

ПАРАЛЛЕЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПЕНТААЛКОКСИФОСФОРАНОВ КАРКАСНОГО И СПИРАНОВОГО ТИПА В РЕАКЦИИ 5,5-ДИМЕТИЛ- 2-(2-ОКСО-1,2-ДИФЕНИЛЭТИЛОКСИ)-1,3,2- ДИОКСАФОСФОРИНАНА С ГЕКСАФТОРАЦЕТОНОМ

© 2020 г. В. Ф. Миронов^{a,b,*}, М. Н. Димухаметов^a, Я. С. Блинова^b, Ф. Х. Каратаева^b

^a Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

*e-mail: mironov@iopc.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принято к печати 9 июля 2020 г.

Реакция гексафторацетона с 5,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-1,3,2-диоксафосфоринаном осуществляется по двум параллельным направлениям: с образованием каркасного фосфорана и спирофосфорана – 1,1-(2,2-диметилпропилендиокса)-4,5-дифенил-3,3-бис(трифторметил)-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло[2.2.1^{1,4}]гептана и 2-(2,2-диметилпропилендиокса)-2-гексафторизопропокси-4,5-дифенил-1,3,2-диоксафосфолена соответственно. Последний был получен встречным синтезом из 5,5-диметил-2-гексафторизопропокси-1,3,2-диоксафосфоринана и дибензоила. Мягкий гидролиз полученных соединений отличается высокой хемоселективностью и приводит к образованию циклических фосфатов. Строение полученных соединений установлено методом ЯМР и масс-спектрометрии.

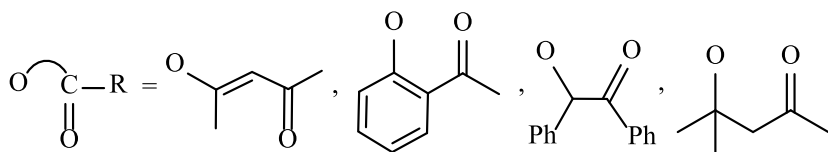
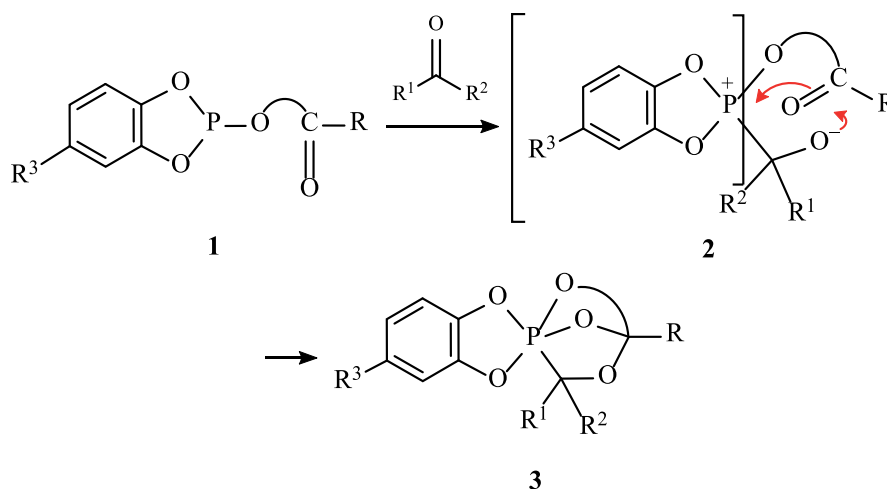
Ключевые слова: диоксафосфоринан, гексафторацетон, каркасный фосфоран, РСО/РОС-перегруппировка, спирофосфоран, фосфат

DOI: 10.31857/S0044460X20110104

Производные пентакоординированного фосфора (фосфораны) являются высоко реакционноспособными интермедиатами большого числа реакций с участием фосфорорганических соединений [1, 2], в том числе ключевых процессов, имеющих важное значение в органическом синтезе. Они также являются интермедиатами или переходными состояниями важнейших для жизни биохимических процессов фосфорилирования гидроксильных групп и гидролиза фосфор-эфирных и РОР-связей, которые катализируются различными типами ферментов [3–9], интермедиатами в процессе превращения некоторых противовирусных соединений-пролекарств в лекарства в процессе гидролиза связей Р–О [10], а также интермедиатами реакций гидролиза других эфиров фосфорной

кислоты, применяющихся в сельском хозяйстве в качестве пестицидов и гербицидов [11–14], а также в технике в качестве огнестойких добавок [15]. Интермедиаты с пентакоординированным атомом фосфора обнаруживаются в различных каталитических процессах с использованием солей фосфония и фосфиноксидов [16–21] и зачастую сами проявляют каталитическое действие [22, 23]. По этим причинам не ослабевают внимание исследователей к разработке методов синтеза, строению и реакционной способности фосфоранов [24–37], являющихся высокоэнергетическими соединениями. Однако недавно была опубликована работа, в которой представлен синтез гидролитически устойчивых пентаоксифосфоранов путем «спонтанного фосфорилирования сахаров и полиолов в

Схема 1.



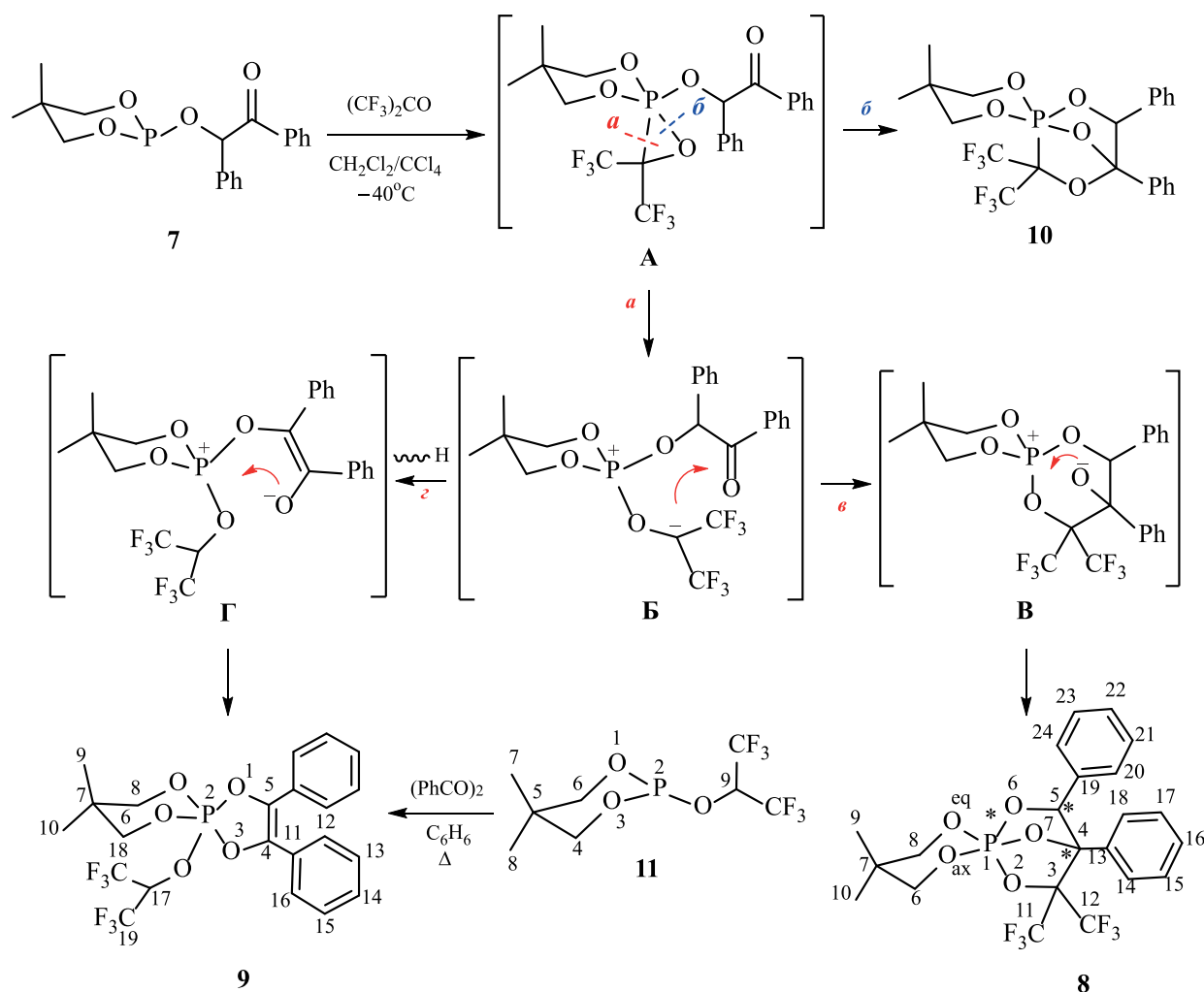
отсутствие ферментов» неорганическими солями фосфорной кислоты в воде. Авторы не принимают во внимание тот факт, что фосфат-анионы не подвергаются атаке нуклеофилами в обычных (некаталитических) условиях, а метод масс-спектрометрии высокого разрешения не может дать информацию о структуре образующихся аддуктов [38]. Учитывая данные по химическим сдвигам в спектрах ЯМР ^{31}P , приведенные авторами этой работы (δ_r 2–3 м. д., D_2O), следует отметить, что речь идет о комплексах с водородной связью неорганических фосфатов с изученными полиолами, но никак не о фосфоранах, для которых характерно проявление резонанса в высокопольной области.

Введение в молекулу фосфорана электроноакцепторных групп, пяти- и шестичленных фрагментов, а также включение атома фосфора в полициклические (каркасные) остовы приводит не только к увеличению устойчивости фосфоранов, но и к ограничению внутримолекулярных процессов обмена лигандами в тригональной бипирамиде (пермутационной изомеризации), а также появлению из-за этого пространственной жесткости структуры, что существенно облегчает исследование их реакционной способности. Так, недавно нами были предложены новые подходы к синтезу кар-

касных фосфоранов на основе каскадных процессов 2-R-бензо-1,3,2-диоксафосфола **1**, имеющего в ациклическом заместителе R γ - или δ -карбонильную или имино-группу, которые инициируются активированными карбонильными соединениями, такими как гексафторацетон и хлораль [39–42], этиловые эфиры трифторпировиноградной и мезоксалево́й кислот [43–45]. В ходе этих процессов первоначально возникают биполярные ионы типа P^+-C-O^- (**2**), анионная часть которых легко взаимодействует с экзоциклической карбонильной или имино-группой, приводя в итоге через двухстадийный каскадный процесс к каркасным PCO-фосфоранам **3** (схема 1). По аналогичному пути происходит взаимодействие 3,4-диметил- и 3,3,4,4-тетраметил-1,3,2-диоксафосфоранов, содержащих те же ациклические заместители при фосфоре, с хлоралем [46, 47].

Недавно нами было показано на примере реакции гексафторацетона с 4,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)бензо-1,3,2-диоксафосфораном **4a** [48, 49] и 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-1,3,2-диоксафосфораном **4б** [50], что происходит не только параллельное образование PCO/POC-фосфоранов **5** и **6**, но и внутримолекулярная PCO/POC-перегруппировка,

Схема 3.



тильных заместителей. В спектре ЯМР ^{19}F атомы фтора этих трифторметильных групп также проявляют сильную неэквивалентность ($\Delta\delta_{\text{F}} = 3.87$ м. д.) и резонируют в виде кватертов ($^4J_{\text{FF}} = 10.0$ Гц). В целом описанная спектральная картина согласуется с таковой для соединений **6a**, **6** [49, 50]. Учитывая это обстоятельство, можно предположить, что также как и для соединений **6a**, **6**, атомы углерода C^4 и C^5 выделенного диастереомера соединения **8** имеют конфигурацию *R,S/S,R*.

Особый интерес, с точки зрения определения конформации 1,3,2-диоксафосфоринанового фрагмента, представляют протонные и углеродные параметры в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Для производных четырехкоординированного фосфора, содержащих этот цикл, имеются надежные спектральные критерии для идентификации сигналов

аксиальных и экваториальных протонов в спектрах ЯМР ^1H . Так, в спектре 5,5-диметил-2-оксо-2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринана в конформации *кресло* экваториально ориентированные протоны при атомах углерода $\text{C}^{4,6}$ резонируют в более сильных полях с большей по величине константой $^3J_{\text{POC}^{4,6}\text{H}_{\text{eq}}} = 21.5$ Гц (взаимно-трансoidная ориентация связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}^{4,6}-\text{H}_{\text{eq}}$) по сравнению с аксиальными протонами, резонанс которых проявляется в более слабых полях с меньшей константой $^3J_{\text{POC}^{4,6}\text{H}_{\text{ax}}} = 2.8$ Гц (*гош*-ориентация связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}^{4,6}-\text{H}_{\text{ax}}$) [56–59]. Спектральная картина попарно неэквивалентных аксиальных и экваториальных протонов $\text{H}^{6,8}$ в аналогичных положениях диоксафосфоринанового цикла соединения **8** свидетельствует об образовании двух АВХ-систем (рис. 1а), что является следствием аксиально-эква-

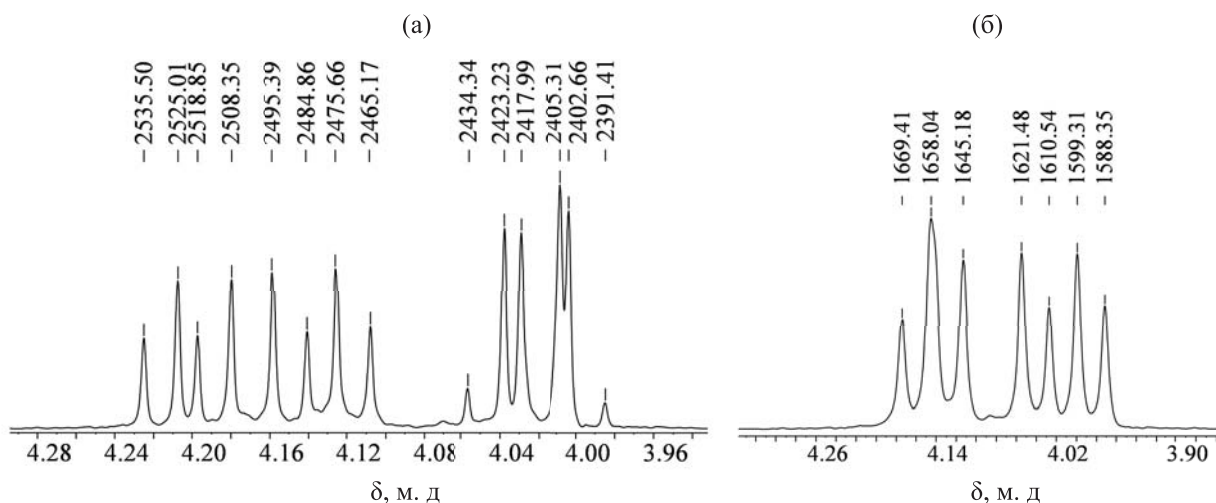


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^1H (CDCl_3) протонов $\text{C}^6\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}$ и $\text{C}^8\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}$ в молекулах фосфоранов **8** (600 МГц, а) и **9** (400 МГц, б).

ториальной ориентации диоксафосфоринанового цикла в тригонально-бипирамидальном остове молекулы **8**. При этом величины констант $^3J_{\text{POC}^6\text{H}_{\text{eq}}}$ и $^3J_{\text{POC}^8\text{H}_{\text{ax}}}$ для двух каналов спин-спиновой связи $\text{P}-(\text{O}-\text{C}^6\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}})_{\text{ax}}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}^8\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}})_{\text{eq}}$ не имеют таких существенных отличий, отмеченных выше для протонов этого цикла в производных $\text{P}(\text{IV})$, что может быть связано с конформационным равновесием *кресло*–*ванна* (или *твист*-форма). Причиной такого равновесия является неустойчивость конформации *кресло*, обусловленная валентным углом $\text{O}^{\text{ax}}-\text{P}-\text{O}^{\text{eq}}$ 90° в производных пентакоординированного фосфора [60, 61], а также с процессом псевдовращения в тригональной бипирамиде. С учетом величин этих констант мы приписали более низкопольные сигналы с δ 4.19 м. д. ($^3J_{\text{POC}^8\text{H}_{\text{ax}}} = 16.7$ Гц) и 4.13 м. д. ($^3J_{\text{POC}^8\text{H}_{\text{eq}}} = 19.5$ Гц) экваториально ориентированному фрагменту $(\text{OC}^8\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}})_{\text{eq}}$, а высокопольные сигналы с δ 4.03 м. д. ($^3J_{\text{POC}^6\text{H}_{\text{eq}}} = 17.9$ Гц) и 4.01 м. д. ($^3J_{\text{POC}^6\text{H}_{\text{ax}}} = 15.5$ Гц) – аксиально ориентированному фрагменту $(\text{OC}^6\text{H}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}})_{\text{ax}}$ в тригональной бипирамиде. Эти значения констант близки к соответствующим величинам для 5,5-диметилдиоксафосфоринанового цикла в производных гексакоординированного фосфора, в которых конформация этого гетероцикла согласно данным РСА *твист*-форма или *ванна* [62]. Окончательное соотнесение возможно только после проведения квантово-химических расчетов химических сдвигов и констант с учетом процессов конформационного равновесия *кресло*–*ванна*

и псевдовращения при атоме $\text{P}(\text{V})$. Спектр ЯМР ^{31}P согласуется с данными ЯМР ^1H и содержит мультиплет с пятью различными константами от пяти разных протонов. В спектре ЯМР ^{13}C атомы углерода C^6 и C^8 неэквивалентны и резонируют в области δ_{C} 77.75 и 75.59 м. д.

Таким образом, в реакции диоксафосфоринана **7**, содержащего более донорный шестичленный цикл, с гексафторацетоном не происходит одновременного образования каркасных фосфоранов **8** и **10** со связями $\text{P}-\text{O}$ и $\text{P}-\text{C}$, как это имеет место в приведенных выше реакциях соединений **4a**, **б** (схема 2). Вместо этого происходит параллельное образование каркасного РОС-фосфорана **8** и спирофосфорана **9**.

На схеме 3 представлена предполагаемый механизм реакции, который включает первоначальное хелетропное [1+2]-циклоприсоединение фосфита к карбонильной группе гексафторацетона с промежуточным образованием оксафосфирана с пентакоординированным атомом фосфора (**A**). В пользу возможного образования оксафосфиранов с пентакоординированным атомом фосфора в реакциях производных $\text{P}(\text{III})$ с хлоралем и гексафторацетоном свидетельствуют данные квантовохимических расчетов [49, 63, 64]. Затем процесс мог бы протекать по двум направлениям: по пути *a* с разрывом связи $\text{P}-\text{C}$ и по пути *б* с разрывом связи $\text{P}-\text{O}$, последний, как нами установлено, не реализуется. Итермедиат **A** далее переходит в РОС-биполярный ион **Б**, который, в свою очередь, также может далее

стабилизироваться по двум направлениям. Направление *в* включает внутримолекулярную атаку карбаниона на атом углерода экзациклической карбонильной группы с образованием бициклического биполярного иона **В**, который трансформируется в конечный каркасный фосфоран **8** через внутримолекулярное взаимодействие алкоксид-аниона с атомом фосфора. Направление *г* предполагает перенос протона с 2-оксо-1,2-дифенилэтильного заместителя к карбанионному центру с образованием биполярного иона **Г**, в котором отрицательный заряд находится на стабилизированном енолят-анионе. Последующее внутримолекулярное взаимодействие кислорода с фосфором приводит к образованию спирофосфорана **9**.

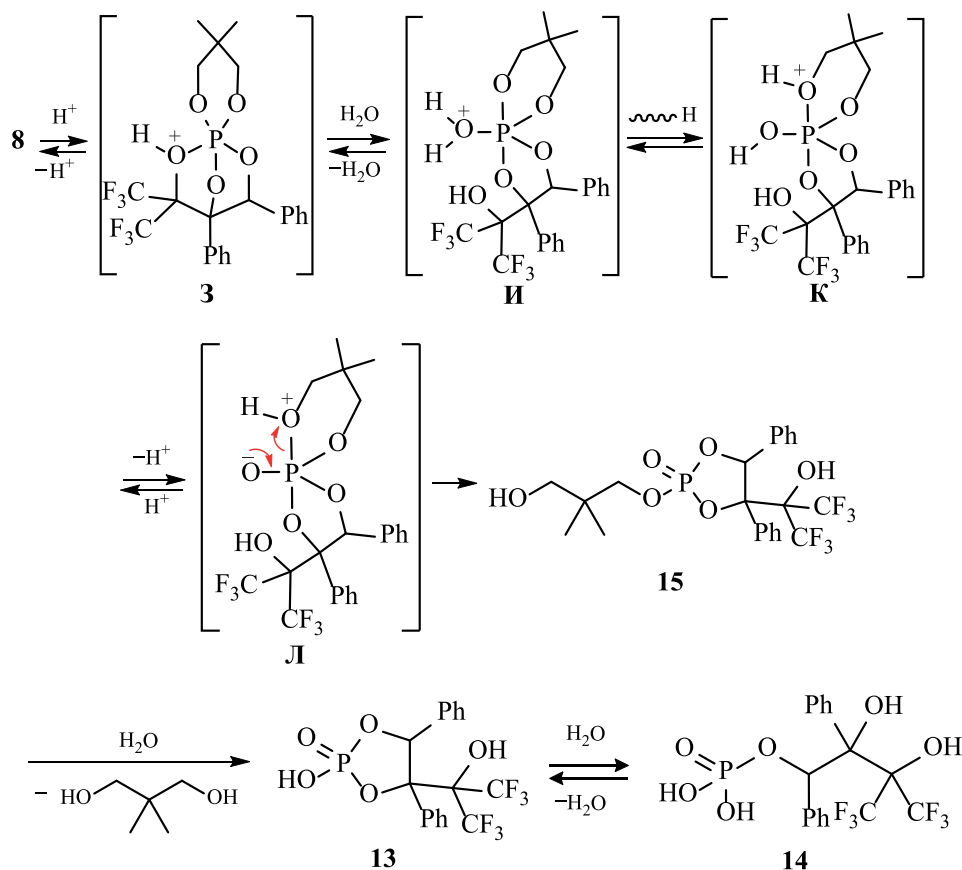
Поскольку выделить в чистом виде соединение **9** не удалось, оно было получено независимым синтезом из 5,5-диметил-2-гексафторизопропоксид-1,3,2-диоксафосфоринана **11** и дибензоила нагреванием в бензоле в соответствии с методикой синтеза для близких по структуре фосфоранов из дибензоила [65, 66]. Его строение доказано методами ЯМР ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{19}F , $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -dept, а также методом ИК спектроскопии. В масс-спектре ЭУ ему соответствует пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 510.10, в спектре ЯМР ^{31}P резонанс проявляется в виде триплета дублетов триплетов ($\delta_{\text{P}} -53.1$ м. д.) с тремя различными константами ($^3J_{\text{HeqC}^{6,8}\text{OP}} = 22.5$, $^3J_{\text{POC}^{17}\text{H}} = 14.4$, $^3J_{\text{HaxC}^{6,8}\text{OP}} = 13.5$ Гц). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C являются более простыми по сравнению с аналогичными спектрами соединения **8**. Несмотря на то, что диоксафосфоринановый и диоксафосфольный циклы занимают аксиально-экваториальное положение в тригональной бипирамиде, в спектрах наблюдается усреднение сигналов протонов и углеродов диоксафосфоринанового и диоксафосфольного цикла, связанное, по-видимому, с динамическим обменом (псевдовращением в тригональной бипирамиде). Так, резонанс атомов $\text{C}^{6,8}$, $\text{C}^{3,4}$ проявляется в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в виде дублетов с $\delta_{\text{C}} 76.76$ ($^2J_{\text{POC}} = 8.1$) и 133.95 м. д. ($^2J_{\text{POC}} = 3.6$ Гц), соответственно. В спектре ЯМР ^1H протоны $\text{C}^6\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}$ и $\text{C}^8\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}$ попарно эквивалентны ($\text{C}^{6,8}\text{H}_{\text{ax}}$, $\delta 4.08$ м. д. и $\text{C}^{6,8}\text{H}_{\text{eq}}$, $\delta 3.96$ м. д.) и образуют две АВХ-системы (рис. 1б).

Фосфораны **8** и **9**, как высоко реакционноспособные соединения, легко подвергаются гидролизу. Так, при проведении гидролиза реакционной

смеси соединений **8** и **9** (1:1) в растворе пентана в мягких условиях под действием воздуха установлено, что скорость гидролиза спирофосфорана **9** заметно выше, чем каркасного соединения **8**. При этом за неделю выдерживания спирофосфоран практически весь переходит в соединение фосфатной природы, которому в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соответствует синглет с $\delta_{\text{P}} -8.6$ м. д., тогда как каркасный фосфоран в этих условиях сохраняется. Проведение гидролиза фильтрата, растворенного в пентане, после отделения основной массы каркасного фосфорана **8** (и удаления тетрахлорметана с дихлорметаном) во влажном воздухе привело к образованию кристаллического фосфата с тем же химическим сдвигом в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Принимая во внимание данные масс-спектрометрии ESI (пик молекулярного иона с m/z 360.11), а также данные ЯМР и ИК спектроскопии, продукту гидролиза была приписана структура 5,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринана **12**. В этих мягких кинетически контролируемых условиях гидролиз отличается высокой хемоселективностью – происходит отщепление исключительно гексафторизопропанола (схема 4). Процесс, по-видимому, является ассоциативным, и включает нуклеофильное присоединение атома кислорода воды к атому электронодефицитного пентакоординированного фосфора с промежуточным образованием гексакоординированного биполярного интермедиата **Д**. Далее в интермедиате **Д** осуществляется прототропный сдвиг к одному из атомов кислорода диоксафосфольного цикла с промежуточным образованием гидроксифосфоранового интермедиата **Е**, в котором возможна внутримолекулярная координация с атомом кислорода карбонильной группы. Последующее перемещение протона к кислороду гексафторизопропоксильного заместителя приводит к возникновению оксифосфорана **Ж**, в котором легко осуществляется отщепление наиболее легко уходящего гексафторизопропанола, приводящее к образованию конечного продукта гидролиза – фосфата **12**.

На рис. 2 приведен фрагмент спектра ЯМР ^1H этого соединения в области резонанса протонов при атомах C^4 и C^6 диоксафосфоринанового цикла. Из-за присутствия в молекуле хирального атома углерода C^9 неэквивалентность в спектрах ЯМР проявляют не только эти атомы углерода, но и на-

Схема 5.



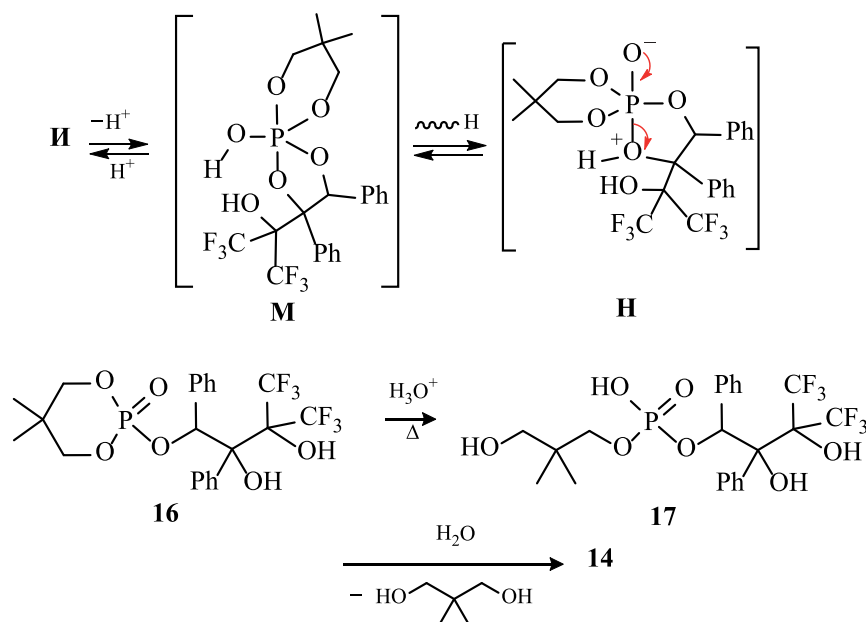
легко подвергаются гидролизу с раскрытием пятичленного цикла и удалением ациклического заместителя от фосфора; при этом гидролиз шестичленного цикла не происходит [67]. В связи с этим, с целью обнаружения возможных интермедиатов гидролиза фосфорана **8**, методом масс-спектрометрии и ЯМР были изучены состав и соотношение продуктов гидролиза как в мягких кинетически контролируемых условиях (путем длительного выдерживания раствора фосфорана **8** в тетрахлорметане на воздухе), так и в более жестких (нагреванием в дистиллированной воде без катализа HCl при 70–80°C). Мягкий гидролиз соединения **8** осуществляется по двум направлениям: по пути образования фосфата **16** с сохранением диоксафосфоринанового цикла и двух диастереомеров диоксафосфолана **15** (схема 6); при этом соотношение фосфатов **15** и **16** составляет 0.98:1.02, т. е. процесс не является селективным. Этим соединениям соответствует один пик молекулярного иона с m/z 527 $[M - 1]$ в масс-спектре ESI, записанном в режиме регистрации отрицательных ионов.

В спектре ЯМР ^{31}P (162.0 МГц, $\text{CCl}_4:\text{CDCl}_3 = 1:2$) эти фосфаты заметно отличаются по своим спектральным параметрам: резонанс фосфора в спектре соединения **15** проявляется в виде двух сигналов в соотношении 41:59 (d_1 , δ_P 15.4 м. д., уш. т. д., $^3J_{\text{HP}} = 9.9$, $^3J_{\text{HP}} = 8.5\text{--}8.6$ Гц; d_2 , δ_P 14.4 м. д., уш. т. д., $^3J_{\text{HP}} = 9.9$, $^3J_{\text{HP}} = 5.1$ Гц), а резонанс фосфора в спектре соединения **16** проявляется в виде одного сигнала ($\delta_P -7.6$ м. д., т. д. т., $^3J_{\text{HCP}} = 21.5$, $^3J_{\text{HP}} = 8.6$ Гц, $^3J_{\text{HaxP}} = 2.7$ Гц). При этом в спектре ЯМР ^1H (400 МГц) резонанс протона фрагмента OCHPh этих соединений проявляется в виде дублета при 6.59 (**15** d_1 , $^3J_{\text{HP}} = 8.5$ Гц), 6.54 (**15** d_2 , $^3J_{\text{HP}} = 5.2$ Гц) и 6.24 м. д. (**16**, $^3J_{\text{HP}} = 8.6$ Гц).

При проведении гидролиза при нагревании кроме перечисленных соединений **13–16** образуется диэфир фосфорной кислоты **17**, которому в масс-спектре ESI, записанном в режиме регистрации отрицательных ионов, соответствует пик молекулярного иона с m/z 545 $[M - 1]$.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие диоксафосфоринана **7** с гексафтораце-

Схема 6.



тоном приводит к одновременному образованию каркасного пентаалкоксифосфорана **8** и пентаалкоксиспирофосфорана **9**. Гидролиз соединения **9** осуществляется с высокой хемоселективностью и дает циклический фосфат **12**, в котором 1,3,2-диоксафосфоринановый цикл сохраняется. Гидролиз каркасного фосфорана **8** не является хемоселективным и протекает как с образованием диоксафосфолана **15**, так и диоксафосфоринана **16**; последующий гидролиз этих фосфатов приводит к образованию моноэфира фосфорной кислоты **14**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на приборах Bruker Avance-600 (¹H, 600 МГц; ¹³C, 150.9 МГц; ³¹P, 242.94 МГц), Bruker Avance-400 (¹H, 400 МГц; ¹⁹F, 376.5 МГц; ¹³C, 100.6 МГц; ³¹P, 162.0 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов или ядер углерода CDCl₃ или другого растворителя (¹H и ¹³C), внешнего стандарта – H₃PO₄. Спектры ЯМР ¹⁹F записаны для растворов в CDCl₃. Масс-спектрометрические исследования были проведены на приборе TRACE MS (Finnigan-MAT-212) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре источника ионов 200°C. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы Xcalibur. ИК спектры записаны на приборе Tensor-27 для пленки или суспензии вещества в вазелиновом масле между пластинами KBr или

таблетки вещества с KBr. Все операции по получению соединений трехкоординированного атома фосфора и реакции с гексафторацетоном с последующим выделением фосфоранов проведены в атмосфере сухого аргона с использованием осушенных растворителей (дихлорметан и тетрахлорметан).

5,5-Диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (7). К смеси 100 мл диэтилового эфира, 0.03 моль (5 г) 5,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринана [68] и 0.03 моль (3.3 г) триэтиламина, охлажденной до 10°C, при перемешивании добавляли по каплям 0.03 моль (6.31 г) бензоина в 100 мл эфира в течение 20 мин. После прибавления всего количества бензоина реакционной массе позволили нагреться до комнатной температуры и дополнительно перемешивали 2 ч. Выпавший осадок хлорида триэтиламиния отфильтровывали на воронке Шотта, растворитель удаляли в вакууме (25 мм рт. ст.). В остатке получили 10 г (70%) слегка желтоватого густого маслообразного соединения **7**, которое далее использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (242.94 МГц, CDCl₃): δ_p 122.0 м. д. (δ_p 121.4 м. д. [69])

Реакция фосфита **7 с гексафторацетоном.** В охлажденный до -40°C раствор 10 г (0.029 моля) соединения **7** в 100 мл смеси CCl₄ и CH₂Cl₂ (1:1) при перемешивании конденсировали

4.8 г (0.029 моль) гексафторацетона (по привесу). Реакционную массу плотно закрывали и оставляли в холодильнике (5°C) на ночь. На следующий день после достижения комнатной температуры реакционную массу упаривали наполовину (для удаления дихлорметана), в полученном остатке (~40 мл) образовался кристаллический осадок. К остатку добавляли 20 мл тетрахлорметана и выдерживали в холодильнике (5°C) 10 сут. После этого кристаллический осадок отфильтровывали в атмосфере аргона и сушили в вакууме. Получено 5.3 г (36 %) 1,1-(2,2-диметилпропилендиокса)-4,5-дифенил-3,3-бис(трифторметил)-2,6,7-триокса-1λ⁵σ⁵-фосфабицикло[2.2.1^{1,4}]гептана **8**, т. пл. 71–73°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3066, 3035, 1496, 1402, 1287, 1260, 1243, 1208, 1173, 1153, 1114, 1102, 1077, 1060, 1020, 988, 950, 937, 888, 869, 837, 798, 784, 759, 749, 735, 714, 694, 654, 623, 612, 577, 565, 540, 509, 487, 453, 424. Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.39 уш. д (1H, H¹⁴, ³J_{HH} = 7.1), 7.26 м (1H, H¹⁸), 7.18 м (2H, H¹⁵, H¹⁷), 7.10 т. д (1H, H¹⁶, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 2.1), 7.03–7.05 м (5H, H^{20–24}), 5.70 д (1H, H⁵, ³J_{POC⁵H} = 19.5), 4.19 м (1H, H⁸_{ax}, А-часть спектра АВХ, ³J_{POC⁸H_{ax}} = 16.7, ²J_{H_{eq}C⁸H_{ax}} = 10.5), 4.13 м (1H, H⁸_{eq}, В-часть спектра АВХ, ³J_{POC⁸H_{eq}} = 19.5, ²J_{H_{ax}C⁸H_{eq}} = 10.5), 4.03 м (1H, H⁶_{eq}, А-часть спектра АВХ, ³J_{POC⁶H_{eq}} = 17.9, ²J_{H_{ax}C⁶H_{eq}} = 11.1), 4.01 м (1H, H⁶_{ax}, В-часть спектра АВХ, ³J_{POC⁶H_{ax}} = 15.5, ²J_{H_{eq}C⁶H_{ax}} = 11.1), 1.12 с и 1.11 с (6H, H^{9,10}). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃), δ_C, м. д. (J, Гц) (здесь и далее в скобках указан вид сигнала в спектре ЯМР ¹³C{¹H}): 83.49 уш. септ (уш. септ) (C³, ²J_{FCC} = 29.0–30.0), 79.71 уш. д (д) (C⁴, ²J_{POC} = 20.0), 82.86 уш. д (уш. с) (C⁵, ¹J_{HC} = 155.1), 75.59 уш. т. м (д) (C⁸, ¹J_{HC} = 147.9, ²J_{POC} = 7.4), 32.53 м (д) (C⁷, ³J_{POCC} = 6.2), 77.75 уш. т. м (д) (C⁶, ¹J_{HC} = 149.8, ²J_{POC} = 8.3), 24.01 к. м (с) (C⁹, ¹J_{HC} = 126.6, ³J_{HCC¹⁰C} = 3.8–4.0, ³J_{HCC⁸C} = 3.8–4.0, ³J_{HCC⁶C} = 3.8–4.0), 23.84 к. м (с) (C¹⁰, ¹J_{HC} = 127.0, ³J_{HCC⁹C} = 3.8–4.0, ³J_{HCC⁸C} = 3.8–4.0, ³J_{HCC⁶C} = 3.8–4.0), 122.34 к. д (к. д) (C¹¹, ¹J_{FC} = 287.0, ³J_{POCC} = 8.0), 121.01 уш. к (уш. к) (C¹², ¹J_{FC} = 288.6), 131.17 д. т (д) (C¹³, ³J_{POCC} = 18.8, ³J_{HC^{15,17}CC} = 7.2), 126.84 д. м (к) (C¹⁴, ¹J_{HC} = 159.0, ⁵J_{FC¹¹C⁴C⁵C¹³} = 4.6), 127.04 уш. д. д (уш. с) (C¹⁵, ¹J_{HC} = 159.9, ³J_{HC¹⁷CC} = 7.1), 128.28 д. т (с) (C¹⁶, ¹J_{HC} = 160.7, ³J_{HC^{14,18}CC} = 7.7), 127.85 уш. д. д (с) (C¹⁷, ¹J_{HC} = 161.0, ³J_{HC¹⁵CC} = 8.4), 127.65 уш. д. м (к) (C¹⁸, ⁵J_{FC¹¹C⁴C⁵C¹³} = 2.5), 135.24 уш. м (с) (C¹⁹,

128.50 д. м (с) (C^{20,24}, ¹J_{HC} = 161.7, ³J_{HC²²CC} = 7.0–8.0, ³J_{HC^{24,20}CC} = 6.0–7.0), 127.66 уш. д. д (с) (C^{21,23}, ¹J_{HC} = 162.1, ³J_{HC^{23,21}CC} = 8.1), 128.52 д. т (с) (C²², ¹J_{HC} = 160.7, ³J_{HC^{20,24}CC} = 7.7). Спектр ЯМР ¹⁹F/¹⁹F{¹H} (376.3 МГц, CDCl₃–CCl₄), δ_F, м. д. (J, Гц): –68.88 к (к) (3F, ⁴J_{FF} = 10.0), –72.75 к (к) (3F, ⁴J_{FF} = 10.0). Спектр ЯМР ³¹P/³¹P{¹H} (242.94 МГц, CDCl₃), δ_P, м. д. (J, Гц): –39.8 д. д. д. д (с) (³J_{H_{eq}C⁸OP} = 19.7, ³J_{HC⁵OP} = 19.5, ³J_{H_{eq}C⁶OP} = 17.9, ³J_{H_{ax}C⁸OP} = 16.7, ³J_{H_{ax}C⁶OP} = 15.9). Масс-спектр (EI), m/z (I_{отн}, %): 511.11 (24.2), 512.11 (3.8), 510.10 [M]⁺ (C₂₂H₂₁F₆O₅P, 100). Найдено, %: C 51.62; H 4.27; P 6.11. C₂₂H₂₁F₆O₅P. Вычислено, %: C 51.77; H 4.15; P 6.07.

Фильтрат после отделения соединения **8** упаривали и растворяли в пентане (60 мл). Из полученного раствора при выдерживании на открытом воздухе постепенно выпадает осадок 5,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринана **12**. Выход 1.67 г (32%), т. пл. 150–152°C (т. пл. 147–149°C [71]). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3066, 2973, 2947, 2893, 1827, 1695, 1597, 1580, 1495, 1473, 1460, 1450, 1402, 1372, 1356, 1338, 1290, 1262, 1243, 1227, 1209, 1184, 1161, 1044, 1016, 1000, 970, 918, 892, 841, 785, 769, 749, 736, 697, 672, 623, 587, 541, 507, 492, 473, 457, 428. Спектр ЯМР ¹H/¹H{³¹P} (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.93 м (м) (2H, H^{18,22}, ³J_{HH} = 8.5), 7.53 м (м) (3H, H²⁰, H^{12,16}), 7.42 д (д) (2H, H¹⁸, H²²), 7.37–7.38 м (м) (3H, H^{19–21}), 6.77 д (с) (1H, H⁹, ³J_{POC⁹H} = 8.2), 4.41 уш. д. д (уш. д) (1H, H⁶_{ax}, А-часть спектра АМХ, ³J_{POC⁶H_{ax}} = 1.7, ²J_{H_{eq}C⁶H_{ax}} = 10.9, ⁴J_{HC⁷C⁵C⁶H_{ax}} < 1), 4.07 уш. д. д (уш. д) (1H, H⁴_{ax}, А-часть спектра АМХ, ³J_{POC⁴H_{ax}} = 1.7, ²J_{H_{eq}C⁸H_{ax}} = 10.9, ⁴J_{HC⁷C⁵C⁸H_{ax}} < 1), 3.99 д. д. д (д. д) (1H, H⁶_{eq}, М-часть спектра АМХ, ³J_{POC⁶H_{eq}} = 22.0, ²J_{H_{ax}C⁶H_{eq}} = 10.9, ⁴J_{H_{eq}C⁴C⁵C⁶H_{eq}} = 3.0), 3.79 д. д. д (д. д) (1H, H⁴_{eq}, М-часть спектра АМХ, ³J_{POC⁴H_{eq}} = 22.0, ²J_{H_{ax}C⁴H_{eq}} = 10.9, ⁴J_{H_{eq}C⁶C⁵C⁴H_{eq}} = 3.0), 1.28 уш. с (уш. с) (3H, H⁷_{ax}), 0.88 с (с) (3H, H⁸_{eq}). Спектр ЯМР ¹³C (100.6 МГц, CDCl₃), δ_C, м. д. (J, Гц): 78.13 уш. т. м (д) (C⁴, ¹J_{HC} = 149.7, ²J_{POC} = 6.7), 32.07 м (д) (C⁵, ³J_{POCC} = 5.9), 78.17 уш. т. м (д) (C⁶, ¹J_{HC} = 149.7, ²J_{POC} = 6.8), 20.22 к. к (уш. с) (C⁸, ¹J_{HC} = 127.0, ³J_{HCCC} = 4.3–4.4), 21.83 к. м (с) (C⁷, ¹J_{HC} = 126.4, ³J_{HCCC} = 4.2), 79.42 д. д. т (д) (C⁹, ¹J_{HC} = 148.2, ²J_{POC} = 4.8, ³J_{HCCC} = 4.2), 193.37 д. д. т (д) (C¹⁰, ³J_{POCC} = 4.3, ²J_{HC⁹C} = 3.6–3.7, ³J_{HC^{18,22}CC} = 3.6–3.7), 134.71 м (д) (C¹¹, ³J_{POC⁹C} = 7.2, ³J_{HC^{13,15}CC} =

7.2, $^2J_{\text{HC}^9\text{C}} = 1.7$), 128.41 д. д. д. д. (с) ($\text{C}^{12,16}$, $^1J_{\text{HC}} = 160.1$, $^3J_{\text{HC}^{14}\text{CC}} = 7.2$, $^3J_{\text{HC}^{16,12}\text{CC}} = 6.8$, $^3J_{\text{HC}^9\text{CC}} = 5.0$), 128.79 д. д. (с) ($\text{C}^{13,15}$, $^1J_{\text{HC}} = 162.5$, $^3J_{\text{HC}^{15,13}\text{CC}} = 7.5$), 129.65 д. т. (с) (C^{14} , $^1J_{\text{HC}} = 161.3$, $^3J_{\text{HC}^{12,16}\text{CC}} = 7.3$), 134.19 уш. т. (с) (C^{17} , $^3J_{\text{HC}^{19,21}\text{CC}} = 7.3$), 128.96 д. д. (с) ($\text{C}^{18,22}$, $^1J_{\text{HC}} = 160.9$, $^3J_{\text{HC}^{20}\text{CC}} = 7.5$, $^3J_{\text{HC}^{22,18}\text{CC}} = 6.3$), 129.28 уш. д. д. (с) ($\text{C}^{19,21}$, $^1J_{\text{HC}} = 162.1$, $^3J_{\text{HC}^{21,19}\text{CC}} = 6.8-7.0$), 133.84 д. т. (с) (C^{20} , $^1J_{\text{HC}} = 161.7$, $^3J_{\text{HC}^{18,22}\text{CC}} = 7.5$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3), δ_{P} , м. д. (J , Гц): -8.6 т. д. т. (с) ($^3J_{\text{HeqCOR}} = 22.0$, $^3J_{\text{HCOR}} = 8.2$, $^3J_{\text{HaxCOR}} = 2.0$). Масс-спектр (EI), m/z : 360.11 $[M]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$). Найдено, %: С 63.21; Н 5.91; Р 8.57. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: С 63.33; Н 5.87; Р 8.60.

5,5-Диметил-2-гексафторизопропокси-1,3,2-диоксафосфоринан (11) получен согласно данным работы [70]. Спектр ЯМР $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.65 д. септ (септ) (1Н, H^9 , $^3J_{\text{POCH}} = 8.0$, $^3J_{\text{FCCN}} = 5.9$), 4.19 уш. д. (д) (2Н, $\text{H}^{4,6}_{\text{ax}}$, совпадение двух А-частей двух независимых АВХ-спектров, $^2J_{\text{HeqC}^{4,6}\text{Hax}} = 11.0$, $^3J_{\text{POC}^{4,6}\text{Hax}} = 1.0-1.2$), 3.45 д. д. (д) (2Н, $\text{H}^{4,6}_{\text{eq}}$, совпадение двух В-частей двух независимых АВХ-спектров, $^2J_{\text{HaxC}^{4,6}\text{Heq}} = 11.0$, $^3J_{\text{POC}^{4,6}\text{Heq}} = 11.0$), 1.29 с (с) (3Н, H^8_{eq}), 0.80 с (с) (3Н, H^7_{ax}). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.3 МГц, $\text{CDCl}_3-\text{CCl}_4$), δ_{F} , м. д. (J , Гц): -74.83 д. д. (д) ($^4J_{\text{POCCF}} = 8.0$, $^3J_{\text{HCCF}} = 5.9$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (242.94 МГц, CDCl_3), δ_{P} , м. д. (J , Гц): 125.3 септ (септ) ($^4J_{\text{FCCOR}} = 8.0$).

2-Гексафторизопропокси-2,2-(2,2-диметилпропилендиокса)-4,5-дифенил-1,3,2λ⁵σ⁵-диоксафосфолан (9). К раствору 4.57 г (0.015 моль) соединения **11** в 20 мл бензола по каплям добавляли 3.20 г (0.015 моль) дибензоила в 15 мл бензола течение 15 мин (20°C). После прибавления всего количества реагента реакционную смесь кипятили в течение 8 ч. На следующий день растворитель удаляли в вакууме. К остатку прибавляли 15 мл пентана. При выдерживании пентанового раствора в холодильнике (5°C) в течение 10 сут образовывался осадок, который быстро отфильтровывали, промывали холодным пентаном (-10°C) и сушили в вакууме. При комнатной температуре осадок растворяется в пентане. Получено 5.44 г (70%) соединения **9**, т. пл. 58–60°C. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 3059, 3036, 2964, 2898, 1673, 1602, 1580, 1499, 1468, 1447, 1383, 1346, 1291, 1272, 1231, 1199, 1144, 1109, 1081, 1058, 1022, 966, 885, 777, 758, 691, 678, 645, 612, 594, 576. Спектр

ЯМР $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.49 м (м) (4Н, $\text{H}^{12,16}$), 7.33 м (м) (6Н, H^{13-15}), 5.52 д. септ (септ) (1Н, H^{17} , $^3J_{\text{POCH}} = 14.4$, $^3J_{\text{FC}^{18,19}\text{CH}} = 6.0$), 4.08 д. д. (д) (2Н, $\text{H}^{6,8}_{\text{ax}}$, совпадение двух А-частей двух независимых АВХ-спектров, $^3J_{\text{POC}^{6,8}\text{Hax}} = 22.5$, $^2J_{\text{HeqC}^{6,8}\text{Hax}} = 11.0$), 1.21 с (с) (3Н, $\text{C}^{10}_{\text{eqH}}$), 3.96 д. д. (д) (2Н, $\text{H}^{6,8}_{\text{eq}}$, совпадение двух В-частей двух независимых АВХ-спектров, $^3J_{\text{POC}^{4,6}\text{Heq}} = 22.5$, $^2J_{\text{HaxC}^{4,6}\text{Heq}} = 11.0$), 1.01 с (с) (3Н, $\text{C}^{9}_{\text{axH}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 133.95 уш. д. т. (д) ($\text{C}^{3,4}$, $^2J_{\text{HC}^{12,16}\text{C}} = 4.2$, $^2J_{\text{POC}} = 3.6$), 76.76 уш. т. м. (д) ($\text{C}^{6,8}$, $^1J_{\text{HC}} = 146.8-147.0$, $^2J_{\text{POC}} = 8.1$), 32.24 м. (д) (C^7 , $^3J_{\text{POC}^{6,8}\text{C}} = 4.5$), 24.13 к. м. (с) (C^9 , $^1J_{\text{HC}} = 126.2$, $^3J_{\text{HCCC}} = 4.3-4.4$, $^3J_{\text{HCCC}} = 4.3-4.4$), 23.43 уш. к. м. (с) (C^{10} , $^1J_{\text{HC}} = 126.0$), 130.0 д. т. (д) (C^{11} , $^3J_{\text{POC}^{3,4}\text{C}} = 13.4$, $^3J_{\text{HC}^{13,15}\text{CC}} = 6.9$), 126.79 д. м. (с) ($\text{C}^{12,16}$, $^1J_{\text{HC}} = 159.0$, $^3J_{\text{HC}^{14}\text{CC}} = 6.7-7.0$, $^3J_{\text{HC}^{16,12}\text{CC}} = 5.7-6.0$, $^2J_{\text{HCC}} = 1.7$), 128.52 д. м. (с) ($\text{C}^{13,15}$, $^1J_{\text{HC}} = 163.4$, $^3J_{\text{HC}^{15,13}\text{CC}} = 7.0$, $^3J_{\text{HCC}} = 2.7$, $^2J_{\text{HCC}} = 1.5$), 128.38 уш. д. т. (с) (C^{14} , $^1J_{\text{HC}} = 161.0$, $^3J_{\text{HC}^{12,16}\text{CC}} = 7.8$), 72.48 д. септ. д. (септ. д) (C^{17} , $^1J_{\text{HC}} = 152.0$, $^2J_{\text{FC}^{18,19}\text{C}} = 34.4$, $^2J_{\text{POC}} = 10.1$), 121.08 к. д. д. к. (к. д. д) ($\text{C}^{18,19}$, $^1J_{\text{FC}} = 282.8$, $^3J_{\text{POC}^{17}\text{C}} = 6.3$, $^2J_{\text{HC}^{17}\text{C}} = 5.6-5.8$, $^3J_{\text{FC}^{19,18}\text{CC}} = 2.8-2.9$). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.3 МГц, $\text{CDCl}_3-\text{CCl}_4$), δ_{F} , м. д. (J , Гц): -74.79 д. (с) ($^3J_{\text{HCCF}} = 6.0$). Спектр ЯМР ^{19}F (376.3 МГц, $\text{CDCl}_3-\text{CCl}_4$), δ_{F} -74.79 м. д. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (242.94 МГц, $\text{CDCl}_3-\text{CCl}_4$), δ_{P} , м. д. (J , Гц): -53.1 т. д. т. (с) ($^3J_{\text{HeqC}^{6,8}\text{OP}} = 22.5$, $^3J_{\text{POC}^{17}\text{H}} = 14.4$, $^3J_{\text{HaxC}^{6,8}\text{OP}} = 13.5$). Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 510.10 $[M]^+$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$). Найдено, %: С 51.56; Н 4.33; Р 5.94. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: С 51.77; Н 4.15; Р 6.07.

Гидролиз соединения 9 (2.0 г) проводили при выдерживании его раствора в тетрагидрофуране на воздухе с последующей кристаллизацией из пентана. Получено 1.26 г (89%) фосфата **12**.

Гидролиз соединения 8. Гидролиз проводили для образца соединения **8** (3.0 г) в 40 мл дистиллированной воды и 3 каплей концентрированной соляной кислоты при нагревании (70–80°C) в течение 6 ч. При последующем выдерживании раствора (20°C) образовывался кристаллический осадок (1.4 г) 2,3-дигидрокси-3,4-дифенил-1,1,1-трифтор-2-трифторметилбут-4-илфосфата **14**, содержащий, согласно данным ЯМР ^{31}P , 10% 2-гидрокси-4-(2-гидрокси-1,1,1,3,3,3-гексафторпроп-2-ил)-2-оксо-4,5-дифенил-1,3,2-диоксафосфолана **13**.

Соединение **14**. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц) (в скобках здесь и далее приведен вид сигнала в спектре ЯМР $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$): 7.42 м (м) (2H, Ph), 7.10 м (м) (2H, Ph), 7.01–7.02 м (м) (3H, Ph), 6.90–6.94 м (м) (3H, Ph), 6.10 д (с) (OCH, 1H, $^3J_{\text{HCOF}} = 8.9$), сигналы протонов групп OH не идентифицированы из-за очень сильного уширения. Спектр ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CD_3CN), δ_{F} , м. д. (J , Гц): –68.94 к и –68.14 к ($^4J_{\text{FF}} = 11.6$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) (162.0 МГц), δ_{P} , м. д. (J , Гц): –0.2 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 9.0$, ацетон- d_6), –1.3 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 6.3$, CD_3CN), –0.3 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 7.4$, Et_2O), –1.5 с (д) ($^3J_{\text{HCOF}} = 6.5$, H_2O). Масс-спектр (ESI), m/z : 459 [$M - 1$] (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}$: 460).

Соединение **13**. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 6.43 д (с) (OCH, $^3J_{\text{HCOF}} = 6.2$). Спектр ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CD_3CN), δ_{F} , м. д. (J , Гц): –70.79 к и –69.39 к ($^4J_{\text{FF}} = 10.6$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) (162.0 МГц), δ_{P} , м. д. (J , Гц): 13.4 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 6.3$, ацетон- d_6), 14.0 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 6.5$, CD_3CN), 14.6 д (с) ($^3J_{\text{HCOF}} = 6.0$, Et_2O). Масс-спектр (ESI), m/z : 441 [$M - 1$] (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$: 442).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00751).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К данной статье приложены дополнительные материалы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu L.-J., Wang W.-M., Yao, L. Meng F.-J., Sun Y.-M., Xu H., Xu Z.-Y., Li Q., Zhao C.-Q., Han L.-B. // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. N 11. P. 11990. doi 10.1021/acs.joc.7b01326
- Kolodiazhnyi O.I. // Pure. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 1. P. 43. doi 10.1515/pac-2018-0807
- Yonker N.J., De, Webster C.E. // Biochem. 2015. Vol. 54. N 27. P. 4236. doi 10.1021/acs.biochem.5b00396
- Harris M.E., Piccirilli J.A., York D.M. // Biochim. Biophys. Acta. 2015. Vol. 1854. N 11. P. 1801. doi 10.1016/j.bbapap.2015.04.022
- Mattioli E.J., Bottoni A., Calvaresi M. // J. Chem. Inform. Model. 2019. Vol. 59. N 4. P. 1547. doi 10.1021/acs.jcim.8b00815
- Aboelnga M.M., Wetmore S.D. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. N 21. P. 8646. doi 10.1021/jacs.9b03986
- Sharma G., Jayasinghe-Arachchige V.M., Hu Q., Schenk G., Prabhakar R. // ACS Catal. 2020. Vol. 10. N 6. P. 3684. doi 10.1021/acscatal.9b04847
- Borišek J., Magistrato A. // ACS Catal. 2020. Vol. 10. N 9. P. 5328. doi 10.1021/acscatal.0c00390
- Bevilacqua P.C., Harris, M.E. Piccirilli J.A., Gaines C., Ganguly A., Kostenbader K., Ekesan S., York D.M. // ACS Chem. Biol. 2019. Vol. 14. N 6. P. 1068. doi 10.1021/acscchembio.9b00202
- Procházková E., Navrátil R., Janeba Z., Roithová J., Baszczyński O. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. N 2. P. 315. doi 10.1039/c8ob02870b
- Chagas M.A., Pereira E.S., Da Silva J.C.S., Rocha W.R. // J. Mol. Model. 2018. Vol. 24. P. 259. doi 10.1007/s00894-018-3798-1
- Pereira E.S., Da Silva J.C.S., Brandao T.A.S., Rocha W.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. N 27. P. 18255. doi 10.1039/c6cp01536k
- Pereira M.S., Murta B., Oliveira T.C.F., Manfredi A.M., Nome F., Hengge A.C., Brandao T.A.S. // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81. N 19. P. 8663. doi 10.1021/acs.joc.6b01358
- Bigley A.N., Narindoshvili T., Xiang D.F., Raushel F.M. // Biochem. 2020. Vol. 59. N 12. P. 1273. doi 10.1021/acs.biochem.0c00089
- Bigley A.N., Xiang D.F., Narindoshvili T., Burgert C.W., Hengge A.C., Raushel F.M. // Biochem. 2019. Vol. 58. N 9. P. 1246. doi 10.1021/acs.biochem.9b00041
- Holthausen M.H., Hiranandani R.R., Stephan D.W. // Chem. Sci. 2015. Vol. 6. N 3. P. 2016. doi 10.1039/c5sc00051c
- Firth K.F., Mobus J., Stephan D.W. // Chem. Comm. 2016. Vol. 52. N 97. P. 13967. doi 10.1039/c6cc08561j
- Mallov I., Johnstone T.C., Burns D.C., Stephan D.W. // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. N 54. P. 7529. doi 10.1039/c7cc04057a
- Kostenko A., Dobrovetsky R. // Eur. J. Org. Chem. 2019. N 2–3. P. 318. doi 10.1002/ejoc.201800823
- Süsse L., LaFortune J.H.W., Stephan D.W., Oestreich M. // Organomet. 2019. Vol. 38. N 3. P. 712. doi 10.1021/acs.organomet.8b00912
- Li G., Nykaza T.V., Cooper J.C., Ramirez A., Luzung M.R., Radosevich A.T. // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. N 14. P. 6786. doi 10.1021/jacs.0c01666
- Bittner B., Koppe K., Frank W., Ignat'ev N. // J. Fluor. Chem. 2016. Vol. 182. P. 22. doi 10.1016/j.jfluchem.2015.11.007
- Bader J., Neumann B., Stammer H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. N 27. P. 6975. doi 10.1002/chem.201800682
- Krasowska D., Pokora-Sobczak P., Jasiak A., Drabowicz J. // Adv. Heterocycl. Chem. 2017. Vol. 124. P. 175. doi 10.1016/bs.aihch.2017.06.002

25. Hazin K., Gates D.P. // *Canad. J. Chem.* 2018. Vol. 96. N 6. P. 526. doi 10.1139/cjc-2017-0648
26. Bader J., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. // *J. Fluor. Chem.* 2018. Vol. 207. P. 12. doi 10.1016/j.jfluchem.2017.12.015
27. Marczenko K.M., Johnson C.-L., Chitnis S.S. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. N 37. P. 8865. doi 10.1002/chem.201901333
28. Sun C., Cao S., Zhao P., Ma W., Guo Y., Zhao Y. // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. N 43. P. 3833. doi 10.1016/j.tetlet.2018.09.020
29. Ma W., Dai W., Liu Q., Chen Y., Zhao Y., Cao S. // *Tetrahedron.* 2020. Vol. 76. N 6. P. 130886. doi 10.1016/j.tet.2019.130886
30. Breidung J., Thiel W. // *J. Phys. Chem. (A).* 2019. Vol. 123. N 26. P. 5600. doi 10.1021/acs.jpca.9b04406
31. Brand A., Uhl W. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. N 6. P. 1391. doi 10.1002/chem.201803331
32. Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. N 25. P. 3999. doi 10.1002/ejic.201600539
33. Pistner A.J., Moon H.W., Silakov A., Yennawar H.P., Radosevich A.T. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 15. P. 8661. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00657
34. Hazin K., Patrick B.O., Gates D.P. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 1 P. 188. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02174
35. Morsdorf J.-M., Wadepohl H., Ballmann J. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 5. P. 3502. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00076
36. Fujimoto H., Kusano M., Kodama T., Tobisu M. // *Org. Lett.* 2020. Vol. 22. N 6. P. 2293. doi 10.1021/acs.orglett.0c00489
37. Li B., Hagenbach A., Abram U. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 12. P. 7925. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00635
38. Perez-Ramirez M., Agyekum I., Otoo B. // *ChemBioChem.* 2020. Vol. 21. N 4. P. 473. doi 10.1002/cbic.201900328
39. Abdrakhmanova L.M., Mironov V.F., Baronova T.A., Dimukhametov M.N., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Balandina A.A., Latypov Sh.K., Kononov A.I. // *Mendeleev Commun.* 2006. Vol. 16. N 6. P. 320. doi 10.1070/MC2006v016n06ABEH002414
40. Abdrakhmanova L.M., Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. // *Mendeleev Commun.* 2010. Vol. 20. N 1. P. 41. doi 10.1016/j.mencom.2010.01.016
41. Abdrakhmanova L.M., Mironov V.F., Gryaznova T.P., Katsyuba S.A., Dimukhametov M.N. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2011. Vol. 186. N 4. P. 652. doi 10.1080/10426507.2010.521434
42. Миронов В.Ф., Баронова Т.А., Миронова Е.В., Димухаметов М.Н., Криволапов Д.Б., Абдрахманова Л.М. // *ЖОХ.* 2015. Т. 51. Вып. 3. С. 415; Mironov V.F., Baronova T.A., Mironova E.V., Dimukhametov M.N., Krivolapov D.B., Abdrakhmanova L.M. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 51. No 3. P. 401. doi 10.1134/S1070428015030203.
43. Димухаметов М.Н., Миронов В.Ф., Криволапов Д.Б., Миронова Е.В., Мусин Р.З. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 1090; Dimukhametov M.N., Mironov V.F., Krivolapov D.B., Mironova E.V., Musin R.Z. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. N 4. P. 1091. doi 10.1007/s11172-013-0147-5
44. Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н., Миронова Е.В., Криволапов Д.Б., Абдрахманова Л.М. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 268; Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Mironova E.V., Krivolapov D.B., Abdrakhmanova L.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 441. doi 10.1134/S1070363215020152
45. Dimukhametov M., Mironov V., Krivolapov D., Mironova E., Aksunov I. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2015. Vol. 190. N 5–6 P. 939. doi 10.1080/10426507.2014.993757
46. Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н., Миронова Е.В., Криволапов Д.Б., Ивкова Г.А., Абдрахманова Л.М. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 277; Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Mironova E.V., Krivolapov D.B., Ivkova G.A., Abdrakhmanova L.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 450. doi 10.1134/S1070363215020164
47. Хасиятуллина Н.Р., Миронов В.Ф., Миронова Е.В., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А. // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 408; Khasiyatullina N.R., Mironov V.F., Mironova E.V., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 3. P. 551. doi 10.1134/S1070363216030105
48. Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н., Ефимов С.В., Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 10. С. 2517; Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Efimov S.V., Karataeva F.Kh., Klochkov V.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 10. P. 2517. doi 10.1007/s11172-015-1187-9
49. Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Efimov S.V., Aminova R.M., Karataeva, F.Kh. Krivolapov D.B., Mironova E.V., Klochkov V.V. // *J. Org. Chem.* 2016. Vol. 81. N 14. P. 5837. doi 10.1021/acs.joc.6b00356
50. Khasiyatullina N.R., Mironov V.F., Krivolapov D.B., Mironova E.V., Gnezdilov O.I. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 89. P. 85745. doi 10.1039/c6ra17983e
51. Пудовик А.Н., Гурьянова И.В., Бандерова Л.В., Романов Г.В. // *ЖОХ.* 1968. Т. 38. Вып. 1. С. 143; Pudovik A.N., Gur'yanova I.V., Banderova L.V., Romanov G.V. // *J. Gen. Chem. USSR.* 1968. Vol. 38. N 1. P. 142.
52. Пудовик А.Н., Коновалова И.В., Романов Г.В., Фицева Р.Г., Бурмистрова Н.П. // *ЖОХ.* 1973. Т. 43. № 1. С. 41; Pudovik A.N., Kononova I.V., Romanov G.V., Fitseva R.G., Burmistrova N.P. // *J. Gen. Chem. USSR.* 1973. Vol. 43. N 1. P. 38.
53. Романов Г.В., Ягфаров М.Ш., Коновалов А.И., Пудовик А.Н., Коновалова И.В., Юсупова Т.Н. // *ЖОХ.* 1973. Т. 43. Вып. 11. С. 2378; Romanov G.V., Yagfarov M.Sh., Kononov A.I., Pudovik A.N., Kononova I.V., Yusupova T.N. // *J. Gen. Chem. USSR.* 1973. Vol. 43. N 11. P. 2363.

54. Romanov G.V., Fitseva R.G., Konovalova I.V., Pudovik A.N., Burmistrova N.P. // J. Therm. Anal. 1974. Vol. 6. N 1. P. 119.
55. Офицеров Е.Н., Миронов В.Ф., Синяшина Т.Н., Чернов А.Н., Ильясов А.В., Коновалова И.В., Пудовик А.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 1. С. 122; Ofitserov E.N., Mironov V.F., Sinyashina T.N., Chernov A.N., Konovalova I.V., Ilyasov A.V., Pudovik A.N. // Doklady. Chem. 1989. Vol. 306. N 1–3. P. 146.
56. Bartle K.D., Edmundson R.S., Jones D.W. // Tetrahedron. 1967. Vol. 23. N 4. P. 1701. doi 10.1016/S0040-4020(01)82569-2
57. Edmundson R.S., Mitchell E.W. // J. Chem. Soc. (C). 1968. N 16. P. 2091. doi 10.1039/J39680002091
58. Majoral J.P., Navech J. // Compt. Rend. Acad. Sci. (C). 1969. Vol. 268. N 24. P. 2117.
59. Hall L.D., Malcolm R.B. // Canad. J. Chem. 1972. Vol. 50. N 13. P. 2092. doi 10.1139/v72-336
60. Yu J.H., Sopchik A.E., Arif A.M., Bentrude W.G. // J. Org. Chem. 1990. Vol. 55. N 11. P. 3444. doi 10.1021/jo00298a009
61. Yu J.H., Arif A.M., Bentrude W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. N 21. P. 7451. doi 10.1021/ja00177a002
62. Skowrońska A., Kowara J., Kamiński R., Bujacz G., Wieczorek M.W. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. N 2. P. 304. doi 10.1021/jo990921w
63. Аминова Р.М., Шамов Г.А., Савостина Л.И., Миронов В.Ф. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 946; Aminova R.M., Shamov G.A., Savostina L.I., Mironov V.F. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 6. P. 906. doi 10.1134/S1070363206060107
64. Ferao A.E. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. N 14. P. 8058. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02816
65. Ramirez F., Nagabhushanam M., Smith C. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. N 4. P. 1785. doi 10.1016/S0040-4020(01)82484-4
66. Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 5. С. 997; Ovchinnikov V.V., Safina Yu.G., Cherkasov R.A. // J. Gen. Chem. USSR. 1990. Vol. 60. N 5. P. 878.
67. Kumara Swamy K.C., Said M.A., Kumaraswamy S., Herbst-Irmer R., Pülm M. // Polyhedron. 1998. Vol. 17. N 20. P. 2532. doi 10.1016/S0277-5387(98)00160-0.
68. Edmundson R.S. // Chem. Ind. (London). 1965. N 27. P. 1220.
69. König T., Habicher W.D., Hahner U., Pionteck J., Ruger C., Schwetlick K. // J. Prakt. Chem.- Chem.-Zeit. 1992. Bd 334. H. 4. S. 333. doi 10.1002/prac.19923340407
70. Yu J., Sopchik A.E., Arif A.M., Bentrude W.G., Röschen-thaler G.V. // Heteroatom Chem. 1991. Vol. 2. N 1. P. 177. doi 10.1002/hc.520020120
71. Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А., Каратаева Ф.Х., Пудовик А.Н. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 9. С. 2066; Ovchinnikov V.V., Safina Yu.G., Cherkasov R.A., Karataeva F.Kh., Pudovik A.N. // J. Gen. Chem. USSR. 1988. Vol. 58. N 9. P. 1841.

Simultaneous Formation of Cage and Spirane Pentaalcoxyphosphoranes in Reaction of 5,5-Dimethyl- 2-(2-oxo-1,2-diphenylethyloxy)-1,3,2-dioxaphosphorinane with Hexafluoroacetone

V. F. Mironov^{a,b,*}, M. N. Dimukhametov^a, Ya. S. Blinova^b, and F. Kh. Karataeva^b

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia

^bKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: mironov@iopc.ru

Received June 29, 2020; revised June 29, 2020; accepted July 9, 2020

The reaction of hexafluoroacetone with 5,5-dimethyl-2-(2-oxo-1,2-diphenylethyloxy)-1,3,2-dioxaphosphorinane occurs in two simultaneous directions: through the formation of cage phosphorane and spiroposphorane – 1,1-(2,2-dimethylpropylenedioxy)-4,5-diphenyl-3,3-bis(trifluoromethyl)-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.1^{1,4}]heptane and 2-(2,2-dimethylpropylenedioxy)-2-hexafluoroisopropoxy-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxaphospholene, respectively. The latter was obtained by authentic synthesis from 2-hexafluoroisopropoxy-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane and benzil. The mild hydrolysis of the compounds obtained leads to the formation of cyclic phosphates. The structure of the obtained compounds was determined by the NMR and mass spectrometry methods.

Key words: dioxaphosphorinane, hexafluoroacetone, cage phosphorane, PCO/POC-rearrangement, spiroposphorane, hydrolysis, phosphate.