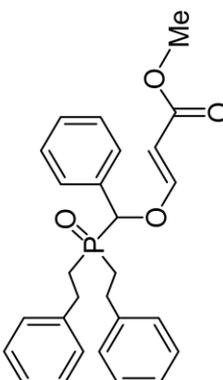
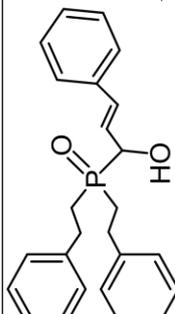
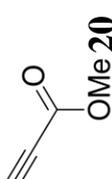
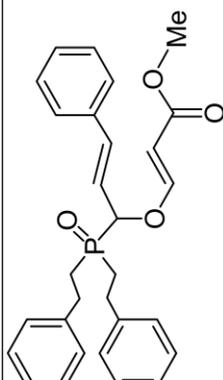
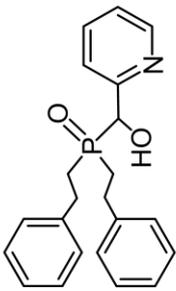
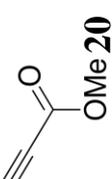
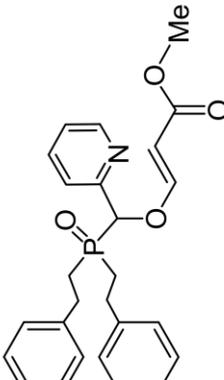
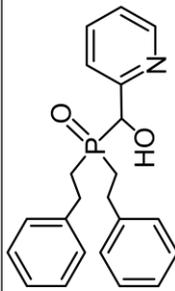
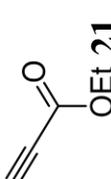
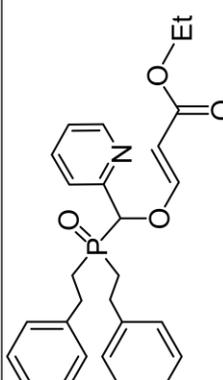
Без триэтиламина изучаемая реакция не идет, что подтверждает ее нуклеофильный характер. В то же время, на примере  $\alpha$ -гидроксифосфиноксида **12а** и метилпропиолата **20** мы показали, что винилирование возможно и при меньших концентрациях основного катализатора. Ожидаемый аддукт **22а** был получен в присутствии 10 мол% триэтиламина с выходом 84%. Однако, время реакции в этом случае составило 14 ч (сравни, таблица 3, оп. 1).

Таблица 3

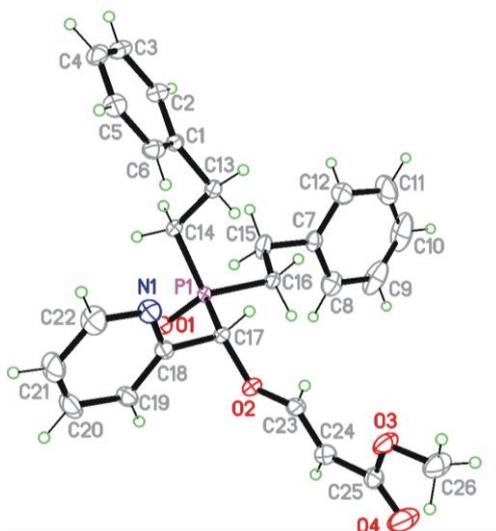


№	Спирт 12a, ж-и, 19	Ацетилен 20, 21	Время реакции, ч	Продукт 22a-ж	Выход, %
1	2	3	4	5	6
1	 12a	 OMe 20	6	 22a	90
2	 12a	 OEt 21	8	 22b	90
3	 19	 OMe 20	8	 22b	85

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
4	 <b>12ж</b>	 <b>OMe 20</b>	4	 <b>22г</b>	88
5	 <b>12з</b>	 <b>OMe 20</b>	10	 <b>22д</b>	85
6	 <b>12и</b>	 <b>OMe 20</b>	5	 <b>22е</b>	87
7	 <b>12и</b>	 <b>OEt 21</b>	8	 <b>22ж</b>	88

Строение соединений **22а-ж** доказано методами мультаядерной ЯМР-спектроскопии, а также подтверждено данными РСА на примере соединения **22е** (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Молекулярная структура метил-(*E*)-3-[(ди(фенилэтил)фосфорил)(2-пиридирил)метокси]проп-2-еноата **22е**.

Геометрические параметры двух независимых молекул в пределах  $3\sigma$  совпадают (исключение составляет минорная разупорядоченная часть) и соответствуют среднестатистическим величинам [176]. Атомы C17, O2, C23, C24, C25, O3, O4 лежат в одной плоскости в обеих независимых молекулах. Среднеквадратичное отклонение от плоскости, проведенной через все неводородные атомы, за исключением метильных групп, составляет 0.016 и 0.012 Å (для минорной части 0.099 Å) для двух независимых молекул соответственно. Метильные группы выходят из этих плоскостей на незначительную величину: 0.046(4), 0.037(6) Å (для минорной части 0.200(9) Å). В кристалле молекулы соединения **22е** образуют 3D супрамолекулярную архитектуру за счёт слабых водородных связей и Н...π взаимодействий (расстояния от атомов Н до центров соответствующих фенильных колец равны С4-Н1...π 2.80 и С4А-Н28... π 2.67 Å).

Таким образом, на основе нуклеофильного регио- и стереоселективного моноприсоединения ряда различных α-гидроксифосфиноксидов к алкилпропиолатам разработан общий удобный и эффективный метод синтеза

глубокофункциональных фосфорсодержащих виниловых эфиров - перспективных полидентатных лигандов многоцелевого назначения, а также высокореакционноспособных строительных блоков для органического синтеза.

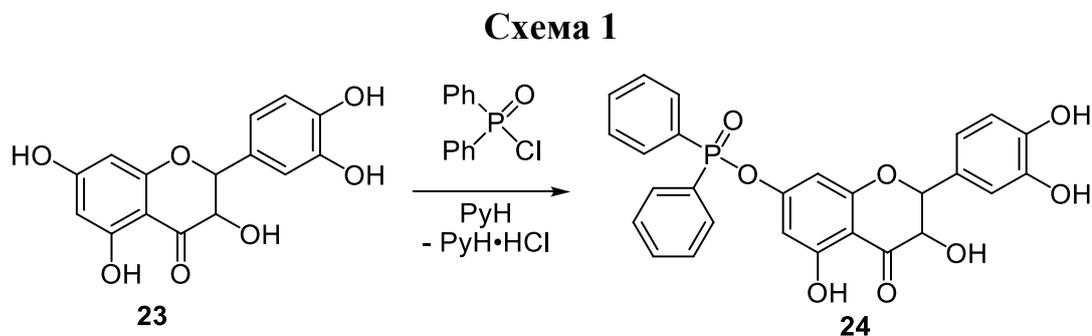
## 2.2. Реакции типа Атертона-Годда на примере вторичных фосфинхалькогенидов

### 2.2.1. Удобный путь к функциональным фосфорилированным флавоноидам

Одним из перспективных направлений современной органической химии является синтез новых, в том числе, биологически активных веществ на основе природных соединений. Особое место среди них занимают флавоноиды - многочисленный класс природных фенольных соединений, обладающих широким спектром терапевтических возможностей [177-179]. На их основе созданы противовоспалительные и противоопухолевые [180-183], противовирусные и антибактериальные [184-186], сосудорасширяющие и антиишемические [187-190] лекарственные средства.

Флавоноиды обладают также высокой способностью к дальнейшей химической трансформации [177]. В последние годы возрос интерес к функциональным флавоноидам, фосфорилированным по гидроксильной группе [191-193]. Среди них известны фосфаты и фосфиты, обладающие, например, антимикробными [194, 195] и антиоксидантными [196] свойствами. В качестве фосфорилирующих агентов в синтезе этих соединений использовались диалкилфосфиты, а также хлор- и амидофосфиты [191-193]. Однако, диорганилфосфиты и диорганилфосфинхалькогениды являются принципиально разными классами фосфорорганических соединений. Вторичные фосфинхалькогениды, в отличие от диалкилфосфитов, содержат связи углерод-фосфор и относятся, к так называемым, истинным фосфорорганическим соединениям.

В литературе мы нашли только один пример фосфорилирования флавоноидов вторичным фосфинхалькогенидами [193]: это реакция дигидрокверцетина **23** с дифенилхлорфосфиноксидом, в результате которой был получен фосфинат **24** с выходом 18% (схема 1).

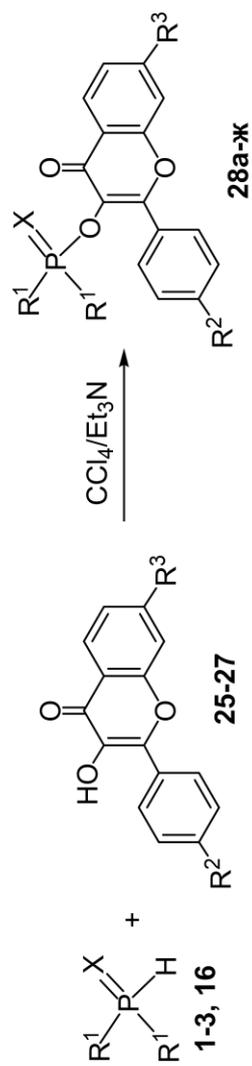


Целью настоящего исследования явилось изучение закономерностей реакций окислительного фосфорилирования гидроксифлавонов вторичными фосфинхалькогенидами, а также разработка общей методологии синтеза флавоноидов, модифицированных халькогенофосфорильными функциями.

Следует заметить, что до начала наших исследований в литературе не было данных о синтезе тио- и селенофосфинатов флавоноидов, в то время как селен входит в состав более тридцати жизненно важных биологически активных соединений организма [197, 198].

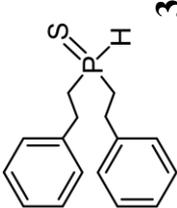
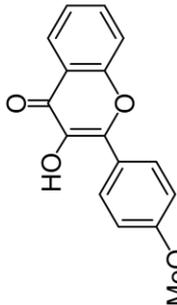
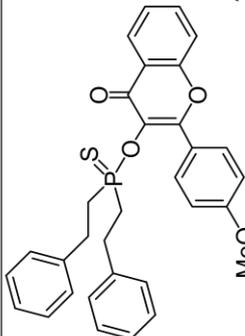
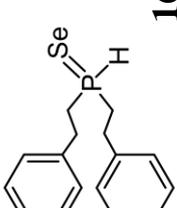
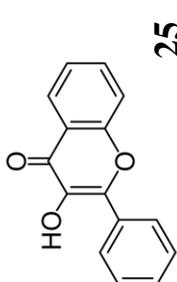
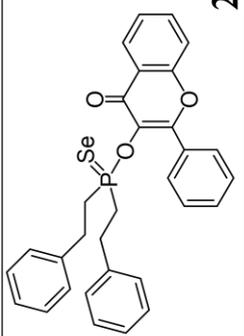
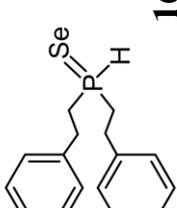
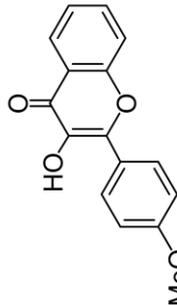
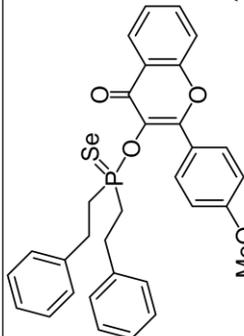
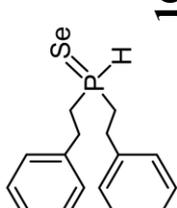
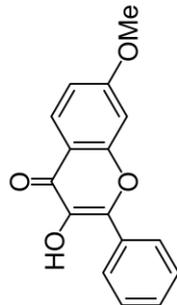
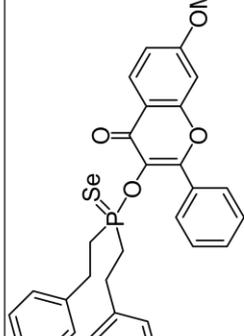
В соответствии с поставленной задачей мы разработали удобный метод синтеза халькогенофосфинатов флавоноидов реакцией окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с доступными гидроксифлавонами в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  (типа Атертон-Тодда) [26, 77, 78, 199, 200]. На примере вторичных фосфиноксидов **1**, **2**, бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида **3**, а также бис(2-фенилэтил)фосфинселенида **16** мы показали [201, 202], что вторичные фосфинхалькогениды реагируют с 3-гидрокси-, 3-гидрокси-4-метокси- и 3-гидрокси-7-метоксифлавонами **25-27** при небольшом нагревании ( $50-52^\circ\text{C}$ , 4-5 ч,  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ ) с образованием соответствующих халькогенофосфинатов **28а-ж** с препаративным выходом 65-80% (таблица 4).

Таблица 4



№	Фосфинхалькогенид <b>1-3, 16</b>	Гидроксифлафон <b>25-27</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>28a-ж</b>	Выход, %
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
1			4		80
2			5		68
3			4		70

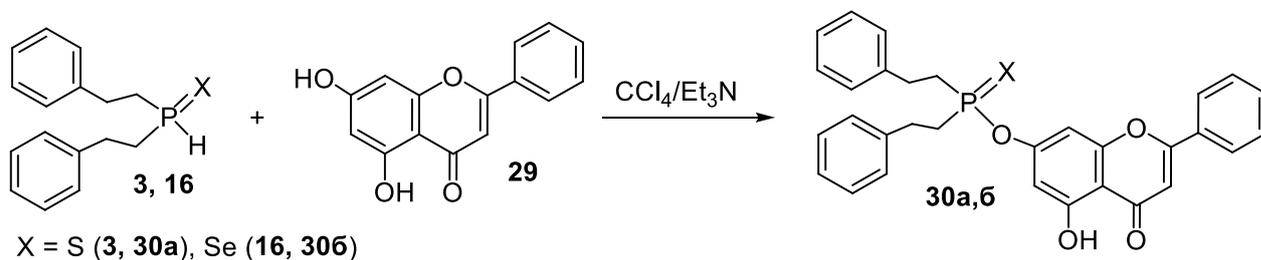
Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
4	 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>26</b></p>	4.5	 <p style="text-align: center;"><b>28г</b></p>	65
5	 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>25</b></p>	4	 <p style="text-align: center;"><b>28д</b></p>	78
6	 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>26</b></p>	4.5	 <p style="text-align: center;"><b>28е</b></p>	68
7	 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>27</b></p>	4.5	 <p style="text-align: center;"><b>28ж</b></p>	69

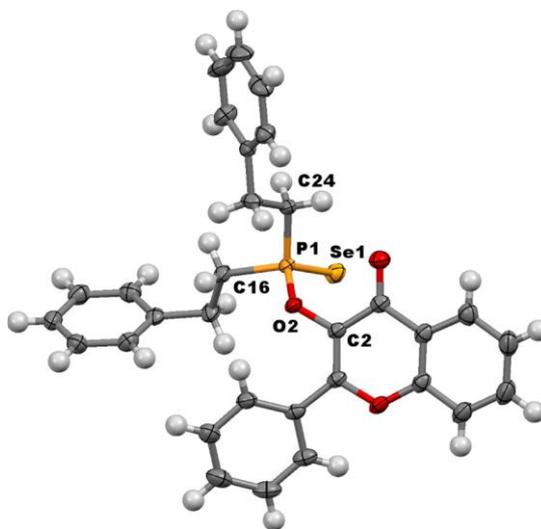
Другие возможные продукты присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к C=C и C=O связи пиринового кольца в реакционных смесях не были обнаружены.

Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов **3**, **16** с 5,7-дигидрофлавоном **29** показало, что этот процесс также успешно реализуется в системе Et<sub>3</sub>N/CCl<sub>4</sub> (50-52°C, 3-4 ч) с участием только одной гидроксильной группы дигидрофлавона. Халькогенофосфинаты **30a,б** получены с выходом 76-82% (схема 2).

### Схема 2



Строение халькогенофосфорильных флавоноидов установлено с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P и <sup>77</sup>Se, а также подтверждено данными РСА (рисунок 5).



**Рисунок 5.** Молекулярная структура селенофосфината **28д**.

Характерные длины связей (Å): Se1-P1 2.0900(4), P1-O2 1.633(1), P1-C16 1.813(2), P1-C24 1.810(2), O2-C2 1.389(2)..

Поскольку предполагаемый механизм образования халькогенофосфинатов **28**, **30** является общим для окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов как с дигидроксифлавонами, так и с диацетон-*D*-глюкозой, он будет рассмотрен на примере диацетон-*D*-глюкозы ниже (см. раздел 2.2.2, схема 3).

Таким образом, в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CCl}_4$  нами впервые разработаны и осуществлены хемоселективные реакции окислительного кросс-сочетания (типа Атертон-Тодда) между вторичными фосфиноксидами, фосфинсульфидами, фосфинселенидами и гидроксифлавонами как удобный подход к бесхлорному синтезу флавоноидов, модифицированных халькогенофосфорильными функциями - новых перспективных лекарственных субстанций и их прекурсоров.

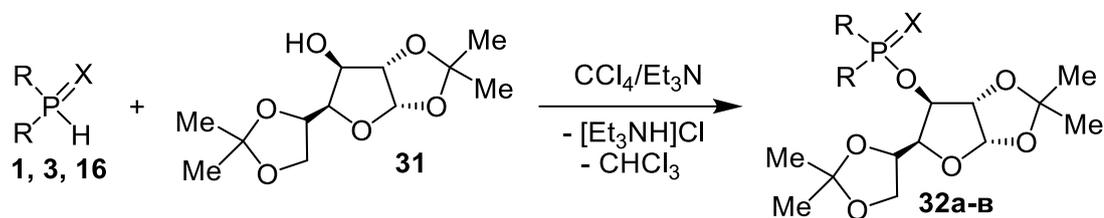
### 2.2.2. Окислительное фосфорилирование диацетон-*D*-глюкозы вторичными фосфиналькогенидами в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$

Интерес к химии фосфорсодержащих оптически активных углеводов [199, 200, 203-215] вполне закономерен, поскольку, например, фосфиниты, содержащие фрагмент диацетон-*D*-глюкозы, используются в качестве лигандов для получения комплексов никеля, палладия или родия - эффективных катализаторов в асимметрическом синтезе [203, 204]. Реакция хлоридов фосфора с диацетон-*D*-глюкозой приводит к оптически активным фосфинитам и фосфинатам диацетон-*D*-глюкозы, которые известны как интермедиаты в синтезе *P*-хиральных фосфиноксидов высокой энантиомерной чистоты [205, 206]. Однако, этот метод фосфорилирования не является экологически безопасным, поскольку основан на применении чувствительных к влаге и кислороду воздуха хлоридов фосфора.

Мы [216, 217] разработали простой и удобный метод синтеза халькогенофосфинатов диацетон-*D*-глюкозы путем окислительного кросс-сочетания доступных вторичных фосфинхалькогенидов **1**, **3**, **16** [29, 218, 219]

с диацетон-*D*-глюкозой **31**. Реакция протекает в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  ( $70^\circ\text{C}$ , 4-24 ч) хемоселективно с образованием соответствующих халькогенофосфинатов **32а-в** с выходом 42-79% (таблица 5).

Таблица 5



Пример	Фосфинхалькогенид <b>1, 3, 16</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>32а-в</b>	Выход, %
1		4		42
2		24		56
3		20		79

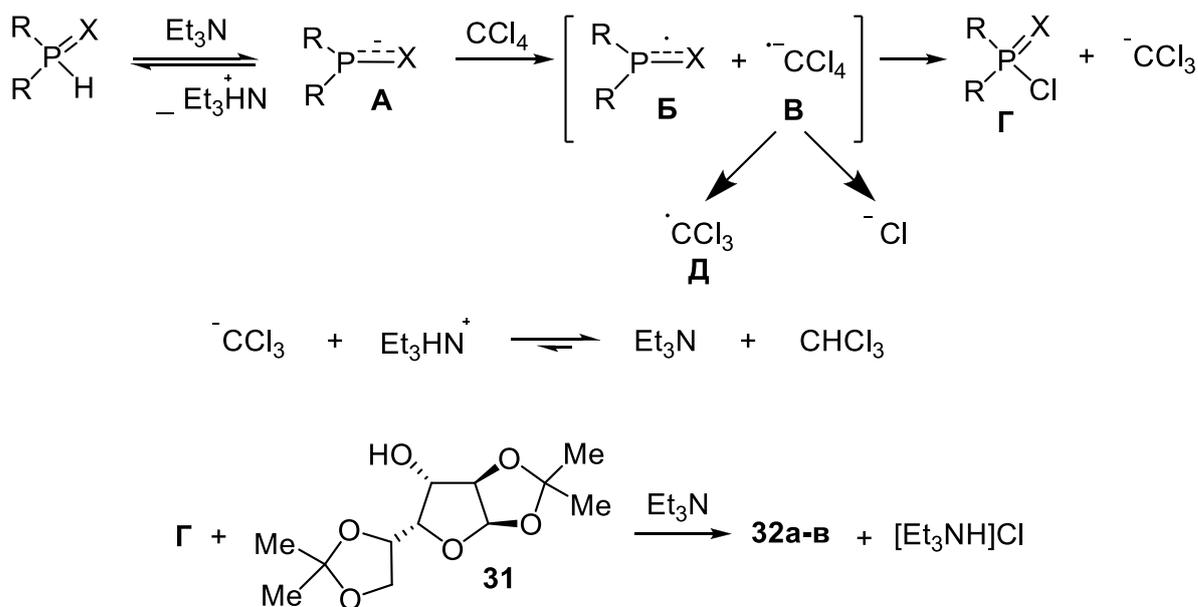
Насколько нам известно, данные по синтезу селенофосфинатов диацетон-*D*-глюкозы до наших исследований в литературе отсутствовали.

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью метода ЯМР  $^{31}\text{P}$  по уменьшению интенсивности сигналов исходных вторичных

фосфинхалькогенидов **1**, **3**, **16** (2-23 м.д.) и увеличению интенсивности сигналов продуктов реакции **32а-в** (33-108 м.д.).

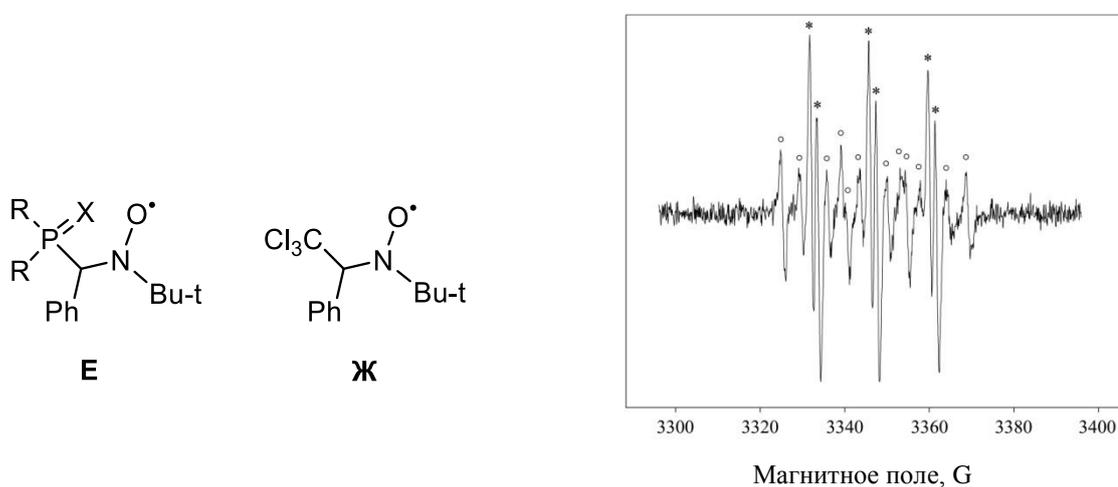
Предполагаемый механизм образования халькогенофосфинатов **32а-в** представлен схемой 3. Процесс начинается с депротонирования вторичного фосфинхалькогенида триэтиламином и приводит к образованию *P,X*-амбидентного халькогенофосфинит-аниона **A**, который вступает в одноэлектронный перенос с молекулой четыреххлористого углерода с образованием радикала вторичного фосфинхалькогенида **Б** и анион-радикала **В**, взаимодействие которых между собой приводит к хлориду фосфинохалькогеновой кислоты **Г** и трихлорметильному карбаниону. Протонирование последнего катионом триэтиламмония ведет к регенерации триэтиламина и образованию хлороформа. Хлорид халькогенофосфиновой кислоты **Г** реагирует с диацетон-*D*-глюкозой **31** в присутствии триэтиламина с образованием соответствующего халькогенофосфината **32а-в** и хлорида триэтиламмония. Диорганилфосфинхлорид **Г** и хлороформ идентифицированы в реакционной смеси методом ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{31}\text{P}$ .

Схема 3



В настоящем разделе мы приводим дополнительные данные, подтверждающие описанный выше механизм. Так ЭПР исследование

реакции между фосфинхалькогенидами,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  с использованием в качестве спиновой ловушки *S*-фенил-*N*-*tert*-бутилнитрона (ФБН) подтверждает образование радикала вторичного фосфинхалькогенида **Б** и трихлорметильного радикала **Д**, которые зафиксированы в виде нитроксильных радикалов **Е** и **Ж**, соответственно (рисунок 6).



**Рисунок 6.** Спектр ЭПР реакции между вторичными фосфинхалькогенидами,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  в присутствии ФБН. (°) – сигналы аддукта **Е**, (\*) – сигналы аддукта **Ж**.

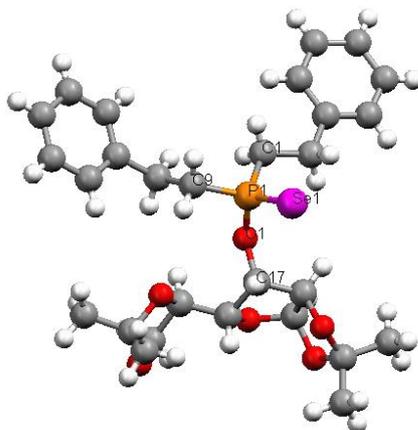
ЭПР-спектральные характеристики (*g*-фактор, мультиплетная форма и константы сверхтонкого взаимодействия) находятся в хорошем соответствии с литературными данными для аддукта **Ж** [220] и для структур, аналогичных **Е** [221, 222]. Формирование трихлорметильного радикала **Д** можно объяснить частичным распадом короткоживущего анион-радикала **В** [223].

Халькогенофосфинаты диацетон-*D*-глюкозы **32а-в** являются оптически активными соединениями, значения их углов вращения приводятся ниже.

Соединение	$[\alpha]_{546}^{25}$ , град	$[\alpha]_{546}^{25}$ , град
<b>32а*</b>	-80.6°	-77.5°
<b>32б**</b>	-23.5°	-22.4°
<b>32в**</b>	-35.4°	-34.13°

\* В хлороформе; \*\* в 1,4-диоксане

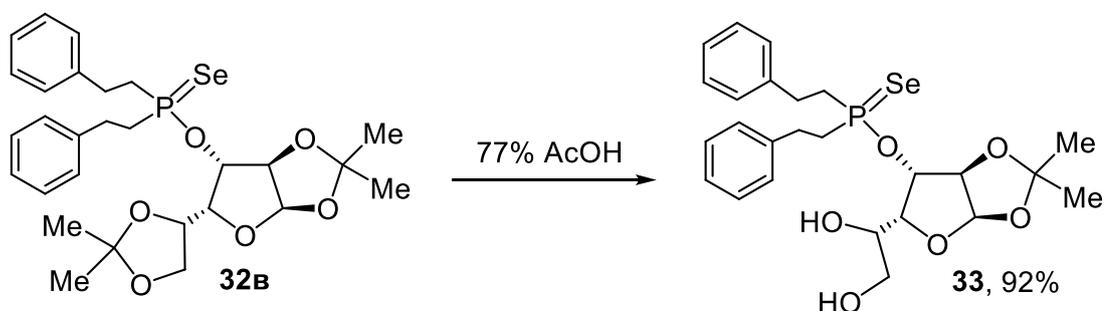
Строение синтезированных халькогенофосфинатов диацетон-*D*-глюкозы установлено с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{77}\text{Se}$ , а также подтверждено данными РСА (рисунок 7).



**Рисунок 7.** Молекулярная структура селенофосфината **32в**. Характерные длины (Å) и углы (град) связей: P = Se 2.0963(16), P–O 2.127(2), P–C 1.804(5) и 1.815(5) Å; Se–P–O 108.60(7), Se–P–C 113.8(2) и 116.1(2), O–P–C 105.2(2) и 106.4(2), C–P–C 106.0(2).

На примере селенофосфината **32в** нами показана принципиальная возможность снятия ацетальной защиты в положении 5,6 синтезированных соединений [224, 225]. Реакция протекает гладко при нагревании (70°C, 5 ч) в 77%-ном водном растворе уксусной кислоты и, практически количественно, приводит к селенофосфинату моноацетон-*D*-глюкозы **33** (схема 4). Следует отметить, что в этих условиях эфирная группа >P(Se)-O-C остается стабильной и гидролизу не подвергается.

**Схема 4**



Таким образом, на примере диацетон-*D*-глюкозы показано, что реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с

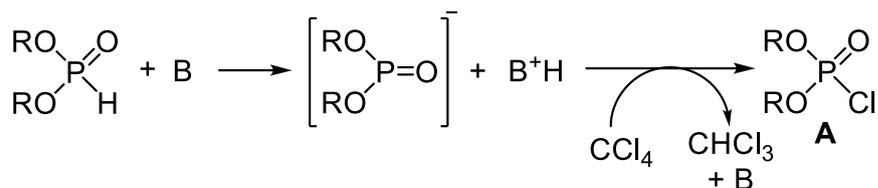
углеводами в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  представляет собой удобный метод синтеза оптически активных халькогенофосфинатов, содержащих фрагменты глюкозы - перспективных лигандов для получения металлокомплексных катализаторов для асимметрических реакций, новых фармакологически активных соединений и строительных блоков для биоорганического синтеза.

### 2.2.3. Первые примеры реакции Атертона-Тодда в отсутствие оснований

Реакция Атертона-Тодда [77, 78] продолжает привлекать внимание исследователей в качестве удобного инструмента получения различных производных фосфорных и фосфиновых кислот [26, 84, 91, 93, 94, 100]. Она была открыта на примере синтеза амидов фосфорных кислот из диалкилфосфитов и первичных или вторичных аминов. Позже реакция Атертона-Тодда была распространена на спирты и тиолы, а также на вторичные фосфиноксиды [26, 80, 84, 94, 101]. Вторичные фосфинсульфиды и фосфинселениды, полученные по реакции Трофимова-Гусаровой [29], в последние годы тоже были широко использованы в условиях окислительного фосфорилирования аминов, спиртов и тиолов и создали реальные возможности для синтеза новых амидов, эфиров и тиоэфиров халькогенофосфиновых кислот [26, 83, 85, 86, 89].

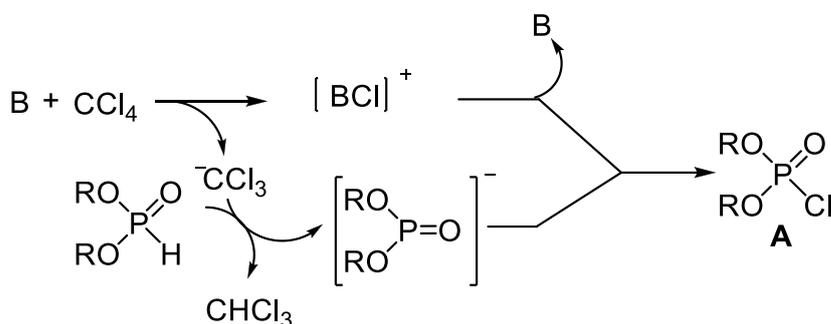
В настоящее время, насколько нам известно, реакция Атертона-Тодда реализуется в присутствии окислительной системы основание / полигалогеналкан (как правило,  $\text{Et}_3\text{N} / \text{CCl}_4$ ) [26, 77, 78, 80, 83-86, 89, 91, 93, 94, 100, 101]. По последним данным, приведенным в обзоре 2014 года [26], при описании реакции Атертона-Тодда предлагается два возможных пути образования промежуточного хлорфосфата А. Первый основан на нуклеофильной атаке депротонированного диалкилфосфита на один атом хлора четыреххлористого углерода (схема 5).

## Схема 5



Второй синтетический путь базируется на нуклеофильной атаке основанием четыреххлористого углерода (схема 6).

## Схема 6



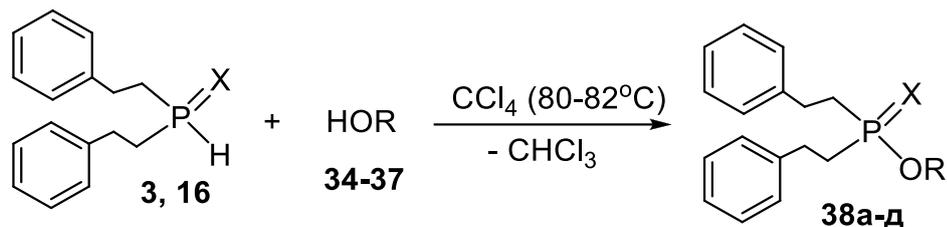
Хлорфосфат **A** реагирует далее с аминами, спиртами или тиолами, образуя соответствующие амиды, эфиры и тиоэфиры фосфорной кислоты [26, 77, 78, 84, 91, 93, 94, 100].

В работе [226] на примере окислительного фосфорилирования спиртов **34**, **35** и фенолов **36**, **37** в системе вторичные фосфинхалькогениды /  $\text{CCl}_4$  мы впервые сообщили о новом варианте реакции Атертона-Тодда, протекающей в отсутствие основания.

Эксперименты показали, что бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид **3** реагирует с амиловым спиртом в среде  $\text{CCl}_4$  при нагревании (80-82°C, 74 ч) с образованием эфира тиофосфиновой кислоты **38a** (выход 26%, таблица 6). В реакционной смеси, наряду с эфиром **38a**, образуются значительные количества (до 56%) ангидрида тиофосфиновой кислоты, чему в значительной мере может способствовать даже следовые количества воды в условиях длительного синтеза (74 ч).

Более эффективно протекает реакция бис(2-фенилэтил)фосфинселенида **16** со спиртами **34**, **35** или фенолами **36**, **37**: в среде  $\text{CCl}_4$  за 12-22 ч при температуре 80-82°C соответствующие эфиры селенофосфиновых кислот **38б-д** образуются с высоким препаративным выходом (85-92%, таблица 6).

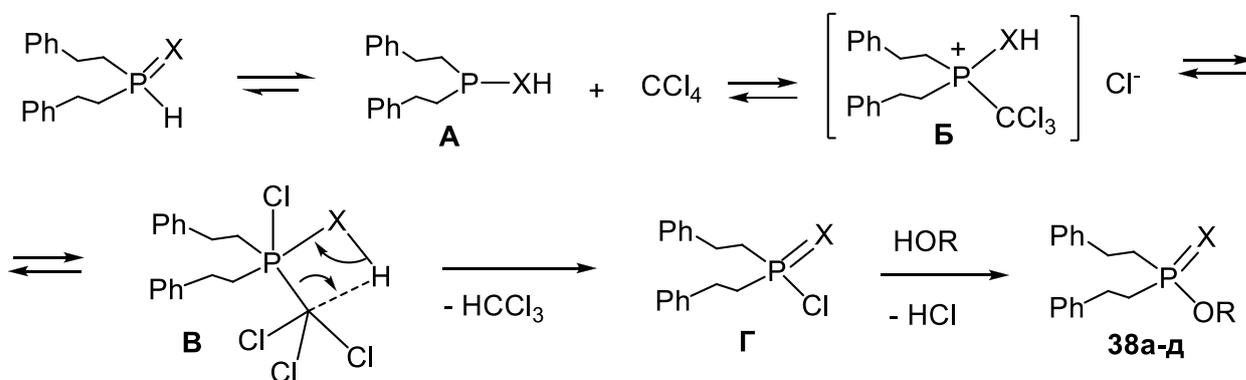
Таблица 6



№	Фосфин-халькогенид <b>3, 15</b>	Спирты <b>34-37</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>38а-д</b> (выход, %)
1	 <b>3</b>	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ <b>34</b>	74	 <b>38а</b> (26)
2	 <b>16</b>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ <b>35</b>	22	 <b>38б</b> (92)
3	 <b>16</b>	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ <b>34</b>	12	 <b>38в</b> (86)
4	 <b>16</b>	 <b>36</b>	12	 <b>38г</b> (85)
5	 <b>16</b>	 <b>37</b>	22	 <b>38д</b> (87)

Найденную нами реакцию можно представить следующей схемой: на первой стадии *P,X*-амбидентный вторичный фосфинхалькогенид реагирует с четыреххлористым углеродом в виде таутомера **A**, образуя при этом соль фосфония **B**. Последняя находится в равновесии с фосфораном **B**, разрыв связей C-P и X-H в котором приводит к образованию хлороформа и хлорфосфинхалькогенида **Г**, который реагирует далее со спиртами или фенолами с образованием соответствующих эфиров халькогенофосфиновой кислоты **38a-д** (схема 7).

Схема 7



Таким образом, направленное фосфорилирование спиртов или фенолов вторичными фосфинхалькогенидами в четыреххлористом углероде в отсутствие оснований с образованием эфиров халькогенофосфиновых кислот вносит фундаментальный вклад в развитие реакции Атертона-Тодда.

#### 2.2.4. Хлорирование вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом в отсутствие оснований

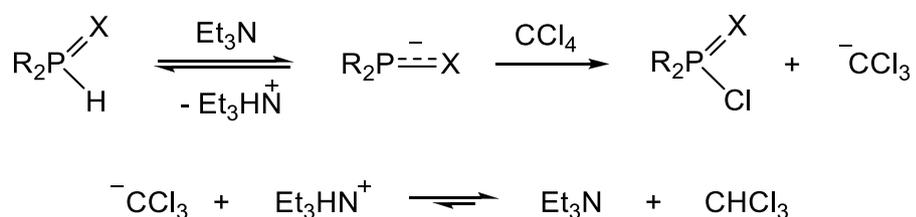
Хлорфосфинхалькогениды,  $R_2P(X)Cl$  ( $X = S$  или  $Se$ ), используются в фосфорорганическом синтезе как активные реагенты для формирования связи фосфор-углерод, а также фосфор-гетероатом (N, O, S). Синтезируемые в результате третичные фосфинхалькогениды (амиды, эфиры и тиоэфиры халькогенофосфиновых кислот) уже зарекомендовали себя как эффективные лиганды для получения металлокомплексов многоцелевого назначения [227-

229], прекурсоры для дизайна лекарственных препаратов [120, 230], интермедиаты для получения наноразмерных халькогенидов металлов, обладающих уникальными полупроводниковыми и магнито-оптическими свойствами [231, 232].

Хлорфосфинхалькогениды обычно получают окислением диорганилхлорфосфинов элементными серой [233, 234] или селеном [235, 236]. Этот метод далек от совершенства, так как требует использования в качестве исходных соединений труднодоступных и малоустойчивых (легко окисляются и гидролизуются) диорганилхлорфосфинов.

Известен более удобный способ получения хлорфосфинхалькогенидов хлорированием вторичных фосфинхалькогенидов системой  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  (комнатная температура, мольное соотношение вторичный фосфинхалькогенид :  $\text{Et}_3\text{N} = 1 : 1$ ) [237, 238]. Без триэтиламина в этих условиях реакция не реализуется [238]. При этом триэтиламину отводится роль депротонирующего агента (схема 8) [237, 238].

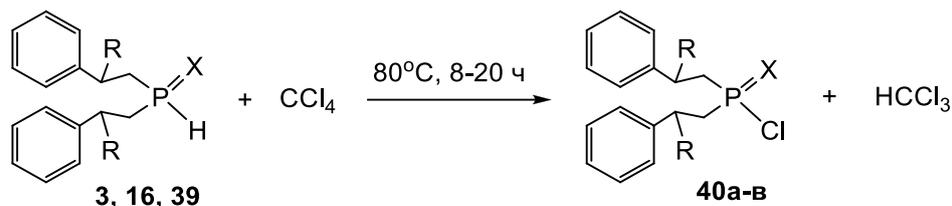
#### Схема 8



В настоящем разделе мы приводим полученные нами [239] новые экспериментальные данные, указывающие на прямое хлорирование вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом.

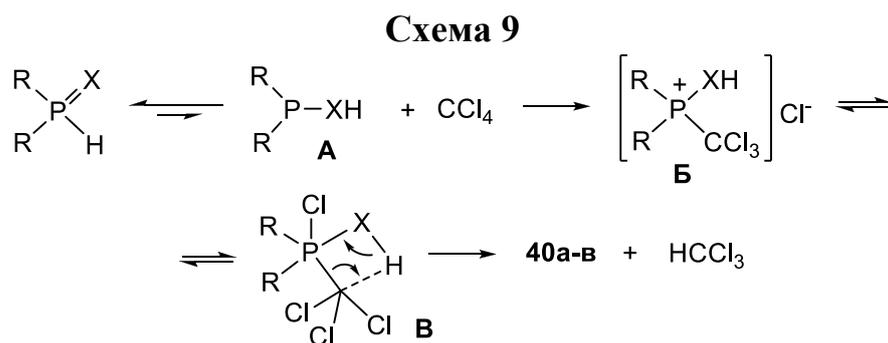
Мы нашли, что бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид **3**, бис(2-фенилэтил)фосфинселенид **16** и бис[2-(2-фенил)пропил]фосфинселенид **39** реагируют с четыреххлористым углеродом при нагревании ( $80^\circ\text{C}$ , 8-20 ч), образуя хлорфосфинхалькогениды **40а-в** с выходом 80-90%. В реакционной смеси идентифицирован хлороформ (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) (таблица 7).

Таблица 7



№	Фосфинхалькогенид <b>3, 16, 39</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>40a-в</b>	Выход, %
1	 <b>3</b>	20	 <b>40a</b>	80
2	 <b>16</b>	8	 <b>40б</b>	85
3	 <b>39</b>	10	 <b>40в</b>	90

Для объяснения окислительного хлорирования вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом, протекающего без триэтиламина, можно предложить схему 9, где на первой стадии *P,X*-амбидентные диорганилфосфинхалькогениды реагируют с четыреххлористым углеродом как таутомеры **A**, содержащие трехкоординированный атом фосфора, давая соли фосфония **Б**, которые находятся в равновесии с фосфораном **В**. Дальнейший разрыв связей С-Р и Х-Н в интермедиате **В** приводит к образованию хлорфосфинхалькогенидов **40a-в** и хлороформа.



Таким образом, новая реакция прямого хлорирования вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом вносит фундаментальный вклад в химию фосфорхалькогенсодержащих соединений и является удобным методом синтеза востребованных хлорфосфинсульфидов и хлорфосфинселенидов.

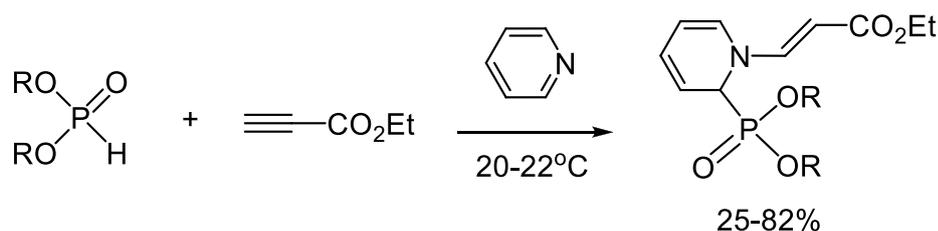
### 2.3. Консеквентное *C*-фосфорилирование и *N*-винилирование азинов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены: кратчайший путь к *C*-фосфорилированным *N*-винилдигидроазинам

Известно, что вторичные фосфинхалькогениды в присутствии основных катализаторов (например, гидроксидов щелочных металлов) присоединяются к тройной связи электронодефицитных ацетиленов (фенилцианацетилен, цианопропаргиловые спирты, ацилацетилены) с образованием моно- или диаддуктов анти-марковниковского строения [28, 135, 137, 140] (см. лит. обзор, глава 1.3).

Хорошо изучена и стала классической реакция Пудовика: нуклеофильное присоединение диорганилфосфитов к электрофильным двойным и тройным связям в присутствии основных катализаторов [240].

Однако, в 1999 году авторы работы [241], изучая реакцию Пудовика в присутствии аминов обнаружили, что диалкилфосфиты в избытке пиридина реагируют с этилпропиолатом, образуя (наряду с ожидаемыми аддуктами Пудовика) диалкил-1,2-дигидропиридинфосфонаты с выходом 25-82% (схема 10).

Схема 10



Позднее в эту трехкомпонентную реакцию были введены также хинолин [242], изохинолин [242, 243] и тиазол [243].

В то же время, в литературе нет данных о возможности участия вторичных фосфинхалькогенидов в трехкомпонентном взаимодействии с электрофильными ацетиленами и азинами (или азолами).

### 2.3.1. Трехкомпонентная реакция между пиридинами, вторичными фосфинхалькогенидами и электронодефицитными ацетиленами

1,4-Дигидропиридины являются ключевыми структурами многих антигипертензивных лекарственных средств (блокаторы кальциевых каналов нифедипинового типа) и восстанавливающими агентами [244] в живых системах. Кроме того, производные 1,4-дигидропиридинон обладают противоопухолевой [245], антиконвульсивной [246], антикоагулянтной [247], антитуберкулезной [248, 249] и антибактериальной [250] активностью. Поэтому развитие удобных методов синтеза 1,4-дигидропиридинон систем способствует развитию, прежде всего, биомедицинского направления исследований.

Известно также, что третичные фосфинхалькогениды проявляют выраженные противоопухолевые свойства [251] и используются в синтезе фармацевтически активных металлокомплексов [15-17]. Комбинация в одной молекуле двух таких фармакофорных структур, как дигидропиридины и третичные фосфинхалькогениды может привести к созданию нового, ранее неизвестного класса лекарственных препаратов [15-17, 244-251].

Нами [252, 253] впервые разработан новый эффективный метод синтеза фосфорилированных дигидропиридинон трехкомпонентной реакцией пиридинон **41**, **42**, алкилпропиолатов **20**, **21** и вторичных фосфинхалькогенидов (фосфиноксидов **1**, сульфидов **13**, селенидов **16**). Эксперименты показали, что одnoreакторная *N*- и *C*(4)-дифункционализация пиридинон протекает в мягких условиях (20-52°C, 3-8 ч, MeCN, без

катализатора) с образованием соответствующих *E*-(*N*)-этенил-1,4-дигидропиридинов **43а-и**, содержащих халькогенофорильные заместители в положении 4 пиридинового цикла (выход 47-86%, таблица 8).

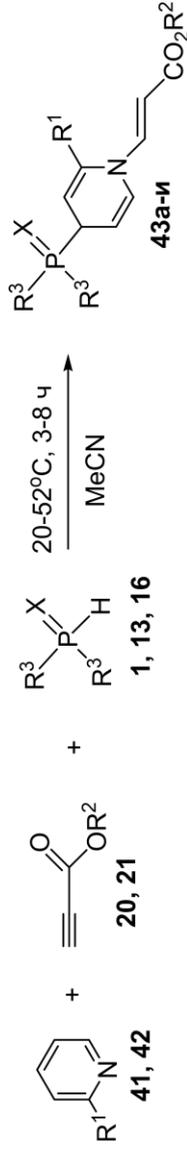
Мониторинг реакции осуществляли методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  по уменьшению интегральной интенсивности сигналов исходных вторичных фосфинхалькогенидов в области 2.2-23.3 м.д. и увеличению интенсивности сигналов фосфорилированных 1,4-дигидропиридинов **43а-и** в области 27-44 м.д.

В отличие от дифенилфосфинсульфида **13**, менее реакционноспособный дифенилфосфиноксид **1** реагирует с пиридином и алкилпропиолатами при нагревании до 50-52°C.

Кроме того, эксперименты показали, что в трехкомпонентной реакции с фосфинхалькогенидами и алкилпропиолатами 2-метилпиридин менее реакционноспособен, чем пиридин. По-видимому, метильная группа в 2-метилпиридине создает стерические затруднения для нуклеофильной атаки атома азота на тройную связь ацетилена, что приводит к уменьшению концентрации первичных цвиттер-ионов и, как результат, увеличению времени реакции.

Исследуемая реакция является региоселективной, поскольку в реакционной смеси не наблюдается образования возможных 1,2-дигидропиридинов, хотя известно, что диорганилфосфиты реагируют с электронодефицитными ацетиленами и пиридинами, а также с хинолинами, образуя исключительно фосфонаты 1,2-дигидроазинов [241-243].

Таблица 8

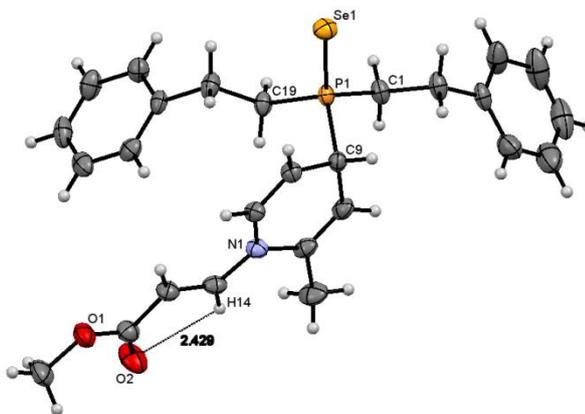


№	Пиридин 41, 42	Ацетилен 20, 21	Фосфинхалькогенид 1, 13, 16	Температура, °C	Время реакции, ч	Продукт <b>43a-i</b>	Выход, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1				50-52	3		80
2				50-52	3		86
3				50-52	7		84
4				20-22	3.5		75

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8
5				50-52	5		47
6				20-22	4		75
7				20-22	6		81
8				50-52	4		78
9				50-52	8		70

Строение синтезированных новых *E*-(*N*)-этенил-1,4-дигидропиридинов **43а-и** установлено с помощью мультядерной ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{77}\text{Se}$  спектроскопии, а также на примере 1,4-дигидропиридина **43з** подтверждено данными РСА (рисунок 8).

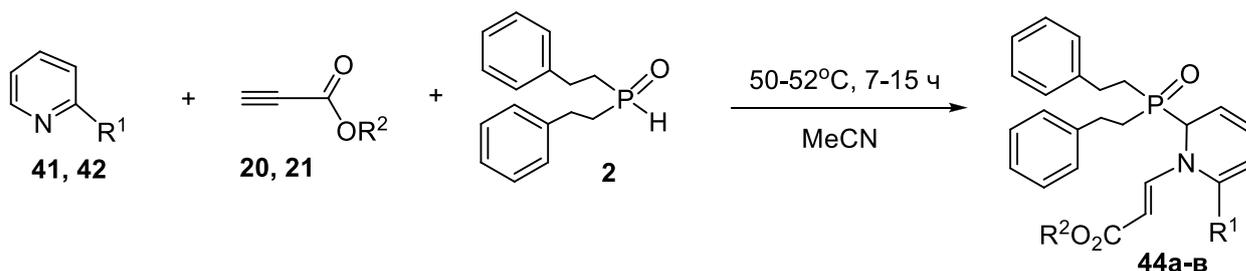


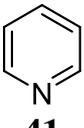
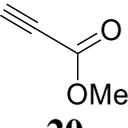
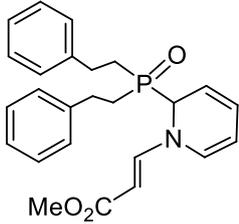
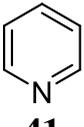
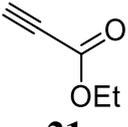
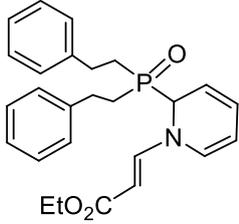
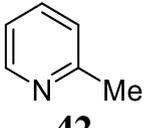
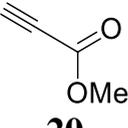
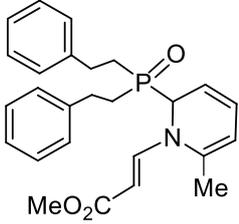
**Рисунок 8.** Молекулярная структура (*E*)-*N*-этенил-1,4-дигидропиридина **43з**.

1,4-Дигидропиридиновый фрагмент имеет уплощенную конформацию с атомами С(9) и N(1), выходящими из плоскости цикла на 0,170 и 0,105 Å, соответственно. Атом кислорода О(2) метилкарбоксилатного фрагмента выходит из плоскости на 0,706 Å и участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи О(2)⋯Н(14) [длина связи 2,429 Å].

Замена в данной трехкомпонентной реакции дифенилфосфиноксида на доступный бис(2-фенилэтил)фосфиноксид меняет регионаправленность *S*-фосфорилирования [254]. Так, нагревание (50°C, 7-15 ч, MeCN) пиридинов **41**, **42** с алкилпропиолатами **20**, **21** и бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом **2** приводит к образованию (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидропиридинов **44а-в** с выходом 60-81% (таблица 9).

**Таблица 9**

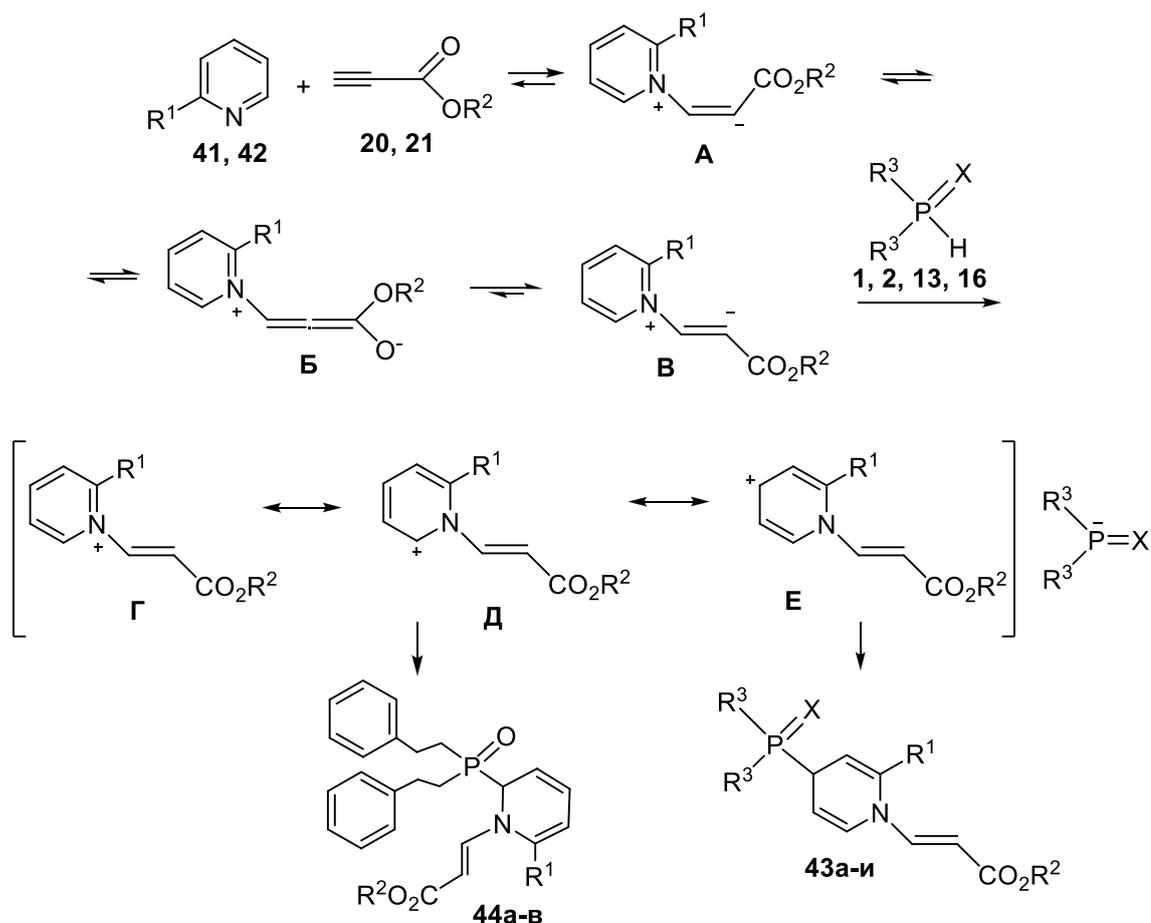


№	Пиридин 41, 42	Ацетилен 20, 21	Время реакции, ч	Продукт 44а-в	Выход, %
1	 41	 20	7	 44а	81
2	 41	 21	8	 44б	70
3	 42	 20	15	 44в	60

Различное направление фосфорилирования катиона пиридиния бис(2-фенилэтил)- и дифенилфосфиноксидами связано, по-видимому, со стерическими факторами, т. е. более загруженному дифенилфосфорильному аниону удобнее атаковать положение 4 пиридиниевого катиона.

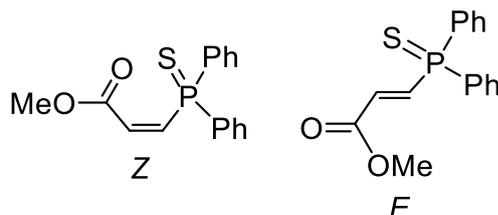
Схема новой трехкомпонентной реакции *S*-халькогенофосфорилирования и *N*-винилирования пиридинов включает, вероятно, нуклеофильное присоединение азина к тройной связи ацетилена, приводящее к цвиттер-иону **A** с карбанионным центром в *транс*-положении по отношению к атому азота. Цвиттер-ион **A** находится в равновесии с цвиттер-ионом **B** (карбанионный центр в *цис*-положении по отношению к атому азота), причем в это равновесие вовлечен аллельный интермедиат **Б**. Карбанионный центр цвиттер-иона **B** далее нейтрализуется протоном вторичного фосфинхалькогенида, а возникающий фосфорцентрированный анион атакует положение 2 или 4 в катионе пиридиния с образованием соответствующих фосфорилированных 1,2- или 1,4-дигидропиридинов (схема 11).

## Схема 11



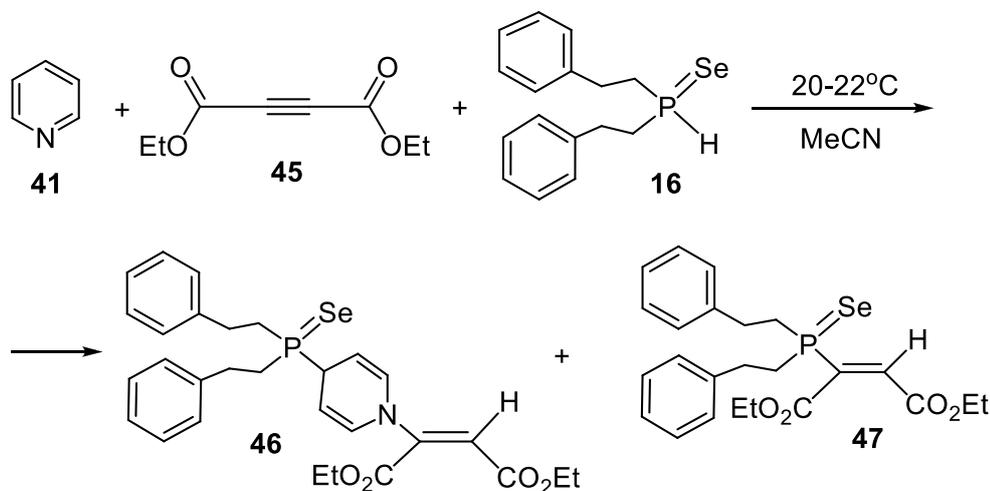
Известно, что вторичные фосфинхалькогениды реагируют с ацил- и цианоацетиленами в присутствии оснований, а также с различными алкинами без растворителя в некаталитических условиях, образуя анти-Марковниковские моно- или диаддукты [28, 135, 140]. Поэтому в ходе изучения трехкомпонентной реакции образования фосфорилированных 1,2- или 1,4-дигидропиридинов можно было ожидать протекания возможного конкурентного присоединения вторичного фосфинхалькогенида к тройной связи алкилпропиолат. Так, при проведении реакции [252, 253] между 2-метилпиридином **42**, метилпропиолатом **20** и дифенилфосфинсульфидом **13**, наравне с целевым 1,4-дигидропиридином **43д**, мы наблюдали образование в реакционной смеси (данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) до 30% *E*- и *Z*-изомеров дифенил(метилпропеноат)фосфинсульфидов (схема 12), описанных в [152]. Это, по-видимому, стало главной причиной снижения препаративного выхода целевого дигидропиридина.

## Схема 12



Также, при трехкомпонентном взаимодействии пиридина **41** с диэтилацетилендикарбоксилатом **45** и бис(2-фенилэтил)фосфинселенидом **16** [253], кроме целевого 1,4-дигидропиридина **46**, мы получили диэтил-(*E*)-2-(дифенилэтилселенофосфорил)-2-бутендиоат **47** (соотношение **46:47** = 1:3). Процесс осуществлен в мягких условиях (20-22°C, 1 ч) в среде ацетонитрила. Продукты выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле с препаративным выходом 17 и 63%, соответственно (схема 13).

## Схема 13



В результате был разработан регио- и стереоселективный синтез фосфорилированных 1,2- или 1,4-дигидропиридинов реакцией пиридинов, алкилпропиолатов и вторичных фосфинхалькогенидов, открывающий удобный подход к фармацевтически перспективным соединениям, которые могут выступать в качестве прекурсоров лекарственных препаратов.

Реакция вносит существенный вклад как в экспериментальную и теоретическую химию фосфорорганических, ацетиленовых и

гетероциклических соединений, так и в химию цвиттер-ионных аддуктов пиридинов с электронодефицитными ацетиленами, доступных строительных блоков для синтеза аннелированных гетероциклов и линейных дигидропиридинов, содержащих 1,2- или 1,4-дигидропиридиновые фрагменты.

### 2.3.2. C-фосфорилирование и N-винилирование хинолинов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены

Химия дигидрохинолинов и их производных интенсивно развивается. Это обусловлено ключевой ролью дигидрохинолиновых и дигидроизохинолиновых структур в жизнеобеспечивающих процессах. В частности, на их основе синтезированы антибактериальные препараты дифлоксацин, тозуфлоксацин, ципрофлоксацин, гемифлоксацин. Производные дигидрохинолинов проявляют также противомикробную [255, 256], противовирусную [257, 258], противоопухолевую [259, 260] и другие виды активности. Дигидрохинолиновый и -изохинолиновый фрагменты входят в состав различных биологически активных металлокомплексов (медь, кобальт, рутений, палладий) [261, 262].

В дополнение к производным дигидрохинолинов, фрагмент третичных фосфинхалькогенидов также является важной составляющей многих биологически активных соединений [21, 263-267].

Сочетание в одной молекуле структурных единиц дигидрохинолина (или дигидроизохинолина) и третичного фосфинхалькогенида принципиально расширяет границы практического применения таких соединений, в том числе, в качестве базовых прекурсоров фармакологических препаратов и строительных блоков для тонкого органического синтеза.

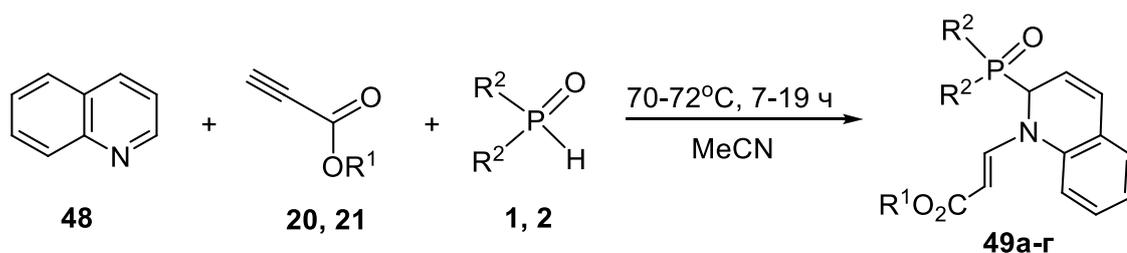
В то же время, насколько нам известно, в литературе нет данных об участии вторичных фосфинхалькогенидов в трехкомпонентном

взаимодействии с электрофильными ацетиленами и хинолином или изохинолином.

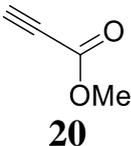
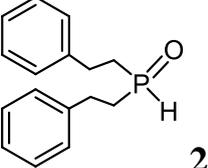
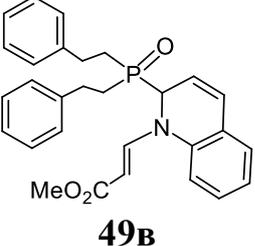
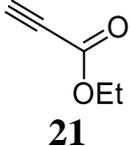
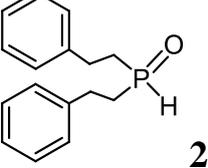
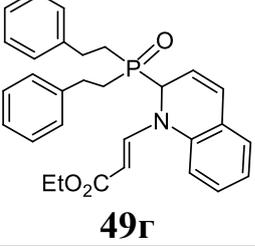
Разработанная нами новая трехкомпонентная реакция между азинами, электронодефицитными ацетиленами и вторичными фосфинхалькогенидами была успешно реализована на хинолинах и изохинолинах.

Так, хинолин **48** реагирует с алкилпропиолатами **20**, **21** и вторичными фосфиноксидами **1**, **2** при нагревании (70-72°C, 7-19 ч), образуя (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолины **49а-г** с фосфорильным заместителем в положении 2 хинолинового цикла. Выход целевых 1,2-дигидрохинолинов от умеренных (35-45%) до хороших (61-75%) (таблица 10).

Таблица 10

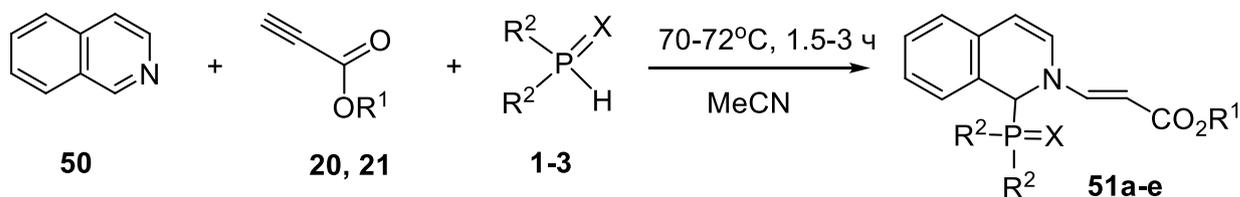


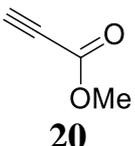
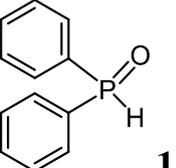
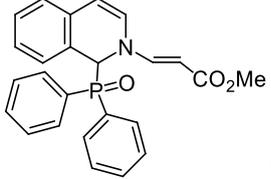
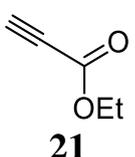
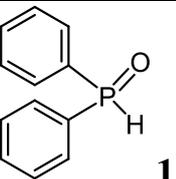
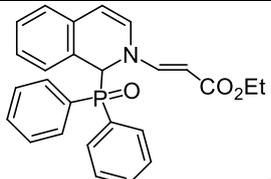
№	Ацетилен <b>20, 21</b>	Фосфин- халькогенид <b>1, 2</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>49а-г</b>	Выход, %
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
1			7		45
2			10		35

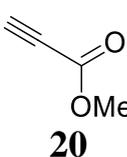
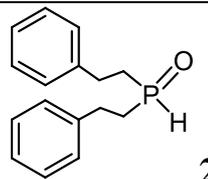
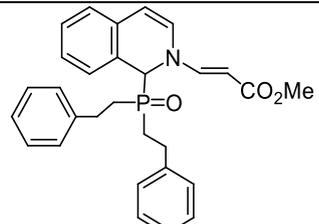
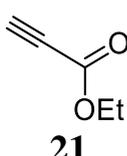
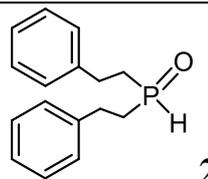
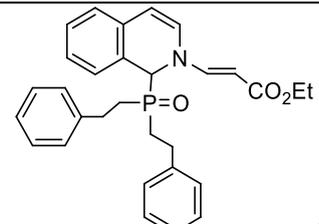
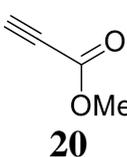
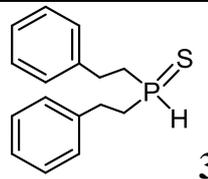
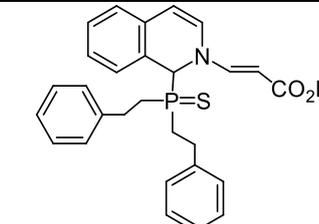
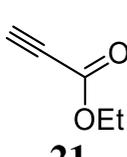
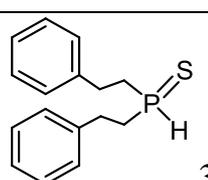
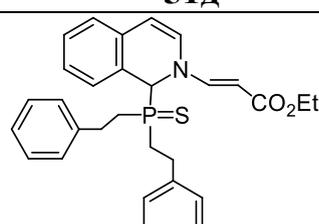
1	2	3	4	5	6
3	 <b>20</b>	 <b>2</b>	15	 <b>49B</b>	75
4	 <b>21</b>	 <b>2</b>	19	 <b>49Г</b>	61

Трехкомпонентная реакция изохинолина **50** с алкилпропиолатами **20**, **21** и вторичными фосфинхалькогенидами **1-3** протекает при температуре 70-72°C стереоселективно и приводит к *C*(1)-фосфорилированным (*E*)-*N*-этинил-1,2-дигидроизохинолинам **51a-e** с препаративным выходом 82-93% (таблица 11).

Таблица 11



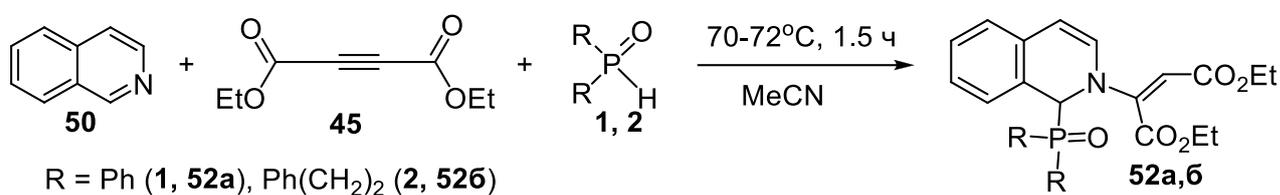
№	Ацетилен <b>20, 21</b>	Фосфин- халькогенид <b>1-3</b>	Время реакции, ч	Продукт <b>51a-e</b>	Выход, %
1	2	3	4	5	6
1	 <b>20</b>	 <b>1</b>	1.5	 <b>51a</b>	93
2	 <b>21</b>	 <b>1</b>	1.5	 <b>51b</b>	87

1	2	3	4	5	6
3	 <b>20</b>	 <b>2</b>	2.5	 <b>51b</b>	85
4	 <b>21</b>	 <b>2</b>	3	 <b>51г</b>	87
5	 <b>20</b>	 <b>3</b>	1.5	 <b>51д</b>	85
6	 <b>21</b>	 <b>3</b>	1.5	 <b>51e</b>	82

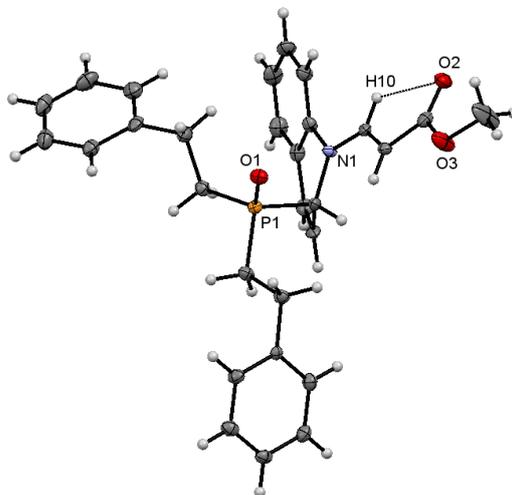
При изучении трехкомпонентных реакций мы, как и в случае с пиридинами, использовали 10 мол % избыток хинолина (или изохинолина) и ацетилена относительно вторичного фосфинхалькогенида, поскольку при эквимольном соотношении реагентов наблюдалась неполная конверсия фосфинхалькогенида. Последнее может быть связано как с частичной полимеризацией ацетилена, так и с возможной побочной двухкомпонентной реакцией хинолина (или изохинолина) с алкилпропиолатами [268]. Известно также, что в нуклеофильных условиях вторичные фосфинхалькогениды способны присоединяться по тройной связи ацетиленов с образованием соответствующих третичных винилфосфинхалькогенидов [28].

На примере вторичных фосфиноксидов **1**, **2** и диэтилацетилендикарбоксилата **45** было показано, что изохинолин **50** также легко (70-72°C, 1.5 ч) вступает в реакцию *N*-винилирования и *C*(1)-фосфорилирования не только с терминальными, но и с интернальными ацетиленами. В результате были синтезированы с хорошим выходом (60-74%) глубокофункционализованные (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидроизохинолины **52a,б** (схема 14).

Схема 14



Строение синтезированных (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидроизохинолинов **49**, **51** и **52** было установлено методом мультаядерной ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, и <sup>31</sup>P спектроскопии, а также подтверждено данными РСА (рисунок 9).



**Рисунок 9.** Молекулярная структура (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидроизохинолина **49в**. Характерные длины связей [P(1)-O(1)=1.492(3) Å, P(1)-C(1)=1.858(5) Å, P(1)-C(14)=1.823(4) Å, P(1)-C(22)=1.810(5) Å, C(12)-O(2)=1.214(5) Å, C(12)-O(3)=1.351(5) Å, N(1)-C(1)=1.470(6) Å, N(1)-C(9)=1.427(5) Å].

Монокристаллы (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидроизохинолина **49в** для РСА выращены медленным выпариванием из раствора гексана. Независимая часть

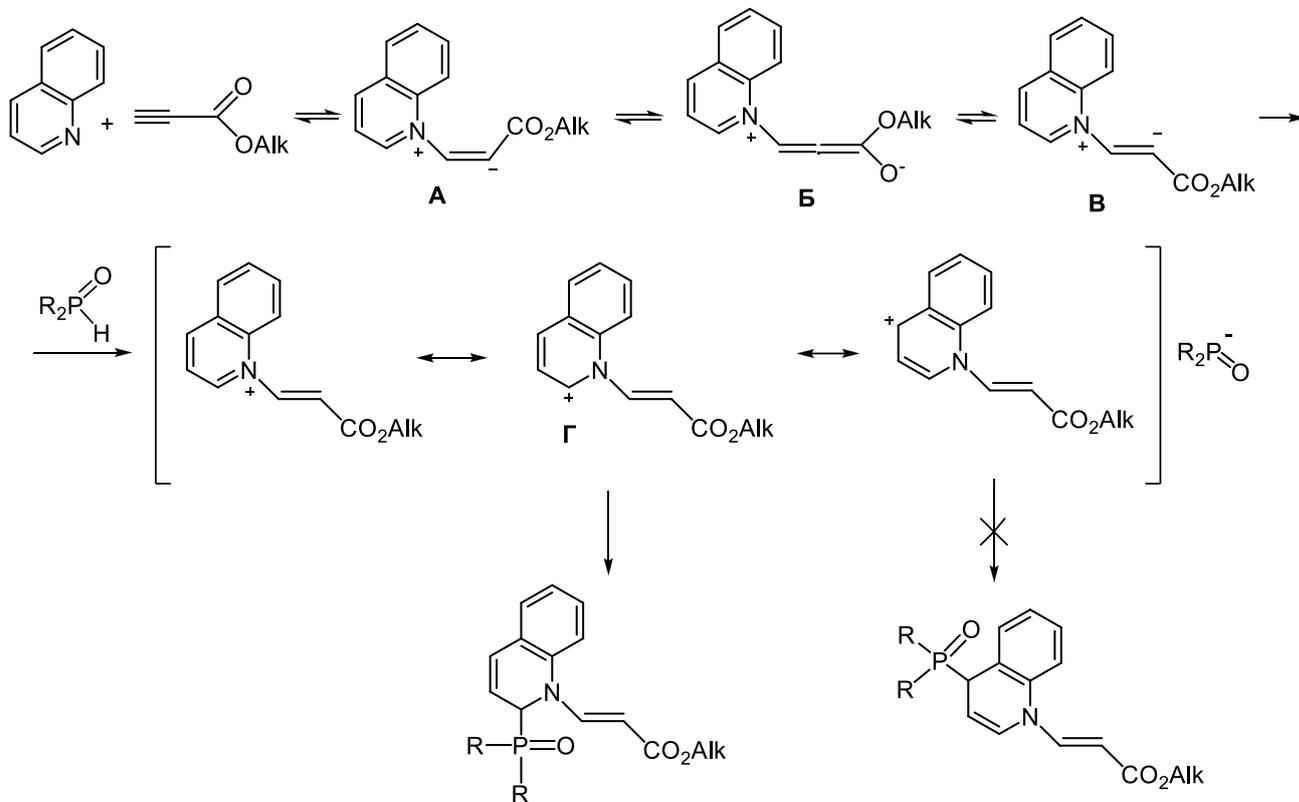
элементарной ячейки кристалла содержит одну молекулу (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолина, атом Р которой имеет ориентацию искаженного тетраэдра [ $O(1)P(1)C(1) = 111.0(2)^\circ$ ,  $O(1)P(1)C(14) = 113.4(2)^\circ$ ,  $O(1)P(1)C(22) = 114.9(2)^\circ$ ] (рисунок 9). В молекуле реализуется внутримолекулярная водородная связь [ $O(2)\cdots H(10) = 2.420\text{Å}$ ]. Плоскость  $C(2)C(3)C(6)C(7)$  дигидрохинолинового заместителя почти параллельна связи Р-О, выход из плоскости атомов N(1) и C(1) составляет  $0.274\text{ Å}$  и  $0.296\text{ Å}$  соответственно. Положение двух фенильных фрагментов относительно связи Р-О характеризуется торсионными углами [ $P(1)C(22)C(23)C(24) = -172.5(3)^\circ$ ,  $P(1)C(14)C(15)C(16) = -169.8(3)^\circ$ ].

На схеме 15 показано нуклеофильное присоединение хинолина к тройной связи алкилпропиолата, приводящее к цвиттер-иону **A** с карбанионным центром в *транс*-положении по отношению к атому азота (согласно классическому *транс*-нуклеофильному присоединению к ацетиленам). Цвиттер-ион **A** находится в равновесии с цвиттер-ионом **B** (карбанионный центр в *цис*-положении по отношению к атому азота), причем в это равновесие вовлечен алленильный интермедиат **Б**. Далее реакция протекает с участием интермедиата **B**, который более стабилен вследствие внутримолекулярного взаимодействия между карбанионным центром и положительно заряженным атомом азота. Карбанионный центр цвиттер-иона **B** далее нейтрализуется протоном вторичного фосфиноксида, а возникающий фосфорцентрированный анион атакует положение 2 в катионе *N*-винилхинолина **Г** с образованием соответствующего фосфорилированного 1,2-дигидрохинолина.

Эта схема также объясняет различную реакционную способность хинолинов в реакции с вторичными фосфинхалькогенидами и электронодефицитными ацетиленами. По-видимому, увеличение основности изохинолина **50** ( $pK_a$  5.14) по сравнению с хинолином **48** ( $pK_a$  4.85) приводит к повышению концентрации первичных цвиттер-ионов в реакционной смеси,

и, как следствие, к сокращению времени реакции образования фосфорилированных 1,2-дигидроизохинолинов **51a-e**.

Схема 15



Таким образом, впервые осуществлена и изучена реакция *N*-винилирования и *C*-фосфорилирования хинолина и изохинолина. Реакция протекает стереоселективно в мягких условиях и позволяет легко, атом-экономно и, в большинстве случаев, с высоким препаративным выходом получать ранее неизвестные *C*-халькогенофосфорилированные (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолины. Наличие в синтезированных соединениях халькогенофосфорильных и акрилатных групп открывает новые возможности для дальнейшей направленной функционализации дигидрохинолинового гетероцикла.

## ГЛАВА 3 МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(экспериментальная часть)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{77}\text{Se}$  получены на спектрометре Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.62, 40.56, 161.98 и 76.31 МГц, соответственно) в растворах  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-}d_6$  относительно ТМС или ГМДС (ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (ЯМР  $^{15}\text{N}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) и  $\text{Me}_2\text{Se}$  (ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  проведено с использованием 2D гомоядерных корреляционных методов COSY и NOESY. Резонансные сигналы атомов углерода отнесены на основании анализа 2D гетероядерных корреляционных спектров HSQC и HMBC. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  определены с точностью до 0.1 м.д. с использованием методики 2D HMBC  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ . ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex 70 на стеклах  $\text{CaF}_2$ , в микрослое и в таблетках KBr.

Рентгеноструктурные эксперименты для кристаллов соединений **22e**, **28д** провели при температуре 200(2) К на дифрактометре Bruker Карра APEX II (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, максимальный угол  $2\theta = 55.1$ ). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [269] и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении по программе SHELXL-97 [269]. Положения атомов водорода были рассчитаны геометрически, параметры H-атомов уточняли в изотропном приближении.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединений **12м**, **18б**, **к**, **32в**, **43з**, **49в** проводили на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon 100 CMOS, Mo-K $\alpha$  излучение ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) с использованием  $\phi$  и  $\omega$  методик сканирования. Кристаллическая структура решена и уточнена прямыми методами с использованием SHELX [269]. Введена поправка на поглощение (SADABS). Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном

приближении для всех неводородных атомов по программе SHELX [269]. Координаты атомов водорода вычислены из геометрических позиций.

Спектры ЭПР регистрировали на импульсном радиоспектрометре ELEXSYS E-580 Bruker (X-диапазон 9.7 ГГц). Точность измерения  $g$ -фактора  $\pm 0.0002$ . Спектры ЭПР в непрерывном режиме были зарегистрированы при следующих условиях: амплитуда модуляции 0.3 Гс, усиление 60 дБ, постоянная времени 0.02 с, время конверсии 0.06 с, уровень микроволновой мощности 0.6325 мВт при комнатной температуре. ФБН был добавлен сразу после смешивания реагентов ( $10^{-2}$  моль/л). Все эксперименты были выполнены в атмосфере аргона.

В работе использован технический красный фосфор (ГОСТ 8655-75). Абсолютирование 1,4-диоксана, ТГФ и  $\text{CCl}_4$  проводили по методике [270].

Дифенилфосфиноксид **1** получали из дифенилфосфинхлорида по методике [271]. Дифенилфосфинсульфид **13** и -селенид **15** получали окислением элементными серой или селеном [272] коммерчески доступного дифенилфосфина (Aldrich).

Бис(2-фенилэтил)фосфин и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфин (которые затем окисляли перекисью водорода, элементными серой или селеном до соответствующих вторичных фосфинхалькогенидов **2**, **3**, **14**, **16**) получали фосфинированием стирола или 2-винилпиридина фосфином ( $\text{PH}_3$ ), генерируемым в виде фосфино-водородной смеси из красного фосфора и гидроксида калия в водно-толуольной среде [218, 219, 273].

Синтез 1-органил-2-имидазолилкарбальдегидов **16**, **17** и 1-винил-2-бензимидазолилкарбальдегидов **18**, **19** описан в [62].

$\alpha$ -Гидроксифосфиноксиды **12а,ж-и**, **19** (синтез и характеристики которых приводятся ниже) получали реакцией вторичных фосфиноксидов с альдегидами [164].

Методика синтеза 3-гидроксифлавонов **25-27** описана в [274].

Альдегиды **4-6**, **10**, **11**, **17**, 5,7-дигидроксифлавоны **29** и диацетон-*D*-глюкоза **31**, спирты **34**, **35** и фенолы **36**, **37**, пиридины **41**, **42**, хинолины **48**,

**50**, алкилпропиолаты **20**, **21** и диацетилендикарбоксилат **45** являются коммерчески доступными реагентами (Aldrich, Alfa Aesar).

Все операции с элементарным фосфором, фосфином и фосфинхалькогенидами проводились в атмосфере аргона.

### 3.1. Быстрое "клик"-присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя

**Общая методика синтеза  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогенидов (12а-м и 18а-н).** Смесь вторичных фосфинхалькогенидов (**1-3**, **13-16**) (1.0 ммоль) и альдегидов (**4-11**, **17**) (1.0 ммоль) перемешивали при 20-50°C от 10 мин до 5 ч (таблица 1, 2). Остаток перекристаллизовывали из гексана и сушили при пониженном давлении, получали соответствующие  $\alpha$ -гидроксифосфинхалькогениды (**12а-м**, **18а-н**).

**(Дифенилфосфорил)(фенил)метанол (12а).** Выход 0.302 г (98%), белый порошок, т. пл. 152-153°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3182 (ОН), 1163 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 5.42 д (1H, PCH,  $^2J_{\text{PH}}$  8.9 Гц), 6.24 уш. с (1H, ОН), 7.12-7.17 м (5H, PhCHОН), 7.32-7.38, 7.43-7.45 м (6H, 4H<sub>м</sub>, 2H<sub>н</sub>, PhP), 7.73 д. д и 7.80 д. д (4H, H<sub>о</sub>, PhP,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^3J_{\text{PH}}$  11.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 72.5 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  86.2 Гц), 127.1 (C<sub>м</sub>, PhCHОН), 127.1 (C<sub>н</sub>, PhCHОН), 127.2 (C<sub>о</sub>, PhCHОН), 127.5 д (C<sub>м</sub>, PhP,  $^3J_{\text{CP}}$  11.6 Гц), 127.8 д (C<sub>м</sub>, PhP,  $^3J_{\text{PC}}$  11.2 Гц), 129.4 д (C<sub>unco</sub>, PhP,  $^1J_{\text{CP}}$  95.7 Гц), 131.2 (C<sub>н</sub>, PhP), 131.3 (C<sub>н</sub>, PhP), 131.3 д (C<sub>о</sub>, PhP,  $^2J_{\text{CP}}$  8.6 Гц), 131.9 д (C<sub>о</sub>, PhP,  $^2J_{\text{CP}}$  8.6 Гц), 132.0 д (C<sub>unco</sub>, PhP,  $^1J_{\text{CP}}$  95.7 Гц), 137.2 (C<sub>unco</sub>, PhCHОН). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 28.6. Найдено, %: С 73.97; Н 5.53; Р 9.98. C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P. Вычислено, %: С 74.02; Н 5.56; Р 10.05.

**(2E)-1-(Дифенилфосфорил)-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (12б).** Выход 0.324 г (97%), белый порошок, т. пл. 147-148°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3147 (ОН), 1151 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 5.22 д. д (1H, PCH,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,  $^2J_{\text{HP}}$  9.0 Гц), 6.29 д. д и 6.33 д. д (1H, =CH,  $^3J_{\text{HH}}$  15.8,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,

$^3J_{\text{HP}}$  5.1 Гц), 6.39 уш. с (1H, OH), 6.52 д, 6.57 д (1H, =CHPh,  $^3J_{\text{HH}}$  15.8,  $^4J_{\text{HP}}$  4.2 Гц), 7.18-7.19 м (15H, 3 × Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 71.4 д (PCH,  $^1J_{\text{PC}}$  87.5 Гц), 125.9 (PCHC=), 126.2 ( $\text{C}_m$ , PhC=), 127.7 ( $\text{C}_n$ , PhC=), 128.3 д ( $\text{C}_m$ , PhP,  $^3J_{\text{CP}}$  11.2 Гц), 128.5 д ( $\text{C}_m$ , PhP,  $^3J_{\text{PC}}$  10.8 Гц), 131.3 ( $\text{C}_o$ , PhC=), 131.7 д ( $\text{C}_o$ , PhP,  $^2J_{\text{CP}}$  8.2 Гц), 132.0 д (PhC=,  $^3J_{\text{CP}}$  10.3 Гц), 132.1 м ( $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_n$ , PhP), 132.7 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , PhP,  $^1J_{\text{CP}}$  92.7 Гц), 136.3 ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , PhC=). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 29.1. Найдено, %: С 75.29; Н 5.69; Р 9.19.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 75.44; Н 5.73; Р 9.26.

**(Дифенилфосфорил)(2-фурил)метанол (12в).** Выход 0.292 г (98%), желтый порошок, т. пл. 156-157°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3149 (OH), 1150 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 4.98 уш. с (1H, OH), 5.50 д (1H, PCH,  $^2J_{\text{HP}}$  5.6 Гц), 6.21 д. д (1H, H-4, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.6,  $^3J_{\text{HH}}$  1.7 Гц), 6.28 д. д (1H, H-3, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.6,  $^4J_{\text{HP}}$  2.7 Гц), 7.23 д. д (1H, H-5, фурил,  $^5J_{\text{HP}}$  3.2,  $^3J_{\text{HH}}$  1.7 Гц), 7.38 д. д. д и 7.45 д. д. д (4H,  $\text{H}_m$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  2.8 Гц), 7.48 т и 7.55 т (2H,  $\text{H}_n$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.66 д. д и 7.80 д. д (4H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HP}}$  10.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 67.5 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  83.6 Гц), 109.0 д (C-3, фурил,  $^3J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 110.2 (C-4, фурил), 127.6 д и 127.8 д ( $\text{C}_m$ , Ph,  $^1J_{\text{PC}}$  11.0 Гц), 129.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  96.1 Гц), 131.2 д ( $\text{C}_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  8.6 Гц), 131.3 д и 131.4 д ( $\text{C}_n$ , Ph,  $^4J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 131.6 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  96.1 Гц), 131.8 д ( $\text{C}_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  8.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMCO}-d_6 + \text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 31.1. Найдено, %: С 68.41; Н 5.05; Р 10.34.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ . С 68.45; Н 5.07; Р 10.38.

**(Дифенилфосфорил)(1-этил-1H-имидазол-2-ил)метанол (12г).** Выход 0.316 г (97%), белый порошок, т. пл. 138-139°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2634 (OH), 1194 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.34 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 4.08-4.20 м (2H, NCH<sub>2</sub>), 5.67 д (1H, PCH,  $^2J_{\text{HP}}$  5.4 Гц), 6.82 д (1H, H-4, имидазолил,  $^3J_{\text{HH}}$  1.1 Гц), 6.86 д (1H, H-5, имидазолил,  $^3J_{\text{HH}}$  1.1,  $^5J_{\text{HP}}$  1.5 Гц), 7.35 д. т (2H,  $\text{H}_n$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^5J_{\text{HP}}$  2.6 Гц), 7.42-7.55 м (4H,  $\text{H}_m$ , Ph), 7.62 д. д (2H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^3J_{\text{HP}}$  11.1 Гц), 7.93 д. д (2H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^3J_{\text{HP}}$  11.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 15.8 (Me), 41.5 (NCH<sub>2</sub>), 67.7 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  84.5 Гц), 120.3 (C-5, имидазолил), 127.2 (C-4, имидазолил), 128.0 д,

128.4 д ( $C_m$ , Ph,  $^3J_{CP}$  11.6 Гц), 129.5 д и 131.0 д ( $C_{unco}$ , Ph,  $^1J_{CP}$  = 96.1 Гц), 131.7 д и 132.2 д ( $C_o$ , Ph,  $^2J_{CP}$  9.1 Гц), 132.0 д ( $C_n$ , Ph,  $^1J_{CP}$  1.7 Гц), 142.8 (C-2, имидазолил). Спектр ЯМР  $^{15}N$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_N$ , м. д.: -204.1 (N-1), -128.8 (N-3). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м. д.: 31.6. Найдено, %: С 66.21; Н 5.86; N 8.57; P 9.45.  $C_{18}H_{19}N_2O_2P$ . Вычислено, %: С 66.25; Н 5.87; N 8.58; P 9.49.

**(Дифенилфосфорил)(1-винил-1*H*-имидазол-2-ил)метанол (12д).**

Выход 0.311 г (96%), желтый порошок, т. пл. 145-146°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2690 (ОН), 1204 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м. д.: 4.86 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{HH}$  8.4 Гц), 5.16 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{HH}$  15.4 Гц), 5.69 (1H, PCH,  $^2J_{HP}$  5.3 Гц), 6.83 с (1H, Н-4, имидазолил), 7.18 с (1H, Н-5, имидазолил), 7.37-7.54 м (7H, 4H<sub>м</sub>, 2H<sub>н</sub>, Ph + 1H, =CH), 7.65 д. д (2H, H<sub>о</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  8.6,  $^3J_{HP}$  11.9 Гц), 7.91 д. д (2H, H<sub>о</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  8.6,  $^3J_{HP}$  12.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 63.2 д (PCH,  $^1J_{CP}$  83.6 Гц), 98.2 (=CH<sub>2</sub>), 112.6 (C-5, имидазолил), 123.3 (C-4, имидазолил), 123.4 д ( $C_m$ , Ph,  $^1J_{CP}$  12.1 Гц), 123.7 д ( $C_m$ , Ph,  $^1J_{CP}$  11.6 Гц), 124.0 д ( $C_{unco}$ , Ph,  $^1J_{CP}$  97.8 Гц), 125.1 (CH=), 125.7 д ( $C_{unco}$ , Ph,  $^1J_{CP}$  97.0 Гц), 126.9 д ( $C_o$ , Ph,  $^1J_{CP}$  9.0 Гц), 127.4-127.5 м ( $C_o$ ,  $C_n$ , Ph), 138.3 (C-2, имидазолил). Спектр ЯМР  $^{15}N$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_N$ , м. д.: -197.1 (N-1), -124.1 (N-3). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м. д.: 31.6. Найдено, %: С 66.62; Н 5.27; N 8.64; P 9.52.  $C_{18}H_{17}N_2O_2P$ . Вычислено, %: С 66.66; Н 5.28; N 8.64; P 9.55.

**(Дифенилфосфорил)(1-винил-1*H*-бензимидазол-2-ил)метанол (12е).**

Выход 0.363 г (97%), желтый порошок, т. пл. 184-185°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3130 (ОН), 1190 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 5.14 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{HH}$  9.1 Гц), 5.57 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{HH}$  16.1 Гц), 6.12 д. д (1H, PCH,  $^3J_{HH}$  5.3,  $^2J_{HP}$  8.2 Гц), 6.98 д. д (1H, ОН,  $^3J_{HH}$  5.3,  $^3J_{HP}$  15.8 Гц), 7.22 д. д (1H<sub>аром</sub>, Н-5,  $^3J_{HH}$  7.5,  $^3J_{HH}$  8.8 Гц), 7.29 д. д (1H<sub>аром</sub>, Н-6,  $^3J_{HH}$  7.8,  $^3J_{HH}$  8.8 Гц), 7.47-7.60 м (8H, 4H<sub>м</sub>, 2H<sub>н</sub>, Ph, + 1H<sub>аром</sub>, Н-4, + 1H, =CH), 7.71 д (1H<sub>аром</sub>, Н-7,  $^3J_{HH}$  7.8 Гц), 7.82 д. д. д и 7.90 д. д. д (4H, H<sub>о</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  8.6,  $^3J_{HP}$  11.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 68.0 д (PCH,  $^1J_{PC}$  81.0 Гц), 109.9 (=CH<sub>2</sub>), 111.8 (C-7, Ar), 119.6 (C-4, Ar), 123.2 (C-5, Ar), 123.9 (C-6, Ar), 128.3 д и 128.8 д ( $C_m$ , Ph,  $^3J_{CP}$  12.1 Гц), 128.6 д ( $C_{unco}$ , Ph,  $^1J_{CP}$  91.4 Гц), 129.7 (CH=), 130.8 д ( $C_{unco}$ , Ph,

$^1J_{\text{CP}}$  96.9 Гц), 131.9 д ( $C_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.1 Гц), 132.3 д ( $C_o$ , Ph,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 132.6 ( $C_n$ , Ph), 132.7 д ( $C_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.1 Гц), 134.8 (C-9, Ar), 141.9 (C-8, Ar), 150.0 (C=N). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -216.8 (N-1), -138.4 (N-3). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 32.4. Найдено, %: С 70.55; Н 5.10; N 7.49; P 8.24.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 70.58; Н 5.12; N 7.48; P 8.27.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфорил](фенил)метанол (12ж).** Выход 0.353 г (97%), белый порошок, т. пл. 144-145°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3168 (ОН), 1139 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.84-2.10 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.82-2.84 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.14 уш. с (1H, ОН), 5.06 д (1H, PCH,  $^2J_{\text{HP}}$  6.5 Гц), 7.10 уш. с (4H,  $H_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.14-7.20 м (2H,  $H_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.23-7.32 м (5H,  $H_n$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $H_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.36 д. д (2H,  $H_m$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 7.44 д (2H,  $H_o$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  59.5 Гц), 26.5 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  60.4 Гц), 27.0 ( $\text{PhCH}_2$ ), 71.9 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  75.0 Гц), 125.9 ( $C_o$ ,  $\text{PhCHOH}$ ), 126.0, 126.1 ( $C_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 127.6, 127.7 ( $C_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.17-128.21 м ( $C_m$ ,  $C_n$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $C_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 136.7 ( $C_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCHOH}$ ), 140.7 д ( $C_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  13.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 50.0. Найдено, %: С 75.68; Н 6.89; P 8.44.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 75.80; Н 6.91; P 8.50.

**(2E)-1-[Бис(2-фенилэтил)фосфорил]-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (12з).** Выход 0.374 г (96%), белый порошок, т. пл. 161-162°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3106 (ОН), 1143 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.97-2.13, 2.19-2.29 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.89-2.98, 3.00-3.05 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.75 д. д (1H, PCH,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $^2J_{\text{HP}}$  9.1 Гц), 6.31 д. д и 6.36 д. д (1H, =CH,  $^3J_{\text{HH}}$  15.9,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $^3J_{\text{HP}}$  4.0 Гц), 6.74 д и 6.78 д (1H, =CHPh,  $^3J_{\text{HH}}$  15.9,  $^4J_{\text{HP}}$  3.4 Гц), 7.15 д (4H,  $H_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 7.27-7.29 м (9H,  $H_m$ ,  $H_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ , PhC=), 7.34 д (2H,  $H_o$ , PhC=,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.9 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  38.5 Гц), 27.5 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  37.4 Гц), 27.55 д и 27.6 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  4.0 Гц), 71.3 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  76.7 Гц), 124.0 д (PCC=,  $^2J_{\text{CP}}$  1.5 Гц), 126.5, 126.6 ( $C_m$ , PhC=), 126.69, 126.7 ( $C_o$ , PhC=), 128.1 ( $C_n$ , PhC=), 128.2 ( $C_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.7 ( $C_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.8 ( $C_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 132.6 д (PhC=,  $^3J_{\text{CP}}$  10.4 Гц), 136.2 д ( $C_{\text{unco}}$ , PhC=,  $^4J_{\text{CP}}$  2.7 Гц), 141.1 д, 141.7 д ( $C_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$

(CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 50.4. Найдено, %: С 76.85; Н 6.92; Р 7.89. С<sub>25</sub>Н<sub>27</sub>О<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 76.90; Н 6.97; Р 7.93.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфорил](пиридин-2-ил)метанол (12и).** Выход 0.358 г (98%), белый порошок, т. пл. 106-107°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3140 (ОН), 1146 (P=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 1.71-1.88 м (2H, CH<sub>2</sub>P), 2.13-2.31 м (1H, PhCH<sub>2</sub>), 2.35-2.42 м (1H, CH<sub>2</sub>P, 1H, PhCH<sub>2</sub>), 2.59-2.69 м (1H, CH<sub>2</sub>P), 3.05-3.12 м (2H, PhCH<sub>2</sub>), 5.19 д (1H, PCH, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 7.7 Гц), 5.31 уш. с (1H, ОН), 6.99 д (2H, 2H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7 Гц), 7.13-7.30 м (9H, 2H<sub>o</sub>, 4H<sub>m</sub>, 2H<sub>n</sub>, Ph + 1H, H-5, Py), 7.18-7.79 м (2H, H-3,4, Py), 8.57 д (1H, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 26.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 60.0 Гц), 27.2 д и 27.4 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.5 Гц), 28.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 61.2 Гц), 70.4 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 74.7 Гц), 122.6 д (C-3, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 2.6 Гц), 123.3 д (C-5, Py, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> 1.9 Гц), 126.3, 126.4 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.0, 128.1 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6, 128.7 (C<sub>m</sub>, Ph), 137.2 д (C-4, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 1.9 Гц), 141.2 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 13.6 Гц), 147.9 д (C-6, Py, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 1.8 Гц), 154.2 (C-2, Py). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (40.56 CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>N</sub>, м. д.: -86.9. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 50.9. Найдено, %: С 72.27; Н 6.59; N 3.79; Р 8.44. С<sub>22</sub>Н<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 72.31; Н 6.62; N 3.83; Р 8.48.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфорил](пиридин-4-ил)метанол (12к).** Выход 0.354 г (97%), белый порошок, т. пл. 153-154°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3139 (ОН), 1141 (P=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 1.80-1.91, 1.90-2.10, 2.20-2.30 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.45-2.56 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 5.05 д (1H, PCH, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 11.9 Гц), 6.00 уш. с (1H, ОН), 7.00 д (2H, 2H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.0 Гц), 7.12 д (2H, 2H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1 Гц), 7.13-7.39 м (6H, 4H<sub>m</sub>, 2H<sub>n</sub>, Ph), 7.40 (2H, H-3,5, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.4 Гц), 8.40 д (2H, H-2,6, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 25.9 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 59.0 Гц), 27.2 д и 27.3 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 3.0 Гц), 27.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 61.2 Гц), 70.0 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 76.2 Гц), 121.6 (C-3,5, Py), 126.57, 126.6 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.0, 128.1 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.7, 128.8 (C<sub>m</sub>, Ph), 140.7 д. д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 12.2 Гц), 148.1 (C-4, Py), 149.0 (C-2,6, Py). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>N</sub>, м. д.: -77.4. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 51.2. Найдено, %: С 72.29; Н 6.59; N 3.81; Р 8.43. С<sub>22</sub>Н<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 72.31; Н 6.62; N 3.83; Р 8.48.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфорил](2-фурил)метанол (12л).** Выход 0.347 г (98%), белый порошок, т. пл. 83-84°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3149 (ОН), 1148 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.87-1.97, 2.01-2.09 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.79-2.95 м (4Н,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.04 уш. с (1Н, ОН), 5.12 д (1Н, РСН,  $^2J_{\text{HP}}$  6.6 Гц), 6.40 д. д (1Н, Н-4, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.4,  $^3J_{\text{HH}}$  1.8 Гц), 6.48 д. д (1Н, Н-3, фурил,  $^3J_{\text{HP}}$  2.8,  $^3J_{\text{HH}}$  3.4 Гц), 7.10-7.30 м (10Н, Ph), 7.42 д. д (1Н, Н-5, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  1.8,  $^5J_{\text{PH}}$  3.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.0 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  59.9 Гц), 27.4 д. д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  3.4 Гц), 67.2 д (РСН,  $^1J_{\text{CP}}$  77.6 Гц), 109.7 д (С-3, фурил,  $^3J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 111.1 (С-4, фурил), 126.4, 126.5 ( $\text{C}_n$ , Ph), 128.2 ( $\text{C}_o$ , Ph), 128.68, 128.7 ( $\text{C}_m$ , Ph), 141.0 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  13.4 Гц), 141.3 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  13.4 Гц), 142.8 (С-5, фурил), 150.5 (С-2, фурил). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 49.4. Найдено, %: С 71.08; Н 6.51; Р 8.70.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 71.17; Н 6.54; Р 8.74.

**(2E)-1-[Бис(2-фенилэтил)фосфотиоил]-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (12м).** Выход 0.390 г (96%), желтый порошок, т. пл. 126-127°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3271 (ОН), 599 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.97-2.07, 2.09-2.27 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.91-3.02 м (4Н,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.46 д. д. д (1Н, РСН,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^3J_{\text{HH}}$  1.3,  $^2J_{\text{HP}}$  3.1 Гц), 6.24 д. д. д (1Н, =СН,  $^3J_{\text{HH}}$  15.8,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^3J_{\text{HP}}$  4.2 Гц), 6.69 д. д (1Н, =СНPh,  $^3J_{\text{HH}}$  15.8,  $^4J_{\text{HP}}$  4.2 Гц), 7.13 д (2Н,  $\text{H}_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 7.27-7.29 м (13Н, 4Н,  $\text{H}_o$ , 6Н,  $\text{H}_m$ , 3Н,  $\text{H}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{PhC}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.5 д и 28.6 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 29.6 д и 30.0 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  44.8 Гц), 72.3 д (РСН,  $^1J_{\text{CP}}$  54.3 Гц), 123.1 д (РСНC=,  $^2J_{\text{CP}}$  3.5 Гц), 126.6 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhC}=\text{C}$ ), 126.81-126.83 м ( $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{PhC}=\text{C}$ ), 128.35, 128.4 ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.5 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.78, 128.8 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 133.7 д ( $\text{PhC}=\text{C}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.2 Гц), 135.8 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhC}=\text{C}$ ,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 140.7 д. д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  13.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 57.9. Найдено, %: С 73.42; Н 6.61; Р 6.99; S 7.79.  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{OPS}$ . Вычислено, %: С 73.86; Н 6.69; Р 7.62; S 7.89.

Основные кристаллографические данные для соединения (12м):  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{OPS}$ ,  $M_r = 406.49$  г/моль, кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $P21/c$ , параметры решетки  $a = 17.9109(12)$  Å,  $b =$

5.9974(4) Å,  $c = 22.0304(16)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 112.152(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 2191.8(3)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.232$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.233$  мм<sup>-1</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 29.77^\circ$ , количество независимых отражений 5785 [ $R_{\text{int}} = 0.0705$ ], финальный R индекс:  $R_1$ ,  $wR_2$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0470, 0.1172.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфорил](пиридин-3-ил)метанол (18a)**. Выход 0.358 г (98%), белый порошок, т. пл. 101-102°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3139 (ОН), 1140 (P=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.89-1.99 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.09-2.19 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 5.06 д (1H, PCH, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 8.2 Гц), 7.05 д и 7.10 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8 Гц), 7.17-7.26 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, Ph), 7.84 д (1H, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 8.48 д (1H, H-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.4 Гц), 8.63 (1H, H-2, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 25.8 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 59.6 Гц), 27.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 60.9 Гц), 27.5 (PhCH<sub>2</sub>), 69.1 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 78.1 Гц), 123.4 (C-5, Py), 126.5, 126.6 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.0, 128.1 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.7 (C<sub>m</sub>, Ph), 133.9 (C-6, Py), 134.8 (C-1, Py), 140.7 д и 140.8 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 9.4 Гц), 147.4 (C-2, Py), 148.7 (C-4, Py). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -73.4. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.4. Найдено, %: C 72.27; H 6.60; N 3.82; P 8.45. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>P. Вычислено, %: C 72.31; H 6.62; N 3.83; P 8.48.

**(Дифенилфосфотиоил)(фенил)метанол (18b)** [44]. Выход 0.318 г (98%), белый порошок, т. пл. 120-121°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3289 (ОН), 596 (P=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.67 уш. с (1H, ОН), 5.53 с (1H, PCH), 7.04 д (2H, H<sub>o</sub>, PhCHОН, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 7.08 д. д (2H, H<sub>m</sub>, PhCHОН, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 7.16 т (1H, H<sub>n</sub>, PhCHОН, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 7.23-7.27 м (2H, H<sub>n</sub>, PhP), 7.39 т (1H, H<sub>n</sub>, PhP, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7 Гц), 7.43-7.50 м (4H, 2H, H<sub>o</sub>, 2H, H<sub>m</sub>, PhP), 7.54 т (1H, H<sub>n</sub>, PhP, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7 Гц), 7.90 д. д (2H, H<sub>o</sub>, PhP, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 12.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 73.5 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 54.3 Гц), 127.5 д (C<sub>o</sub>, PhCHОН, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 4.7 Гц), 127.7 д (C<sub>m</sub>, PhCHОН, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.6 Гц), 128.2 д (C<sub>m</sub>, PhP, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 12.1 Гц), 128.3 д (C<sub>n</sub>, PhCHОН, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> 3.4 Гц), 128.8 д (C<sub>m</sub>, PhP, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 12.1 Гц), 129.4 д (C<sub>unco</sub>, PhP, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 76.3 Гц), 130.6 д (C<sub>unco</sub>, PhP, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 76.7 Гц), 131.2 д и 132.3 д (C<sub>o</sub>, PhP, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 9.5 Гц), 132.7 д (C<sub>o</sub>, PhP, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 9.9 Гц), 135.8 (C<sub>unco</sub>,

PhCHOH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 53.0. Найдено, %: С 70.31; Н 5.27; Р 9.52; S 9.87.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OPS}$ . Вычислено, %: С 70.35; Н 5.28; Р 9.55; S 9.89.

Основные кристаллографические данные для соединения (**18б**):  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OPS}$ ,  $M_{\text{r}} = 324.35$  г/моль, кристаллы орторомбической сингонии, пространственная группа  $Pna21$ , параметры решетки  $a = 10.4118(6)$  Å,  $b = 18.7054(10)$  Å,  $c = 8.0991(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 1577.36(15)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.366$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.305$  мм<sup>-1</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 2.7430.11^\circ$ , количество независимых отражений 3445 [ $R_{\text{int}} = 0.0416$ ], финальный R индекс:  $R_1$ ,  $wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0292, 0.0691$ .

**(Дифенилфосфоротиоил)(2-фурил)метанол (18в)**. Выход 0.301 г (96%), желтый порошок, т. пл. 100-101 °С (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3272 (ОН), 595 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 4.01 уш. с (1H, ОН), 5.56 с (1H, РСН), 6.19 д. д (1H, Н-4, фурил,  $^3J_{\text{HH}} 3.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} 1.8$  Гц), 6.24 д. д (1H, Н-3, фурил,  $^3J_{\text{HH}} 3.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} 2.7$  Гц), 7.14 д (1H, Н-5, фурил,  $^3J_{\text{HH}} 1.8$  Гц), 7.34 д. д. (2H,  $\text{H}_n$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}} 7.6$ ,  $^5J_{\text{HP}} 3.9$  Гц), 7.42-7.55 м (4H,  $\text{H}_m$ , Ph), 7.61 д. т (2H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}} 7.2$ ,  $^2J_{\text{HP}} 11.9$  Гц), 7.90 д. т (2H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}} 7.2$ ,  $^2J_{\text{HP}} 11.9$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 68.1 д (РСН,  $^1J_{\text{CP}} 59.9$  Гц), 109.8 д (С-3, фурил,  $^3J_{\text{CP}} 5.2$  Гц), 110.8 д (С-4, фурил,  $^4J_{\text{CP}} 1.7$  Гц), 126.9 д и 128.4 д ( $\text{C}_o$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}} 12.1$  Гц), 129.4 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}} 79.7$  Гц), 130.6 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}} 78.4$  Гц), 132.0-132.4 ( $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_n$ , Ph), 142.5 д (С-5, фурил,  $^4J_{\text{CP}} 2.6$  Гц), 149.6 (С-2, фурил). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.2. Найдено, %: С 64.93; Н 4.79; Р 9.81; S 10.18.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 64.96; Н 4.81; Р 9.85; S 10.20.

**(Дифенилфосфоротиоил)(1-винил-1H-имидазол-2-ил)метанол (18г)**. Выход 0.330 г (97%), желтый порошок, т. пл. 128-129°С (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2685 (ОН), 613 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 4.71 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}} 8.8$  Гц), 5.30 д (1H, =CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}} 15.7$  Гц), 6.16 д. д (1H, РСН,  $^3J_{\text{HH}} 5.3$ ,  $^2J_{\text{HP}} 6.7$  Гц), 6.85 с (1H, Н-4, имидазолил), 6.92 д. д (1H, ОН,  $^3J_{\text{HH}} 5.3$ ,  $^3J_{\text{HP}} 15.2$  Гц), 6.92 м (7H, 4H<sub>m</sub>, 2H<sub>n</sub>, Ph + 1H, =CH), 7.62 с (1H, Н-5, имидазолил), 7.86 д. д и 7.99 д. д ( $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}} 7.8$ ,  $^3J_{\text{HP}} 12.1$  Гц). Спектр ЯМР

$^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 69.9 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  71.1 Гц), 101.2 (=CH $_2$ ), 117.3 (C-5, имидазолил), 127.9 (C-4, имидазолил), 128.3 д. д (C $_m$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  12.6,  $^3J_{\text{CP}}$  12.5 Гц), 130.4 (CH=), 130.7 д (C $_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  78.9 Гц), 131.7 д (C $_n$ , Ph,  $^4J_{\text{CP}}$  8.2 Гц), 131.8 д (C $_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.9 Гц), 131.9 д (C $_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  78.9 Гц), 132.7 д (C $_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.9 Гц), 142.9 (C-2, имидазолил). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -194.1 (N-1), -118.0 (N-3). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 47.0. Найдено, %: С 63.51; Н 5.02; N 8.23; Р 9.07; S 9.39. C $_{18}$ H $_{17}$ N $_2$ O $_2$ PS. Вычислено, %: С 63.52; Н 5.03; N 8.23; Р 9.10; S 9.42.

**(Дифенилфосфотиоил)(1-винил-1H-бензимидазол-2-ил)метанол (18д)**. Выход 0.374 г (96%), желтый порошок, т. пл. 167-168°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3167 (ОН), 614 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 5.16 д (1H, =CH $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2 Гц), 5.52 д (1H, =CH $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  16.0 Гц), 6.29 д. д (1H, PCH,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^2J_{\text{HP}}$  7.6 Гц), 7.16 д. д (1H, ОН,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^3J_{\text{HP}}$  14.0 Гц), 7.24 д. д (1H $_{\text{аром}}$ , Н-5,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8 Гц), 7.30 д. д (1H $_{\text{аром}}$ , Н-6,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8 Гц), 7.51-7.62 м (8H, 4H $_m$ , 2H $_n$ , Ph, 1H $_{\text{аром}}$ , Н-4, + 1H, =CH), 7.72 д (1H $_{\text{аром}}$ , Н-7,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 7.95 д. д. д и 8.02 д. д. д (4H, H $_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5,  $^3J_{\text{HP}}$  11.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 70.7 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  69.8 Гц), 107.2 (=CH $_2$ ), 112.4 (C-7, Ar), 119.9 (C-4, Ar), 123.2 (C-5, Ar), 124.1 (C-6, Ar), 128.5 д (C $_m$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 128.9 д (C $_m$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  11.6 Гц), 129.9 д (C $_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  78.0 Гц), 130.4 (CH=), 132.0 д (C $_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.9 Гц), 132.2 д (C $_n$ , Ph,  $^4J_{\text{CP}}$  2.2 Гц), 132.25 д (C $_n$ , Ph,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 132.3 д (C $_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{CP}}$  78.4 Гц), 133.3 д (C $_o$ , Ph,  $^2J_{\text{CP}}$  9.9 Гц), 133.7 (C-9, Ar), 142.6 (C-8, Ar), 150.2 (C-2, Ar). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -214.4 (N-1), -129.2 (N-3). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 46.4. Найдено, %: С 67.65; Н 4.90; N 7.15; Р 7.89; S 8.19. C $_{22}$ H $_{19}$ N $_2$ O $_2$ PS. Вычислено, %: С 67.68; Н 4.90; N 7.17; Р 7.93; S 8.21.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфотиоил](фенил)метанол (18е)**. Выход 0.369 г (97%), белый порошок, т. пл. 111-112°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3305 (ОН), 592 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.69-1.79, 1.88-1.96, 2.04-2.23 м (4H, CH $_2$ P), 2.59-2.62, 2.71-2.73, 2.91-2.98 м (4H, PhCH $_2$ ), 3.76 уш. с (1H, ОН), 4.87 с (1H, PCH), 7.00 д (2H, H $_o$ , PhCHOH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 7.15-7.22 м

(4H, H<sub>m</sub>; 2H, H<sub>n</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 7.28 д. д (2H, H<sub>m</sub>, PhCHOH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5 Гц), 7.33-7.39 м (4H, H<sub>o</sub>, PhCH<sub>2</sub>, 1H, H<sub>n</sub>, PhCHOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 28.4 д и 28.6 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.0 Гц), 29.2 д и 30.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 44.4 Гц), 72.7 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 49.6 Гц), 126.5 (C<sub>n</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 126.69 д (PhCHOH, C<sub>o</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 4.7 Гц), 126.7 (C<sub>n</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 128.2 (C<sub>m</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 128.4 (C<sub>m</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 128.7 (C<sub>o</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 128.81 д (C<sub>m</sub>, PhCHOH, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.6 Гц), 128.82 (C<sub>o</sub>, PhCH<sub>2</sub>), 128.9 д (C<sub>n</sub>, PhCHOH, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> 3.0 Гц), 136.2 д (C<sub>unco</sub>, PhCHOH, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.2 Гц), 140.6 д и 140.7 д (C<sub>unco</sub>, PhCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 13.8, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 59.3. Найдено, %: С 72.57; Н 6.61; Р 8.09; S 8.42. C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>OPS. Вычислено, %: С 72.60; Н 6.62; Р 8.14; S 8.43.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфоротиоил](2-фурил)метанол (18ж).** Выход 0.359 г (97%), белый порошок, т. пл. 87-88°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3213 (ОН), 604 (P=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 1.82-1.92, 1.96-2.07, 2.11-2.28 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.68-2.81, 2.91-2.91 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.66 уш. с (1H, ОН), 4.89 с (1H, PCH), 6.41 д. д (1H, H-4, фурил, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 1.8 Гц), 6.46 д. д (1H, H-3, фурил, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 4.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.4 Гц), 7.07 д (2H, H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5 Гц), 7.12-7.30 м (8H, 2H, H<sub>o</sub>, 4H, H<sub>m</sub>, 2H, H<sub>n</sub>, Ph), 7.42 д. д (1H, H-5, фурил, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 1.8, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> 2.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 28.3 д и 28.4 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 3.0 Гц), 29.8 д и 30.8 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 44.4 Гц), 67.3 д (PCH, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 53.5 Гц), 109.2 д (C-3, фурил, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 6.0 Гц), 111.2 д (C-4, фурил, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.2 Гц), 126.3, 126.5 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.2, 128.4 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6, 128.8 (C<sub>m</sub>, Ph), 140.5 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 13.8 Гц), 140.7 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 14.7 Гц), 143.0 д (C-5, фурил, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 2.6 Гц), 149.5 д (C-2, фурил, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 3.0 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 59.6. Найдено, %: С 68.08; Н 6.25; Р 8.33; S 8.65. C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>PS. Вычислено, %: С 68.09; Н 6.26; Р 8.36; S 8.66.

**[Бис(2-пиридин-2-илэтил)фосфоротиоил](фенил)метанол (18з).** Выход 0.371 г (97%), белый порошок, т. пл. 110-111°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3200 (ОН), 614 (P=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 2.09-2.27, 2.60-2.68, 2.69-2.77 м (4H, PyCH<sub>2</sub>), 2.89-2.99, 3.13-3.24, 3.26-3.37 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 4.03 уш. с (1H, ОН), 5.05 с (1H, PCH), 7.05 д (1H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.9 Гц),

7.10 д. д (1H, H-4, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  5.3 Гц), 7.18 д. д (1H, H-4, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  5.3 Гц), 7.24 д (1H, H-3, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 7.28-7.35 м (3H, H<sub>м</sub>, H<sub>н</sub>, PhCHOH), 7.56 м (3H, 1H, H-5, Py, 2H, H<sub>о</sub>, PhCHOH), 7.66 д. д (1H, H-5, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 8.47 м (2H, H-6, Py). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 24.8 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  47.0 Гц), 25.9 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  47.0 Гц), 29.0 ( $\text{PyCH}_2$ ), 29.8 д ( $\text{PyCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 73.3 д ( $\text{PCH}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  56.5 Гц), 121.0, 121.3 (C-5, Py), 122.1, 122.4 (C-3, Py), 126.6 д (C<sub>о</sub>, PhCHOH,  $^3J_{\text{CP}}$  3.4 Гц), 127.3 д (C<sub>м</sub>, PhCHOH,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 127.4 д (C<sub>н</sub>, PhCHOH,  $^3J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 135.6 (C<sub>unco</sub>, PhCHOH), 136.1, 136.6 (C-4, Py), 148.0, 148.6 (C-6, Py), 159.6 д (C-2, Py,  $^3J_{\text{CP}}$  10.8 Гц), 159.8 д (C-2, Py,  $^3J_{\text{CP}}$  14.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -65.9. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 61.0. Найдено, %: C 65.91; H 6.05; N 7.31; P 8.07; S 8.37.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OPS}$ . Вычислено, %: C 65.95; H 6.06; N 7.32; P 8.10; S 8.38.

**[Бис(2-пиридин-2-илэтинил)фосфоротиоил](2-фурил)метанол (18и).**

Выход 0.361 г (97%), желтый порошок, т. пл. 94-95°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3143 (OH), 613 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.17-2.23, 2.45-2.47, 2.60-2.66 м (4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 3.02-3.15, 3.26-3.30 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 5.03 д (1H,  $\text{PCH}$ ,  $^2J_{\text{HP}}$  1.8 Гц), 6.36 д. д (1H, H-4, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.1,  $^3J_{\text{HH}}$  2.0 Гц), 6.47 д. д (1H, H-3, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.9,  $^3J_{\text{HH}}$  3.1 Гц), 6.80 уш. с (1H, OH), 7.09 д. д и 7.14 д. д (1H, H-5, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6 Гц), 7.20 д и 7.18 д (2H, H-3, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 7.39 д (1H, H-5, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  2.0 Гц), 7.57 д. д и 7.51 д. д (2H, 4-H, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 8.43 д и 8.47 д (2H, H-6, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.4 д и 27.1 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  47.0 Гц), 29.3, 30.3 ( $\text{PyCH}_2$ ), 69.0 д ( $\text{PCH}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  58.2 Гц), 109.5 д (C-3, фурил,  $^3J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 110.8 (C-4, фурил), 121.6, 121.8 (C-5, Py), 123.1, 123.6 (C-3, Py), 136.7, 137.2 (C-4, Py), 142.8 д (C-5, фурил,  $^1J_{\text{CP}}$  2.2 Гц), 148.6, 149.1 (C-6, Py), 149.4 (C-2, фурил), 159.9 (C-2, Py,  $^3J_{\text{CP}}$  9.5 Гц), 160.2 д (C-2, Py,  $^3J_{\text{CP}}$  13.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -72.6, -81.2. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 60.5. Найдено, %: C 61.26; H 5.68; N 7.51; P 8.28; S 8.60.  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: C 61.28; H 5.68; N 7.52; P 8.32; S 8.61.

**(Дифенилфосфороселеноил)(фенил)метанол (18к).** Выход 0.365 г (98%), белый порошок, т. пл. 129-130°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3256 (ОН), 492 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.91 уш. с (1H, ОН), 5.53 с (1H, PCH), 6.98 д (2H,  $\text{H}_o$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.08 д. д (2H,  $\text{H}_m$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.15 т (1H,  $\text{H}_n$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.20-7.25 м (2H,  $\text{H}_m$ , PhP), 7.35-7.39 м (1H,  $\text{H}_n$ , PhP), 7.41-7.47 м (2H,  $\text{H}_o$ , PhP, 2H,  $\text{H}_m$ , PhP), 7.49-7.52 м (2H,  $\text{H}_n$ , PhP), 7.87 д. д (2H,  $\text{H}_o$ , PhP,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  12.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 72.5 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  46.5 Гц), 127.5 д ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 127.6 д ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 128.2 д ( $\text{C}_m$ , PhP,  $^3J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 128.4 д ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^5J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 128.8 д ( $\text{C}_m$ , PhP,  $^3J_{\text{CP}}$  11.6 Гц), 129.8 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , PhP,  $^1J_{\text{CP}}$  68.5 Гц), 132.0 д ( $\text{C}_n$ , PhP,  $^2J_{\text{CP}}$  3.5 Гц), 132.1 д ( $\text{C}_n$ , PhP,  $^2J_{\text{CP}}$  3.5 Гц), 135.5 ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCHON}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.1 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  713.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: 380.0 д ( $^1J_{\text{SeP}}$  713.2 Гц). Найдено, %: С 61.45; Н 4.62; Р 8.31; Se 21.28.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 61.47; Н 4.62; Р 8.34; Se 21.27.

Основные кристаллографические данные для соединения **(18к)**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OPSe}$ ,  $M_r = 371.25$  г/моль, кристаллы орторомбической сингонии, пространственная группа  $Pna21$ , параметры решетки  $a = 10.9830(6)$  Å,  $b = 9.5480(7)$  Å,  $c = 15.6949(10)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 1645.86(18)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.498$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.377$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 29.90^\circ$ , количество независимых отражений 3591 [ $R_{(\text{int})} = 0.0368$ ], финальный R индекс:  $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0268, 0.0658$ .

**[Бис(2-фенилэтил)фосфороселеноил](фенил)метанол (18л).** Выход 0.414 г (97%), белый порошок, т. пл. 88-89°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3297 (ОН), 458 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.75-1.86, 1.93-2.03, 2.11-2.31 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.55-2.75, 2.91-2.98 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.82 уш. с (1H, ОН), 4.88 с (1H, PCH), 6.99 д (2H,  $\text{H}_o$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.14-7.23 м (4H,  $\text{H}_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ , 2H,  $\text{H}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.28 д. д (2H,  $\text{H}_m$ ,  $\text{PhCHON}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.33-7.40 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ , 1H,  $\text{H}_n$ ,  $\text{PhCHON}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ ,

м. д.: 28.6 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  37.1 Гц), 29.4 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 29.6 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 30.0 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  37.5 Гц), 71.9 д ( $\text{PCH}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  42.7 Гц), 126.6 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 126.7 д ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 126.8 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.3, 128.4 ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.7 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.8 д ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 128.83 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 129.0 д ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^5J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 135.8 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCHOH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.2 Гц), 140.3 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  13.8 Гц), 140.5 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  14.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 54.5 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  696.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -461.3 д ( $^1J_{\text{SeP}}$  696.0 Гц). Найдено, %: С 64.60; Н 5.89; Р 7.22; Se 18.46.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 64.64; Н 5.90; Р 7.25; Se 18.48.

**(2E)-1-[Бис(2-фенилэтил)фосфороселеноил]-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (18м)**. Выход 0.435 г (96%), желтый порошок, т. пл. 116-117°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3343 (ОН), 440 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.10-2.18, 2.22-2.38 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.90-3.05 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.14 уш. с (1H, ОН), 4.49 д. д (1H,  $\text{PCH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^2J_{\text{HP}}$  1.5 Гц), 6.25 д. д и 6.28 д. д (1H, =CH,  $^3J_{\text{HH}}$  15.9,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^3J_{\text{HP}}$  4.5 Гц), 6.70 д и 6.74 д (1H, =CHPh,  $^3J_{\text{HH}}$  15.9,  $^4J_{\text{HP}}$  3.8 Гц), 7.14-7.38 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.9 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  37.6 Гц), 29.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  37.9 Гц), 29.28 д и 29.4 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.5 Гц), 71.5 д ( $\text{PCH}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  47.6 Гц), 122.7 д ( $\text{PCHC=}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 126.6 ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhC=}$ ), 126.7 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhC=}$ ), 128.3, 128.4 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.5 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhC=}$ ), 128.7 ( $\text{C}_n$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 128.8 ( $\text{C}_m$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 133.6 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhC=}$ ,  $^4J_{\text{CP}}$  2.9 Гц), 133.8 д ( $\text{PhC=}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.2 Гц), 140.3 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.0 Гц), 140.5 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.6 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  697.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -450.3 д ( $^1J_{\text{SeP}}$  697.1 Гц). Найдено, %: С 66.19; Н 6.01; Р 6.79; Se 17.39.  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 66.22; Н 6.00; Р 6.83; Se 17.41.

**[Бис(2-фенилэтил)фосфороселеноил](2-фурил)метанол (18н)**. Выход 0.404 г (97%), белый порошок, т. пл. 76-77°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3203 (ОН), 484 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.89-1.99, 2.05-2.15, 2.19-2.39 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.71-2.80, 2.92-2.99 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.65 уш. с

(1H, OH), 4.91 с (1H, РСН), 6.41 д. д (1H, Н-4, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  3.3,  $^3J_{\text{HH}}$  1.8 Гц), 6.48 д. д (1H, Н-3, фурил,  $^3J_{\text{HP}}$  3.9,  $^3J_{\text{HH}}$  3.3 Гц), 7.07 д (2H, Н<sub>о</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7 Гц), 7.15-7.30 м (2H, Н<sub>о</sub>, 4H, Н<sub>м</sub>, 2H, Н<sub>н</sub>, Ph), 7.43 д. д (1H, Н-5, фурил,  $^3J_{\text{HH}}$  1.8,  $^5J_{\text{PH}}$  2.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.26 д и 29.3 д ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 29.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  37.1 Гц), 30.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  37.9 Гц), 66.5 д ( $\text{PCN}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  46.1 Гц), 109.4 д (С-3, фурил,  $^3J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 111.2 д (С-4, фурил,  $^4J_{\text{CP}}$  2.2 Гц), 126.7, 126.8 (С<sub>н</sub>, Ph) 128.4, 128.5 (С<sub>о</sub>, Ph) 128.8, 128.9 (С<sub>м</sub>, Ph), 140.4 д (С<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  14.2 Гц), 140.6 д (С<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  15.5 Гц), 143.0 д (С-5, фурил,  $^1J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 143.1 д (С-2, фурил,  $^1J_{\text{CP}}$  3.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 53.6 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  697.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -459.8 д ( $^1J_{\text{SeP}}$  697.9 Гц). Найдено, %: С 60.41; Н 5.52; Р 7.39; Se 18.90.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PSe}$ . Вычислено, %: С 60.44; Н 5.55; Р 7.42; Se 18.92.

### 3.1.1. Реакция $\alpha$ -гидроксифосфиноксидов с алкилпропиолатами: регио- и стереоселективный синтез функциональных виниловых эфиров

**Общая методика синтеза алкил-(E)-3-[(диорганил-фосфорил)(органил)метокси]-2-пропеноаты (22а-ж).** Раствор  $\alpha$ -гидроксифосфиноксида (**12а,ж-и**, **19**) (1.0 ммоль), алкилпропиолата (**20**, **21**) (1.1 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.0 ммоль) в ТГФ (4 мл) перемешивали при температуре 20-22°C в течение 4-10 ч (таблица 3). Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток пропускали через небольшой слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент хлороформ), растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток переосаждали из хлороформа в гексан. В случае соединений (**22а-в**), где в реакционной смеси целевой продукт выпадал в осадок, последний отделяли фильтрованием и переосаждали из хлороформа в гексан.

**Метил (E)-3-[(дифенилфосфорил)(фенил)метокси]-2-пропеноат (22а).** Выход 0.353 г (90%), белый порошок, т. пл. 257-259°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1711 (C=O), 1622 (C=C), 1133 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.52 (3H, Me), 5.39 д (1H, = $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  12.5 Гц), 6.55

д (1H, РСН,  $^3J_{PH}$  4.6 Гц), 7.23-7.26 м (4H, H<sub>m</sub>, PhP), 7.45-7.49, 7.52-7.57, 7.61-7.64 м (2H, H<sub>n</sub>, PhP, 5H, PhCH, 1H, ОСН=), 7.73, 7.87 д. д (4H<sub>o</sub>, PhP,  $^3J_{PH}$  10.3,  $^3J_{HH}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 50.9 (Me), 80.0 д (РСН,  $^1J_{CP}$  84.3 Гц), 99.1 (=CHCO<sub>2</sub>Me), 128.1 (C<sub>m</sub>, C<sub>n</sub>, PhCH), 128.3 д (C<sub>n</sub>, PhP,  $^4J_{CP}$  4.0 Гц), 128.6 д и 128.7 д (C<sub>o</sub>, PhP,  $^2J_{CP}$  8.8 Гц), 130.0 д и 130.7 д (C<sub>unco</sub>, PhP,  $^1J_{CP}$  97.5, 99.0 Гц), 131.2 д и 131.5 д (C<sub>m</sub>, PhP,  $^3J_{CP}$  9.2 Гц), 132.3 д (C<sub>o</sub>, PhCH,  $^3J_{CP}$  7.6 Гц), 132.8 (C<sub>unco</sub>, PhCH), 161.6 д (ОСН=,  $^4J_{CP}$  11.2 Гц), 166.6 (C=O). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 26.6. Найдено, %: С 70.26; Н 5.27; Р 7.67. С<sub>23</sub>Н<sub>21</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено, %: С 70.40; Н 5.39; Р 7.89.

**Этил (E)-3-[(дифенилфосфорил)(фенил)метокси]-2-пропеноат (22б).** Выход 0.362 г (90%), белый порошок, т. пл. 181-182°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1708 (C=O), 1624 (C=C), 1131 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.11 д (3H, Me,  $^3J_{HH}$  7.1 Гц), 3.95-4.01 м (2H, ОСН<sub>2</sub>), 5.38 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Et,  $^3J_{HH}$  12.5 Гц), 6.57 д (1H, РСН,  $^3J_{PH}$  4.4 Гц), 7.22-7.24, 7.45-7.50, 7.53-7.58, 7.60-7.64 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, PhP, 5H, PhCH, 1H, ОСН=), 7.74 д. д и 7.88 д. д (4H, H<sub>o</sub>, PhP,  $^3J_{PH}$  10.2,  $^3J_{HH}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 14.1 (Me), 59.4 (ОСН<sub>2</sub>), 79.8 д (РСН,  $^1J_{CP}$  83.6 Гц), 99.4 (=CH), 128.1 (C<sub>m</sub>, C<sub>n</sub>, PhCH), 128.3 д (C<sub>n</sub>, PhP,  $^4J_{CP}$  3.9 Гц), 128.6 д, 128.7 д (C<sub>o</sub>, PhP,  $^2J_{CP}$  9.0 Гц), 130.0 д и 130.7 д (C<sub>unco</sub>, PhP,  $^1J_{CP}$  97.4,  $^1J_{CP}$  99.0 Гц), 131.2 д и 131.5 д (C<sub>m</sub>, PhP,  $^3J_{CP}$  8.6 Гц), 132.2 д (C<sub>o</sub>, PhCH,  $^3J_{CP}$  6.5 Гц), 132.8 (C<sub>unco</sub>, PhCH), 161.3 д (ОСН=,  $^4J_{CP}$  10.8 Гц), 166.2 (C=O). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 26.5. Найдено, %: С 70.75; Н 5.63; Р 6.47. С<sub>24</sub>Н<sub>23</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено, %: С 70.40; Н 5.39; Р 7.89.

**Метил-(E)-3-[(дифенилфосфорил)(4-пиридинил)метокси]-2-пропеноат (22в).** Выход 0.393 г (85%), белый порошок, т.пл. 252-253°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1712 (C=O), 1642, 1627 (C=C), 1133 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 3.53 (3H, Me), 5.44 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Me,  $^3J_{HH}$  12.6 Гц), 6.68 д (1H, РСН,  $^3J_{PH}$  6.9 Гц), 7.12 д (2H, H-3,5, Py,  $^3J_{HH}$  4.6 Гц), 7.51-7.66 м (7H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, Ph, 1H, ОСН=), 7.74-7.79 м, 7.82-7.87 м (4H, H<sub>o</sub>, Ph), 8.45 д (2H, H-2,6, Py,  $^3J_{HH}$  4.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 50.9

(Me), 78.6 д (PCH,  $^1J_{CP}$  80.3 Гц), 99.5 (=CHCO<sub>2</sub>Me), 122.3 д (C-3,5, Py,  $^3J_{CP}$  3.2 Гц), 128.7 д и 128.8 д (C<sub>o</sub>, Ph,  $^3J_{CP}$  11.6 Гц), 128.8 д и 129.9 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{CP}$  99.1,  $^3J_{CP}$  99.5 Гц), 131.2 д и 131.5 д (C<sub>m</sub>, Ph,  $^3J_{CP}$  9.6,  $^3J_{CP}$  9.2 Гц), 132.6 д (C<sub>n</sub>, Ph,  $^3J_{CP}$  2.0 Гц), 141.7 (C-4, Py), 149.3 (C-2,6, Py), 161.0 д (OCH=,  $^4J_{CP}$  10.4 Гц), 166.4 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}N$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -61.4. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 27.6. Найдено, %: С 66.91; Н 5.04; N 3.50; P 7.69. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 67.17; Н 5.12; N 3.56; P 7.87.

**Метил (E)-3-[(ди(2-фенилэтил)фосфорил)(фенил)метокси]-2-пропеноат (22г).** Выход 0.394 г (88%), белый порошок, т. пл. 126-127°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1714 (C=O), 1644, 1621 (C=C), 1136 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.89-1.99, 2.12-2.19 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.48-2.58, 2.68-2.78, 2.86-3.08 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.64 с (3H, Me), 5.07 д (1H, PCH,  $^3J_{PH}$  10.8 Гц), 5.24 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Me,  $^3J_{HH}$  12.7 Гц), 7.04 д (2H, H<sub>o</sub>, PhCH,  $^3J_{PH}$  7.4 Гц), 7.16-7.42 м (10H, PhP, 3H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, PhCH, 1H, OCH=). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 27.2 д и 27.4 д (PhCH<sub>2</sub>,  $^2J_{CP}$  4.4 Гц), 26.9 д и 28.1 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{CP}$  62.3 Гц), 51.4 (Me), 80.5 д (PCH,  $^1J_{CP}$  76.3 Гц), 100.4 (=CHCO<sub>2</sub>Me), 126.5 д (C<sub>o</sub>, PhCH,  $^3J_{CP}$  3.6 Гц), 126.6, 126.8 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.1, 128.4 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.7, 128.9 (C<sub>m</sub>, Ph), 129.06 (C<sub>n</sub>, PhCH), 129.14 (C<sub>m</sub>, PhCH), 132.1 (C<sub>unco</sub>, PhCH), 140.6 д и 140.8 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{CP}$  12.0,  $^3J_{CP}$  13.2 Гц), 160.7 д (OCH=,  $^4J_{CP}$  11.2 Гц), 167.2 (C=O). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 46.4. Найдено, %: С 72.23; Н 6.52; P 6.65. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 72.31; Н 6.52; P 6.91.

**Метил (E)-3-[(E)-1-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-3-фенил-2-пропенил]-окси-2-пропеноат (22д).** Выход 0.404 г (85%), белый порошок, т. пл. 106-108°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1713 (C=O), уш. с. 1641, 1627 (C=C винил), 1128 (P=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 2.02-2.26 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.88-3.11 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.72 с (3H, Me), 4.79 д. д (1H, PCH,  $^3J_{PH}$  11.6,  $^3J_{HH}$  5.8 Гц), 5.39 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Me,  $^3J_{HH}$  12.4 Гц), 6.32 д. д. д (1H, PCHCH=,  $^3J_{HH}$  16.1,  $^3J_{HH}$  5.8,  $^3J_{PH}$  3.3 Гц), 6.65 д. д (1H, =CHPh,  $^3J_{HH}$  16.1,  $^4J_{PH}$  2.3 Гц), 7.16-7.18, 7.21-7.25, 7.28-7.37, 7.40-7.44 м (10H, PhP, 5H, =CHPh, 1H, OCH=). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 27.41, 27.43 (PhCH<sub>2</sub>), 27.3 д и 28.2 д (CH<sub>2</sub>P,

$^1J_{\text{CP}}$  62.5, 61.2 Гц), 51.39 (Me), 80.0 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  78.0 Гц), 100.1 (=C $\underline{\text{H}}$ CO $_2$ Me), 119.5 д (PCHC $\underline{\text{H}}$ =,  $^2J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 126.7, 126.8 (C $_n$ , PhP), 127.0 (C $_m$ , =C $\underline{\text{H}}$ Ph), 128.2, 128.4 (C $_o$ , PhP), 128.80 (C $_o$ , =C $\underline{\text{H}}$ Ph), 128.84 (C $_m$ , PhP, C $_n$ , =C $\underline{\text{H}}$ Ph), 128.9 (C $_m$ , PhP), 134.8 д (=C $\underline{\text{H}}$ Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  9.1 Гц), 135.3 д (C $_{\text{unco}}$ , =C $\underline{\text{H}}$ Ph,  $^4J_{\text{CP}}$  2.2 Гц), 140.6 д и 140.8 д (C $_{\text{unco}}$ , PhP,  $^3J_{\text{CP}}$  12.9,  $^3J_{\text{CP}}$  11.6 Гц), 160.9 д (OCH=,  $^4J_{\text{CP}}$  10.3 Гц), 167.3 (C=O). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 46.9. Найдено, %: С 73.26; Н 6.49; Р 6.36. C $_{27}$ H $_{30}$ O $_4$ P. Вычислено, %: С 73.40; Н 6.58; Р 6.53.

**Метил (E)-3-[(ди(2-фенилэтил)фосфорил)(2-пиридинил)метокси]2-пропеноат (22е).** Выход 0.391 г (87%), белый порошок, т. пл. 96-97°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см $^{-1}$ : 1716 (C=O), 1641, 1627 (C=C), 1157 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.95-2.79 м (4H, CH $_2$ P), 2.74-2.98 м (4H, PhCH $_2$ ), 3.64 с (3H, Me), 5.27 д (1H, =C $\underline{\text{H}}$ CO $_2$ Me,  $^3J_{\text{HH}}$  12.6 Гц), 5.29 д (1H, PCH,  $^3J_{\text{PH}}$  7.8 Гц), 7.14-7.21 м (6H, H $_n$ , H $_m$ , Ph), 7.24-7.29 м (5H, 4 H $_o$ , Ph + H-4, Py), 7.45 д (1H, H-6, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.50 д (1H, OCH=,  $^3J_{\text{HH}}$  12.6 Гц), 7.74 д. д (1H, H-5, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6, 8.4 Гц), 8.62 д (1H, H-3, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.9 д и 27.0 д (PhCH $_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.6 Гц), 27.5 д и 27.6 д (CH $_2$ P,  $^1J_{\text{CP}}$  62.0, 61.2 Гц), 50.9 (OMe), 81.1 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  72.0 Гц), 99.8 (=C $\underline{\text{H}}$ CO $_2$ Me), 122.3 д (C-6, Py,  $^3J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 123.4 (C-4, Py), 126.15, 126.2 (C $_n$ , Ph), 127.7, 127.8 (C $_o$ , Ph), 128.3, 128.4 (C $_m$ , Ph), 136.9 (C-5, Py), 140.2 д и 140.3 д (C $_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  10.8 Гц), 149.4 (C-3, Py), 152.5 (C-1, Py), 160.4 д (OCH=,  $^4J_{\text{CP}}$  9.9 Гц), 166.7 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -68.8 д ( $^2J_{\text{NH}}$  14.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 43.5. Найдено, %: С 69.29; Н 6.19; N 3.03; Р 6.76. C $_{26}$ H $_{28}$ NO $_4$ P. Вычислено, %: С 69.48; Н 6.28; N 3.12; Р 6.89.

**Этил (E)-3-[(ди(2-фенилэтил)фосфорил)(2-пиридинил)метокси]2-пропеноат (22ж).** Выход 0.408 г (88%), белый порошок, т. пл. 77-78°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см $^{-1}$ : 1708 (C=O), 1643 (C=C), 1135 (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.21 т (1H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.95-2.28 м (4H, CH $_2$ P), 2.74-2.98 м (4H, PhCH $_2$ ), 4.06-4.14 м (2H, OCH $_2$ ), 5.24 д (1H, =C $\underline{\text{H}}$ CO $_2$ Et,  $^3J_{\text{HH}}$  12.6 Гц), 5.26 д (1H, PCH,  $^3J_{\text{PH}}$  7.8 Гц), 7.14-7.21 м (6H, H $_n$ , H $_m$ , Ph), 7.24-7.29 м (5H, 4H $_o$ , Ph + H-4, Py), 7.45 д (1H, H-6, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц),

7.49 д (1H, OCH=,  $^3J_{\text{HH}}$  12.6 Гц), 7.73 д. д (1H, H-5, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5 Гц), 8.61 д (1H, H-3, Py,  $^3J_{\text{HH}}$  4.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.3 (OCH<sub>2</sub>Me), 27.4, 27.5 (PhCH<sub>2</sub>), 28.0 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{\text{CP}}$  61.6 Гц), 60.1 (OCH<sub>2</sub>Me), 81.5 д (PCH,  $^1J_{\text{CP}}$  71.5 Гц), 100.6 (=CHCO<sub>2</sub>Et), 122.7 (C-6, Py), 123.8 (C-4, Py), 126.6, 126.7 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.2, 128.3 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.8 (C<sub>m</sub>, Ph), 137.3 (C-5, Py), 140.7 д и 140.8 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{\text{CP}}$  10.3,  $^3J_{\text{CP}}$  11.6 Гц), 149.8 (C-3, Py), 153.0 (C-1, Py), 160.7 д (OCH=,  $^4J_{\text{CP}}$  10.3 Гц), 166.8 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -69.0. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 46.6. Найдено, %: С 69.82; Н 6.48; N 3.01; P 6.49. C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 69.96; Н 6.52; N 3.02; P 6.68

### 3.2. Реакции типа Атертона-Годда на примере вторичных фосфинхалькогенидов

#### 3.2.1. Удобный путь к функциональным фосфорилированным флавоноидам

##### **Общая методика синтеза халькогенофосфинатов (28а-ж и 30а,б).**

Смесь вторичных фосфинхалькогенидов (**1-3**, **16**) (1.0 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (1.0 ммоль) в CCl<sub>4</sub> (4 мл) перемешивали при 20-22°C в течение 10 мин. Затем в смесь добавляли гидроксифлавоны (**25-27**, **29**) (1.0 ммоль) и перемешивали при 50-52°C в течение 4-5 ч (таблица 4). Растворитель удаляли при пониженном давлении и добавляли 1,4-диоксан (3 мл). Белый твердый осадок (хлорид триэтиламмония) отфильтровали, и 1,4-диоксан упаривали при пониженном давлении. К остатку добавили бензол (3 мл), смесь перемешивали и образовавшийся осадок (непрореагировавший флакон) отфильтровали. Фильтрат переосаждали в гексан (30 мл) и выдерживали в течение 2-3 ч при 2-3°C (для появления осадка). Раствор удаляли декантацией и остаток сушили при пониженном давлении с образованием соответствующих халькогенофосфинатов (**28а-ж** и **30а,б**).

**4-Оксо-2-фенил-4Н-хромен-3-ил-дифенилфосфинат (28а).** Выход 0.350 г (80%), белый порошок, т. пл. 175-176°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,

см<sup>-1</sup>: 3051, 1642, 1615, 1602, 1561, 1491, 1476, 1468, 1445, 1438, 1434, 1387, 1342, 1283, 1241, 1195, 1149, 1127, 1110, 1082, 1071, 1031, 1025, 987, 904, 861, 810, 793, 777, 755, 725, 701, 692, 675, 661, 639, 616, 559, 536, 525, 509, 498, 456, 426, 379. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 7.20 д. д (2H, H-3', H-5', флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5 Гц), 7.31-7.37 м (6H, H<sub>m</sub>, Ph, H-4', H-7, флавои), 7.43-7.47 м (3H, H<sub>n</sub>, Ph, H-8, флавои), 7.61 д. д (1H, H-6, флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.9 Гц), 7.71 д (2H, H-2', H-6', флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5 Гц), 7.77 д и 7.80 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 8.18 д (1H, H-5, флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 117.9 (C-8, флавои), 123.7 (C-10, флавои), 124.9 (C-4', флавои), 126.2 (C-5, флавои), 128.0 (C-3', C-5', флавои), 128.2 д (C<sub>m</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 0.9 Гц), 129.0 (C-2', C-6', флавои), 130.2 (C-1', флавои), 130.8 (C-7, флавои), 131.6 д (C<sub>o</sub>, Ph, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.8 Гц), 131.9 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 138.2 Гц), 132.0 д (C<sub>n</sub>, Ph, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.2 Гц), 133.7 (C-6, флавои), 134.3 д (C-3, флавои), <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.6 Гц), 155.3 (C-9, флавои), 156.6 д (C-2, флавои), <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 4.3 Гц), 173.1 (C-4, флавои). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>P</sub>, м. д.: 35.4. Найдено, %: С 73.80; Н 4.32; Р 6.87. С<sub>27</sub>Н<sub>19</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено, %: С 73.97; Н 4.37; Р 7.07.

#### **4-Оксо-2-фенил-4H-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)фосфинат (286).**

Выход 0.336 г (68%), белый порошок, т. пл. 83-84°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3087, 3064, 3025, 3002, 2979, 2959, 2926, 2867, 2853, 1649, 1615, 1602, 1562, 1498, 1471, 1454, 1449, 1389, 1343, 1285, 1238, 1229, 1222, 1201, 1148, 1110, 1083, 1034, 986, 939, 903, 860, 805, 792, 781, 760, 754, 721, 712, 703, 696, 675, 659, 625, 615, 585, 480, 462, 447, 424. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 2.23-2.30 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.68-2.78, 2.85-2.96 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 7.12 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.21 т (2H, H<sub>n</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.28 д. д (4H, H<sub>m</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.45 д. д (1H, H-6, флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3 Гц), 7.53-7.56 м (4H, H-3', H-4', H-5', H-8, флавои), 7.72 д. д. д (1H, H-7, флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2 Гц), 7.95-7.97 м (2H, H-2', H-6', флавои), 8.31 д. д (1H, H-5, флавои), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 28.1 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 2.9 Гц), 31.7 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 84.7 Гц), 118.0 (C-8, флавои), 123.8 (C-10, флавои), 125.1 (C-5, флавои), 126.1 (C-6, флавои), 126.4 (C-3', C-5', флавои), 128.2 (C<sub>n</sub>,

Ph), 128.6 (C<sub>m</sub>, Ph), 128.6 (C<sub>o</sub>, Ph), 130.0 (C-2', C-6', флавор), 130.7 (C-1', флавор), 131.3 (C-4', флавор), 133.9 (C-7, флавор), 134.1 д (C-3, флавор, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.9 Гц), 140.8 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 12.4 Гц), 155.5 д (C-2, флавор, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 8.4 Гц), 156.8 (C-9, флавор), 173.8 (C-4, флавор). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 61.8. Найдено, %: С 75.11; Н 5.42; Р 6.17. С<sub>31</sub>Н<sub>27</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено, %: С 75.29; Н 5.50; Р 6.26.

#### 4-Оксо-2-фенил-4Н-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)тиофосфинат

(28в). Выход 0.357 г (70%), белый порошок, т. пл. 127-128°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3104, 3068, 3061, 3027, 2952, 2914, 1635, 1614, 1605, 1562, 1493, 1470, 1454, 1446, 1436, 1405, 1388, 1346, 1287, 1239, 1217, 1197, 1174, 1150, 1136, 1109, 1034, 1028, 1003, 985, 960, 948, 933, 926, 915, 902, 861, 849, 829, 798, 788, 774, 757, 743, 728, 703, 698, 691, 674, 658, 644, 621, 595, 565, 512, 506, 491, 380. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 2.40-2.55 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.66-2.76, 2.85-2.95 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 7.13 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.20 т (2H, H<sub>n</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4 Гц), 7.28 д. д (4H, H<sub>m</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.43 д. д (1H, H-6, флавор, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.1, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 7.49-7.50 м (3H, H-3', H-4', H-5', флавор), 7.53 д (1H, H-8, флавор, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3 Гц), 7.70 д. д. д (1H, H-7, флавор, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.7 Гц), 7.87 д. д (2H, H-2', H-6', флавор, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.8 Гц), 8.30 д. д (1H, H-5, флавор, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.1, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 29.2 (PhCH<sub>2</sub>), 37.2 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 64.0 Гц), 118.2 (C-8, флавор), 123.8 (C-10, флавор), 125.2 (C-6, флавор), 126.3 (C-5, флавор), 126.4 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.3 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6 (C<sub>m</sub>, Ph, C-3', C-5', флавор), 129.3 (C-2', C-6', флавор), 131.0 (C-1', флавор), 131.1 (C-4', флавор), 133.9 (C-7, флавор), 134.1 д (C-3, флавор, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.0 Гц), 140.7 д (C<sub>unco</sub>, Ph, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 16.1 Гц), 155.5 (C-9, флавор), 158.3 д (C-2, флавор, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 5.0 Гц), 174.1 (C-4, флавор). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 112.1. Найдено, %: С 72.11; Н 5.32; Р 5.87; S 6.45. С<sub>31</sub>Н<sub>27</sub>О<sub>3</sub>PS. Вычислено, %: С 72.92; Н 5.33; Р 6.07; S 6.28.

2-(4-Метоксифенил)-4-оксо-4Н-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)тиофосфинат (28г). Выход 0.351 г (65%), белый порошок, т. пл. 140-141°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3084, 3062, 3027, 2956, 2934, 2907, 2863,

2844, 1642, 1614, 1604, 1575, 1563, 1510, 1497, 1468, 1453, 1422, 1389, 1338, 1307, 1291, 1265, 1245, 1223, 1193, 1180, 1145, 1114, 1019, 986, 950, 937, 905, 843, 802, 777, 754, 741, 699, 670, 659, 621, 564, 527, 501, 492, 436, 417, 408, 397, 386, 375. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.47-2.55 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.72-2.82, 2.89-2.99 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.79 (3H, OMe, флавор), 6.95 д (2H, H-3', H-5', флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0 Гц), 7.14 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 7.21 т (2H, H<sub>n</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 7.29 д. д (4H, H<sub>m</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 7.43 д. д (1H, H-6, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 7.53 д (1H, H-8, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.69 д. д. д (1H, H-7, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.7 Гц), 7.84 д (2H, H-2', H-6', флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0 Гц), 8.29 д. д (1H, H-5, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.2 ( $\text{PhCH}_2$ ), 37.2 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  64.4 Гц), 55.4 (OMe, флавор), 114.1 (C-3', C-5', флавор), 118.1 (C-8, флавор), 123.1 (C-1', флавор), 123.8 (C-10, флавор), 125.1 (C-6, флавор), 126.3 (C-5, флавор), 126.4 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.3 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6 (C<sub>m</sub>, Ph), 131.0 (C-2', C-6', флавор), 133.6 д (C-3, флавор,  $^2J_{\text{PC}}$  10.0 Гц), 133.7 (C-7, флавор), 140.7 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  16.5 Гц), 155.5 (C-9, флавор), 158.2 д (C-2, флавор,  $^3J_{\text{PC}}$  4.6 Гц), 161.8 (C-4', флавор), 174.0 (C-4, флавор). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 111.7. Найдено, %: С 70.88; Н 5.39; Р 5.47; S 5.73.  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PS}$ . Вычислено, %: С 71.09; Н 5.41; Р 5.73; S 5.93.

**4-Оксо-2-фенил-4H-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)селенофосфинат (28д).** Выход 0.435 г (78%), белый порошок, т. пл. 145-146°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3057, 3023, 3001, 2947, 2864, 1639, 1617, 1608, 1579, 1566, 1495, 1468, 1454, 1444, 1387, 1344, 1293, 1283, 1237, 1212, 1191, 1149, 1132, 1111, 1080, 1029, 1001, 985, 948, 937, 908, 902, 856, 843, 832, 800, 792, 780, 775, 761, 748, 732, 696, 674, 658, 643, 631, 614, 584, 523, 501, 492, 475, 465, 454, 434. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.51-2.76 м (6H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ), 2.84-2.96 м (2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.13 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 7.20 т (2H, H<sub>n</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.28 д. д (4H, H<sub>m</sub>, Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 7.44 д. д (1H, H-6, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 7.48-7.50 м (3H, H-3', H-4', H-5', флавор), 7.54 д (1H, H-8, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  8.6 Гц), 7.71 д. д (1H, H-7, флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  8.6,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 7.86 д. д (2H, H-2', H-6', флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^4J_{\text{HH}}$  2.8 Гц), 8.30 д (1H, H-5,

флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.6 д ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.4 Гц), 38.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  54.5 Гц), 118.3 (C-8, флавои), 123.8 (C-10, флавои), 125.2 (C-6, флавои), 126.3 (C-5, флавои), 126.5 ( $\text{C}_n$ , Ph), 128.4 ( $\text{C}_o$ , Ph), 128.6 ( $\text{C}_m$ , Ph, C-3', C-5', флавои), 129.4 (C-2', C-6', флавои), 131.0 д (C-1', флавои,  $^4J_{\text{PC}}$  1.5 Гц), 131.1 (C-4', флавои), 133.9 (C-7, флавои), 134.6 д (C-3, флавои,  $^2J_{\text{PC}}$  9.7 Гц), 140.4 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  16.4 Гц), 155.6 (C-9, флавои), 158.4 д (C-2, флавои,  $^3J_{\text{PC}}$  5.4 Гц), 174.0 д (C-4, флавои,  $^3J_{\text{PC}}$  1.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 113.7 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  807.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -265.2 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  807.3 Гц). Найдено, %: C 66.90; H 4.72; P 5.47; Se 14.01.  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PSe}$ . Вычислено, %: C 66.79; H 4.88; P 5.56; Se 14.16.

Основные кристаллографические данные для соединения (**28д**):  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PSe}$ ,  $M_r = 557.46$  г/моль, кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $P21/n$ , параметры решетки  $a = 12.9632(5)$  Å,  $b = 13.4904(4)$  Å,  $c = 15.2492(5)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.253(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 2615.49(15)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.416$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.528$  мм<sup>-1</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 30.54^\circ$ , финальный R индекс:  $R_1, wR_2 [6403 I > 2\sigma(I)] = 0.0323, 0.1045$ .

**2-(4-метоксифенил)-4-оксо-4H-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)-селенофосфинат (28е)**. Выход 0.400 г (68%), белый порошок, т. пл. 133-134°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3083, 3060, 3022, 2999, 2954, 2931, 2835, 1642, 1618, 1605, 1568, 1510, 1496, 1466, 1454, 1440, 1421, 1387, 1342, 1309, 1289, 1258, 1215, 1190, 1178, 1150, 1115, 1028, 985, 946, 904, 846, 831, 806, 776, 761, 749, 698, 665, 625, 582, 562, 527, 491, 472, 459, 431, 394. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.56-2.83 м (6H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 2.89-3.01 м (2H,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.80 (3H, OMe, флавои), 6.99 д (2H, H-3', H-5', флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5 Гц), 7.17 д (4H,  $\text{H}_o$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 7.22 т (2H,  $\text{H}_n$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 7.30 д. д (4H,  $\text{H}_m$ , Ph,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 7.44 д. д (1H, H-6, флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 7.54 д (1H, H-8, флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4 Гц), 7.71 д. д (1H, H-7, флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 7.85 д (2H, H-2', H-6', флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5 Гц), 8.30 д (1H, H-5, флавои,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.7 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 38.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,

$^1J_{PC}$  54.1 Гц), 55.4 (OMe, флавои), 114.0 (C-3', C-5', флавои), 118.1 (C-8, флавои), 123.0 (C-1', флавои), 123.7 (C-10, флавои), 125.1 (C-6, флавои), 126.2 (C-5, флавои), 126.4 (C<sub>n</sub>, Ph), 128.3 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6 (C<sub>m</sub>, Ph), 131.0 (C-2', C-6', флавои), 133.7 (C-7, флавои), 134.1 д (C-3, флавои,  $^2J_{PC}$  10.0 Гц), 140.4 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{PC}$  16.5 Гц), 155.4 (C-9, флавои), 158.2 д (C-2, флавои,  $^3J_{PC}$  5.0 Гц), 161.7 (C-4', флавои), 173.9 (C-4, флавои). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 114.0 (сателлиты,  $^1J_{PSe}$  806.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}Se$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -266.5 д ( $^1J_{PSe}$  806.4 Гц). Найдено, %: С 65.54; Н 4.96; Р 4.98; Se 13.16. C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>PSe. Вычислено, %: С 65.42; Н 4.98; Р 5.27; Se 13.44.

**7-Метокси-4-оксо-2-фенил-4H-хромен-3-ил-бис(2-фенилэтил)-селенофосфинат (28ж).** Выход 0.406 г (69%), белый порошок, т. пл. 137-139°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3051, 3024, 2954, 2920, 2851, 1621, 1603, 1565, 1505, 1491, 1455, 1375, 1303, 1267, 1232, 1216, 1204, 1186, 1176, 1124, 1102, 1072, 1032, 1027, 1002, 994, 957, 916, 879, 829, 818, 780, 767, 763, 754, 698, 687, 629, 620, 613, 499, 493, 473, 415, 408, 402, 392. Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 2.53-2.77 м (6H, CH<sub>2</sub>P, PhCH<sub>2</sub>), 2.85-2.96 м (2H, PhCH<sub>2</sub>), 3.93 (3H, OMe, флавои), 6.93 д (1H, H-8, флавои,  $^4J_{HH}$  2.4 Гц), 7.03 д. д (1H, H-6, флавои,  $^3J_{HH}$  8.8,  $^4J_{HH}$  2.4 Гц), 7.14 д (4H, H<sub>o</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  7.4 Гц), 7.21 т (2H, H<sub>n</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц), 7.29 д. д (4H, H<sub>m</sub>, Ph,  $^3J_{HH}$  7.4,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц), 7.49-7.51 м (3H, H-3', H-4', H-5', флавои), 7.85 д. д (2H, H-2', H-6', флавои,  $^3J_{HH}$  7.0,  $^4J_{HH}$  1.8 Гц), 8.20 д (1H, H-5, флавои,  $^3J_{HH}$  8.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 29.7 (PhCH<sub>2</sub>), 38.4 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{PC}$  54.4 Гц), 55.9 (OMe, флавои), 100.3 (C-8, флавои), 114.9 (C-6, флавои), 117.6 (C-10, флавои), 126.4 (C<sub>n</sub>, Ph), 127.6 (C-5, флавои), 128.4 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.6 (C<sub>m</sub>, Ph; C-3', C-5', флавои), 129.3 (C-2', C-6', флавои), 131.0 (C-4', флавои), 131.1 (C-1', флавои), 134.5 д (C-3, флавои,  $^2J_{PC}$  10.0 Гц), 140.5 д (C<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{PC}$  16.5 Гц), 157.4 (C-9, флавои), 157.9 д (C-2, флавои,  $^3J_{PC}$  5.4 Гц), 164.4 (C-7, флавои), 173.4 (C-4, флавои). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 114.3 (сателлиты,  $^1J_{PSe}$  806.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}Se$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -266.2 д ( $^1J_{PSe}$  806.6 Гц). Найдено, %: С 65.30; Н 4.89; Р 5.24; Se 13.36. C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>PSe. Вычислено, %: С 65.42; Н 4.98; Р 5.27; Se 13.44.

**5-Гидрокси-4-оксо-2-фенил-4*H*-хромен-7-ил-бис(2-фенилэтил)тио-фосфинат (30a).** Выход 0.400 г (76%), желтый порошок, т. пл. 121-122°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3106, 3064, 3026, 2934, 2867, 1652, 1619, 1592, 1578, 1557, 1497, 1487, 1450, 1435, 1406, 1366, 1341, 1297, 1286, 1266, 1244, 1188, 1169, 1142, 1128, 1114, 1101, 1076, 1034, 1026, 983, 943, 904, 882, 852, 822, 812, 785, 773, 752, 740, 698, 689, 673, 644, 634, 590, 556, 511, 499, 441, 373. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.42-2.48 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.88-2.99 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.56 (1H, H-8, флавор), 6.84 (1H, H-3, флавор), 6.89 (1H, H-6, флавор), 7.13-7.26 м (10H, Ph), 7.49-7.55 м (3H, H-3', H-4', H-5', флавор), 7.95 д (2H, H-2', H-6', флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 12.73 (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.1 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  1.3 Гц), 35.2 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  65.1 Гц), 101.5 д (C-8, флавор,  $^3J_{\text{PC}}$  4.3 Гц), 105.4 д (C-6, флавор,  $^3J_{\text{PC}}$  3.9 Гц), 105.7 (C-3, флавор), 107.7 (C-10, флавор), 126.3 (C-3', C-5', флавор), 126.7 ( $C_n$ , Ph), 128.4 ( $C_m$ , Ph), 128.5 ( $C_o$ , Ph), 129.2 (C-2', C-6', флавор), 130.4 (C-1', флавор), 132.4 (C-4', флавор), 140.5 д ( $C_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  15.9 Гц), 156.0 д (C-7, флавор,  $^2J_{\text{PC}}$  9.5 Гц), 156.4 (C-5, флавор), 160.8 (C-2, флавор), 164.1 (C-9, флавор), 182.5 (C-4, флавор). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 107.8. Найдено, %: С 70.58; Н 5.13; Р 5.67; S 6.20.  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PS}$ . Вычислено, %: С 70.71; Н 5.17; Р 5.88; S 6.09.

**5-гидрокси-4-оксо-2-фенил-4*H*-хромен-7-ил-бис(2-фенилэтил)-селенофосфинат (30б).** Выход 0.471 г (82%), желтый порошок, т. пл. 135-136°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3063, 3025, 3002, 2929, 2899, 2861, 1651, 1617, 1592, 1496, 1485, 1451, 1435, 1405, 1365, 1340, 1297, 1285, 1266, 1244, 1207, 1186, 1142, 1128, 1115, 1101, 1076, 1034, 1026, 1001, 982, 942, 904, 882, 854, 845, 825, 820, 811, 774, 748, 739, 698, 673, 643, 635, 594, 583, 571, 547, 510, 496, 476. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.48-2.65 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.95-3.11 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.54 (1H, H-8, флавор), 6.72 (1H, H-3, флавор), 6.94 (1H, H-6, флавор), 7.20-7.25, 7.29-7.33 м (10H, Ph), 7.50-7.56 м (3H, H-3', H-4', H-5', флавор), 7.84 д (2H, H-2', H-6', флавор,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 12.76 (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.6 ( $\text{PhCH}_2$ ), 36.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,

$^1J_{PC}$  55.2 Гц), 101.6 д (С-8, флавоон,  $^3J_{PC}$  4.3 Гц), 105.6 д (С-6, флавоон,  $^3J_{PC}$  4.3 Гц), 105.7 (С-3, флавоон), 107.8 (С-10, флавоон), 126.3 (С-3', С-5', флавоон), 126.7 (С<sub>n</sub>, Ph), 128.4 (С<sub>m</sub>, Ph), 128.5 (С<sub>o</sub>, Ph), 129.2 (С-2', С-6', флавоон), 130.4 (С-1', флавоон), 132.4 (С-4', флавоон), 140.2 д (С<sub>unco</sub>, Ph,  $^3J_{PC}$  16.4 Гц), 156.2 (С-7, флавоон), 156.3 (С-5, флавоон), 160.7 (С-2, флавоон), 164.1 (С-9, флавоон), 182.5 (С-4, флавоон). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 111.7 (сателлиты,  $^1J_{PSe}$  813.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}Se$  (CDCl<sub>3</sub>+ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -241.0 д ( $^1J_{PSe}$  813.8 Гц). Найдено, %: С 64.80; Н 4.78; Р 5.34; Se 13.56. C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>PSe. Вычислено, %: С 64.93; Н 4.75; Р 5.40; Se 13.77.

### 3.2.2. Окислительное фосфорилирование диацетон-*D*-глюкозы вторичными фосфиналькогогенами в системе CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N

**Общая методика синтеза халькогенофосфинатов (32а-в).** Смесь вторичных фосфинхалькогенидов (**1**, **3**, **16**) (1.0 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (1.0 ммоль) в CCl<sub>4</sub> (4 мл) перемешивали при 20-22°C в течение 10 мин. Затем добавили диацетон-*D*-глюкозу (ДАГ) (**31**) (1.1 ммоль) и перемешивали (в случае фосфинсульфида (**3**) ДАГ добавляли порционно, по 0.275 ммоль каждые 6 ч) при 70°C в течение 4-24 ч (таблица 5). Растворитель удаляли при пониженном давлении и добавляли 1,4-диоксан (3 мл). Белый твердый осадок (хлорид триэтиламмония) отфильтровали и 1,4-диоксан упаривали при пониженном давлении. Остаток пропускаем через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~14-15 г, конусная воронка, элюент - толуол), толуол упаривали и остаток перекристаллизовывали из гексана, получая халькогенофосфинаты (**32а-в**).

**5-(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)-2,2-диметилтетрагидрофуоро-[2,3-*d*][1,3]диоксол-6-ил-дифенилфосфинат (32а).** Выход 0.193 г (42%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3081, 3061, 2989, 2960, 2933, 2855, 1594, 1486, 1455, 1440, 1383, 1373, 1307, 1290, 1254, 1228, 1165, 1131, 1113, 1105, 1076, 1065, 1041, 1023, 998, 958, 945, 914, 887, 865, 842, 789, 730, 695, 646, 563, 545, 520, 448, 376. Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.27 с, 1.35

с, 1.38 с, 1.44 с (12Н, Ме, ДАГ), 3.99-4.03 м (1Н, Н-4, ДАГ), 4.11-4.18 м (3Н, Н-5,6, ДАГ), 4.68 д. д (1Н, Н-3, ДАГ,  $^3J_{PH}$  6.7,  $^3J_{HH}$  2.8 Гц), 5.11 д (1Н, Н-2, ДАГ,  $^3J_{HH}$  3.6 Гц), 5.94 д (1Н, Н-1, ДАГ,  $^3J_{HH}$  3.6 Гц), 7.42-7.47, 7.50-7.55 м (6Н, Н<sub>м,н</sub>), 7.80-7.85, 7.93-7.98 м (4Н, Н<sub>о</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 23.5 с, 24.3 с, 24.8 с, 24.9 с (Ме, ДАГ), 65.9 (С-6, ДАГ), 70.5 (С-5, ДАГ), 76.5 д (С-3, ДАГ,  $^2J_{PC}$  6.5 Гц), 79.2 д (С-4, ДАГ,  $^3J_{PC}$  8.2 Гц), 81.9 (С-2, ДАГ), 103.4 (С-1, ДАГ), 107.4 (С-7, ДАГ), 110.3 (С-8, ДАГ), 126.6 д и 126.7 д (С<sub>м</sub>,  $^3J_{PC}$  12.9,  $^3J_{PC}$  13.4 Гц), 127.7 д (С<sub>unco</sub>,  $^1J_{PC}$  131.0 Гц), 129.3 д и 130.7 д (С<sub>о</sub>,  $^2J_{PC}$  10.3 Гц), 130.4 д и 130.6 д (С<sub>н</sub>,  $^4J_{PC}$  2.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 33.8 (Спектр ЯМР  $^{31}P$  (ТГФ),  $\delta_P$ , м. д.: 33.0 [275]). Найдено, %: С 62.43; Н 6.38; Р 6.59. С<sub>24</sub>Н<sub>29</sub>О<sub>7</sub>Р. Вычислено, %: С 62.60; Н 6.35; Р 6.73.

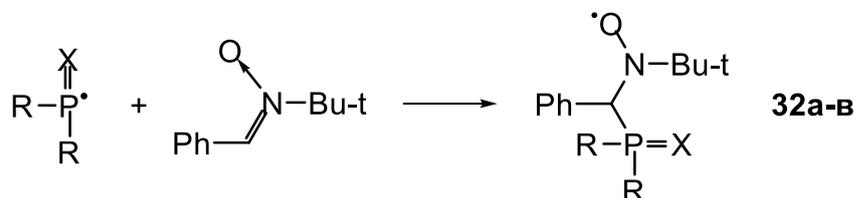
**5-(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)-2,2-диметилтетрагидрофуоро-[2,3-*d*][1,3]диоксол-6-ил-бис(2-фенилэтил)тиофосфинат (32б).** Выход 0.298 г (56%), белый порошок, т. пл. 99-100°C (гексан), угол вращения  $[\alpha]_{546}^{25} = -23.5^\circ$  (1,4-диоксан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3087, 3065, 3031, 2983, 2964, 2974, 2934, 2891, 1602, 1584, 1497, 1481, 1451, 1436, 1382, 1371, 1353, 1343, 1312, 1292, 1263, 1254, 1229, 1213, 1165, 1153, 1143, 1079, 1063, 1040, 1023, 992, 983, 972, 960, 946, 910, 896, 883, 860, 839, 818, 808, 770, 753, 738, 709, 700, 627, 578, 555, 540, 508, 495, 469, 437, 416, 395. Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.15 с, 1.29 с, 1.34 с, 1.48 с (12Н, Ме, ДАГ), 2.09-2.45 м (4Н, СH<sub>2</sub>Р), 2.84-3.05 м (4Н, PhСH<sub>2</sub>), 3.97-4.00 м (1Н, Н-4, ДАГ), 4.07-4.16 м (3Н, Н-5,6, ДАГ), 4.64 д (1Н, Н-2, ДАГ,  $^3J_{HH}$  3.6 Гц), 4.97 д. д (1Н, Н-3, ДАГ,  $^3J_{PH}$  12.4,  $^3J_{HH}$  2.4 Гц), 5.76 д (1Н, Н-1, ДАГ,  $^3J_{HH}$  3.6 Гц), 7.15-7.21, 7.24-7.31 м (10Н, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 25.2 с, 26.4 с, 28.9 с, 29.0 с (Ме, ДАГ), 26.9 д (PhСH<sub>2</sub>,  $^2J_{PC}$  6.5 Гц), 36.3 д и 36.5 д (СH<sub>2</sub>Р,  $^1J_{PC}$  70.3,  $^1J_{PC}$  62.9 Гц), 67.7 (С-6, ДАГ), 72.1 (С-5, ДАГ), 77.5 д (С-3, ДАГ,  $^2J_{PC}$  6.5 Гц), 80.6 д (С-4, ДАГ,  $^3J_{PC}$  6.9 Гц), 84.5 (С-2, ДАГ), 105.0 (С-1, ДАГ), 109.6 (С-7, ДАГ), 112.4 (С-8, ДАГ), 126.5, 126.6 (С<sub>н</sub>), 128.1, 128.4 (С<sub>о</sub>), 128.7, 128.8 (С<sub>м</sub>), 140.3 д и 140.7 д (С<sub>unco</sub>,  $^3J_{PC}$  14.7,  $^3J_{PC}$  16.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 106.6. Найдено, %:

C 63.11; H 6.85; P 5.76; S 5.98. C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>PS. Вычислено, %: C 63.14; H 7.00; P 5.82; S 6.02.

**5-(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)-2,2-диметилтетрагидрофуоро-[2,3-d][1,3]диоксол-6-ил-бис(2-фенилэтил)селенофосфинат (32в).** Выход 0.458 г (79%), белый порошок, т. пл. 85-86°C (гексан), угол вращения  $[\alpha]_{546}^{25} = -35.4^\circ$  (1,4-диоксан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3108, 3087, 3064, 3031, 2983, 2964, 2933, 2894, 1602, 1585, 1497, 1451, 1437, 1382, 1371, 1352, 1343, 1313, 1291, 1254, 1217, 1165, 1154, 1120, 1079, 1063, 1039, 1023, 992, 958, 946, 910, 895, 883, 858, 839, 784, 761, 752, 699, 635, 582, 572, 532, 507, 496, 469, 458, 384. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.14 с, 1.28 с, 1.33 с, 1.47 с (12H, Me, ДАГ), 2.27-2.56 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.86-3.07 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.95-3.98 м (1H, H-4, ДАГ), 4.06-4.12 м (3H, H-5,6, ДАГ), 4.65 д (1H, H-2, ДАГ, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.6 Гц), 4.99 д (1H, H-3, ДАГ, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 13.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.3 Гц), 5.74 д (1H, H-1, ДАГ, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.6 Гц), 7.14-7.21, 7.23-7.29 м (10H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 20.9 с, 22.1 с, 24.7 с, 25.2 с (Me, ДАГ), 22.6 д (PhCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 5.4 Гц), 33.0 д и 33.4 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 60.4, 52.5 Гц), 63.4 (C-6, ДАГ), 67.8 (C-5, ДАГ), 74.6 д (C-3, ДАГ, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 5.2 Гц), 76.2 д (C-4, ДАГ, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 6.7 Гц), 80.0 (C-2, ДАГ), 100.7 (C-1, ДАГ), 105.3 (C-7, ДАГ), 108.2 (C-8, ДАГ), 122.2, 122.3 (C<sub>n</sub>), 123.8, 124.1 (C<sub>o</sub>), 124.3, 124.4 (C<sub>m</sub>), 135.8 д и 136.1 д (C<sub>unco</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.8, 16.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 108.2 (сателлиты, <sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> 786.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -290.9 д (<sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> 786.8 Гц). Найдено, %: C 58.11; H 6.52; P 5.29; Se 13.59. C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>PSe. Вычислено, %: C 58.03; H 6.44; P 5.34; Se 13.62.

Основные кристаллографические данные для соединения **(32в)**: C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>PSe,  $M_r = 579.50$  г/моль, кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $P 21$ , параметры решетки  $a = 14.1692(10)$  Å,  $b = 7.2867(5)$  Å,  $c = 14.4753(10)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 109.656(2)$ ,  $\gamma = 90$ , объем элементарной ячейки  $V = 1407.44(17)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 2$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.367$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.43$  мм<sup>-1</sup>, количество независимых отражений 6790 [ $R_{\text{(int)}} = 0.1132$ ,  $R_{\text{(sigma)}} = 0.0829$ ], финальный R индекс:  $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0403, 0.0668$ .

ЭПР данные аддуктов **32а-в**, X = O:  $g = 2.0061$ ,  $a_N = 14.3$  Гс,  $a_H = 4.8$  Г,  $a_P = 11.0$  Гс; X = S:  $g = 2.0064$ ,  $a_N = 14.0$  Гс,  $a_H = 4.2$  Гс,  $a_P = 12.0$  Гс; X = Se:  $g = 2.0065$ ,  $a_N = 14.2$  Гс,  $a_H = 4.2$  Гс,  $a_P = 11.6$  Гс и аддукта F,  $g = 2.0062$ ,  $a_N = 14.0$  Гс,  $a_H = 1.96$  Гс.



**Гидролиз бис(2-фенилэтил)селенофосфината (32в).** Смесь селенофосфината (**32в**) (0.062 г, 0.108 ммоль) и 77%-й уксусной кислоты (0.573 г) нагревали при 70°C в течение 5 ч, затем упаривали при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывали из смеси гексан/EtOH и получали селенофосфинат моноацетон-*D*-глюкозы (МАГ) **33**. Выход 0.054 г (92%), белый порошок, т. пл. 139-140°C (гексан-EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3502, 3376, 3107, 3085, 3063, 3026, 2983, 2935, 1739, 1603, 1584, 1497, 1454, 1423, 1384, 1376, 1350, 1317, 1291, 1259, 1218, 1163, 1135, 1085, 1067, 1036, 1017, 980, 964, 947, 932, 915, 885, 858, 842, 809, 773, 758, 747, 716, 699, 662, 621, 580, 574, 555, 532, 497, 481, 457. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.29 с, 1.49 с (6H, Me, МАГ), 2.32-2.50 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.86-3.05 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.68-3.72, 3.76-3.86 м (3H, H-5,6, МАГ), 4.10 д. д (1H, H-4, МАГ,  $^4J_{\text{PH}}$  9.1,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 4.42 д (1H, H-2, МАГ,  $^3J_{\text{HH}}$  3.7 Гц), 5.06 д. д (1H, H-3, МАГ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.8,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 5.85 д (1H, H-1, МАГ,  $^3J_{\text{HH}}$  3.7 Гц), 7.15-7.18, 7.21-7.24, 7.26-7.32 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.3 с, 26.6 с (Me, МАГ), 29.0 с, 29.6 с ( $\text{PhCH}_2$ ), 37.0 д и 37.6 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  57.8,  $^1J_{\text{PC}}$  53.0 Гц), 64.1 (C-6, МАГ), 67.2 (C-5, МАГ), 78.1 д (C-3, МАГ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.0 Гц), 80.1 д (C-4, МАГ,  $^3J_{\text{PC}}$  4.7 Гц), 83.9 (C-2, МАГ), 105.1 (C-1, МАГ), 112.6 (C-7, МАГ), 126.7 с, 126.8 с ( $\text{C}_n$ ), 128.2 с, 128.3 с ( $\text{C}_o$ ), 128.7 с, 128.8 с ( $\text{C}_m$ ), 139.6 д и 139.7 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  14.2,  $^3J_{\text{PC}}$  15.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 109.4 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  776.3 Гц). Найдено, %: C 55.57; H 6.13; P 5.59; Se 14.59.  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{PSe}$ . Вычислено, %: C 55.66; H 6.17; P 5.74; Se 14.64.

## 3.2.3. Первые примеры реакции Атертона-Тодда в отсутствие оснований

**Общая методика синтеза халькогенофосфинатов (38а-д).** Смесь вторичных бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогенидов (**3**, **16**) (1.0 ммоль) и спирты (**34**, **35**) или фенолы (**36**, **37**) (1.1 ммоль) в  $\text{CCl}_4$  (4 мл) перемешивали при 80-82°C в течение 74 ч (в случае фосфинсульфида **3**) и 12-22 ч (в случае фосфинселенида **16**) (таблица 6). Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент – гексан : эфир : хлороформ = 10:2:1). Остаток сушили при пониженном давлении с получением соответствующих халькогенофосфинатов (**38а-д**).

**О-Пентил-бис(2-фенилэтил)фосфиотиоат (38а).** Выход 0.094 г (26%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1214 (P–O–S), 612 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 0.89 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц), 1.31-1.34 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 1.59-1.63 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 2.16-2.25 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.87-3.98 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.94 д. т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^3J_{\text{PH}}$  8.8 Гц), 7.16-7.21, 7.26-7.29 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.5 (Me), 21.8 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 28.4 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.2 Гц), 29.8 д ( $\text{CH}_2\text{Pr}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  6.5 Гц), 35.8 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  68.1 Гц), 64.6 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 126.0 ( $\text{C}_n$ ), 127.8 ( $\text{C}_o$ ), 128.2 ( $\text{C}_m$ ), 140.3 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  15.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 101.1. Найдено, %: С 69.69; Н 7.99; Р 8.13; S 8.78.  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{OPS}$ . Вычислено, %: С 69.97; Н 8.11; Р 8.59; S 8.90.

**О-Бутил-бис(2-фенилэтил)фосфиноселеноат (38б).** Выход 0.361 г (92%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1214 (P–O–S), 581 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 0.92 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 1.32-1.41 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 1.55-1.63 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 2.25-2.41 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.83-3.00 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.95 д. т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2 Гц), 7.16-7.21, 7.26-7.29 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.2 (Me), 18.4 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 28.7 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.0 Гц), 32.0 д ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 36.9 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  58.2 Гц), 65.8 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.5 Гц), 126.0 ( $\text{C}_n$ ), 127.8 ( $\text{C}_o$ ), 128.2 ( $\text{C}_m$ ), 139.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  15.5

Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 102.0 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  771.5 Гц). Найдено, %: С 60.89; Н 6.83; Р 7.69; Se 19.88.  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 61.07; Н 6.92; Р 7.87; Se 20.07.

**О-Пентил-бис(2-фенилэтил)фосфиноселеноат (38в).** Выход 0.350 г (86%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1213 (P–O–C), 581 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 0.93 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7 Гц), 1.34–1.37 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 1.61–1.68 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 2.29–2.45 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.87–3.06 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.97 д. т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2 Гц), 7.20–7.25, 7.29–7.33 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.0 (Me), 22.3 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 29.2 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.0 Гц), 30.1 д ( $\text{CH}_2\text{Pr}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 37.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  57.8 Гц), 66.6 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.5 Гц), 126.5 ( $\text{C}_n$ ), 128.3 ( $\text{C}_o$ ), 128.7 ( $\text{C}_m$ ), 140.4 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  15.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 102.6 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  770.5 Гц). Найдено, %: С 61.79; Н 7.05; Р 7.43; Se 19.21.  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 61.91; Н 7.18; Р 7.60; Se 19.38.

**О-Фенил-бис(2-фенилэтил)фосфиноселеноат (38г).** Выход 0.351 г (85%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1198 (P–O–C), 583 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.49–2.58 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.97–3.09 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.18–7.23, 7.28–7.37 м (15H, Ph, OPh). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.1 ( $\text{PhCH}_2$ ), 37.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  56.4 Гц), 121.8 д ( $\text{C}_o$ , OPh,  $^3J_{\text{PC}}$  4.1 Гц), 125.2 ( $\text{C}_n$ , OPh), 126.6 ( $\text{C}_n$ , Ph), 128.3 ( $\text{C}_o$ , Ph), 128.7 ( $\text{C}_m$ , Ph), 129.5 ( $\text{C}_m$ , OPh), 140.1 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  15.5 Гц), 150.5 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , OPh,  $^2J_{\text{PC}}$  9.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 104.3 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  803.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -246.8 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  803.1 Гц). Найдено, %: С 63.82; Н 5.54; Р 7.37; Se 18.96.  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: С 63.93; Н 5.61; Р 7.49; Se 19.10.

**О-Нафтил-бис(2-фенилэтил)фосфиноселеноат (38д).** Выход 0.403 г (87%), белый порошок, т. пл. 95–97°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1228 (P–O–C), 587 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.64–2.72 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.97–3.16 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.17–7.20 м (4H,  $\text{H}_n$ ), 7.23–7.33 м (6H,  $\text{H}_o$ ,  $\text{H}_m$ ), 7.45 д. д (1H, H-3, нафтил,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.53–7.56 м (2H, H-5, H-8, нафтил), 7.69–7.72 м (2H, H-2, H-4, нафтил), 7.87–7.89 м (1H, H-7, нафтил),

8.05-8.08 м (1H, H-6, нафтил). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.5 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 38.0 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  58.6 Гц), 116.3 д (C-2, нафтил,  $^3J_{\text{PC}}$  5.5 Гц), 121.6 (C-6, нафтил), 124.8 (C-4, нафтил), 125.2 (C-3, нафтил), 126.3 (C-5, C-8, нафтил), 126.6 ( $\text{C}_n$ ), 128.0 (C-7, C-10, нафтил), 128.3 ( $\text{C}_o$ ), 128.7 ( $\text{C}_m$ ), 134.9 (C-9, нафтил), 140.0 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  15.8 Гц), 147.1 д (C-1, нафтил,  $^3J_{\text{PC}}$  11.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 105.1 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  804.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -236.4 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  804.2 Гц). Найдено, %: C 67.27; H 5.36; P 6.59; Se 16.88.  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{OPSe}$ . Вычислено, %: C 67.39; H 5.44; P 6.68; Se 17.04.

### 3.2.4. Хлорирование вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом в отсутствие оснований

#### Общая методика синтеза хлорфосфинхалькогенидов (40а-в).

Раствор фосфинхалькогенида (**3**, **16**, **39**) (1 ммоль) в 4 мл  $\text{CCl}_4$  продували аргоном и перемешивали при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 20 (**40а**), 8 (**40б**) и 10 ч (**40в**) (таблица 7). Растворитель удаляли при пониженном давлении, к полученному остатку добавляли 0.3 мл гексана, гексановый раствор удаляли декантацией. Процедуру повторяли 8-10 раз. Гексановые вытяжки объединяли и упаривали при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме, получали хлорфосфинхалькогениды (**40а-в**).

**Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилхлорид (40а)**. Выход 0.247 г (80%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 638, 624 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.45-2.64 (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.97-3.18 м (4H,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 7.17-7.31 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.1 д ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.0 Гц), 42.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  52.6 Гц), 126.9 ( $\text{C}_n$ ), 128.4 ( $\text{C}_o$ ), 128.9 ( $\text{C}_m$ ), 139.7 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  17.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 100.9. Найдено, %: C 62.20; H 5.87; Cl 11.37; P 9.95; S 10.21.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClPS}$ . Вычислено, %: C 62.23; H 5.88; Cl 11.48; P 10.03; S 10.38.

**Бис(2-фенилэтил)селенофосфорилхлорид (40б).** Выход 0.303 г (85%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 490 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.56-2.66, 2.69-2.80 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.96-3.06, 3.08-3.19 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.17-7.23, 7.27-7.31 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.2 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.6 Гц), 42.5 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  42.7 Гц), 126.5 ( $\text{C}_n$ ), 128.0 ( $\text{C}_o$ ), 128.5 ( $\text{C}_m$ ), 138.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  17.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 90.2 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  830.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -117.69 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  830.6 Гц). Найдено, %: C 54.10; H 5.11; Cl 9.91; P 8.65; Se 20.05.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClPSe}$ . Вычислено, %: C 54.03; H 5.10; Cl 9.97; P 8.71; Se 22.20.

**Бис[2-(2-фенил)пропил]селенофосфорилхлорид (40в).** Выход 0.346 г (90%), вязкая жидкость. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 510 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.27 д. д и 1.33 д. д (3H,  $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  7.0,  $^3J_{\text{HP}}$  6.6 Гц), 1.35 д. д и 1.39 д. д (3H,  $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  6.7,  $^3J_{\text{HP}}$  7.0 Гц), 2.24-2.31, 2.38-2.47, 2.51-2.57 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.31-3.55 м (2H,  $\text{PhCH}$ ), 7.07-7.27 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 22.9 д ( $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.2 Гц), 23.3 д ( $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  12.5 Гц), 23.9 д ( $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 24.0 д ( $\text{MeCH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  11.2 Гц), 35.4 д ( $\text{PhCH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.4 Гц), 35.9 д ( $\text{PhCH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.3 Гц), 36.1 д ( $\text{PhCH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  1.7 Гц), 36.3 д ( $\text{PhCH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.5 Гц), 49.2 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  41.4 Гц), 49.6 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  41.4 Гц), 49.7 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  41.8 Гц), 50.1 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  43.1 Гц), 126.7-127.2 м, 128.6-128.7 м ( $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_n$ ), 145.5-145.8 м ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 88.4 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  822.2 Гц), 89.7 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  825.9 Гц), 91.1 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  825.9 Гц). ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -78.9 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  822.2 Гц), -100.2 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  825.9 Гц), -116.3 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  825.9 Гц). Найдено, %: C 56.71; H 5.70; Cl 9.27; P 8.02; Se 20.49.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClPSe}$ . Вычислено, %: C 56.34; H 5.78; Cl 9.24; P 8.07; Se 20.58.

3.3. Консеквентное *C*-фосфорилирование и *N*-винилирование азинов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены:

кратчайший путь к *C*-фосфорилированным *N*-винилдигидроазинам

3.3.1. Трехкомпонентная реакция между пиридинами, вторичными фосфинхалькогенидами и электронодефицитными ацетиленами

**Общая методика синтеза 1,4-дигидропиридинов (43а-и).** Смесь пиридина (**41**, **42**) (1.1 ммоль), алкилпропиолата (**20**, **21**) (1.1 ммоль) и вторичного фосфинхалькогенида (**1**, **13**, **16**) (1 ммоль) в MeCN (3 мл) перемешивали в течение 3-8 ч при 20-52°C (таблица 8). После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали методом колоночной хроматографии. Для соединений (**43а-в**) использовали силикагель, элюент – гексан:бензол (2:1). Для соединений (**43г-з**) использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – гексан:ацетон:хлороформ (14:2:1).

**Метил-(*E*)-3-[4-(дифенилфосфорил)-1(4*H*)-пиридинил]-2-пропеноат (43а).** Выход 0.292 г (80%), коричневатый порошок, т. пл. 57-58°C (гексан-MeCN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1692, 1685 (C=O), 1635, 1620 (C=C), 1181 уш. с (P=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 3.66 с (3H, Me), 4.19 д. т (1H, H-4, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 19.1, <sup>3</sup>J<sub>4-3,5</sub> 4.3 Гц), 4.86 д. д. д (2H, H-3,5, <sup>3</sup>J<sub>3(5)-2(6)}</sub> 7.5, <sup>3</sup>J<sub>3,5-4</sub> 4.3, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 3.8 Гц), 4.96 д (1H, =CHCO, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 13.7 Гц), 6.18 д. д (2H, H-2,6, <sup>3</sup>J<sub>2(6)-3(5)}</sub> 7.5, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 3.8 Гц), 7.03 д (1H, =CHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 13.7 Гц), 7.46 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.51 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.80 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 39.2 д (C-4, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 70.7 Гц), 51.1 (Me), 91.1 (=CHCO), 102.0 д (C-3,5, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 6.1 Гц), 128.6 д (C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.6 Гц), 128.9 (C-2,6), 130.4 д (C<sub>unco</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 94.4 Гц), 131.8 д (C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 8.4 Гц), 132.1 д (C<sub>n</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.8 Гц), 143.6 (=CHN), 168.4 (C=O). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -251.4. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 27.6. Найдено, %: C 68.86; H 5.56; N 3.75; P 8.29. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: C 69.03; H 5.52; N 3.83; P 8.48.

**Этил-(*E*)-3-[4-(дифенилфосфорил)-1(4*H*)-пиридинил]-2-пропеноат (43б).** Выход 0.326 г (86%), светло-коричневый порошок, т. пл. 74-75°C

(гексан-МеСN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1698, 1683 (C=O), 1609 уш. с (C=C), 1158 уш. с (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.24 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.12 к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.18 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  19.3,  $^3J_{4-3,5}$  4.3 Гц), 4.84 д. д. д (2H, H-3,5,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  7.6,  $^3J_{3,5-4}$  4.3,  $^3J_{\text{PH}}$  3.8 Гц), 4.94 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 6.20 д. д (2H, H-2,6,  $^3J_{2(6)-3(5)}$  7.6,  $^4J_{\text{PH}}$  4.0 Гц), 7.03 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 7.48 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.67 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.79 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.5 (Me), 39.2 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  70.8 Гц), 59.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 91.6 (=CHCO), 101.9 д (C-3,5,  $^3J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 128.6 д (C<sub>m</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  11.3 Гц), 128.9 (C-2,6), 130.3 д (C<sub>unco</sub>,  $^1J_{\text{PC}}$  94.8 Гц), 131.8 д (C<sub>o</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  8.4 Гц), 132.2 д (C<sub>n</sub>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 143.5 (=CHN), 168.1 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -252.5. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 27.3. Найдено, %: С 69.40; Н 5.76; N 3.61; P 8.02.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 69.65; Н 5.84; N 3.69; P 8.16.

**Метил-(E)-3-[4-(дифенилфосфорил)-2-метил-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43в).** Выход 0.319 г (84%), коричневый порошок, т. пл. 55-56°C (гексан-МеСN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1701, 1693 (C=O), 1601 уш. с (C=C), 1169 уш. с (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.82 с (3H, Me-C<sub>2</sub>), 3.64 с (3H, OMe), 4.12 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  19.4,  $^3J_{4-5} \approx ^3J_{4-3}$  4.0 Гц), 4.70 м (1H, H-3), 4.92 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.3 Гц), 5.05 м (1H, H-5), 6.31 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  8.1,  $^4J_{\text{PH}}$  4.4 Гц), 7.32 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.3 Гц), 7.45 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>), 7.76 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.5 (Me-C<sub>2</sub>), 38.9 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  70.3 Гц), 50.7 (OMe), 91.0 (=CHCO), 99.5 д (C-3,  $^2J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 104.0 д (C-5,  $^2J_{\text{PC}}$  6.0 Гц), 126.8 д (C-6,  $^3J_{\text{PC}}$  8.6 Гц), 128.1 д (C<sub>m</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  11.2 Гц), 130.24 д и 130.33 д (C<sub>unco</sub>,  $^1J_{\text{CP}}$  94.0 Гц), 131.50 д и 131.51 д (C<sub>o</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  8.4 Гц), 131.78 д и 131.81 д (C<sub>n</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 136.4 д (C-2,  $^3J_{\text{PC}}$  8.4 Гц), 139.4 (=CHN), 168.4 д (C=O,  $^7J_{\text{PC}}$  0.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -246.8. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 29.9. Найдено, %: С 69.49; Н 5.77; N 3.58; P 7.95.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 69.65; Н 5.84; N 3.69; P 8.16.

**Метил-(E)-3-[4-(дифенилтиофосфорил)-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43г).** Выход 0.286 г (75%), белый порошок, т. пл. 120-121°C (гексан-МеСN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1694, 1684 (C=O), 1631, 1600 (C=C),

614 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.66 с (3H, Me), 4.48 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  15.7,  $^3J_{4-3,5}$  4.2 Гц), 4.86 д. д. д (2H, H-3,5,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  7.6,  $^3J_{3,5-4}$  4.2,  $^3J_{\text{PH}}$  3.8 Гц), 4.99 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 6.24 д. д (2H, H-2,6,  $^3J_{2(6)-3(5)}$  7.6,  $^4J_{\text{PH}}$  4.8 Гц), 7.03 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 7.46 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.50 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.86 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 42.3 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  52.6 Гц), 51.1 (Me), 91.5 (=CHCO), 101.8 д (C-3,5,  $^2J_{\text{PC}}$  5.6 Гц), 128.5 (C<sub>n</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  11.5 Гц), 129.2 (C-2,6), 130.2 д (C<sub>unco</sub>,  $^1J_{\text{PC}}$  75.2 Гц), 131.8 д (C<sub>n</sub>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.9 Гц), 132.1 д (C<sub>o</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  8.8 Гц), 143.5 (=CHN), 168.3 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -250.1. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 44.3. Найдено, %: С 65.88; Н 5.31; N 3.62; P 7.93; S 8.35.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 66.13; Н 5.29; N 3.67; P 8.12; S 8.41.

**Метил-(E)-3-[4-(дифенилтиофосфорил)-2-метил-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43д).** Выход 0.186 г (47%), белый порошок, т. пл. 138-139°C (гексан-МеСN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1700, 1691 (C=O), 1601 уш. с (C=C), 613 (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.86 д (3H, Me-C<sub>2</sub>,  $^4J_{\text{H-H3}}$  4.0 Гц), 3.66 с (3H, OMe), 4.35 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  16.1,  $^3J_{4-5} = ^3J_{4-3}$  4.4 Гц), 4.74 м (1H, H-3), 4.94 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.5 Гц), 5.10 м (1H, H-5), 6.33 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  8.0,  $^4J_{\text{PH}}$  5.1 Гц), 7.32 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.5 Гц), 7.45 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>), 7.81 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.9 (Me-C<sub>2</sub>), 42.5 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  51.3 Гц), 51.1 (OMe), 91.8 (=CHCO), 99.7 д (C-3,  $^2J_{\text{CP}}$  5.6 Гц), 104.1 д (C-5,  $^2J_{\text{PC}}$  6.0 Гц), 127.3 д (C-6,  $^3J_{\text{PC}}$  8.6 Гц), 128.35 д, 128.50 д (C<sub>m</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  12.1 Гц), 130.29 д, 130.68 д (C<sub>unco</sub>,  $^1J_{\text{CP}}$  75.0 Гц), 131.74 д и 131.79 д (C<sub>n</sub>,  $^4J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 132.13 д и 132.27 д (C<sub>o</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  8.8 Гц), 137.1 д (C-2,  $^3J_{\text{PC}}$  8.6 Гц), 139.6 (=CHN), 168.7 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -245.7. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 53.5. Найдено, %: С 66.70; Н 5.52; N 3.49; P 7.72; S 7.99.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 66.82; Н 5.61; N 3.54; P 7.83; S 8.11.

**Метил-(Z)-3-(дифенилтиофосфорил)-2-пропеноат.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.31 с (3H, OMe), 6.64 д. д (1H, =CHC,  $^3J_{\text{HH}}$  13.3,  $^3J_{\text{HP}}$  38.3 Гц), 6.85 д. д (1H, =CHP,  $^3J_{\text{HH}}$  13.3,  $^2J_{\text{HP}}$  17.2 Гц), 7.38 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.51 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.84 (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 33.2.

**Метил-(E)-3-(дифенилтиофосфорил)-2-пропеноат.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.77 с (3H, OMe), 6.76 д. д (1H, =CHP,  $^3J_{\text{HH}}$  16.4,  $^2J_{\text{HP}}$  20.1 Гц), 7.65 д. д (1H, =CHC,  $^3J_{\text{HH}}$  16.4,  $^3J_{\text{HP}}$  19.9 Гц), 7.45 м (6H,  $\text{H}_m$ ,  $\text{H}_n$ ), 7.73 (4H,  $\text{H}_o$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 34.4.

**Метил-(E)-3-[4-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43е).** Выход 0.363 г (75%), светло-коричневый порошок, т. пл. 98-99°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1701, 1682 (C=O), 1632, 1608 (C=C), 487 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 2.11 д. т. д и 2.23 д. т. д (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  14.4,  $^3J_{\text{HH}}$  9.7,  $^2J_{\text{PH}}$  8.1,  $^2J_{\text{PH}}$  6.4 Гц), 2.93 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.66 с (3H, Me), 3.67 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  17.1,  $^3J_{4-3,5}$  4.2 Гц), 5.09 д. д. д (2H, H-3,5,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  7.7,  $^3J_{3,5-4}$  4.2,  $^3J_{\text{PH}}$  4.0 Гц), 5.15 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 6.37 д. д (2H, H-2,6,  $^3J_{2(6)-3(5)}$  7.7,  $^4J_{\text{PH}}$  4.7 Гц), 7.17 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.21 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.23 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 7.28 м (4H,  $\text{H}_m$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  39.0 Гц), 28.8 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.2 Гц), 39.4 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  41.7 Гц), 50.8 (Me), 91.9 (=CHCO), 102.1 д (C-3,5,  $^2J_{\text{PC}}$  5.8 Гц), 126.2 ( $\text{C}_n$ ), 127.9, 128.3 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ ), 127.7 (C-2,6), 140.1 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  13.3 Гц), 143.1 (=CHN), 167.8 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -251.3. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 43.7 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  706.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -420.53 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  706.0 Гц). Найдено, %: C 61.79; H 5.82; N 2.78; P 6.23; Se 16.09.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PSe}$ . Вычислено, %: C 61.98; H 5.83; N 2.89; P 6.39; Se 16.30.

**Этил-(E)-3-[4-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43ж).** Выход 0.404 г (81%), вязкий продукт. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1698, 1680 (C=O), 1632, 1607 (C=C), 488 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.24 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.13 д. т. д и 2.25 д. т. д (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  14.9,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4,  $^2J_{\text{PH}}$  6.2, 7.5 Гц), 2.94 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.67 д т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  17.6,  $^3J_{4-3,5}$  4.2 Гц), 4.14 к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 5.07 д. д. д (2H, H-3,5,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  7.7,  $^3J_{3(5)-4}$  4.2,  $^3J_{\text{PH}}$  4.0 Гц), 5.14 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц), 6.35 д. д (2H, H-2,6,  $^3J_{2(6)-3(5)}$  7.7,  $^3J_{\text{PH}}$  4.4 Гц), 7.16 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.18 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.26 м (4H,  $\text{H}_m$ ), 7.25 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 14.4 (Me), 28.7 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{PC}$  38.8 Гц), 29.1 д (PhCH<sub>2</sub>,  $^2J_{PC}$  1.9 Гц), 39.8 д (C-4,  $^1J_{PC}$  42.1 Гц), 59.9 (OCH<sub>2</sub>), 92.7 д (=CHCO,  $^5J_{PC}$  2.1 Гц), 102.3 д (C-3,5,  $^2J_{PC}$  5.1 Гц), 126.6 (C<sub>n</sub>), 128.3, 128.7 (C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub>), 140.5 д (C<sub>unco</sub>,  $^3J_{PC}$  13.3 Гц), 143.2 (=CHN), 167.7 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}N$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -251.5. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 43.7 (сателлиты,  $^1J_{PSe}$  710.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}Se$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -423.4 д ( $^1J_{PSe}$  710.4 Гц). Найдено, %: С 62.47; Н 6.11; N 2.86; P 6.12; Se 15.69. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>PSe. Вычислено, %: С 62.65; Н 6.07; N 2.81; P 6.21; Se 15.84.

**Метил-(E)-3-[4-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-2-метил-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43з).** Выход 0.389 г (78%), светло-коричневый порошок, т. пл. 118-119°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1701, 1688 (C=O), 1634, 1608 (C=C), 470 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 2.03 д (3H, Me-C<sub>2</sub>,  $^4J_{H-H3}$  3.8 Гц), 2.08, 2.23 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.93 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.61 д. д (1H, H-4,  $^2J_{PH}$  17.9,  $^3J_{4-5} \approx ^3J_{4-3}$  4.3 Гц), 3.69 с (3H, OMe), 4.87 м (1H, H-3), 5.17 д (1H, =CHCO,  $^3J_{HH}$  13.6 Гц), 5.26 м (1H, H-5), 6.52 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  8.1,  $^4J_{PH}$  4.9 Гц), 7.16 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.19 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.25 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.58 д (1H, =CHN,  $^3J_{HH}$  13.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 19.1 (Me-C<sub>2</sub>), 28.72 д и 28.77 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{PC}$  38.7, 38.9 Гц), 29.27 д и 29.30 д (PhCH<sub>2</sub>,  $^2J_{PC}$  2.0 Гц), 40.3 д (C-4,  $^1J_{PC}$  41.7 Гц), 51.2 (OMe), 92.6 (=CHCO), 100.1 д (C-3,  $^2J_{PC}$  5.7 Гц), 104.7 д (C-5,  $^2J_{PC}$  6.4 Гц), 126.6 (C<sub>n</sub>), 126.8 д (C-6,  $^3J_{PC}$  8.3 Гц), 128.3 (C<sub>o</sub>), 128.7 (C<sub>m</sub>), 136.5 д (C-2,  $^3J_{PC}$  7.9 Гц), 139.7 (=CHN), 140.6 д (C<sub>unco</sub>,  $^3J_{PC}$  13.3 Гц), 168.5 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}N$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -247.2. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 44.2 (сателлиты,  $^1J_{PSe}$  707.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}Se$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Se}$ , м. д.: -418.6 д ( $^1J_{PSe}$  707.0). Найдено, %: С 62.49; Н 6.08; N 2.84; P 6.05; Se 15.76. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>PSe. Вычислено, %: С 62.65; Н 6.07; N 2.81; P 6.21; Se 15.84.

Основные кристаллографические данные для соединения (43з): C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>PSe,  $M_r = 498.44$  г/моль, кристаллы триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1, параметры решетки  $a = 10.3475(3)$  Å,  $b = 10.4920(3)$  Å,  $c = 12.7268(4)$  Å,  $\alpha = 103.6600(10)^\circ$ ,  $\beta = 106.3640(10)^\circ$ ,  $\gamma = 102.0190(10)^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 1231.01(6)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в

элементарной ячейке  $Z = 2$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.345 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $\mu = 1.612 \text{ мм}^{-1}$ , количество независимых отражений 5946 [ $R_{\text{int}} = 0.0342$ ], финальный R индекс:  $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0269, 0.0673$ .

**Этил-(E)-3-[4-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-2-метил-1(4H)-пиридинил]-2-пропеноат (43и).** Выход 0.359 г (70%), вязкий продукт. ИК спектр (микрослой),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1695, 1687 (C=O), 1632, 1609 (C=C), 474 (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}, \text{м. д.}$ : 1.23 т (3H, MeCH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 2.02 д (3H, Me-C<sub>2</sub>,  $^4J_{\text{H-H3}}$  3.7 Гц), 2.09, 2.23 м (4H, CH<sub>2</sub>P), 2.93 м (4H, PhCH<sub>2</sub>), 3.61 д. д. д (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  18.0,  $^3J_{4-5} \approx ^3J_{4-3}$  4.5 Гц), 4.15 к (2H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 4.86 м (1H, H-3), 5.16 д (1H, =CHCO,  $^3J_{\text{HH}}$  13.5 Гц), 5.25 м (1H, H-5), 6.52 д. д (2H, H-6,  $^3J_{6-5}$  8.0,  $^4J_{\text{PH}}$  4.8 Гц), 7.16 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.19 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.26 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.58 д (1H, =CHN,  $^3J_{\text{HH}}$  13.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}, \text{м. д.}$ : 14.5 (MeCH<sub>2</sub>), 19.1 (Me-C<sub>2</sub>), 28.70 д и 28.74 д (CH<sub>2</sub>P,  $^1J_{\text{PC}}$  39.2, 38.8 Гц), 29.27 д и 29.30 д (PhCH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  2.3 Гц), 40.3 д (C-4,  $^1J_{\text{PC}}$  41.7 Гц), 59.9 (OCH<sub>2</sub>), 93.1 д (=CHCO,  $^6J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 99.9 д (C-3,  $^2J_{\text{PC}}$  5.9 Гц), 104.6 д (C-5,  $^2J_{\text{PC}}$  6.3 Гц), 126.6 (C<sub>n</sub>), 126.8 д (C-6,  $^3J_{\text{PC}}$  8.3 Гц), 128.4 (C<sub>o</sub>), 128.7 (C<sub>m</sub>), 136.5 д (C-2,  $^3J_{\text{PC}}$  8.0 Гц), 139.5 (=CHN), 140.6 д (C<sub>unco</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  13.5 Гц), 168.1 (C=O). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}, \text{м. д.}$ : -247.4. ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}, \text{м. д.}$ : 43.7 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  707.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}, \text{м. д.}$ : -420.7 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  707.6 Гц). Найдено, %: C 63.11; H 6.35; N 2.80; P 5.89; Se 15.29. C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>PSe. Вычислено, %: C 63.28; H 6.29; N 2.73; P 6.04; Se 15.41.

**Общая методика синтеза 1,2-дигидропиридинов (44а-в).** Раствор пиридина (**41**, **42**) (1.1 ммоль), алкилпропиолата (**20**, **21**) (1.1 ммоль) и вторичного фосфиноксида (**2**) (1 ммоль) в MeCN (3 мл) перемешивали в течение 7-15 ч при 50°C (таблица 9). После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – гексан:ацетон:хлороформ (14:2:1), элюент удаляли при пониженном давлении, остаток переосаждали из бензола в гексан.

**Метил-(*E*)-3-[2-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-1(2*H*)-пиридирил]-2-пропеноат (44а).** Выход 0.341 г (81%), коричневый порошок, т. пл. 130-131°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3084, 3065, 3027, 3004, 2945, 2936, 2867, 1699, 1615, 1568, 1496, 1454, 1430, 1409, 1362, 1344, 1334, 1300, 1264, 1235, 1226, 1190, 1156, 1028, 1002, 979, 962, 940, 935, 916, 844, 831, 815, 787, 761, 745, 722, 708, 701, 693, 621, 578, 568, 546, 532, 497, 459, 430. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.97-2.28 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.99 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.71 с (3H, OMe), 4.86 д. д (1H, H-2,  $^3J_{2-3}$  6.5,  $^2J_{\text{PH}}$  10.4 Гц), 5.29 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц), 5.31 д. д (1H, H-5,  $^3J_{5-4}$  5.1,  $^3J_{5-6}$  7.5 Гц), 5.48 м (1H, H-3), 6.09 д. д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.5,  $^3J_{4-5} \approx ^4J_{4-P}$  5.1 Гц), 6.32 д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  7.5 Гц), 7.19-7.35 м (10H, Ph), 7.39 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.7 д и 28.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  55.6, 53.9 Гц), 27.6 д и 27.9 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  3.9, 3.0 Гц), 51.1 (OMe), 58.1 д (C-2,  $^1J_{\text{PC}}$  66.7 Гц), 92.3 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 106.3 (C-5), 114.5 (C-3), 125.1 (C-4), 126.7 ( $\text{C}_n$ ), 128.2 ( $\text{C}_o$ ), 128.8 ( $\text{C}_m$ ), 140.7 ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.2 Гц), 130.9 (C-6), 148.2 ( $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 168.4 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -282.2. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 49.0. Найдено, %: С 71.05; Н 6.65; N 3.55; P 7.19.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 71.24; Н 6.70; N 3.32; P 7.35.

**Этил-(*E*)-3-[2-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-1(2*H*)-пиридирил]-2-пропеноат (44б).** Выход 0.305 г (70%), светло-коричневый порошок, т. пл. 145-146°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3082, 3063, 3030, 2994, 2974, 2954, 2924, 2871, 1698, 1613, 1564, 1497, 1464, 1453, 1368, 1334, 1301, 1233, 1157, 1094, 1038, 1029, 1003, 980, 962, 944, 917, 836, 822, 782, 745, 713, 695, 619, 591, 582, 573, 545, 528, 502, 460, 445, 396, 381. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.25 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.94-2.28 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.95 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.14 к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.85 д. д (1H, H-2,  $^3J_{2-3}$  6.7,  $^2J_{\text{PH}}$  9.7 Гц), 5.26 д. д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.7 Гц), 5.28 д. д (1H, H-5,  $^3J_{5-4}$  5.1,  $^3J_{5-6}$  7.5 Гц), 5.45 м (1H, H-3), 6.06 д. д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.9,  $^3J_{4-5} \approx ^4J_{4-P}$  5.1 Гц), 6.28 д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  7.5 Гц), 7.16-7.31 м (10H, Ph), 7.36 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.5 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 27.6 д и 28.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$

55.2, 53.9 Гц), 27.6 д и 27.9 д ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  3.1, 3.5 Гц), 57.9 д (C-2,  $^1J_{\text{PC}}$  69.4 Гц), 59.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 92.7 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 106.3 (C-5), 114.5 (C-3), 125.1 д (C-4,  $^3J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 126.5, 126.7 ( $\text{C}_n$ ), 128.2 ( $\text{C}_o$ ), 128.7, 128.8 ( $\text{C}_m$ ), 131.0 (C-6), 140.7 д и 140.8 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  11.6, 13.4 Гц), 148.1 ( $=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Et}$ ), 168.0 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -281.8. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 49.6. Найдено, %: С 71.56; Н 6.86; N 3.41; P 6.93.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 71.71; Н 6.94; N 3.22; P 7.11.

**Метил-(E)-3-[2-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-6-метил-1(2H)-пиридин-ил]-2-пропеноат (44в).** Выход 0.261 г (60%), розовый порошок, т. пл. 108-109°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3067, 3025, 3002, 2975, 2944, 2912, 2869, 1703, 1614, 1581, 1497, 1454, 1437, 1404, 1383, 1336, 1310, 1293, 1277, 1261, 1228, 1209, 1187, 1179, 1162, 1101, 1070, 1057, 1034, 996, 973, 967, 951, 918, 845, 827, 807, 798, 777, 761, 741, 726, 714, 704, 621, 584, 561, 540, 517, 509, 498, 469, 461, 444, 424, 409, 387. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.99, 2.17 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.09 с (3H, Me-C<sub>6</sub>), 2.95 м (4H,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.69 с (3H, OMe), 4.97 д. д (1H, H-2,  $^3J_{2-3}$  6.2 Гц,  $^2J_{\text{PH}}$  11.1 Гц), 5.23 д (1H, H-5,  $^3J_{5-4}$  5.3 Гц), 5.34 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.3 Гц), 5.45 м (1H, H-3), 6.02 д. д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.4,  $^4J_{\text{PH}}$  4.8,  $^3J_{4-5}$  5.3 Гц), 7.13-7.31 м (10H, Ph), 7.80 д (1H,  $=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 20.1 (Me-C<sub>6</sub>), 27.9 д и 28.46 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  34.9, 34.0 Гц), 51.1 (OMe), 57.2 (C-2,  $^1J_{\text{PC}}$  66.4 Гц), 92.0 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 106.7 (C-5), 113.1 (C-3), 125.5 (C-4,  $^3J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 126.5, 126.6 ( $\text{C}_n$ ), 127.1, 128.1 ( $\text{C}_o$ ), 128.7, 128.8 ( $\text{C}_m$ ), 138.1 (C<sub>6</sub>), 140.8 д и 140.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  10.3, 11.6 Гц), 144.6 ( $=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$ ), 168.9 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -274.7. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 48.9. Найдено, %: С 71.53; Н 6.82; N 3.18; P 6.88.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 71.71; Н 6.94; N 3.22; P 7.11.

**Трехкомпонентная реакция пиридина, диэтилацетилендикарбоксилата и бис(2-фенилэтил)фосфинселенида.** Смесь пиридина (**41**) (1 ммоль), диэтилацетилендикарбоксилата (**45**) (1 ммоль) и вторичного фосфинселенида (**16**) (1 ммоль) в MeCN (4 мл) перемешивали при температуре 20-22°C в течение 1 ч. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$

реакционная смесь содержала два фосфорорганических продукта: (*E*)-*N*-этилен-1,4-дигидропиридин (**46**) и моноаддукт (**47**) в соотношении 1:3. Реакционную смесь упаривали при уменьшенном давлении, продукты (**46**) и (**47**) выделяли индивидуально методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – гексан:бензол (2:1).

**Диэтил-(*E*)-2-[4-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-1(4Н)-пиридинил]-2-бутендиоат (**46**).** Выход 0.091 г (17%), вязкий продукт. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1786, 1740, 1684 уш. с (C=O), 1624 п, 1590 уш. с (C=C), 488 ср (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.23 т (6H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 2.11, 2.30 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.94 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.62 д. т (1H, H-4,  $^2J_{\text{PH}}$  18.1 Гц,  $^3J_{4-3(5)}$  4.7 Гц), 4.11 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 4.36 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 5.13 д. д. д (2H, H-3,5,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  8.0,  $^3J_{3(5)-4}$  4.7,  $^3J_{\text{PH}}$  3.6 Гц), 5.21 с (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 6.33 д. д (2H, H-2,6,  $^3J_{3(5)-2(6)}$  8.0,  $^4J_{\text{PH}}$  4.5 Гц), 7.18 м (6H,  $\text{H}_o$ ,  $\text{H}_n$ ), 7.26 м (4H,  $\text{H}_m$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.4, 13.9 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 28.3 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  39.2 Гц), 28.8 д ( $\text{PhCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.3 Гц), 39.3 д (C-4,  $^1J_{\text{CP}}$  42.2 Гц), 59.9, 62.4 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 93.7 (N-C=), 103.4 д (C-3,5,  $^2J_{\text{CP}}$  5.6 Гц), 126.2 ( $\text{C}_n$ ), 126.6 д (C-2,6,  $^3J_{\text{CP}}$  7.8 Гц), 127.9 ( $\text{C}_o$ ), 128.3 ( $\text{C}_m$ ), 140.1 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  12.9 Гц), 145.8 ( $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 163.3, 165.5 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -255.0. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 43.5 (сателлиты,  $^1J_{\text{PSe}}$  710.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Se}}$ , м. д.: -421.9 д ( $^1J_{\text{PSe}}$  710.2 Гц). Найдено, %: C 60.86; H 5.93; N 2.42; P 5.29; Se 13.68.  $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PSe}$ . Вычислено, %: C 61.05; H 6.01; N 2.46; P 5.43; Se 13.84.

**Диэтил-(*E*)-2-(ди(2-фенилэтил)селенофосфорил)-2-бутендиоат (**47**).** Выход 0.310 г (63%), вязкий продукт. ИК спектр (микрослой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1726 уш. с (C=O), 1621, 1603 ср (C=C), 472 ср (P=Se). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.30 т (6H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.27, 2.52 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.78, 3.01 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.23, 4.31 к (4H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 7.20 д (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  21.3 Гц), 7.16-7.26 м (10H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.0, 14.1 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 29.0 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  1.9 Гц), 32.9 д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  44.9 Гц), 61.8, 62.7

(MeCCH<sub>2</sub>O), 126.6 (C<sub>n</sub>), 128.4, 128.7 (C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub>), 139.1 д (P-C=, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 43.8 Гц), 140.3 д (C<sub>unco</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 17.0 Гц), 141.8 д (CH=, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 10.2 Гц), 163.5 д (O=C-CH=, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 20.6 Гц), 165.6 д (O=C-C(P)=, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 9.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 41.3 (сателлиты, <sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> 758.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>Se</sub>, м. д.: -417.8 д (<sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> 758.7 Гц). Найдено, %: С 58.47; Н 5.89; Р 6.18; Se 15.92. C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>PSe. Вычислено, %: С 58.66; Н 5.95; Р 6.30; Se 16.07.

### 3.3.2. С-фосфорилирование и N-винилирование хинолинов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены

**Общая методика синтеза 1,2-дигидрохинолинов (49а-г).** Смесь хинолина (48) (1.1 ммоль), алкилпропиолата (20, 21) (1.1 ммоль) и вторичного фосфиноксида (1, 2) (1 ммоль) в MeCN (4 мл) перемешивали при температуре 70-72°C в течение 7-19 ч (таблица 10). По завершении реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – гексан : ацетон : хлороформ (14:2:1). Сырой продукт переосаждали из бензола в гексан.

**Метил-(E)-3-[2-(дифенилфосфорил)-1(2H)-хинолинил]-2-пропеноат (49а).** Выход 0.187 г (45%), белый порошок, т. пл. 165-166°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3146, 3056, 3010, 2993, 2949, 2848, 1733, 1699, 1695, 1615, 1571, 1501, 1492, 1456, 1436, 1394, 1372, 1334, 1314, 1238, 1192, 1160, 1119, 1101, 1072, 1055, 1043, 1033, 998, 980, 964, 939, 857, 809, 788, 752, 724, 701, 675, 666, 630, 611, 594, 582, 564, 557, 540, 530, 511, 482, 392. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 3.63 с (3H, OMe), 5.14 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J<sub>транс</sub> 13.5 Гц), 5.33 д. д (1H, H-2, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 10.5, <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> 6.0 Гц), 5.87 д. д. д (1H, H-3, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> 6.0, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 9.4, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 2.7 Гц), 6.48 д. д (1H, H-4, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> 9.4, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 4.5 Гц), 6.78 д (1H, H-8, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> 7.3 Гц), 6.89 д. д (1H, H-7, <sup>3</sup>J<sub>7-8</sub> 7.3, <sup>3</sup>J<sub>7-6</sub> 7.4 Гц), 6.92 д (1H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub> 7.8 Гц), 7.15 д. д (1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 7.8, <sup>3</sup>J<sub>6-7</sub> 7.4 Гц), 7.37, 7.69 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>), 7.47, 7.81 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.66 д (1H, >NCH=, <sup>3</sup>J<sub>транс</sub> 13.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 50.9 (OMe), 59.9 д (C-2, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 71.0 Гц), 92.6 (=CHCO<sub>2</sub>Me), 118.1 (C-8),

120.3 (C-6), 124.2 (C-7), 125.6 (C-4), 127.1 (C-3), 128.4 д и 128.51 д ( $C_m$ ,  $^3J_{PC}$  12.1 Гц), 128.53 (C-4), 129.3 д ( $C_{unco}$ ,  $^1J_{PC}$  93.0 Гц), 129.5 (C-5), 131.6 д и 132.1 д ( $C_o$ ,  $^2J_{PC}$  9.9,  $^2J_{PC}$  8.6 Гц), 132.4 д и 132.5 д ( $C_n$ ,  $^4J_{PC}$  2.2 Гц), 139.6 (C-8), 148.2 (>NCH=), 169.0 (CO<sub>2</sub>Me). Спектр ЯМР  $^{15}N$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -285.2. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 26.6. Найдено, %: С 72.19; Н 5.30; N 3.25; Р 7.26. C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С 72.28; Н 5.34; N 3.37; Р 7.46.

**Этил-(E)-3-[2-(дифенилфосфорил)-1(2H)-хинолинил]-2-пропеноат (49б).** Выход 0.150 г (35%), светло-коричневый порошок, т. пл. 55-57°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3146, 3054, 2977, 2955, 2927, 2870, 2850, 1693, 1614, 1570, 1491, 1456, 1438, 1389, 1362, 1333, 1308, 1237, 1208, 1150, 1118, 1097, 1072, 1053, 1028, 962, 879, 854, 808, 787, 749, 723, 701, 617, 594, 581, 564, 539, 531, 505, 492, 403, 402, 395, 382, 377. Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_H$ , м. д.: 1.21 т (3H, OCH<sub>2</sub>Me,  $^3J_{HH}$  7.1 Гц), 4.07, 4.11 АВ-к (2H, OCH<sub>2</sub>,  $^2J_{HH}$  10.5,  $^3J_{HH}$  7.1 Гц), 5.17 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Et,  $^3J_{транс}$  13.3 Гц), 5.35 д. д (1H, H-2,  $^2J_{PH}$  10.6,  $^3J_{2-3}$  6.0 Гц), 5.84 д. д. д (1H, H-3,  $^3J_{3-2}$  6.0,  $^3J_{3-4}$  9.3,  $^3J_{PH}$  2.6 Гц), 6.46 д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.3,  $^4J_{PH}$  4.5 Гц), 6.76 д (1H, H-8,  $^3J_{8-7}$  7.1 Гц), 6.87 д. д (1H, H-7,  $^3J_{7-8} = ^3J_{7-6}$  7.1 Гц), 6.92 д (1H, H-5,  $^3J_{5-6}$  8.1 Гц), 7.13 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5}$  8.1,  $^3J_{6-7}$  7.1 Гц), 7.36, 7.69 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>), 7.45, 7.81 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.66 д (1H, >NCH=,  $^3J_{транс}$  13.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 14.5 (OCH<sub>2</sub>Me), 57.4 д (C-2,  $^1J_{PC}$  70.4 Гц), 59.7 (OCH<sub>2</sub>), 93.1 (=CHCO<sub>2</sub>Et), 117.9 (C-8), 120.2 (C-6), 123.9 (C-7), 125.5 д (C-4a,  $^4J_{PC}$  3.7 Гц), 126.9 д (C-3,  $^2J_{PC}$  1.8 Гц), 128.4 д (C-4,  $^3J_{PC}$  8.4 Гц), 128.2 д и 128.4 д ( $C_m$ ,  $^3J_{PC}$  11.3 Гц), 129.4 (C-5), 130.2 д ( $C_{unco}$ ,  $^1J_{PC}$  92.6 Гц), 131.5 д и 132.0 д ( $C_o$ ,  $^2J_{PC}$  9.5,  $^2J_{PC}$  8.8 Гц), 132.3 д и 132.4 д ( $C_n$ ,  $^4J_{PC}$  2.9 Гц), 139.6 (C-8a), 147.9 (>NCH=), 168.5 (CO<sub>2</sub>Et). Спектр ЯМР  $^{15}N$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_N$ , м. д.: -285.6. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P$ , м. д.: 26.3. Найдено, %: С 72.68; Н 5.52; N 3.21; Р 7.05. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С 72.72; Н 5.63; N 3.26; Р 7.21.

**Метил-(E)-3-[2-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-1(2H)-хинолинил]-2-пропеноат (49в).** Выход 0.354 г (75%), светло-коричневый порошок, т. пл.

149-150°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3082, 3062, 3048, 3023, 3001, 2943, 2916, 2865, 2830, 1704, 1612, 1570, 1491, 1455, 1437, 1409, 1402, 1383, 1337, 1309, 1253, 1239, 1211, 1183, 1171, 1151, 1052, 1036, 1018, 989, 975, 949, 942, 923, 869, 858, 823, 798, 792, 771, 756, 750, 739, 734, 719, 703, 598, 587, 560, 541, 523, 507, 498, 492, 487, 441, 411, 393. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.73, 2.01 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.69, 2.91 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.71 с (3H, OMe), 4.97 д. д (1H, H-2,  $^3J_{2-3}$  5.8,  $^2J_{\text{PH}}$  13.2 Гц), 5.54 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.3 Гц), 5.95 д. д. д (1H, H-3,  $^3J_{3-2}$  5.8,  $^3J_{3-4}$  9.7,  $^3J_{\text{PH}}$  2.3 Гц), 6.62 д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.7,  $^4J_{\text{PH}}$  4.3 Гц), 6.95, 7.03 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.05 д и 7.10 д (2H, H-8,5,  $^3J_{5-8} = ^3J_{8-5}$  8.0 Гц), 7.14, 7.17 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.17, 7.22 м (4H,  $\text{H}_m$ ), 7.17, 7.22 м (2H, H-6,7), 7.87 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.3 д и 27.7 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 28.2 д и 28.4 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  56.5,  $^1J_{\text{PC}}$  55.6 Гц), 50.9 (OMe), 57.8 д (C-2,  $^1J_{\text{PC}}$  66.0 Гц), 93.2 ( $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 117.9 (C-8), 120.7 (C-6), 124.4 (C-7), 124.9 (C-4), 126.3, 126.5 ( $\text{C}_n$ ), 127.4 (C-3), 127.5 д (C-4,  $^3J_{\text{PC}}$  6.0 Гц), 127.8, 127.9 ( $\text{C}_o$ ), 128.5, 128.6 ( $\text{C}_m$ ), 129.9 (C-5), 139.3 (C-8), 140.5 д и 140.4 д ( $\text{C}_{\text{unsco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  13.8,  $^3J_{\text{PC}}$  11.6 Гц), 147.9 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 168.7 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -286.3. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 49.3. Найдено, %: C 73.58; H 6.39; N 3.06; P 6.44.  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: C 73.78; H 6.41; N 2.97; P 6.57.

Основные кристаллографические данные для соединения (**49в**):  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{NP}$ ,  $M_r = 471.51$  г/моль, кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $P21/n$ , параметры решетки  $a = 12.8454(10)$  Å,  $b = 8.8115(6)$  Å,  $c = 22.7209(16)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100.130(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 2531.6(3)$  Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ , вычисленная плотность  $D_{\text{выч}} = 1.237$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.139$  мм<sup>-1</sup>, количество независимых отражений 5527 [ $R_{\text{int}} = 0.0893$ ], финальный R индекс:  $R_1$ ,  $wR_2$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0847, 0.1103.

Этил-(*E*)-3-[2-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-1(2*H*)-хинолинил]-2-пропеноат (**49г**). Выход 0.296 г (61%), коричневый порошок, т. пл. 159-160°C

(гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3083, 3061, 3025, 3000, 2981, 2952, 2919, 2890, 2866, 1697, 1613, 1596, 1569, 1491, 1455, 1408, 1397, 1380, 1365, 1337, 1308, 1275, 1254, 1239, 1172, 1159, 1150, 1091, 1052, 1038, 991, 978, 967, 946, 926, 879, 853, 842, 824, 809, 799, 791, 772, 756, 734, 719, 701, 597, 586, 542, 500, 493, 488, 439, 420, 388. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.27 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.75-1.98 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.86 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.16, 4.19 АВ-к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  10.9,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.98 д. д (1H, H-2,  $^3J_{2-3}$  5.9,  $^2J_{\text{PH}}$  13.0 Гц), 5.54 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.0 Гц), 5.96 д. д. д (1H, H-3,  $^3J_{3-2}$  5.9,  $^3J_{3-4}$  9.8,  $^3J_{\text{PH}}$  2.3 Гц), 6.62 д. д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  9.8,  $^4J_{\text{PH}}$  4.1 Гц), 6.96, 7.02 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.05 м (1H, H-5), 7.06 м (1H, H-7), 7.10 м (1H, H-8), 7.17 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.19, 7.23 м (4H,  $\text{H}_m$ ), 7.25 м (1H, H-6), 7.87 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.6 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 27.5 д и 27.8 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  3.9,  $^2J_{\text{PC}}$  3.2 Гц), 28.4 д и 28.6 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  56.3,  $^1J_{\text{PC}}$  55.4 Гц), 57.9 д (C-2,  $^1J_{\text{PC}}$  65.4 Гц), 59.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 93.7 ( $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 118.2 (C-8), 120.9 (C-3), 124.6 (C-7), 125.1 (C-4a), 126.5, 126.6 ( $\text{C}_n$ ), 127.6 (C-4), 127.5 (C-5), 128.06, 128.08 ( $\text{C}_o$ ), 128.6, 128.7 ( $\text{C}_m$ ), 130.1 (C-6), 139.6 (C-8a), 140.7 д и 140.6 д ( $\text{C}_{\text{unsat}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  13.4,  $^3J_{\text{PC}}$  12.0 Гц), 148.1 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 168.5 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -286.4. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 48.5. Найдено, %: С 73.91; Н 6.56; N 2.72; P 6.24.  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 74.21; Н 6.64; N 2.88; P 6.38.

#### Общая методика синтеза 1,2-дигидроизохинолинов (51a-e и 52a,б).

К раствору вторичного фосфинхалькогенида (**1-3**) (1.0 ммоль) в MeCN (4 мл) добавляли алкилпропионат (**20**, **21**, **45**) (0.55 ммоль) и изохинолин (**50**) (0.55 ммоль), перемешивали при 70-72°C в течение 0.5 ч, затем добавляли вторую порцию реагентов: алкилпропионат (**20**, **21**, **45**) (0.55 ммоль) и изохинолин (**50**) (0.55 ммоль) и перемешивали при 70-72°C еще 1.0-2.5 ч (таблица 11, схема 14). По окончании реакции растворитель удаляли при пониженном давлении. В случае 1,2-дигидроизохинолинов (**51a-г**) остаток промывали эфиром (3 мл x 3) и пересаждали из  $\text{CHCl}_3$  в гексан. В случае 1,2-дигидроизохинолинов (**51д,е**) после удаления растворителя остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент – гексан : ацетон :

хлороформ (14:2:1), сырой продукт промывали  $\text{CCl}_4$  (1 мл х 2). В случае 1,2-дигидроизохинолинов (**52а,б**) после удаления растворителя остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – бензол : ацетон (2:1), сырой продукт пересаждали из хлороформа в гексан.

**Метил-(E)-3-[1-(дифенилфосфорил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51а).** Выход 0.386 г (93%), коричневый порошок, т. пл. 225-226°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3082, 3055, 3022, 2991, 2949, 2920, 2844, 1694, 1613, 1598, 1568, 1487, 1457, 1438, 1426, 1364, 1341, 1312, 1292, 1266, 1236, 1224, 1186, 1174, 1153, 1119, 1098, 1075, 1045, 997, 967, 926, 856, 839, 818, 798, 771, 754, 727, 714, 701, 631, 585, 578, 567, 560, 545, 518, 506, 492, 475, 432, 406. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 3.63 с (3H, OMe), 5.05 д (1H, =CHCO<sub>2</sub>Me,  $^3J_{\text{транс}}$  13.5 Гц), 5.50 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.5 Гц), 5.59 д (1H, H-1,  $^2J_{\text{PH}}$  7.2 Гц), 6.25 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.5 Гц), 6.64 д (1H, H-8,  $^3J_{8-7}$  7.5 Гц), 6.86 д (1H, H-5,  $^3J_{5-6}$  7.5 Гц), 6.96 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7}$  7.5 Гц), 7.15 д. д (1H, H-7,  $^3J_{7-8} = ^3J_{7-6}$  7.5 Гц), 7.27 д (1H, >NCH=,  $^3J_{\text{транс}}$  13.5 Гц), 7.38 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.49 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.55, 7.71 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 50.9 (OMe), 64.4 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  65.0 Гц), 91.6 (=CHCO<sub>2</sub>Me), 110.1 (C-4), 124.6 (C-4a), 125.2 д (C-5,  $^4J_{\text{PC}}$  2.4 Гц), 127.06 д (C-6,  $^5J_{\text{PC}}$  2.2 Гц), 127.13 д (C-8,  $^3J_{\text{PC}}$  3.8 Гц), 128.3 д и 128.5 д (C<sub>m</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  11.3,  $^3J_{\text{PC}}$  11.5 Гц), 128.4 (C-3), 128.9 д (C-7,  $^4J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 128.2 д и 130.2 д (C<sub>unco</sub>,  $^1J_{\text{PC}}$  93.1,  $^1J_{\text{PC}}$  90.6 Гц), 131.8 д и 132.6 д (C<sub>o</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.3,  $^2J_{\text{PC}}$  8.6 Гц), 132.0 д (C-8a,  $^2J_{\text{PC}}$  3.1 Гц), 132.2 д и 132.3 д (C<sub>n</sub>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.9,  $^4J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 147.8 (>NCH=), 168.5 (CO<sub>2</sub>Me). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -280.4. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 27.9. Найдено, %: С 72.28; Н 5.02; N 3.34; P 7.36.  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 72.28; Н 5.34; N 3.37; P 7.46.

**Этил-(E)-3-[1-(дифенилфосфорил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51б).** Выход 0.373 г (87%), светло-коричневый порошок, т. пл. 218-219°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3081, 3055, 3023, 2976, 2927, 2867, 1691, 1610, 1567, 1487, 1456, 1438, 1426, 1392, 1364, 1342, 1313, 1299, 1292, 1272, 1259, 1237, 1187, 1175, 1150, 1118, 1097, 1073, 1045, 999, 967, 939, 927, 914, 875, 813, 799, 770, 754, 741, 725, 695, 631, 617, 585, 578, 566, 560,

543, 518, 508, 491, 474, 432. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.22 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 4.09 к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 5.05 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц), 5.50 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.5 Гц), 5.59 д (1H, H-1,  $^2J_{\text{PH}}$  7.6 Гц), 6.26 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.6 Гц), 6.66 д (1H, H-8,  $^3J_{8-7}$  7.6 Гц), 6.87 д (1H, H-5,  $^3J_{5-6}$  7.6 Гц), 6.97 д. д (1H, H-6,  $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7}$  7.6 Гц), 7.14 д. д (1H, H-7,  $^3J_{7-8} = ^3J_{7-6}$  7.6 Гц), 7.24 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц), 7.38 м (4H,  $\text{H}_m$ ), 7.50 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.59, 7.71 д. д (4H,  $\text{H}_o$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  11.0,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.4 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 59.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 64.1 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  70.2 Гц), 92.0 ( $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 109.9 (C-4), 124.5 (C-4a), 125.0 д (C-5,  $^4J_{\text{PC}}$  2.4 Гц), 126.9 д (C-6,  $^5J_{\text{PC}}$  2.2 Гц), 127.0 д (C-8,  $^3J_{\text{PC}}$  3.8 Гц), 128.1 д и 128.6 д ( $\text{C}_m$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  11.3,  $^3J_{\text{PC}}$  11.5 Гц), 128.5 (C-3), 128.2 д и 130.2 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  90.6,  $^1J_{\text{PC}}$  94.7 Гц), 128.8 д (C-7,  $^4J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 131.8 д и 132.6 д ( $\text{C}_o$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  9.6,  $^2J_{\text{PC}}$  8.8 Гц), 131.9 д (C-8a,  $^2J_{\text{PC}}$  3.1 Гц), 132.24 д и 132.25 д ( $\text{C}_n$ ,  $^4J_{\text{PC}}$  2.5,  $^4J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 147.6 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 167.9 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -279.8. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 28.0. Найдено, %: C 72.68; H 5.52; N 3.21; P 7.01.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ . Вычислено, %: C 72.72; H 5.63; N 3.26; P 7.21.

**Метил-(E)-3-[1-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51в).** Выход 0.401 г (85%), розовый порошок, т. пл. 197-198°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3084, 3062, 3026, 3002, 2865, 2842, 1700, 1609, 1568, 1496, 1455, 1438, 1421, 1365, 1348, 1303, 1276, 1230, 1196, 1154, 1122, 1107, 1069, 1029, 999, 973, 928, 884, 843, 820, 774, 761, 748, 698, 677, 629, 621, 579, 566, 550, 518, 512, 484, 456, 427. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.87-2.09 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.50, 2.78, 2.88 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.68 с (3H,  $\text{OMe}$ ), 5.24 д (1H, H-1,  $^2J_{\text{PH}}$  9.1 Гц), 5.27 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.7 Гц), 5.87 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.3 Гц), 6.43 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.3 Гц), 7.06 м (1H, H-5), 7.08 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.18 м (1H, H-7), 7.20 м (1H, H-8), 7.24 м (1H, H-6), 7.25 м (6H,  $\text{H}_m$ ,  $\text{H}_n$ ), 7.46 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.5 д и 27.9 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  3.6,  $^2J_{\text{PC}}$  3.3 Гц), 28.7 д и 29.0 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  54.7,  $^1J_{\text{PC}}$  55.3 Гц), 51.2 ( $\text{OMe}$ ), 92.2 ( $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 61.3 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  56.0 Гц), 109.9

(C-4), 124.5 (C-4a), 125.3 д (C-5,  $^4J_{PC}$  2.3 Гц), 126.5 ( $C_n$ , C-7), 127.4 д (C-8,  $^3J_{PC}$  3.9 Гц), 128.0 д (C-6,  $^5J_{PC}$  2.2 Гц), 128.1, 128.2 ( $C_o$ ), 128.7 ( $C_m$ ), 129.2 д (C-3,  $^3J_{PC}$  2.7 Гц), 130.8 д (C-8a,  $^2J_{PC}$  2.9 Гц), 140.7 д и 140.8 д ( $C_{unco}$ ,  $^3J_{PC}$  13.1 Гц), 147.6 (>NCH=), 168.4 ( $\underline{CO}_2Me$ ). Спектр ЯМР  $^{15}N$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_N$ , м. д.: -280.3. Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м. д.: 49.7. Найдено, %: С 73.78; Н 6.40; N 2.98; P 6.33.  $C_{29}H_{30}NO_3P$ . Вычислено, %: С 73.87; Н 6.41; N 2.97; P 6.57.

**Этил-(E)-3-[1-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51Г).** Выход 0.423 г (87%), розовый порошок, т. пл. 192-193°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3105, 3084, 3064, 3026, 3002, 2976, 2936, 2915, 2902, 2864, 1699, 1610, 1568, 1496, 1490, 1454, 1420, 1408, 1393, 1370, 1345, 1333, 1302, 1275, 1229, 1195, 1151, 1119, 1106, 1068, 1035, 997, 977, 926, 913, 896, 843, 813, 784, 761, 749, 706, 699, 678, 630, 580, 572, 550, 487, 457, 439, 417, 411. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м. д.: 1.23 т (3H,  $OCH_2Me$ ,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц), 1.90-2.11 м (4H,  $CH_2P$ ), 2.54, 2.70-2.96 м (4H,  $\underline{CH}_2Ph$ ), 4.15 к (2H,  $OCH_2$ ,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц), 5.26 уш. д (1H, H-1,  $^2J_{PH}$  9.1 Гц), 5.27 д (1H,  $=\underline{CH}CO_2Et$ ,  $^3J_{trans}$  13.6 Гц), 5.87 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.5 Гц), 6.42 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.5 Гц), 7.05, 7.11, 7.17, 7.25 м (10H, Ph; 4H, H-5,6,7,8), 7.45 д (1H, >NCH=,  $^3J_{trans}$  13.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 14.5 ( $OCH_2Me$ ), 27.5 д и 28.0 д ( $\underline{CH}_2Ph$ ,  $^2J_{PC}$  3.4,  $^2J_{PC}$  3.2 Гц), 28.7 д и 29.1 д ( $CH_2P$ ,  $^1J_{PC}$  54.0 Гц), 59.8 ( $OCH_2$ ), 61.2 д (C-1,  $^1J_{PC}$  63.4 Гц), 92.6 ( $=\underline{CH}CO_2Et$ ), 109.8 (C-4), 124.4 (C-4a), 125.2 д (C-5,  $^4J_{PC}$  2.3 Гц), 126.5 ( $C_n$ ), 127.5 д (C-8,  $^3J_{PC}$  3.7 Гц), 128.0 д (C-7,  $^4J_{PC}$  2.1 Гц), 128.09, 128.14 ( $C_o$ ), 128.65 (C-6), 128.67, 128.69 ( $C_m$ ), 129.2 д (C-3,  $^3J_{PC}$  2.6 Гц), 130.8 д (C-8a,  $^2J_{PC}$  2.8 Гц), 140.7 д и 140.8 д ( $C_{unco}$ ,  $^3J_{PC}$  13.2,  $^3J_{PC}$  12.9 Гц), 147.4 (>NCH=), 168.0 ( $\underline{CO}_2Et$ ). Спектр ЯМР  $^{15}N$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_N$ , м. д.: -280.5. Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м. д.: 49.8. Найдено, %: С 74.18; Н 6.58; N 2.90; P 6.13.  $C_{30}H_{32}NO_3P$ . Вычислено, %: С 74.21; Н 6.64; N 2.88; P 6.38.

**Метил-(E)-3-[1-(ди(2-фенилэтил)фосфортиоил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51Д).** Выход 0.415 г (85%), светло-коричневый порошок, т. пл. 152-153°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :

3084, 3061, 3027, 3001, 2964, 2940, 2904, 2862, 1707, 1636, 1615, 1566, 1496, 1486, 1455, 1438, 1419, 1385, 1363, 1336, 1298, 1272, 1234, 1196, 1169, 1154, 1122, 1107, 1050, 1030, 1010, 983, 945, 936, 928, 912, 886, 875, 827, 806, 788, 775, 745, 737, 712, 701, 673, 628, 606, 577, 572, 552, 545, 511, 492, 432. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.86-2.18 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.47, 2.79, 2.94 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.70 с (3H, OMe), 5.22 уш. с (1H, H-1), 5.25 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц), 5.95 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.5 Гц), 6.49 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.5 Гц), 7.04, 7.08 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.10 м (1H, H-5), 7.17 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.23, 7.25 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.31 м (3H, H-6,7,8), 7.46 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.6 д и 29.1 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  3.1,  $^2J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 30.8 д и 30.9 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  39.7,  $^1J_{\text{PC}}$  40.2 Гц), 51.2 (OMe), 65.8 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  42.5 Гц), 92.5 ( $=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 110.8 (C-4), 124.3 (C-4a), 125.2 д (C-5,  $^4J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 126.49, 126.52 (C<sub>n</sub>), 127.8 д (C-8,  $^3J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 127.9 д (C-7,  $^4J_{\text{PC}}$  4.0 Гц), 128.26 (C-6), 128.26, 128.28 (C<sub>o</sub>), 128.65, 128.69 (C<sub>m</sub>), 129.5 д (C-3,  $^3J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 130.7 д (C-8a,  $^2J_{\text{PC}}$  2.9 Гц), 140.5 д и 140.6 д (C<sub>imco</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  14.8,  $^3J_{\text{PC}}$  14.0 Гц), 147.9 ( $>\text{NCH}=\text{}$ ), 168.4 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -277.9. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 60.5. Найдено, %: C 71.26; H 6.16; N 2.97; P 6.27; S 6.69.  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: C 71.43; H 6.20; N 2.87; P 6.35; S 6.58.

**Этил-(E)-3-[1-(ди(2-фенилэтил)фосфортиоил)-2(1H)-изохинолинил]-2-пропеноат (51e).** Выход 0.412 г (82%), светло-коричневый порошок, т. пл. 75-76°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3084, 3062, 3025, 2977, 2927, 2866, 1698, 1609, 1567, 1496, 1454, 1424, 1392, 1370, 1344, 1301, 1273, 1262, 1254, 1193, 1152, 1119, 1106, 1035, 974, 954, 942, 927, 862, 824, 807, 776, 754, 699, 676, 598, 579, 557, 545, 493, 483, 432. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.26 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.89-2.21 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.43, 2.70-3.00 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.15, 4.18 АВ-к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  11.3,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 5.24 уш. с (1H, H-1), 5.26 д (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц), 5.94 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.4 Гц), 6.49 д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.4 Гц), 7.03, 7.10 м (4H, H<sub>o</sub>), 7.10-7.17, 7.22-7.36 м (6H, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, Ph; 4H, H-5,6,7,8), 7.46 д (1H,  $>\text{NCH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  13.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

(CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.5 (OCH<sub>2</sub>Me), 28.7 д и 29.1 д (CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.3, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 2.6 Гц), 30.9 д и 31.0 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 40.1, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 38.4 Гц), 59.9 (OCH<sub>2</sub>), 65.8 д (C-1, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 43.2 Гц), 93.0 д (=CHCO<sub>2</sub>Et, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.0 Гц), 110.7 (C-4), 124.2 (C-4a), 125.2 (C-5, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.5 Гц), 126.50, 126.51 (C<sub>n</sub>), 127.7 д (C-8, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 2.4 Гц), 128.0 д (C-7, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 4.0 Гц), 128.3 (C<sub>o</sub>), 128.66 (C-6), 128.68 (C<sub>m</sub>), 129.5 д (C-3, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 130.1 д (C-8a, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 140.6 д и 140.7 д (C<sub>unco</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.0, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.8 Гц), 147.8 (>NCH=), 167.9 (CO<sub>2</sub>Et). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>N</sub>, м. д.: -278.6. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м. д.: 59.9. Найдено, %: С 71.57; Н 6.36; N 2.77; P 5.88; S 6.59. C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>PS. Вычислено, %: С 71.83; Н 6.43; N 2.79; P 6.17; S 6.39.

**Диметил-(E)-2-[1-(дифенилфосфорил)-2(1H)-изохинолинил]-2-бутендиоат (52a).** Выход 0.301 г (60%), желтый порошок, т. пл. 108-109°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3081, 3059, 3026, 2981, 2926, 2906, 2856, 1737, 1702, 1698, 1589, 1567, 1492, 1474, 1458, 1438, 1401, 1381, 1359, 1287, 1254, 1196, 1181, 1150, 1114, 1096, 1076, 1044, 1024, 998, 927, 864, 805, 772, 752, 722, 701, 665, 553, 541, 518, 501, 421. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м. д.: 1.18 т и 1.31 т (6H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1 Гц), 4.031 АВ-к и 4.034 АВ-к (2H, =CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 11.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1 Гц), 4.31 АВ-к и 4.35 АВ-к (2H, >N(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me)C=, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 10.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1 Гц), 5.13 с (1H, =CHCO<sub>2</sub>Et), 5.56 д (1H, H-4, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> 7.6 Гц), 5.68 д (1H, H-1, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 9.6 Гц), 6.20 д (1H, H-3, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.6 Гц), 6.83 д (1H, H-8, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> 7.6 Гц), 6.88 д (1H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub> 7.6 Гц), 7.04 д. д (1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>6-7</sub> 7.6 Гц), 7.14 д. д (1H, H-7, <sup>3</sup>J<sub>7-8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>7-6</sub> 7.6 Гц), 7.29, 7.42 м (4H, H<sub>m</sub>), 7.41, 7.51 м (2H, H<sub>n</sub>), 7.58, 7.74 м (4H, H<sub>o</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 13.8, 14.3 (OCH<sub>2</sub>Me), 59.7 (=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 62.4 (>N(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me)C=), 62.9 д (C-1, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 69.2 Гц), 92.6 д (=CHCO<sub>2</sub>Et, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 1.4 Гц), 111.9 (C-4), 124.8 (C-4a), 124.9 д (C-8, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 2.5 Гц), 126.0 (C-3), 127.3 д (C-5, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 4.0 Гц), 127.4 д (C-6, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> 2.4 Гц), 128.2 д и 128.3 д (C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.6, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.2 Гц), 128.8 д (C-7, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.9 Гц), 128.18 д и 130.1 д (C<sub>unco</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 90.6, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 93.7 Гц), 131.1 д (C-8a, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.2 Гц), 131.7 д и 132.4 д (C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.5, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 8.7 Гц), 132.1 д и 132.3 д (C<sub>n</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.0, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.9 Гц), 149.8 (>N(CO<sub>2</sub>Et)C=), 164.2 (=CHCO<sub>2</sub>Et), 166.3 д (>N(CO<sub>2</sub>Et)C=, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>

1.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -283.0. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 27.8. Найдено, %: С 69.25; Н 5.63; N 2.72; Р 5.98.  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NO}_5\text{P}$ . Вычислено, %: С 69.45; Н 5.63; N 2.79; Р 6.18.

**Диметил-(*E*)-2-[1-(ди(2-фенилэтил)фосфорил)-2(1*H*)-изохинолинил]-2-бутендиоат (526)**. Выход 0.413 г (74%), светло-желтый порошок, т. пл. 165-166°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3084, 3061, 3028, 2982, 2942, 2905, 2872, 1728, 1700, 1584, 1565, 1496, 1454, 1405, 1382, 1372, 1341, 1284, 1251, 1201, 1152, 1107, 1096, 1070, 1046, 1020, 945, 928, 890, 860, 826, 812, 776, 750, 698, 666, 613, 583, 565, 542, 509, 488, 461, 434. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м. д.: 1.22 т и 1.34 т (6H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 1.90, 2.01, 2.24 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.42, 2.68, 2.89 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.11 к и 4.47 к (4H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 5.39 д (1H, H-1,  $^2J_{\text{PH}}$  11.4 Гц), 5.48 с (1H,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 5.98 д (1H, H-4,  $^3J_{4-3}$  7.6 Гц), 6.34 д. д (1H, H-3,  $^3J_{3-4}$  7.6,  $^4J_{3-1}$  0.6 Гц), 7.10 д (1H, H-5,  $^3J_{5-6}$  7.1 Гц), 7.09, 7.15 м (4H,  $\text{H}_o$ ), 7.17 м (2H,  $\text{H}_n$ ), 7.26 м (4H,  $\text{H}_m$ ), 7.27 м (3H, H-6,7,8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.8, 14.3 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 27.4 д и 28.1 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  4.0,  $^2J_{\text{PC}}$  3.4 Гц), 29.1 д и 29.8 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  54.4,  $^1J_{\text{PC}}$  55.4 Гц), 60.2, 62.8 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 60.6 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  62.9 Гц), 92.9 ( $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 112.0 (C-4), 124.8 (C-4a), 125.2 (C-5), 126.38 (C-3), 126.40, 126.5 ( $\text{C}_n$ ), 127.6 д (C-8,  $^3J_{\text{PC}}$  3.9 Гц), 128.0, 128.1 ( $\text{C}_o$ ), 128.4 д (C-6,  $^5J_{\text{PC}}$  2.1 Гц), 128.62, 128.64 ( $\text{C}_m$ ), 129.3 д (C-7,  $^4J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 130.3 д (C-8a,  $^2J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 140.7 д и 140.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  14.0,  $^3J_{\text{PC}}$  13.6 Гц), 150.1 ( $>\text{N}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}=\text{}$ ), 164.1 ( $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 166.4 ( $>\text{N}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}=\text{}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -285.4. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.2. Найдено, %: С 70.95; Н 6.25; N 2.53; Р 5.25.  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{P}$ . Вычислено, %: С 71.08; Н 6.51; N 2.51; Р 5.55.

## ВЫВОДЫ

1. Реализована реакция присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в отсутствие растворителя, предложен оригинальный вариант окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с гидроксисоединениями и открыто трехкомпонентное взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами и азинами. В результате разработаны удобные методы синтеза функциональных гидроксилсодержащих третичных фосфинхалькогенидов, эфиров фосфиновых кислот и *C*-фосфорилированных *N*-винилдигидроазинов.

2. Вторичные фосфинхалькогениды легко при комнатной температуре или незначительном нагревании присоединяются к различным альдегидам в отсутствие растворителя и катализатора, образуя гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды практически с количественным выходом. Исключение органического растворителя из реакционной среды позволяет при прочих равных условиях значительно (в большинстве случаев в несколько раз) снизить время реакции, а также повысить ее эффективность.

3. Реализовано легкое окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с флавонами (3-гидрокси-, 3-гидрокси-7-метокси-, 3-гидрокси-4'-метокси- и 5,7-дигидроксифлавонами) и с диацетон-*D*-глюкозой, протекающее в системе  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  с участием гидроксильной группы природного субстрата и приводящее к соответствующим функционализированным *O*-эфирам халькогенофосфиновых кислот.

4. На основе прямого фосфорилирования спиртов или фенолов системой вторичные фосфинхалькогениды/ $\text{CCl}_4$  обнаружен концептуально важный факт возможности проведения реакции типа Атертона-Тодда без использования основания.

5. Открыта трехкомпонентная реакция между вторичными фосфинхалькогенидами, азинами и электронодефицитными ацетиленами, приводящая к *C*-фосфорилированным *N*-винилдигидроазином - синтетически

и фармакологически перспективным глубокофункционализированным гетероциклическим системам с ранее неизвестным сочетанием функциональных групп.

- Основное направление *C*-фосфорилирования и *N*-винилирования пиридина и 2-метилпиридина системой вторичные фосфинхалькогениды/алкилпропилаты - это стереоселективное образование с высоким выходом (*E*)-*N*-этенил-1,4-дигидропиридинов с халькогенофосфорильным заместителем в положении 4 пиридинового цикла.
- В сравнимых условиях трехкомпонентное взаимодействие между хинолином или изохинолином, вторичными фосфинхалькогенидами и алкилпропиолатами или диалкилацетилендикарбоксилатами приводит к *C*-халькогенофосфорильным (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолинам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alguacil, F. J. Transport of  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  across a supported liquid membrane using mixtures of amine primene JMT and phosphine oxide cyanex 923 / F. J. Alguacil, M. Alonso // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 74, N 1-2. – P. 157-163.
2. Chan, Z. Uranium(VI) extraction by Winsor II microemulsion systems using trialkyl phosphine oxide / Z. Chan, Y. Yan-Zhao, Z. Tao, H. Jian, L. Chang-Hong // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2005. – Vol. 265, N 3. – P. 419-421.
3. Flett, D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants / D. S. Flett // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690, N 10. – P. 2426-2438.
4. Nguyen, C. Q. Facile and reproducible syntheses of bis(dialkylselenophenyl)selenides and -diselenides: X-ray structures of  $(i\text{-Pr}_2\text{PSe})_2\text{Se}$ ,  $(i\text{-Pr}_2\text{PSe})_2\text{Se}_2$  and  $(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{Se}$  / C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien // *Chem. Commun.* – 2006. – N 20. – P. 2179-2181.
5. Liu, H. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal group II–VI semiconductor nanocrystal synthesis / H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 2. – P. 305-312.
6. Hua, G. New P–Se compounds from the reaction of 2,4-bis(phenyl)-1,3-diselenadiphosphetane-2,4-diselenide with alkyl-diols / G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64, N 23. – P. 5442-5448.
7. Glueck, D. S. Recent advances in metal-catalyzed C-P bond formation / D. S. Glueck // *Top. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 31. – P. 65-100.

8. Shaikh, T. M. Secondary phosphine oxides: versatile ligands in transition metal-catalyzed cross-coupling reactions / T. M. Shaikh, C.-M. Weng, F.-E. Hong // *Coord. Chem. Rev.* – 2012 – Vol. 256, N 9-10. – P. 771-803.
9. Chandrasekharan, P. Gadolinium chelate with DO3A conjugated 2-(diphenylphosphoryl)-ethyl-diphenylphosphonium cation as potential tumor-selective MRI contrast agent / P. Chandrasekharan, C.-X. Yong, Z. Poh, T. He, Z. He, S. Liu, E. G. Robins, K.-H. Chuang, C.-T. Yang // *Biomaterials.* – 2012 – Vol. 33, N 36. – P. 9225-9231.
10. Silva, T. F. S. Cobalt and zinc compounds bearing 1,10-phenanthroline-5,6-dione or 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane derivatives – synthesis, characterization, cytotoxicity, and cell selectivity studies / T. F. S. Silva, P. Smolenski, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva, A. R. Fernandes, D. Luis, A. Silva, S. Santos, P. M. Borralho, C. M. P. Rodrigues, A. J. L. Pombeiro // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N 21. – 3651-3658.
11. Jaros, S. W. New silver BioMOFs driven by 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-7-sulfide (PTA=S): synthesis, topological analysis and antimicrobial activity / S. W. Jaros, P. Smolenski, M. F. C. Guedes da Silva, M. Florek, J. Krol, Z. Staroniewicz, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15, N 40. – P. 8060-8064.
12. Sun, W. Semiconducting polymer dots doped with europium complexes showing ultranarrow emission and long luminescence lifetime for time-gated cellular imaging / W. Sun, J. Yu, R. Deng, Y. Rong, B. Fujimoto, C. Wu, H. Zhang, D. T. Chiu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52, N 43. – P. 11294-11297.
13. Плотникова, Г. В. Триорганилфосфиноксиды – эффективные замедлители горения поливинилхлоридных пластизолов / Г. В.

- Плотникова, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, А. К. Халлиулин, В. П. Удилов, К. А. Кузнецов // ЖПХ. – 2008. – Т. 84, Вып. 2. – С. 314-320.
14. Howell, B. A. Thermal stability of phosphinated diethyl tartrate / B. A. Howell, K. E. Carter // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – Vol. 102, N 3. – P. 493-498.
  15. Chen, M.-J. Inherently flame-retardant flexible polyurethane foam with low content of phosphorus-containing cross-linking agent / M.-J. Chen, C.-R. Chen, Y. Tan, J.-Q. Huang, X.-L. Wang, L. Chen, Y.-Z. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53, N 3. – 1160-1171.
  16. Nawrot, B. Analogues of acyclic nucleosides derived from tris-(hydroxymethyl)phosphine oxide or bis-(hydroxymethyl)phosphinic acid coupled to DNA nucleobases / B. Nawrot, O. Michalak, E. D. Clercq, W. J. Stec // *Antivir. Chem. Chemother.* – 2004. – Vol. 15, N 6. – P. 319-328.
  17. Vassiliou, S. A synthetic method for diversification of the P10 substituent in phosphinic dipeptides as a tool for exploration of the specificity of the S10 binding pockets of leucine aminopeptidases / S. Vassiliou, M. Xeilari, A. Yiotakis, J. Grembecka, M. Pawełczak, P. Kafarski, A. Mucha // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15, N 9. – P. 3187-3200.
  18. Alexandre, F.-R. Synthesis and biological evaluation of aryl-phospho-indole as novel HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors / F.-R. Alexandre, A. Amador, S. Bot, C. Caillet, T. Convard, J. Jakubik, C. Musiu, B. Poddesu, L. Vargiu, M. Liuzzi, A. Roland, M. Seifer, D. Standring, R. Storer, C. B. Dousson // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54, N 1. – P. 392-395.
  19. Olsson, R. I. Synthesis and evaluation of diphenylphosphinic amides and diphenylphosphine oxides as inhibitors of Kv1.5 / R. I. Olsson, I. Jacobson, J. Boström, T. Fex, A. Björe, C. Olsson, J. Sundell, U. Gran, A. Öhrn, A.

- Nordin, J. Gyll, M. Thorstensson, A. Hayen, K. Aplanter, O. Hidestal, F. Jiang, G. Linhardt, E. Forsström, T. Collins, M. Sundqvist, E. Lindhardt, A. Astrand, B. Löfberg // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 23, N 3. – P. 706-710.
20. Liu, T. Discovery of small molecular inhibitors targeting HIV-1 gp120-CD4 interaction driven from BMS-378806 / T. Liu, B. Huang, P. Zhan, E. D. Clercq, X. Liu // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 86. – P. 481-490.
21. Artem'ev, A. V. One-pot reaction of secondary phosphine selenides with Se and N-bases: a novel synthesis of diorganodiselenophosphate / A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, S. V. Fedorov, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov // *Synthesis.* – 2009. – N 19. – P. 3332-3339.
22. Oparina, L. A. A Simple atom-economic synthesis of functional tertiary phosphine chalcogenides bearing furan or tetrahydrofuran rings / L. A. Oparina, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, O. V. Vysotskaya, A. V. Stepanov, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Synthesis.* – 2009. – N 20. – P. 3427-3433.
23. Artem'ev, A. V. Facile atom-economic synthesis of ammonium diselenophosphinates *via* three-component reaction of secondary phosphines, elemental selenium and ammonia / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, B. A. Trofimov // *Synthesis.* – 2010. – N 11. – P. 1777-1780.
24. Lam, K. Novel electrochemical deoxygenation reaction using diphenylphosphinates / K. Lam, I. E. Markó // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13, N 3. – P. 406-409.

25. Hoshi, N. Palladium-catalyzed phosphinylation of terminal alkynes / N. Hoshi, T. Kashiwabara, M. Tanaka // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – Vol. 53, N 16. – P. 2078-2081
26. Le Corre, S. S. Atherton-Todd reaction: mechanism, scope and applications / S. S. Le Corre, M. Berchel, H. Couthon-Gourvès, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 10. – P. 1166-1196.
27. Мальшева, С. Ф. Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементарного фосфора реакцией Трофимова-Гусаровой / С. Ф. Мальшева, С. Н. Арбузова; под. ред. Д. Л. Рахманкулова. – Москва: Химия, 2003. – С. 160-178.
28. Arbuzova, S. N. Nucleophilic and free-radical additions of phosphines and phosphine chalcogenides to alkenes and alkynes / S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *ARKIVOC.* – 2006. – Part (v). – P. 12-36.
29. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19, N 6. – P. 295-302.
30. Gusarova, N. K. Novel general halogen-free methodology for the synthesis of organophosphorus compounds / N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov // *Pure Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 84, N 3. – P. 439-459.
31. Нифантьев, Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений / Э. Е. Нифантьев. – Москва: Наука, 1983. – 263 с.
32. Вацуро, К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко – Москва: Химия, 1976. – 528 с.

33. Ерастов, О. А. Функциональнозамещенные фосфины и их производные / О. А. Ерастов, Г. Н. Никонов. – Москва: Наука, 1986. – 326 с.
34. Кабачник, М. И. Межфазный катализ в фосфорорганической химии / М. И. Кабачник, Т. А. Матрьюкова. – Москва: Эдиториал УРСС, 2002. – 320 с.
35. Zheng, J. The reaction activity of aromatic carbonyl compounds with diphenylphosphine oxide studied by  $^{31}\text{P}$  NMR / J. Zheng, X. Feng, Y. Yu, X. Zhen, Y. Zhao // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. – 2013. – Vol. 188, N 8. – P. 1080-1087.
36. Peters, G. Reactions of secondary phosphine sulfides / G. Peters // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol. 27, N 6. – P. 2198-2201.
37. Keglevich, G. Microwave-assisted synthesis of  $\alpha$ -hydroxybenzylphosphonate and -benzylphosphine oxides / G. Keglevich, V. R. Toth, L. Drahos // *Heteroatom Chem.* – 2011. – Vol. 22, N 1. – P. 15-17.
38. Keglevich, G. Environmentally friendly chemistry with organophosphorus syntheses in focus / G. Keglevich, A. Grun, P. Bagi, E. Balint, N. Z. Kiss, R. Kovacs, E. Jablonkai, T. Kovacs, E. Fogassy, I. Greiner // *Per. Pol. Chem. Eng.* – 2015. – Vol. 59, N 1. – P. 82-95.
39. Kleiner, H.-J. Herstellung und umsetzungen von dimethylphosphinoxid / H.-J. Kleiner // *Liebigs Ann. Chem.* – 1974. – N 5. – P. 751-764.
40. Miller, R. C. Disubstituted phosphine oxides. Addition reactions with aldehydes and ketones / R. C. Miller, C. D. Miller, W. Rogers, L. A. Hamilton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79, N 2. – P. 424-427.
41. Васильева, Т. В. Фосфорилированные аминосоединения на основе реакции бис(2,5-диметоксифенил)фосфинистой кислоты с

- ароматическими альдегидами / Т. В. Васильева, М. П. Осипова, В. В. Кормачев // ЖОХ. – 1997. – Т. 67, Вып. 3. – С. 384-386.
42. Horspool, W. M. Reactions of carbonyl compounds with tervalent phosphorus reagents. Part. III. The formation of olefins by deoxygenation of carbonyl compounds with diphenylphosphine oxide / W. M. Horspool, S. T. McNeilly, J. A. Miller, I. M. Young // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1972. – N 8. – P. 1113-1117.
43. Haynes, R. K. Stereoselective preparation of functionalized tertiary P-chiral phosphine oxides by nucleophilic addition of lithiated *tert*-butylphenylphosphine oxide to carbonyl compounds / R. K. Haynes, W. W. L. Lain, L. L. Yeung // Tetrahedron Lett. – 1996. – Vol. 37, N 27. – P. 4729-4732.
44. Emoto, T. Metal phosphinylides and phosphinothioylides. I. Formation of metal diphenylphosphinylides and diphenylphosphinothioylides and the reactions with some organic halides and aldehydes / T. Emoto, H. Gomi, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – Vol. 47, N 10. – P. 2449-2452.
45. Well, M. Addition von dimethylphosphinoxid bzw. -sulfid an carbonylverbindungen; darstellung von  $\alpha$ -hydroxyphosphinoxiden bzw. -sulfiden / M. Well, R. Schmutzler // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 1992. – Vol. 72. – P. 171-187.
46. Иванова, Н. И. Реакция вторичных фосфинхалькогенидов с 2,2,2-трихлорацетальдегидом / Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Н. А. Коновалова, А. П. Волков, Г. Г. Левковская, Л. И. Ларина, В. А. Трофимов // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, Вып. 10. – С. 1607-1612.

47. Кабачник, М. И. Химия фосфорорганических соединений: избранные труды / М. И. Кабачник. – Москва: Наука, 2008. – Т. 2 (442 с.).
48. Zeng, Z. The formation mechanism of the  $\alpha$ -hydroxyphosphonate: A theoretical study / Z. Zeng, H. Fang, Y. Zhao // Abstract book: 17th international conference on phosphorus chemistry – Xiamen, China – 2007. – P. 257.
49. Иванова, Н. И. Некаталитическое гидрофосфорилирование и гидротрифосфорилирование гидроксильных альдегидов / Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Н. А. Коновалова, Л. М. Синеговская, В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, Н. Д. Авсеенко, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, Вып. 1. – С. 102-106.
50. Ivanova, N. I. Chemo- and stereoselective addition of diorganylphosphine oxides to  $\alpha,\beta$ -ethylenic aldehydes // N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, E. A. Nikitina, A. I. Albanov, L. M. Sinegovskaya, M. V. Nikitin, N. A. Konovalova, B. A. Trofimov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2004. – Vol. 179, N 1. – P. 7-18.
51. Гусарова, Н. К. Хемоселективное некаталитическое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к цитралю / Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, Н. А. Коновалова, А. И. Албанов Л. М. Синеговская, Н. Д. Авсеенко, Б. Г. Сухов, А. И. Михалева, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, Вып. 3. – С. 444-448.
52. Медведева, А. С. Влияние гетероатома на реакционную способность кремний- и германийацетиленовых спиртов, эфиров, карбонильных соединений / А. С. Медведева // ЖОХ. – 1996. – Т. 32, Вып. 2. – С. 289-303.

53. Gusarova, N. K. Regioselective addition of secondary phosphine oxides to 3-(trialkylsilyl)- and 3-(trialkylgermyl)-2-propynals / N. K. Gusarova, A. M. Reutskaya, N. I. Ivanova, A. S. Medvedeva, M. M. Demina, P. S. Novopashin, A. V. Afonin, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – Vol. 659, N 1-2. – P. 172-175.
54. Gusarova, N. K. Non-catalyzed, atom-economic, high-yield synthesis of tertiary  $\alpha$ -hydroxyphosphane selenides / N. K. Gusarova, N. I. Ivanova, N. A. Konovalova, B. G. Sukhov, L. V. Baikalova, L. M. Sinegovskaya, D. V. Pavlov, B. A. Trofimov // *Synthesis.* – 2006. – N 24. – P. 4159-4162.
55. Иванова, Н. И. Реакция вторичных фосфиноксидов с ароматическими альдегидами / Н. И. Иванова, М. А. Реуцкая, Н. К. Гусарова, А. С. Медведева, А. В. Афонин, И. А. Ушаков, А. А. Татарина, Б. А. Трофимов // *ЖОХ.* – 2003. – Т. 73, Вып. 9. – С. 1433-1436.
56. Hoge, B. Stable phosphinous acids / B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690, N 10. – P. 2382-2387.
57. Goerlich, J. R.  $\alpha$ -Hydroxyphosphinooxide und -sulfide durch addition von dimethylphosphinooxid bzw. -sulfid an aldehyde und ketone / J. R. Goerlich, R. Schmutzler // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 1995. – Vol. 101. – P. 213-220.
58. Andersen, N. G. 2-Furyl phosphines as ligands for transition-metal-mediated organic synthesis / N. G. Andersen, B. A. Keay // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, N 4. – P. 997-1030.
59. Weststrate, N. Fischer-type carbene complexes of tris(1,4-phenylene)amines and tri(2-furyl)phosphine / N. Weststrate, I. Fernández, D. C. Liles, N. Jaarsveld, S. Lotz // *Organometallics.* – 2015. – Vol. 34, N 4. – P. 696-710.

60. Иванова, Н. И. Фосфорилирование фурфурола вторичными фосфиноксидами / Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Е. А. Никитина, А. С. Медведева, М. Л. Альперт, Б. А. Трофимов // ХГС. – 2004. – Вып. 4. – С. 520-523.
61. Иванова, Н. И. Направленный синтез третичных фосфинхалькогенидов с пиридином и функциональными гидроксигруппами / Н. И. Иванова, П. А. Волков, Н. К. Гусарова, Л. И. Ларина, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2011. – Т. 81, Вып. 2. – С. 215-221.
62. Байкалова, Л. В. Винильные и этильные производные 2-амино- и 2-формилимидазолов в реакции конденсации / Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, А. М. Шулунова // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – Вып. 5. – С. 971-974.
63. Пат. 2038079 РФ, А61К31/315. Антидот окиси углерода / Е. С. Домнина, А. И. Скушникова, М. Г. Воронков, О. Ю. Урюпов, Л. А. Тиунов, Э. Д. Руказенков, В. В. Чумаков, С. И. Арутюнян, Т. М. Соколовская, В. А. Серов, В. Т. Жилеев; заявитель и патентообладатель Иркутский институт органической химии СО АН СССР – N 4502450/14; заявл. 04.11.1988; опубл. 27.06.1995.
64. Пат. 2157813 РФ, С07F15/06, А61К31/4164, А61Р7/06, А61Р37/02, А61Р31/04. Средство, обладающее лейкопозстимулирующим, иммуномодулирующим и антибактериальным действием / Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Б. А. Трофимов, С. И. Кулинич, С. И. Колесников, Е. В. Одареева; заявитель и патентообладатель Иркутский институт органической химии СО АН СССР – N 98108632/04; заявл. 29.04.1998; опубл. 20.10.2000.
65. Пат. 2204392 РФ, А61К31/555, А61К31/4164, А61Р17/06. Средство для лечения псориаза / Х. Х. Бабаниязов, З. Х. Бабаниязова, Б. А.

- Трофимов, В. К. Станкевич, Л. В. Байкалова, С. П. Нечипоренко, Д. Д. Гришак, В. Н. Шилов, В. А. Баринов; заявитель и патентообладатель Х. Х. Бабаниязов, З. Х. Бабаниязова – N 2001133082/14; заявл. 10.12.2001; опубл. 20.05.2003.
66. Пат. РФ 2290927, А61К31/315, А61Р9/06, А61Р9/10. Коронароактивное антиишемическое и антиаритмическое средство / Х. Х. Бабаниязов, М. А. Зайцева, С. П. Нечипоренко, Б. А. Трофимов, В. А. Баринов, Н. В. Пронина, З. Х. Бабаниязова, В. К. Станкевич, Л. В. Байкалова, Н. С. Грачев, Д. Д. Гришак, М. С. Некрасов; заявитель и патентообладатель Х. Х. Бабаниязов – N 2005119124/15; заявл. 21.06.2005; опубл. 10.01.2007.
67. Пат. РФ 2290928, А61К31/4164, А61Р39/02, А61Р37/02, А61Р1/16. Капсулированная форма ацизола / Н. В. Пронина, Х. Х. Бабаниязов, С. П. Нечипоренко, Б. А. Трофимов, В. А. Баринов, З. Х. Бабаниязова, Л. В. Байкалова, В. К. Станкевич, М. С. Некрасов, Н. М. Хамидуллин, Д. Д. Гришак, Н. С. Грачев; заявитель и патентообладатель Х. Х. Бабаниязов – N 2005109945/15; заявл. 21.06.2005; опубл. 10.01.2007.
68. Пат. РФ 2301062, А61К31/315, А61Р1/02. Средство для лечения заболеваний пародонта / М. С. Некрасов, Х. Х. Бабаниязов, И. Р. Бобр, С. П. Нечипоренко, Б. А. Трофимов, В. А. Баринов, Н. В. Пронина, З. Х. Бабаниязова, В. К. Станкевич, Л. В. Байкалова, Д. Д. Гришак, Н. М. Хамидуллин, И. И. Шавва; заявитель и патентообладатель М. С. Некрасов – N 2005128615/14; заявл. 14.09.2005; опубл. 20.06.2007.
69. Байкалова, Л. В. Комплексообразование и гидратация винильных производных 2-формилимидазола и -бензимидазола при взаимодействии с хлоридами металлов / Л. В. Байкалова, Е. С.

- Домнина, Т. В. Кашик, Г. А. Гаврилова, В. А. Кухарева, А. В. Афонин, Т. В. Мамасева // ЖОХ. – 1998. – Т. 68, Вып. 5. – С. 842-847.
70. Гусарова, Н. К. Синтез и свойства 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолов / Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, А. М. Реуцкая, Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, И. А. Зырянова // ХГС. – 2002. – Вып. 1. – С. 71-77.
71. Чипанина, Н. Н. Водородные связи в 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолах / Н. Н. Чипанина, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская, Л. В. Каницкая, С. В. Федоров, И. А. Зырянова, Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, М. П. Тиунов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, Вып. 4. – С. 591-595.
72. Иванова, Н. И. Атом-экономный синтез новых имидазолов и бензимидазолов с тиофосфорильными и гидроксильными группами / Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Н. А. Коновалова, И. А. Зырянова, А. И. Албанов Л. М. Синеговская, В. А. Кухарева, А. А. Татарина, Н. Д. Авсеенко, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ХГС. – 2005. – Вып. 3. – С. 365-371.
73. Иванова, Н. И. Реакция альдегидов имидазольного ряда с бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинхалькогенидами: синтез полифункциональных гетероциклических систем / Н. И. Иванова, П. А. Волков, Л. В. Байкалова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ХГС. – 2008. – Вып. 11. – С. 1676-1679.
74. Байкалова, Л. В. Конкурентная координация 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолов с хлоридами металлов / Л. В. Байкалова, И. А. Зырянова, Н. Н. Чипанина, Л. М. Синеговская,

- Н. И. Иванова, Т. В. Мамасева, Н. К. Гусарова, А. В. Афонин, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, Вып. 2. – С. 226-232.
75. Байкалова, Л. В. Синтез комплексов металлов с 2-[бис-(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-органилимидазолами: кристаллическая структура  $ZnCl_2 \cdot 2L$  / Л. В. Байкалова, В. И. Сокол, Н. Н. Чипанина, Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, А. В. Афонин, П. Н. Андреев, В. С. Сергиенко, Б. А. Трофимов // Коорд. Химия. – 2008. – Т. 34, N 7. – С. 488-500.
76. Сокол, В. И. Влияние межмолекулярных взаимодействий на конформацию молекулы 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазола (L) при комплексообразовании с  $ZnCl_2$ : кристаллическая и молекулярная структура молекулы L / В. И. Сокол, Л. В. Байкалова, В. С. Сергиенко, Н. Н. Чипанина, Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖНХ. 2009. – Т. 54, N 6. – С. 971-980.
77. Atherton, F. R. Studies on phosphorylation. Part II. The reaction of dialkyl phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases. A new method for the phosphorylation of amines / F. R. Atherton, H. T. Openshw, A. R. Todd // J. Chem. Soc. – 1945. – P. 660-663.
78. Atherton, F. R. Studies on phosphorylation. Part III. Further observations on the reaction of phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases and its application to the phosphorylation of alcohols / F. R. Atherton, A. R. Todd // J. Chem. Soc. – 1947. – P. 674-678.
79. Бондаренко, Н. А. Синтез несимметричных диалкиламинов на основе амидов дифенилфосфиновой кислоты / Н. А. Бондаренко, А. В. Харламов, А. Г. Вендило // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – Вып. 9. – С. 1814-1826.

80. Wang, G. Stereospecific coupling of *H*-phosphinates and secondary phosphine oxides with amines and alcohols: a general method for the preparation of optically active organophosphorus acid derivatives / G. Wang, R. Shen, Q. Xu, M. Goto, Y. Zhao, L.-B. Han // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, N 11. – P. 3890-3892.
81. Иванова, Н. И. Синтез амидов халькогенфосфиновых кислот с пиридиновым кольцом / Н. И. Иванова, П. А. Волков, Л. И. Ларина, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // *ХГС.* – 2011. – Вып. 11. – С. 1668-1674.
82. Gusarova, N. K. A simple one-pot synthesis of phosphinoselenoic amides and diamides from secondary phosphine selenides and amines using Et<sub>3</sub>N-CCl<sub>4</sub> / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, L. I. Larina, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, N 18. – P. 2367-2369.
83. Gusarova, N. K. Oxidative transition-metal-free cross-coupling of secondary phosphine chalcogenides and alcohols or phenols: a facile, expedient synthesis of phosphinochalcogenoic *O*-esters / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, L. I. Larina, B. A. Trofimov // *Synthesis.* – 2011. – N 22. – P. 3723-3729.
84. Wagner, S. Synthesis of new organophosphorus compounds using the Atherton-Todd reaction as a versatile tool / S. Wagner, M. Rakotomalala, Y. Bykov, O. Walter, M. Doring // *Heteroatom Chem.* – 2012. – Vol. 23, N 2. – P. 216-222.
85. Gusarova, N. K. Oxidative metal-free cross-coupling of secondary phosphine chalcogenides and benzenediols: synthesis of phosphinochalcogenoic *O*-diesters / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, L. I. Larina, B. A. Trofimov // *Heteroatom Chem.* – 2012. – Vol. 23, N 4. – P. 322-328.

86. Gusarova, N. K. Chemoselective reactions of secondary phosphine chalcogenides with vinyloxyalkylamines: synthesis of a novel family of functional phosphinochalcogenoic amides / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, L. A. Oparina, N. A. Kolyvanov, O. V. Vysotskaya, L. I. Larina, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2012. – Vol. 44, N 17. – P. 2786-2792.
87. Крутиков, В. И. Амидофосфаты: особенности механизма образования и проблема соотношения структура-биоактивность / В. И. Крутиков, А. В. Еркин, В. В. Крутикова // *ЖОХ*. – 2012. – Т. 82, Вып. 5. – С. 713-718.
88. Волков, П. А. Синтез оксазолидинилфосфинхалькогенидов из аминоэтилвиниловых эфиров / П. А. Волков, Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Л. А. Опарина, Л. И. Ларина, О. В. Высоцкая, Н. А. Колыванов, И. Ю. Багрянская, Б. А. Трофимов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – Вып. 1. – С. 107-110.
89. Gusarova, N. K. Oxidative cross-coupling between secondary phosphine selenides and thiols or dithiols: a facile regio-selective synthesis of thioselenophosphinic *S*-esters and *S*-diesters / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, Yu. V. Gatilov, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – Vol. 54, N 27. – P. 3543-3545.
90. Gusarova, N. K. Reactions of 2- and 4-pyrones with secondary phosphine chalcogenides: a facile synthesis of functional phosphorylated pyrones / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, B. G. Sukhov, L. I. Larina, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. D'yachenko, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – Vol. 54, N 49. – P. 6772-6775.
91. Xiong, B. Systematic study for the stereochemistry of the Atherton-Todd reaction / B. Xiong, Y. Zhou, C. Zhao, M. Goto, S.-F. Yin, L.-B. Han // *Tetrahedron*. – 2013. – Vol. 69, N 45. – P. 9373-9380.

92. Volkov, P. A. A simple route to dithiophosphinic esters and diesters from secondary phosphine sulfides and thiols or dithiols / P. A. Volkov, N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *J. Sulfur. Chem.* – 2014. – Vol. 35, N 3. – P. 237-247.
93. Mitova, V. Study on the Atherton-Todd reaction mechanism / V. Mitova, N. Koseva, K. Troev // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 64733-64736.
94. Ilija, G. Synthesis of the mixed alkyl esters of phenylphosphonic acid by two variations of the Atherton-Todd protocol / G. Ilija, M. Petric, E. Bálint, G. Keglevich // *Heteroatom Chem.* – 2015. – Vol. 26, N 1. – P. 29-34.
95. Kaboudin, B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgO nanoparticles as an efficient recyclable catalyst for the synthesis of phosphoroamidates via the Atherton-Todd reaction / B. Kaboudin, F. Kazemi, F. Habibi // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56, N 46. – P. 6364-6367.
96. Steinberg, G. M. Reactions of dialkyl phosphates. Synthesis of dialkyl chlorophosphates, tetraalkyl pyrophosphates, and mixed orthophosphate esters / Steinberg, G. M. // *J. Org. Chem.* – 1950. – Vol. 15, N 3. – P. 637-647.
97. Cheymol, J. New method of preparation of amides and diamides of orthophosphoric acid / J. Chemol, P. Chabier, M. Selim, N. T. Thuong // *C. R. Chim.* – 1959. – Vol. 249. – P. 1240-1242.
98. Cheymol, J. Curarizing and spasmolytic activities of a series of aminoesters of mono- and disubstituted carbamic acids / J. Chemol, P. Chabier, A. Sekera, F. Bourillet, Y. Bradel-Gay // *C. R. Chim.* – 1960. – Vol. 251. – P. 3119-3121.

99. Kong, A. A Mechanistic investigation of the Todd Reaction / A. Kong, R. Engel // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1985. – Vol. 58, N 12. – P. 3671-3672.
100. Hassner, A. *Tetrahedron organic chemistry series* / A. Hassner, C. Stumer. – New York: Elsevier, 2002. – Vol. 22. – P. 443.
101. Rauhut, M. M. Reactions of bis(2-cyanoethyl)phosphine oxide / M. M. Rauhut, H. A. Currier // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26, N 11. – P. 4628-4632.
102. Reiff, L. P. Stereospecific synthesis and reactions of optically active isopropyl methylphosphinate / L. P. Reiff, H. S. Aaron // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92, N 17. – P. 5275-5276.
103. Камай, Г. Х. К синтезу амидов диалкил(арил)фосфиновых, -тиофосфиновых и эфироамидов алкил(арил)фосфоновых кислот / Г. Х. Камай, Ф. М. Харрасова, Э. А. Эрре // *ЖОХ.* – 1972. – Т. 42, Вып. 6. – С. 1295-1299.
104. Эрре, Э. А. Амиды диалкил- и диарилфосфиновых кислот / Э. А. Эрре, Ф. И. Харрасова // *ЖОХ.* – 1975. – Т. 45, Вып. 7. – С. 1480-1481.
105. Peters, G. J. Reactions of secondary phosphine sulfides / G. J. Peters // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol. 27, N 6. – P. 2198-2201.
106. Лавров, В. И. Особенности винилирования 2-гидроксиэтиламина / В. И. Лавров, Л. А. Опарина, Л. Н. Паршина, В. В. Линс, Б. А. Трофимов // *ЖПХ.* – 1990. – Т. 63, Вып. 4. – С. 835-840.
107. Kukharev, B. F. The vinyl ethers of aminoalcohols and their derivatives / B. F. Kukharev, V. K. Stankevich, G. R. Klimenko // *Russ. Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 64, N 6. – P. 523-540.

108. Петров, Э. С. Влияние среды на относительную равновесную РН-кислотность дифенилфосфина, дифенилфосфинистой и дифенилтиофосфинистой кислот / Э. С. Петров, М. И. Терехова, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник // ЖОХ. – 1979. – Т. 49, Вып. 11. – С. 2410-2414.
109. Stec, W. Stereochemistry of organophosphorus cyclic compounds—II : Stereospecific synthesis of cis- and trans 2-halogeno-2-oxo-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinans and their chemical transformations / W. Stec, M. Mikolajczyk // Tetrahedron. – 1973. – Vol. 29, N 3. – P. 539-546.
110. Georgiev, E. M. Conversion of chlorofluorocarbons into chlorofluorohydrocarbons using the Atherton-Todd reaction with dimethyl phosphonate / E. M. Georgiev, D. M. Roundhill, K. Troev // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31, N 10. – P. 1965-1968.
111. Georgiev, E. M. An ab initio study of the mechanism of the Atherton-Todd reaction between dimethyl phosphonate and chloro- and fluoro-substituted methanes / E. M. Georgiev, J. Kaneti, K. Troev, D. M. Roundhill // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, N 23. – P. 10964-10973.
112. Li, C. A fluorene-based diphosphinite ligand, its Ni, Pd, Pt, Fe, Co and Zn complexes and the first structurally characterized diphosphinate metal chelates / C. Li, R. Pattacini, P. Braunstein // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – Vol. 363, N 15. – P. 4337-4345.
113. Kozlov, V. A. Cyclopalladation of meta-(diphenylthiophosphoryloxy)benzaldimines: NCS and unexpected NCO 5,6-membered pincer palladium complexes / V. A. Kozlov, D. V. Aleksanyan, Yu. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, A. A. Vasil'ev, P. V. Petrovskii, I. L. Odinets // Organometallics. – 2010. – Vol. 29, N 9. – P. 2054-2062.

114. Kozlov, V. A. Thiophosphoryl-, thiophosphoryloxy-, and thiophosphorylamino-benzene derivatives as novel classes of hybrid pincer ligands / V. A. Kozlov, D. V. Aleksanyan, A. A. Vasil'ev, I. L. Odinets // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2011. – Vol. 186, N 4. – P. 626-637.
115. Aleksanyan, D. V. Synthesis, catalytic activity, and photophysical properties of 5,6-membered Pd and Pt SCS'-pincer complexes based on thiophosphorylated 3-amino(hydroxy)benzoic acid thioanilides / D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, L. N. Puntus, E. I. Gutsul, N. E. Shepel, A. A. Vasil'ev, P. V. Petrovskii, I. L. Odinets // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40, N 7. – P. 1535-1546.
116. Bhattacharyya, A. Selective americium(III) complexation by dithiophosphinates: a density functional theoretical validation for covalent interactions responsible for unusual separation behavior from trivalent lanthanides / A. Bhattacharyya, T. K. Ghanty, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50, N 9. – P. 3913-3921.
117. Crampton, R. H. Reaction prospecting by  $^{31}\text{P}$  NMR: enantioselective rhodium-DuPhos catalysed addition of  $\text{ZnMe}_2$  to diphenylphosphinoylimines / R. H. Crampton, S. E. Hajjaji, M. E. Fox, S. Woodward // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2009. – Vol. 20, N 21. – P. 2497-2503.
118. Harvey, J. S. Enantioselective synthesis of P-stereogenic phosphinates and phosphine oxides by molybdenum-catalyzed asymmetric ring-closing metathesis / J. S. Harvey, S. J. Malcolmson, K. S. Dunne, S. J. Meek, A. L. Thompson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, V. Gouverneur // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48, N 4. – P. 762-766.
119. Sato, A. Regio- and stereoselective synthesis of 1-aryl-1-thio-2-thiophosphinylethene derivatives via a radical process / A. Sato, H.

- Yorimitsu, K. Oshima // *Tetrahedron*. – 2009. – Vol. 65, N 8. – P.1553-1558.
120. Dehghanpour, S. Structure-toxicity relationships of thiono and seleno phosphoramidate compounds: new type of acetylcholinesterase inhibitors / S. Dehghanpour, Y. Rasmi, M. Bagher // *Molecular Diversity*. – 2007. – Vol. 11, N 1. – P. 47-57.
121. Yang, Y. Synthesis of P-aminophenyl aryl H-phosphinic acids and esters via cross-coupling reactions: elaboration to phosphinic acid pseudopeptide analogues of pteroyl glutamic acid and related antifolates / Y. Yang, J. K. Coward // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, N 15. – P. 5748-5758.
122. S. Vassiliou, S. Computer-aided optimization of phosphinic inhibitors of bacterial ureases / S. Vassiliou, P. Kosikowska, A. Grabowiecka, A. Yiotakis, P. Kafarski, L. Berlicki // *J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 53, N 15. – P. 5597-5606.
123. Truce, W. E. Stereospecific reactions of nucleophilic agents with acetylenes and vinyl-type halides. IV. The stereochemistry of nucleophilic additions of thiols to acetylenic hydrocarbons / W. E. Truce, J. A. Simms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78, N 12. – P. 677-682.
124. Кабачник, М. И. Синтез и свойства некоторых этилендифосфорильных соединений / М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, И. Б. Горюнова, Л. И. Тихонова, Е. И. Матросов // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1974. – Вып. 10. – С. 2290-2295.
125. Dombek, B. D. Acid-catalyzed addition of secondary phosphines to vinyl esters / B. D. Dombek // *J. Org. Chem.* – 1978. – Vol. 43, N 17. – P. 3408-3409.

126. Хачатрян, Р. А. Межфазный катализ в синтезе ненасыщенных фосфиноксидов / Р. А. Хачатрян, С. А. Лулукян, С. А. Овсепян, М. Г. Инджикян // Арм. хим. журн. – 1985. – Т. 38, Вып. 6. – С. 377-382.
127. Semenzin, D. Dual radical/polar Pudovik reaction: application field of new activation methods / D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62, N 8. – P. 2414-2422.
128. Малышева, С. Ф. Реакция виниловых эфиров с вторичными фосфинами / С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, М. В. Никитин, Д. В. Гендин, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 1997. – Т. 67, Вып. 1. – С. 63-66.
129. Малышева, С. Ф. Реакция алкилвинилсульфоксидов с РН кислотами / С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, С. Н. Арбузова, Л. М. Синеговская, Н. С. Зефиоров, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 1998. – Т. 68, Вып. 10. – С. 1638-1642.
130. Дьячкова, С. Г. Органилтиохлорацетилены: III. Нуклеофильное присоединение ди(2-фенилэтил)фосфиноксида к алкилтиохлорацетиленам: конфигурация и конформация аддуктов / С. Г. Дьячкова, Н. К. Гусарова, М. В. Никитин, Т. Н. Аксаментова, Н. Н. Чипанина, Е. А. Никитина, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, Вып. 11. – С. 1812-1815.
131. Трофимов, Б. А. Синтез третичных бисфосфиноксидов из метилацетиленов и вторичных фосфиноксидов / Б. А. Трофимов, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, С. Н. Арбузова, С. П. Туник, Н. К. Гусарова // ЖОрХ. – 2004. – Т. 40, Вып.1. – С. 138-139.
132. Arbuzova, S. N. Unexpected double  $\alpha,\beta$ -addition of secondary phosphine chalcogenides to 3-phenyl-2-propynenitrile / S. N. Arbuzova, N. K.

- Gusarova, M. V. Bogdanova, N. I. Ivanova, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2005. – Vol. 15, N 5. – P. 183-184.
133. Parsons, A. F. Radical addition reactions of diphenylphosphine sulfide / A. F. Parsons, D. J. Sharpe, P. Taylor // *Synlett.* – 2005. – N 19. – P. 2981-2983.
134. Lecerclé, D. Phosphine-catalyzed  $\alpha$ -P-addition on activated alkynes: A new route to P–C–P backbones / D. Lecerclé, M. Sawicki, F. Taran // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, N 19. – P. 4283-4285.
135. Glotova, T. E. Base catalyzed double addition of secondary phosphine chalcogenides to benzoylacetylene / T. E. Glotova, M. Yu. Dvorko, S. N. Arbuzova, I. A. Ushakov, S. I. Verkhoturova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Lett. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 4, N 2. – P. 109-111.
136. Trofimov, B. A. Free-radical addition of phosphine sulfides to aryl and hetaryl acetylenes: unprecedented stereoselectivity / B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, S. F. Vasilevsky, V. B. Kobychiev, B. G. Sukhov, I. A. Ushakov // *Mendeleev Commun.* – 2007. – Vol. 17, N 3. – P. 181-182.
137. Arbuzova, S. N. Nucleophilic addition of secondary phosphine chalcogenides to  $\alpha,\beta$ -acetylenic  $\gamma$ -hydroxy acid nitriles and a rearrangement of the adducts / S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, M. V. Bogdanova, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2007. – Vol. 17, N 6. – P. 325-326.
138. Ananikov, V. P. New approach for size- and shape-controlled preparation of Pd nanoparticles with organic ligands. Synthesis and application in catalysis / V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Yu.

- Antipin, T. V. Timofeeva // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 23. – P. 7252-7253.
139. Dobashi, N. Palladium-complex-catalyzed regioselective Markovnikov addition reaction and dehydrogenative double phosphinylation to terminal alkynes with diphenylphosphine oxide / N. Dobashi, K. Fuse, T. Hoshino, J. Kanada, T. Kashiwabara, C. Kobata, S. K. Nune, M. Tanaka // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48, N 27. – P. 4669-4673.
140. Glotova, T. E. Chemo- and regiospecific monoaddition of secondary phosphine sulfides to 1-acyl-2-phenylacetylenes / T. E. Glotova, M. Yu. Dvorko, N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, I. A. Ushakov, T. I. Kazantseva, B. A. Trofimov // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2008. – Vol. 183, N 6. – P. 1396-1401.
141. Дворко, М. Ю. Хемоселективное присоединение вторичных фосфиноксидов к алкилфенилэтинилкетонам / М. Ю. Дворко, Т. Е. Глотова, И. А. Ушаков, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // *ЖОрХ.* – 2008. – Т. 44, Вып. 8. – С. 1256-1257.
142. Sanji, T. Base-mediated cyclization reaction of 2-alkynylphenylphosphine oxides: synthesis and photophysical properties of benzo[*b*]phosphole oxides / T. Sanji, K. Shiraishi, T. Kashiwabara, M. Tanaka // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10, N 13. – P. 2689-2692.
143. Гусарова, Н. К. Нуклеофильное диприсоединение вторичных фосфинсульфидов к ацетилену и метилацетилену / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, И. А. Ушаков, Б. А. Трофимов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009. – Вып. 1. – С. 232-234.
144. Trofimov, B. A. Stereoselective free-radical addition of secondary phosphine selenides to aromatic acetylenes / B. A. Trofimov, N. K.

- Gusarova, S. N. Arbuzova, N. I. Ivanova, A. V. Artem'ev, P. A. Volkov, I. A. Ushakov, S. F. Malysheva, V. A. Kuimov // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol. 694, N 5. – P. 677-682.
145. Lin, Y. Phosphine-catalyzed synthesis of unsymmetrical 1,3-bis- and trisphosphorus ligands / Y. Lin, D. Bernardi, E. Doris, F. Taran // *Synlett.* – 2009. – N 9. – P. 1466-1470.
146. Малышева, С. Ф. Атом-экономный синтез третичных дифосфиндихалькогенидов из ацетиленов и вторичных фосфинхалькогенидов / С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Н. И. Иванова, П. А. Волков, И. А. Ушаков, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80, Вып. 2. – С. 206-212.
147. Дворко, М. Ю. Реакция вторичных фосфиноксидов с ацилацетиленами / М. Ю. Дворко, Т. Е. Глотова, И. А. Ушаков, Н. К. Гусарова // *ЖОрХ.* – 2010. – Т. 46, Вып. 4. – С. 495-500.
148. Chen, Yu. R. Silver-mediated oxidative C-H/P-H functionalization: An efficient route for the synthesis of benzo[b]phosphole oxides / Yu. R. Chen, W. L. Duan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 16754-16757.
149. Keglevich, G. The addition of dialkyl phosphites and diphenylphosphine oxide on the triple bond of dimethyl acetylenedicarboxylate under solvent-free and microwave conditions / G. Keglevich, E. Balint, J. Takacs, L. Drahos, K. Hubend, S. Jankowski // *Curr. Org. Synth.* – 2014. – Vol. 11, N 1. – P. 161-166.
150. Li, D.-P. Manganese(III)-mediated selective diphenylphosphinoyl radical reaction of 1,4-diaryl-1-butyne for the synthesis of 2-phosphinoylated 3,4-dihydronaphthalenes / D.-P. Li, X.-Q. Pan, L.-T. An, J.-P. Zou, W. Zhang // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, N 4. – P. 1850-1855.

151. Balint, E. The catalyst-free addition of dialkyl phosphites on the triple bond of alkyl phenylpropiolates under microwave conditions / E. Balint, J. Takacs, M. Balint, G. Keglevich // *Current Catalysis*. – 2015. – Vol. 4, N 1. – P. 57-64.
152. Artem'ev, A. V. Catalyst- and solvent-free stereoselective addition of secondary phosphine chalcogenides to alkynes / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2015. – Vol. 47, N 2. – P. 263-271.
153. Zhang, P. Copper-catalyzed tandem phosphination-decarboxylation-oxidation of alkynyl acids with H-phosphine oxides: a facile synthesis of  $\beta$ -ketophosphine oxides / P. Zhang, L. Zhang, Yu. Gao, J. Xu, H. Fang, G. Tang, Y. Zhao // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – P. 7839-7842.
154. Priya, S. Reactions of aminophosphines and aminobis(phosphines) with aldehydes and ketones: coordination complexes of the resultant aminobis(alkylphosphineoxides) with cobalt, uranium, thorium and gadolinium salts: crystal and molecular structures of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-o)\text{N}(\text{H})\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-o$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{Ph}$  / S. Priya, M. S. Balakrishna, S. M. Mobin // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24, N 13. – P. 1641-1650.
155. Liu, W.-Y. (Diphenylphosphoryl)(4-nitrophenyl)methanol / W.-Y. Liu, P. Huo, Y.-X. Gao, P. Liu, Y.-F. Zhao // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2007. – Vol. 63. – P. o1008-o1009.
156. Liu, W.-Y. (2-Chlorophenyl)(diphenylphosphoryl)methanol / W.-Y. Liu, P. Huo // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2008. – Vol. 64. – P. o233.

157. Yuan, X. L. (Diphenylphosphoryl)(2-nitrophenyl)methanol / X.-L.Yuan, W.-Y. Liu, P. Huo, G.-O. Mei // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2010. – Vol. 66. – P. o2331.
158. Luo, X. Enantioselective organocatalytic phospho-Michael reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes / X. Luo, Z. Zhou, X. Li, X. Liang, J. Ye // *RSC Adv.* – 2011. – Vol. 1. – P. 698-705.
159. Kortmann, F. A. Consecutive dynamic resolutions of phosphine oxides / F. A. Kortmann, M. C. Chang, E. Otten, E. P. A. Couzijn, M. Lutz, A. J. Minnaard // *Chem. Sci.* – 2014. – Vol. 5. – P. 1322-1327.
160. Трофимов, Б. А. Хемо-, регио- и стереоселективное присоединение вторичных фосфинсульфидов к ненасыщенным альдегидам / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, Н. А. Коновалова, М. В. Богданова, А. И. Албанов, Н. Д. Авсеенко, Б. Г. Сухов // *ЖОХ.* – 2004. – Т. 74, Вып. 10. – С. 1748-1749.
161. Clark, H. J. Hydroformylation of alkenes employing rhodium(I) complexes and a phosphine oxide ligand / H. J. Clark, R. Wang, H. Alper // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, N 17. – P. 6224-6225.
162. Moiseev, D. V. Characterization of secondary and primary (hydroxymethyl)phosphines and their oxidation products: Synergism in pulp-bleaching / D. V. Moiseev, B. R. James, T. Q. Hu // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2012. – Vol. 187, N 4. – P. 433-447.
163. Cristau, H. J. Synthesis of bis(hydroxymethyl)phosphorylated compounds, analogs of  $\alpha$ -aminophosphonic acids or alkylidenebisphosphonic acids / H. J. Cristau, C. Brahic, J. L. Pirat // *Tetrahedron.* – 2001. – Vol. 57, N 44. – P. 9149-9156.

164. Gusarova, N. K. Catalyst- and solvent-free rapid addition of secondary phosphine chalcogenides to aldehydes: another click chemistry / N. K. Gusarova, N. I. Ivanova, P. A. Volkov, K. O. Khrapova, L. I. Larina, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2015. – Vol. 47, N 11. – P. 1611-1622.
165. Lee, E. Synthesis of (tetrahydrofuranyl)tetrahydrofurans *via* radical cyclization of bis( $\beta$ -alkoxyacrylates) / E. Lee, H. Y. Song, H. J. Kim // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. – 1999. – P. 3395-3396.
166. Jin, C. New intramolecular alkylation and Michael addition reactions of hydroxysulfone derivatives-stereoselective preparation of functionalized cyclic ethers / C. Jin, H. K. Jacobs, A. S. Gopalan // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. 41, N 50. – P. 9753-9757.
167. Gharpure, S. J. Stereoselective synthesis of oxazino[4,3-a]indoles employing the oxa-Pictet–Spengler reaction of indoles bearing N-tethered vinylogous carbonate / S. J. Gharpure, A. M. Sathiyarayanan // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 3625-3627.
168. Tejedor, D. Merging domino and redox chemistry: stereoselective access to di- and trisubstituted  $\beta,\gamma$ -unsaturated acids and esters / D. Tejedor, G. Mendez-Abt, L. Cotos, F. Garcia-Tellado // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, N 12. – P. 3468-3472.
169. Tejedor, D. Microwave-assisted diversity-oriented domino synthesis of functionalized nicotinic acid derivatives / D. Tejedor, G. Méndez-Abt, F. García-Tellado // *Eur. J. Org. Chem.* – 2010. – N 34. – P. 6582-6587.
170. Lee, S. G. Investigation of pH-dependent collagen triple-helix formation / S. G. Lee, J. Y. Lee, J. Chmielewski // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, N 44. – P. 8429-8432.

171. Song, H. Y. Lasonolide A: Structural revision and total synthesis / H. Y. Song, J. M. Joo, J. W. Kang, D. S. Kim, C. K. Jung, H. S. Kwak, J. H. Park, E. Lee, C. Y. Hong, S. W. Jeong, K. Jeon, J. H. Park // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68, N 21. – P. 8080-8087.
172. Clark, J. S. A concise total synthesis of ( $\pm$ )-vigulariol / J. S. Clark, S. T. Hayes, C. Wilson, L. Gobbi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, N 3. – P. 437-440.
173. Sabitha, G. Stereoselective formal synthesis of aspergillide A / G. Sabitha, D. V. Reddy, A. S. Rao, J. S. Yadav // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, N 32. – P. 4195-4198.
174. Velazquez, D. G. Efficient and straightforward preparation of a building block for (–)-teubrevin G synthesis via chemically diversified oriented synthesis / D. G. Velazquez, R. Luque // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, N 51. – P. 7004-7007.
175. Нуртдинов, С. Х. О взаимодействии дифенилхлорфосфита с альдегидами / С. Х. Нуртдинов, Р. Б. Султанова, Г. Г. Мухаметова, Т. В. Зыкова, Ф. Ш. Шагвалев // *ЖОХ.* – 1989. – Т. 59, Вып. 2. – С. 344-347.
176. Sheldrick, G. M. SADABS, Version 2.01 / G. M. Sheldrick // Bruker AXS Inc. Madison – Wisconsin, USA. – 2004.
177. Andersen, O. M. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications / O. M. Andersen, K. R. Markham – London, New York: Taylor & Francis Group, 2006. – P. 1237.
178. Tarahovsky, Y. S. Flavonoid-membrane interactions: involvement of flavonoid–metal complexes in raft signaling / Y. S. Tarahovsky, Y. A. Kim, E. A. Yagolnik, E. N. Muzafarov // *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* – 2014. – Vol. 1838, N 5. – P. 1235-1246.

179. Zheng, S. Post-column mobile phase adjustment: a strategy to eliminate the contradiction between liquid chromatography and mass spectrometry in the determination of flavonoids in rat plasma / S. Zheng, Z. Ma, H. Han, J. Ye, R. Wang, S. Cai, H. Zhou, L. Yu, S. Zeng, H. Jiang // *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* – 2014. – Vol. 95. – P. 176-183.
180. Cho, N. Neuroprotective and anti-inflammatory effects of flavonoids isolated from *Rhus verniciflua* in neuronal HT22 and microglial BV2 cell lines / N. Cho, J. H. Choi, H. Yang, E. J. Jeong, K. Y. Lee, Y. C. Kim, S. H. Sung // *Food Chem. Toxicol.* – 2012. – Vol. 50, N 6. – P. 1940-1945.
181. Fu, Y. Antioxidant and anti-inflammatory activities of six flavonoids separated from licorice / Y. Fu, J. Chen, Y. J. Li, Y. F. Zheng, P. Li // *Food Chem.* – 2013. – Vol. 141, N 2. – P. 1063-1071.
182. Formica, J. V. Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids / J. V. Formica, W. Regelson // *Food Chem. Toxicol.* – 1995. – Vol. 33, N 12. – P. 1061-1080.
183. Imai, M. Cytotoxic effects of flavonoids against a human colon cancer derived cell line, COLO 201: a potential natural anti-cancer substance / M. Imai, H. Kikuchi, T. Denda, K. Ohyama, C. Hirobe, H. Toyoda // *Cancer Lett.* – 2009. – Vol. 276, N 1. – P. 74-80.
184. Orhana, D. D. Antibacterial, antifungal, and antiviral activities of some flavonoids / D. D. Orhana, B. Ozcelik, S. Ozgen, F. Ergun // *Microbiol. Res.* – 2010. – Vol. 165, N 6. – P. 496-504.
185. Alvesalo, J. Inhibitory effect of dietary phenolic compounds on chlamydia pneumoniae in cell cultures / J. Alvesalo, H. Vuorela, P. Tammela, M. Leinonen, P. Saikku, P. Vuorela // *Biochem. Pharmacol.* – 2006. – Vol. 71, N 6. – P. 735-741.

186. Cushnie, T. Recent advances in understanding the antibacterial properties of flavonoids / T. Cushnie, A. J. Lamb // *Int. J. Antimicrob. Agents.* – 2011. – Vol. 38, N 2. – P. 99-107.
187. Calderone, V. Vasorelaxing effects of flavonoids: investigation on the possible involvement of potassium channels / V. Calderone, S. Chericoni, C. Martinelli, L. Testai, A. Nardi, I. Morelli, M. C. Breschi, E. Martinotti // *Arch. Pharmacol.* – 2004. – Vol. 370, N 4. – P. 290-298.
188. Mladenka, P. Cardiovascular effects of flavonoids are not caused only by direct antioxidant activity / P. Mladenka, L. Zatloukalova, T. Filipk, R. Hrdina // *Free Radical Biol. Med.* – 2010. – Vol. 49, N 6. – P. 963-975.
189. Jung, S. H. The flavonoid baicalin counteracts ischemic and oxidative insults to retinal cells and lipid peroxidation to brain membranes / S. H. Jung, K. D. Kang, D. Ji, R. J. Fawcett, R. Safa, T. A. Kamalden, N. N. Osborne // *Neurochem. Int.* – 2008. – Vol. 53, N 6-8. – P. 325-337.
190. Zhang, S. Protective effect of flavonoid-rich extract from *Rosa laevigata* Michx on cerebral ischemia-reperfusion injury through suppression of apoptosis and inflammation / S. Zhang, Y. Qi, Y. Xu, X. Han, J. Peng, K. Liu, C. K. Sun // *Neurochem. Int.* – 2013. – Vol. 63, N 5. – P. 522-532.
191. Chen, X.-L. Direct observation of non-covalent complexes formed through phosphorylated flavonoid protein interaction by electrospray ionization mass spectrometry / X.-L. Chen, L.-B. Qu, T. Zhang, H. X. Liu, F. Yu, Y.-Z. Yu, Y.-F. Zhao // *Supramol. Chem.* – 2004. – Vol. 16, N 1. – P. 67-75.
192. Chen, X.-L. Synthesis of novel phosphoric esters of flavone and isoflavone by Atherton-Todd reaction / X.-L. Chen, Y. Yu, L. Qu, X. Liao, Y. Zhao // *Synth. Commun.* – 2004. – Vol. 34, N 3. – P. 493-499.

193. Нифантьев, Э. Е. Фосфаты, фосфинаты, и гидрофосфорильные соединения полученные из флавоноидов дигидрокверцетина / Э. Е. Нифантьев, М. С. Крымчак, Т. С. Кухарева, Л. К. Васянина // ДАН. – 2011. – Т. 441, Вып. 2. – С. 201-204.
194. Budzisz, E. Synthesis, antimicrobial, and alkylating properties of 3-phosphonic derivatives of chromone / E. Budzisz, E. Nawrot, M. Malecka // Arch. Pharm. Med. Chem. – 2001. – Vol. 334, N 12. – P. 381-387.
195. Haribabu, Y. Synthesis of novel fused heterocyclic system: 5-(substituted)-5-охо-5Н-6,12-диоха-5 $\lambda^5$ -фосфабензо (а) антрацен-7-онон / Y. Haribabu, K. Srinivasulu, C. S. Reddy, C. D. Reddy // ARKIVOC. – 2006. – Part (xv). – P. 95-103.
196. Pat. WO 2006094357 A1. Flavonoid compounds and uses thereof / G. J. Dusting, O. L. Woodman, B. Jarrott, C. N. May; And Medicine Howard Florey Ins, Neuprotect Pty Ltd. – PCT/AU2006/000314; 10.03.2006; 14.09.2006.
197. Bodnar, M. The properties, functions, and use of selenium compounds in living organisms / M. Bodnar, P. Konieczka, J. Namiesnik, // J. Environ. Sci. Health C. – 2012. – Vol. 30, N 3. – P. 225-252.
198. Weekley, C. M. Which form is that? The importance of selenium speciation and metabolism in the prevention and treatment of disease / C. M. Weekley, H. H. Harris // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 8870-8894.
199. Ding, Y. X. A novel and facile route to the phosphorylation of carbohydrates by the S-L PTC modified procedure of the Atherton-Todd reaction / Y. X. Ding, S. F. Zhou // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 1994. – Vol. 92, N 1-4. – P. 219-223.

200. Ding, Y. X. The nucleophile-catalyzed Atherton-Todd reaction / Y. X. Ding, Z. Liu, H. Zhou, W. Wang // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. – 1998. – Vol. 134, N 1. – P. 531-536.
201. Volkov, P. A. Reaction of hydroxyflavones with secondary phosphine chalcogenides in the  $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$  system: synthesis of a new family of phosphorylated flavonoids / P. A. Volkov, N. N. Pogodaeva, N. I. Ivanova, K. O. Khrapova, L. I. Larina, B. G. Sukhov, Y. V. Gatilov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – Vol. 55, N 35. – P. 4927-4929.
202. Храпова, К. О. Синтез новых фосфорилированных флавоноидов / К. О. Храпова, П. А. Волков, Н. Н. Погодаева // *Химия и технология новых веществ и материалов: Тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции* – Сыктывкар, Россия. – 2015. – С. 145.
203. Yamashita, M. Homogeneous asymmetric hydrogenation using a chiral phosphinite derivative of carbohydrates as ligand / M. Yamashita, M. Kobayashi, M. Sugiura, K. Tsunekawa, T. Oshikawa, S. Inokawa, H. Yamamoto // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – Vol. 59, N 1. – P. 175-178.
204. Iida, A. Asymmetric Grignard cross-coupling reaction using chiral ligands derived from carbohydrates / A. Iida, M. Yamashita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1988. – Vol. 61, N 7. – P. 2365-2367.
205. Kolodiaznyi, O. I. Simple route to chiral organophosphorus compounds / O. I. Kolodiaznyi, E. V. Grishkun, // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1996. – Vol. 7, N 4. – P. 967-970.
206. Benabra, A. Unprecedented base effect on the synthesis of chiral phosphinate esters: A new route to P-chiral phosphine oxides of high enantiomeric purity / A. Benabra, A. Alcudia, N. Khiar, I. Fernandez, F. Alcudia // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1996. – Vol. 7, N 12. – P. 3353-3356.

207. Trofimov, B. A. Addition of secondary phosphines to a vinyl ether of diacetone-*D*-glucose: a new approach to optically active phosphines and their derivatives / B. A. Trofimov, B. G. Sukhov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. P. Tantsirev, L. N. Parshina, L. A. Oparina, S. P. Tunik, N. K. Gusarova // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45, N 49. – P. 9143-9145.
208. Белецкая, И. П. Р-Арилирование гидрофосфорильных производных защищенных моносахаридов, катализируемое комплексами палладия // И. П. Белецкая, Н. Б. Карлстэдт, Э. Е. Нифантьев, Д. В. Ходарев, Т. С. Кухарева, А. В. Николаев, А. Дж. Росс // *ЖОрХ.* – 2006. – Vol. 42, Вып. 12. – С. 1793-1797.
209. Ходырев, Д. В. Моносахаридный фенилфосфит / Д. В. Ходырев, Т. С. Кухарева, Е. В. Липустин, Э. Е. Нифантьев // *ЖОХ.* – 2006. – Т. 76, Вып. 2. – С. 211-214.
210. Бобрикова, А. А. Гидрофосфорилирование моносахаридов оксимов и гидразонов / А. А. Бобрикова, М. П. Коротаева, И. И. Левина, Э. Е. Нифантьев // *ЖОХ.* – 2009. – Т. 79, Вып. 8. – С. 1264-1273.
211. Guo, J. Synthesis and characterization of *N*-(*O,O*-dialkyl phosphoryl)-*D*-glucosamine / J. Guo, L. Ma, P. Liu // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2010. – Vol. 185, N 11. – P. 2348-2354.
212. Khiar, N. P/S ligands derived from carbohydrates in Rh-catalyzed hydrosilylation of ketones / N. Khiar, M. P. Leal, R. Navas, J. F. Moya, M. V. G. Perez, I. Fernandez // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Vol. 10. – P. 355-360.
213. Gusarova, N. K. Three-component reaction between vinyl ethers, secondary phosphines, and elemental selenium: one-pot synthesis of 1-(alkoxy)ethyl and 1-(aryloxy)ethyl phosphinodiselenoates / N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, L. A. Oparina, N. A. Kolyvanov, S. F. Malysheva, O. V.

- Vysotskaya, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2012. – Vol. 44, N 3. – P. 431-438.
214. Shi, J. C. Carbohydrate-based phosphines as supporting ligand for palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction / J. C. Shi, Z. Zhou, S. Zheng, Q. Zhang, L. Jia, J. Lin // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – Vol. 55, N 18. – P. 2904-2907.
215. Ashmus, R. A. Synthesis of carbohydrate methyl phosphoramidates / R. A. Ashmus, T. L. Lowary // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16, N 9. – P. 2518-2521.
216. Храпова, К. О. Новые примеры фосфорилирования углеводов / К. О. Храпова, П. А. Волков, Н. И. Иванова // *Современные проблемы органической химии: Тезисы докладов XVII Молодежной конференции по органической химии*. – Екатеринбург, Россия. – 2014. – С. 218.
217. Volkov, P. A. Expedient route to chalcogenophosphinates with glucose moieties via Todd-Atherton-like coupling between secondary phosphine chalcogenides and diacetone-*D*-glucose in the CCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N system / P. A. Volkov, N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, B. G. Sukhov, K. O. Khrapova, L. E. Zelenkov, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov // *Heteroatom Chem.* – 2015. – Vol. 26, N 5. – P. 329-334.
218. Gusarova, N. K. Hydrothiophosphorylation of vinyl sulfoxides: first examples / N. K. Gusarova, M. V. Bogdanova, N. I. Ivanova, N. A. Chernysheva, B. G. Sukhov, L. M. Sinegovskaya, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. D'yachenko, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2005. – N 18. – P. 3103-3106.
219. Сухов, Б. Г. Синтез и строение бис(2-фенилэтил)фосфинселенида / Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, М. В. Богданова, О. Н. Кажева, Г. Г.

- Александров, О. А. Дьяченко, Л. М. Синеговская, С. Ф. Малышева, Б. А. Трофимов // ЖСХ. – 2005. – Т. 46, N 6. – С. 1103-1107.
220. Buettner, G. R. Spin trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V / G. R. Buettner // Free Rad Biol. Med. – 1987. – Vol. 3, N 4. – P. 259-303.
221. Hubert, C. Radical versus polar mechanisms. The sonochemical addition of phosphonate esters to imines / C. Hubert, A. Munoz, B. Garrigues, J. Luche // J. Org. Chem. – 1995. – Vol. 60, N 6. – P. 1488-1489.
222. Sueishi, Y. Spin trapping of phosphorus-centered radicals produced by the reactions of dibenzoyl peroxide with organophosphorus compounds / Y. Sueishi, Y. Miyake // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 70, N 2. – P. 397-403.
223. Muto, H. Electron spin resonance and optical studies on the radiolysis of carbon tetrachloride. II. Structure and reaction of  $\text{CCl}_4^-$  radical anion in tetramethylsilane low-temperature solids / H. Muto, K. Nunome // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 94, N 7. – P. 4741-4748.
224. Goud, P. M. Introduction of a carbohydrate moiety into the structure of thiourea compounds targeting HIV-1 reverse transcriptase / P. M. Goud, T. K. Venkatachalam, F. M. Uckun // Synth. Commun. – 2003. – Vol. 33, N 7. – P. 1185-1193.
225. Maddani, M. R. Metal-free deprotection of terminal acetonides by using tert-butyl hydroperoxide in aqueous medium / M. R. Maddani, K. R. Prabhu // Synlett. – 2011. – N 6. – P. 821-825.
226. Trofimov, B. A. First examples of the Todd-Atherton-like reaction in the absence of bases / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, K. O. Khrapova. // Heteroatom Chem. – 2016. – Vol. 27, N 1. – P. 44-47.

227. Kim, H. Internal alkene hydroaminations catalyzed by zirconium(IV) complexes and asymmetric alkene hydroaminations catalyzed by yttrium(III) complexes / H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – Vol. 348, N 18. – P. 2609-2618.
228. Das, P. Triphenylphosphine chalcogenides as efficient ligands for room temperature palladium(II)-catalyzed Suzuki–Miyaura reaction / P. Das, U. Bora, A. Tairai, C. Sharma // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, N 11. – P. 1479-1482.
229. Arbuzova, S. N. Synthesis and structural characterization of novel zinc(II) and cadmium(II) complexes with pyridine-phosphine chalcogenide ligands / S. N. Arbuzova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, L. I. Larina, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696, N 10. – P. 2053-2058.
230. Chauhan, H. P. S. Synthesis and spectroscopic structural characterization as well as antimicrobial studies of 1,3-dithia-2-arsacyclopentane derivatives with phosphorus based 1,1-dithiolato ligands / H. P. S. Chauhan, U. P. Singh, N. M. Shaik, S. Bhatiya // *Main Group Metal Chem.* – 2007. – Vol. 30, N 5. – P. 279-288.
231. Song, X. Synthesis of phosphinochalcogenoic amidato complexes of divalent transition metals and their thermolysis to metal selenide and telluride phases / X. Song, M. Bochmann // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – P. 2689-2692.
232. Ruberu, T. P. A. Molecular control of the nanoscale: effect of phosphine–chalcogenide reactivity on CdS–CdSe nanocrystal composition and morphology / T. P. A. Ruberu, H. R. Albright, B. Callis, B. Ward, J.

- Cisneros, H. J. Fan, J. Vela // *ACS nano*. – 2012. – Vol. 6, N 6. – P. 5348-5359.
233. Hodgson, L. M. A series of bis(thiophosphinic amido)yttrium initiators for lactide ring-opening polymerization / L. M. Hodgson, R. H. Platel, A. J. P. White, C. K. Williams // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41, N 22. – P. 8603-8607.
234. Hoque, M. E. U. Kinetics and mechanism of the anilinolysis of diethyl thiophosphinic chloride in acetonitrile / M. E. U. Hoque, H. W. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 32, N 7. – P. 2306-2310.
235. Kuchen, W. Über derivate der diäthylselenothiophosphinsäure / W. Kuchen, B. Knop // *Angew. Chem.* – 1964. – Vol. 76, N 11. – P. 496-497.
236. Kimura, T. *P*-chiral phosphinoselenoic chlorides and optically active *P*-chiral phosphinoselenoic amides: synthesis and stereospecific interconversion with extrusion and addition reactions of the selenium atom / T. Kimura, T. Murai // *Chem. Lett.* – 2004. – Vol. 33, N 7. – P. 878-879.
237. Skrzypczyski, Z. Stereoselective synthesis and stereochemistry of optically active tert-butylphenylphosphine sulfide / Z. Skrzypczyski, J. Michalski // *J. Org. Chem.* – 1988. – Vol. 53, N 19. – P. 4549-4551.
238. Малышева, С. Ф. Хлорирование вторичных фосфинсульфидов в системе  $CCl_4/NEt_3$  / С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Л. В. Клыба, А. А. Татарина, Б. А. Трофимов // *ЖОХ*. – 2010. – Т. 80, Вып. 5. – С. 873-874.
239. Гусарова, Н. К. Хлорирование вторичных фосфинхалькогенидов четыреххлористым углеродом в отсутствие оснований / Н. К. Гусарова, П. А. Волков, Н. И. Иванова, К. О. Храпова, Б. А. Трофимов // *ЖОХ*. – 2015. – Т. 85, Вып. 2. – С. 206-208.

240. Wang, Z. *Comprehensive organic name reactions and reagents* / Z. Wang – Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. P. 3824.
241. Albouy, D. Role of base catalysts upon the Pudovik reaction: unexpected synthesis of 1,2-dihydropyridine phosphonate derivatives / D. Albouy, M. Lasptras, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40, N 12. – P. 2311-2314.
242. Shaabani, A. Synthesis of 1,2-dihydroquinolin-2-ylphosphonates and 1,2-dihydroisoquinolin-1-ylphosphonates via three-component reactions / A. Shaabani, A. Sarvary, S. Mousavi-Faraz, S. W. Ng // *Monatsh. Chem.* – 2012. – Vol. 143, N 7. – P. 1061-1065.
243. Yavari, I. Solvent-free synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonates from *N*-heterocycles, activated acetylenes, and diphenyl phosphite / I. Yavari, A. Mirzaei, L. Moradi // *Synth. Commun.* – 2010. – Vol. 40, N 16. – P. 2407-2414.
244. Lavilla, R. J. Recent developments in the chemistry of dihydropyridines / R. J. Lavilla // *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 2002. – P. 1141-1156.
245. Abbas, H. A. S. Synthesis and antitumor activity of new dihydropyridine thioglycosides and their corresponding dehydrogenated forms / H. A. S. Abbas, W. A. El Sayed, N. M. Fathy // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 45, N 3. – P. 973-982.
246. Prasanthi, G. Synthesis, anticonvulsant activity and molecular properties prediction of dialkyl 1-(di(ethoxycarbonyl)methyl)-2,6-dimethyl-4-substituted-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylates / G. Prasanthi, K. V. S. R. G. Prasad, K. Bharathi // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 73. – P. 97-104.

247. Kumar, R. S. Synthesis and anticoagulant activity of a new series of 1,4-dihydropyridine derivatives / R. S. Kumar, A. Idhayadhulla, A. J. A. Nasser, J. Selvin // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 46, N 2. – P. 804-810.
248. Desai, B. Synthesis and QSAR studies of 4-substituted phenyl-2,6-dimethyl-3, 5-bis-N-(substituted phenyl)carbamoyl-1,4-dihydropyridines as potential antitubercular agents / B. Desai, D. Sureja, Y. Naliapara, A. Shah, A. K. Saxena // *Bioorg. Med. Chem.* – 2001. – Vol. 9, N 8. – P. 1993-1998.
249. Fassihi, A. Synthesis and antitubercular activity of novel 4-substituted imidazolyl-2,6-dimethyl-*N*3,*N*5-bisaryl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxamides / A. Fassihi, Z. Azadpour, N. Delbari, L. Saghale, H. R. Memarian, R. Sabet, A. Alborzi, R. Miri, B. Pourabbas, J. Mardaneh, P. Mousavi, B. Moeinifard, H. Sadeghi-aliabadi // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44, N 8. – P. 3253-3258.
250. Abu-Melha, H. Synthesis, antibacterial and antifungal evaluation of novel 1,4-dihydropyridine derivatives / H. Abu-Melha // *Spectrochim. Acta A.* – 2013. – Vol. 113. – P. 115-122.
251. Lam, K. H. The preparation of 2,6-disubstituted pyridinyl phosphine oxides as novel anti-cancer agents / K. H. Lam, R. Gambari, C. W. M. Yuen, C. W. Kann, P. Chan, L. J. Xu, W. J. Tang, C. H. Chui, G. Y. M. Cheng, R. S. M. Wong, F. Y. Lau, C. S. W. Tong, A. K. W. Chan, P. B. S. Lai, S. H. L. Kok, C. H. Cheng, A. S. C. Chan, J. C. O. Tang // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2009. – Vol. 19, N 8. – P. 2266-2269.
252. Gusarova, N. K. One-pot reductive *N*-vinylation and *C*(4)-phosphorylation of pyridines with alkyl propiolates and secondary phosphine chalcogenides / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, S. N. Arbutova, K. O. Khrapova, A. I. Albanov, B. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56, N 33. – P. 4804-4806.

253. Волков, П. А. Новый путь к фосфорилированным *N*-винилдигидропиридинам / П. А. Волков, Н. И. Иванова, К. О. Храпова, А. И. Албанов, С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2015. – Т. 85, Вып. 8. – С. 1391-1394.
254. Гусарова, Н. К. Стерический контроль регионаправленности восстановительного *N*-винилирования-*C*-фосфорилирования пиридинов системой алкилпропионат – вторичный фосфиноксид / Н. К. Гусарова, П. А. Волков, Н. И. Иванова, К. О. Храпова, А. И. Албанов, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2016. – Т. 86, Вып. 3. – С. 538-541.
255. Glushkov, R. G. Synthesis of 1-substituted 6-nitro-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acids as potential antimicrobial drugs / R. G. Glushkov, N. B. Marchenko, I. B. Levshin // Pharm. Chem. J. – 1997. – Vol. 31, N 5. – P. 240-242.
256. El-Essawy, F. A. Synthesis of new 1,3,4-oxadiazol, thiadiazole, 1,2,4-triazole, and arylidene hydrazide derivatives of 4-oxo-1,4-dihydroquinoline with antimicrobial evaluation / F. A. El-Essawy, W. A. El-Sayed // J. Heterocyclic Chem. – 2013. – Vol. 50, N S1. – P. E1-E8.
257. Nagasawa, J. Y. 6-Benzylamino 4-oxo-1,4-dihydro-1,8-naphthyridines and 4-oxo-1,4-dihydroquinolines as HIV integrase inhibitors / J. Y. Nagasawa, J. Song, H. Chen, H.-W. Kim, J. Blazel, S. Ouk, B. Groschel, V. Borges, V. Ong, L.-T. Yeh, J.-L. Girardet, J.-M. Vernier, A. K. Raney, A. B. Pinkerton // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 21, N 2. – P. 760-763.
258. Tandon, V. Design, synthesis, and biological evaluation of 1,2-dihydroisoquinolines as HIV-1 integrase inhibitors / V. Tandon, Urvashi, P. Yadav, S. Sur, S. Abbat, V. Tiwari, R. Hewer, M. A. Papathanasopoulos, R. Raja, A. C. Banerjea, A. K. Verma, S. Kukreti, P. V. Bharatam // ACS Med. Chem. Lett. – 2015. – Vol. 6, N 10. – P. 1065-1070.

259. Praveena, K. S. S. Design of new hybrid template by linking quinoline, triazole and dihydroquinoline pharmacophoric groups: A greener approach to novel polyazaheterocycles as cytotoxic agents / K. S. S. Praveena, E. V. V. S. Ramarao, N. Y. S. Murthy, S. Akkenapally, C. G. Kumar, R. Kapavarapu, S. Pal // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 25, N 5. – P. 1057-1063.
260. Hemmera, M. Discovery of substituted 1,4-dihydroquinolines as novel class of ABCB1 modulators / M. Hemmera, S. Krawczyk, I. Simon, H. Lage, A. Hilgeroth // *Bioorg. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 23, N 15. – P. 5015-5021.
261. Eswaran, R. Synthesis, crystal structure, DNA and protein binding studies of novel binuclear Pd(II) complex of 6-methoxy-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde-4(*N,N*)-dimethylthiosemicarbazone / R. Eswaran, R. Bertani, P. Sgarbossa, N. Karuppanan, B. Nattamai S.P. // *J. Inorg. Biochem.* – 2016. – Vol. 155. – P. 1-8.
262. Selvamurugan, S. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing bidentate 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde hydrazone ligands as efficient catalysts for catalytic amidation reaction / S. Selvamurugan, R. Ramachandran, G. Prakash, P. Viswanathamurthi, J. G. Malecki, A. Endo // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – Vol. 803. – P. 119-127.
263. Masaki, S. Orally active CCR5 antagonists as anti-HIV-1 agents 2: synthesis and biological activities of anilide derivatives containing a pyridine N-oxide moiety / S. Masaki, A. Yoshio, I. Hiroshi, A. Katsuji, O. Tsuneo, K. Naoyuki, I. Yuji, B. Masanori, S. Mitsuru // *Chem. Pharm. Bull.* – 2004. – Vol. 52, N 7. – P. 818-829.
264. Banti, C. N. Novel metallo-therapeutics of the NSAID naproxen. Interaction with intracellular components that leads the cells to apoptosis / C. N. Banti,

- A. D. Giannoulis, N. Kourkoumelis, A. M. Owczarzak, M. Kubickic, S. K. Hadjikakou // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – P. 6848-6863.
265. Dong, K. Asymmetric hydrogenation of  $\alpha$ -arylacrylic and  $\beta$ -arylbut-3-enoic acids catalyzed by a Rh(I) complex of a monodentate secondary phosphine oxide ligand / K. Dong, Y. Li, Z. Wang, K. Ding // Org. Chem. Front. – 2014. – Vol. 1. – P. 155-160.
266. Van Landuyt, K. L. Evaluation of cell responses toward adhesives with different photoinitiating systems / K. L. Van Landuyt, S. Krifka, K.-A. Hiller, C. Bolay, C. Waha, B. Van Meerbeek, G. Schmalz, H. Schweickl // Dent. Mater. – 2015. – Vol. 31, N 8. – P. 916-927.
267. Komarnicka, U. K. Phosphine derivatives of sparfloxacin – synthesis, structures and *in vitro* activity / U. K. Komarnicka, R. Starosta, K. Guz-Regner, G. Bugła-Płoskońska, A. Kyzioł, M. Jeżowska-Bojczuk // J. Mol. Struct. – 2015. – Vol. 1096. – P. 55-63.
268. Acheson, R. M. Addition reactions of heterocyclic compounds. Part XL. Methyl propiolate with some quinolines, isoquinolines, and phenanthridines / R. M. Acheson, M. S. Verlander // J. Chem. Soc. C. – 1969. – P. 2311-2315.
269. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – Vol. A64, N 1. – P. 112-122.
270. Armarego, W. L. E. Purification of laboratory chemicals, Sixth Edition / W. L. E. Armarego, C. L. L. Chai – USA: Elsevier Science, 2003 – 743 p.
271. Кормачев, В. В. Препаративная химия фосфора / В. В. Кормачев, М. С. Федосеев – Пермь: УрО РАН, 1992. – 457 с.

272. Maier, L. Sekundäre phosphinselenide, eine neue klasse von organischen phosphorverbindungen / L. Maier // *Helv. Chim. Acta.* – 1966. – Vol. 49, N 116. – P. 1000-1002.
273. Трофимов, Б. А. Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. X.\* Фосфорилирование 2-винилпиридина элементарным фосфором и фосфином в системе КОН-ДМСО / Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова // *ЖОХ.* – 2000. – Т. 70, Вып. 1. – С. 43-48.
274. Smith, M. A. A modification of the algar-flynn-oyamada preparation of flavonols / M. A. Smith, R. M. Neumann, R. A. Webb // *J. Heterocycl. Chem.* – 1968. – Vol. 5, N 3. – P. 425-426.
275. Dahlhoff, W. V. A new phosphorylation method via *O*-diethylboryl intermediates / W. V. Dahlhoff, K. M. Taba // *Z. Naturforsch.* – 1989. – Vol. 44b. – P. 1260-1262.