

Синтез каркасных фосфонатов несимметричного строения из гетероциклических систем на основе 2*H*-1,2-бензоксафосфинина

Юлия М. Садыкова^{1*}, Алена В. Залалтдинова², Атабек К. Смаилов²,
Лариса М. Трофимова³, Юлия К. Воронина^{4,5},
Александр Р. Бурилов¹, Михаил А. Пудовик¹

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова,
Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН",
ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088, Россия; e-mail: jsadykova@mail.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань 420015, Россия

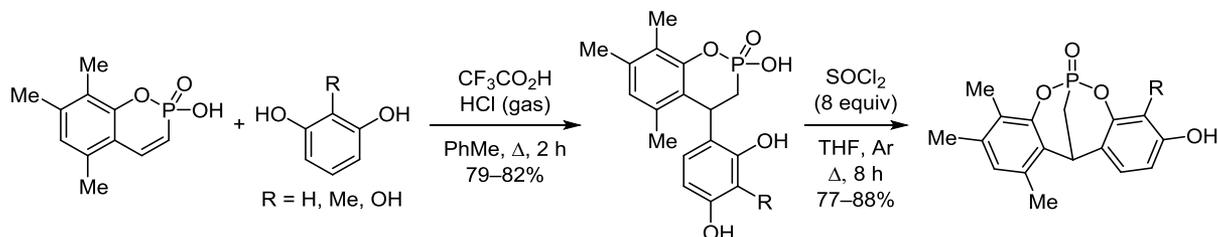
³ Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Ленинский пр., 31, Москва 119991, Россия; e-mail: juliavoronina@mail.ru

⁵ Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
Стремянный пер., 36, Москва 117997, Россия

Поступило 9.06.2020

Принято 30.06.2020



Установлено, что взаимодействие 2-оксида 2-гидрокси-5,7,8-триметил-2*H*-1,2-бензоксафосфинина с резорцином и его производными, а также сезамолом приводит к образованию фосфаноэфлаванонов с высокими выходами. Полученные фосфаноэфлаваноны являются прекурсорами в синтезе новых несимметричных каркасных фосфонатов. Структуры полученных продуктов подтверждены методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и PCA.

Ключевые слова: бициклические фосфонаты, сезамол, фосфакумарины.

Интерес к гетероциклическим системам ряда 2*H*-1,2-бензоксафосфинина вызван тем, что эти соединения являются фосфорными аналогами известных природных соединений кумарина и α-хромена, среди производных которого найдено немало соединений с широким спектром биологической активности.^{1–5} По этой причине синтез фосфорсодержащих аналогов кумаринов – фосфакумаринов и фосфаизокумаринов – вызывает повышенный интерес.^{6–11} Наличие в этих соединениях реакционно-способной двойной связи и гидроксильной группы при атоме фосфора делает их перспективными реагентами для получения новых типов фосфорсодержащих гетероциклических систем с полезными свойствами.^{12–15}

Ранее нами сообщалось о разработанном в нашей лаборатории оригинальном методе синтеза 2*H*-1,2-бенз-

оксафосфинина, заключающемся во взаимодействии дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с 3-метоксифенолом¹⁶ и 2,3,5-триметилфенолом.¹⁷ Мы предположили, что синтез новых несимметричных каркасных фосфонатов может быть осуществлен при использовании гетероциклических соединений ряда 2*H*-1,2-бензоксафосфинина, которые могут выступать в качестве промежуточных соединений. Особенности строения получаемых по этой методике несимметричных каркасных фосфонатов, в частности жесткая предорганизация, возможность введения функциональных заместителей в ароматический цикл к узловому атому углерода и к атому фосфора, высокая комплексообразующая способность, а также устойчивость к действию органических и неорганических кислот,

определяют перспективы их использования в качестве эффективных комплексообразователей (рецепторов для органических соединений, катионов различных металлов), а также в качестве каталитических систем¹⁸ в ряде химических реакций.

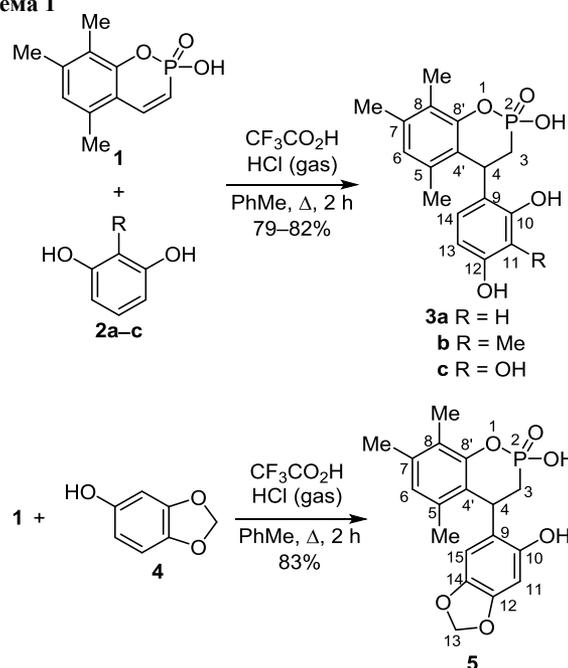
Несимметричные каркасные фосфонаты были получены нами ранее при взаимодействии двух различных фенолов с 2-этоксивинилдихлорфосфонатом.¹⁹ Недостатком данного метода является образование симметричных фосфонатов каркасного строения, причем с выходом, в разы превосходящим выход целевого продукта несимметричного строения.

Новое направление при получении несимметричных каркасных фосфонатов может быть осуществлено на платформе гетероциклических соединений при использовании их в качестве промежуточных реагентов. В основе новой стратегии формирования несимметричных каркасных фосфонатов лежит создание галогенпроизводного P(IV) образующегося фосфанофлаванона и дальнейшая его внутримолекулярная циклизация. Применяя новый подход, мы значительно сокращаем время реакции и увеличиваем выходы несимметричных каркасных фосфонатов.

Было установлено, что взаимодействие фосфинина **1** с резорцином (**2a**), метилрезорцином (**2b**), пирогаллолом (**2c**) и сезамолом (**4**) в PhMe в условиях непрерывного пропускания через реакционную смесь газообразного HCl приводит к образованию с высокими выходами фосфанофлаванонов **3a–c** и **5** (схема 1). Реализованный подход является более удобным и практичным, по сравнению с предыдущим методом получения фосфакумаринов,¹² и имеет ряд преимуществ. Данный метод позволяет нам в лучшей степени контролировать ход реакции, так как образующийся продукт выпадает из реакционной смеси и не требует дополнительной очистки, что значительно сокращает время проведения эксперимента.

Фосфанофлаваноны **3a** и **5** синтезированы впервые, соединения **3b,c** уже были получены нами ранее по

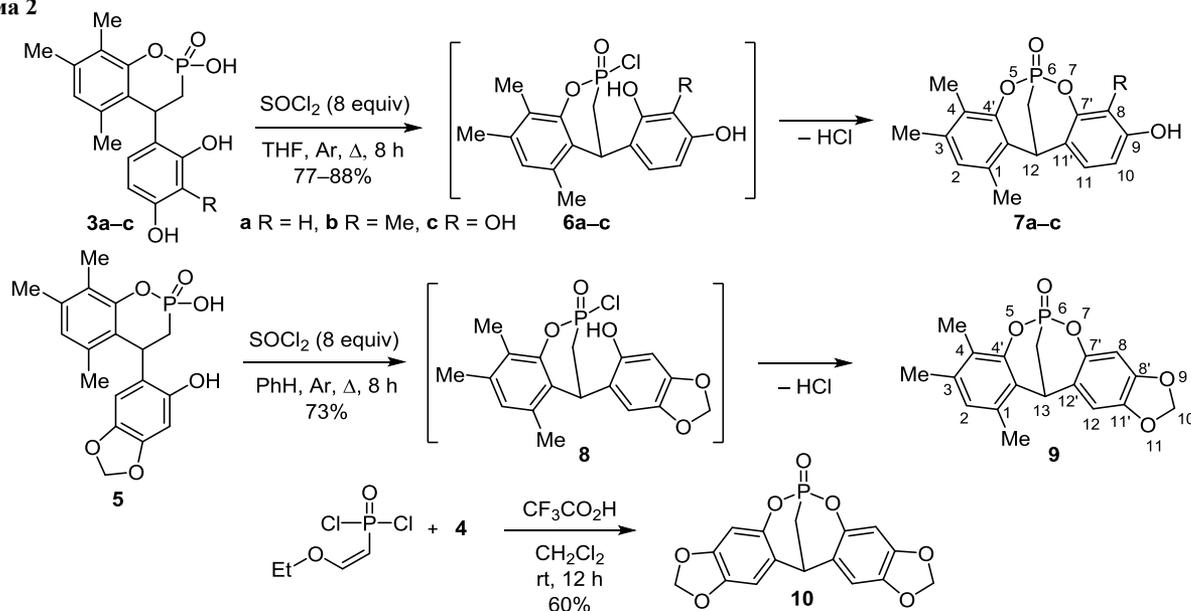
Схема 1



другой методике,¹⁷ однако все физико-химические характеристики полученных соединений совпадают. В спектрах ЯМР ³¹P индивидуальных продуктов **3a–c**, **5** присутствует по одному сигналу в области 21.4–22.2 м. д.

Нами найдено, что в результате реакций гетероциклических соединений **3a–c** и **5** с SOCl₂ в ТГФ (для соединений **3a–c**) и в PhH (для соединения **5**) в атмосфере сухого аргона и при последующем нагревании реакционной смеси происходит образование несимметричных каркасных фосфонатов **7a–c** и **9** с высокими выходами (схема 2). Согласно предполагаемой схеме протекания реакции, промежуточно образующиеся хлорфосфонаты **6a–c** и **8** подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием целевых продуктов. При этом выбор растворителя опреде-

Схема 2



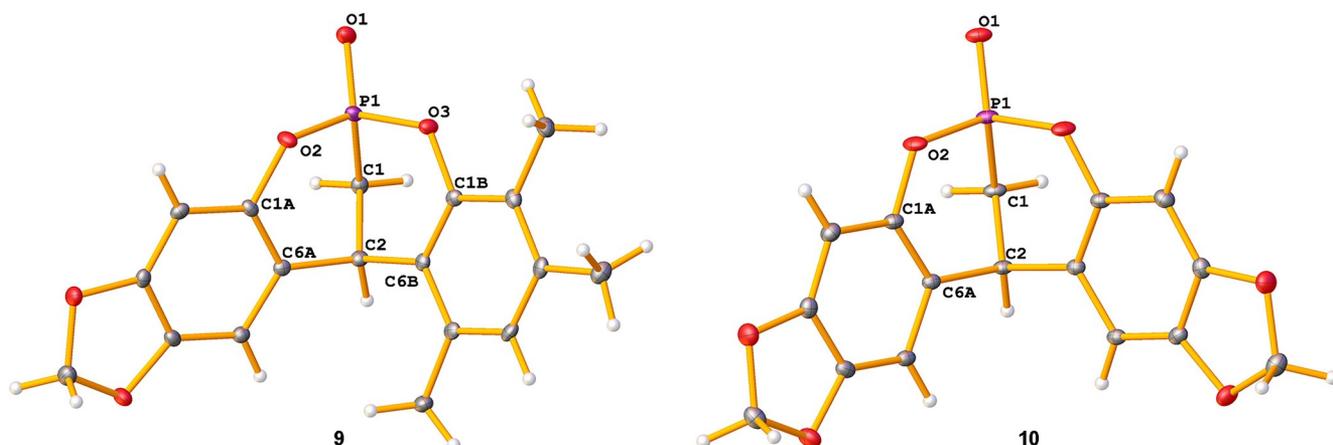


Рисунок 1. Молекулярные структуры соединений **9** и **10** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

ляется только растворимостью исходного фосфанофлаванона и никак не влияет на выходы продуктов реакции.

Структуры и состав полученных соединений подтверждены методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , масс-спектрометрии, а также элементным анализом. В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **7a–c**, **9** присутствует по одному сигналу в области 13.7–13.9 м. д. Строение фосфоната **9** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Так как соединение **9** – первый несимметричный каркасный фосфонат, для которого удалось получить данные РСА, логично сравнить его молекулярную и кристаллическую структуры с таковыми симметричного аналога **10**, который был получен взаимодействием сезамола (**4**) с 2-этоксивинилдихлорфосфонатом в CH_2Cl_2 в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и описывается нами впервые (схема 2). Молекула соединения **10** в кристалле находится в частном положении на плоскости зеркального отражения, проходящей через атомы P(1), C(1) и C(2), что обуславливает полностью симметричное строение обеих частей молекулы. Угол между практически плоскими диоксобензольными фрагментами составляет 80.35° , плоскость P(1)–C(1)–C(2) они пересекают под углом 49.83° , линии пересечения всех трех плоскостей при этом совпадают и проходят через атомы P(1) и C(2). Молекула соединения **9**, вследствие своей несимметричности, имеет несколько другую геометрию. Так, атомы P(1) и C(2) находятся в плоскости 1,2-диоксобензольного фрагмента, как и в молекуле **10**, в то время как в плоскость триметилбензола входит только атом C(2), то есть молекула **9** отличается от молекулы **10** не только углом между плоскостями, но и некоторой скрученностью центрального фрагмента, что отражается в значительной разнице торсионных углов в центральном фрагменте молекулы (табл. 1). При этом угол между плоскостями заместителей составляет 70.51° , углы заместителей с плоскостью P(1)–C(1)–C(2) – 61.19° для диоксобензольного фрагмента и 51.17° в случае триметилбензольного фрагмента, все три плоскости пересекаются в точке, соответствующей атому C(2).

Упаковка молекул в кристаллах обоих изученных соединений обусловлена взаимодействиями $\text{CH}\cdots\text{O}$ и $\text{CH}\cdots\pi$. При этом основной супрамолекулярный фраг-

мент в кристаллах различается: в кристалле **9** это бесконечный слой толщиной в две молекулы, образованный за счет взаимодействий $\text{CH}\cdots\text{O}$ с участием атома кислорода группы $\text{P}=\text{O}$ в качестве дважды акцептора водородной связи, а в кристалле **10** – складчатый слой, образованный также взаимодействиями $\text{CH}\cdots\text{O}$ (рис. 2). Однако симметричное строение молекулы **10** и наличие большего, по сравнению с молекулой **9**, количества симметрично расположенных атомов кислорода, способных выступать акцепторами водородной связи, приводит к более симметричному взаимному расположению молекул в кристаллах. Наиболее интересным является разница в геометрии взаимодействий $\text{CH}\cdots\text{O}$ с участием атома кислорода O(1) (табл. 2). Так, если в случае кристалла симметричного соединения **10** этот атом связан с двумя симметричными атомами водорода соседней молекулы, то в случае несимметричного кристалла **9** донорами водородных связей являются две различные метиленовые группы, и геометрия образующихся связей различается. Интересно, что эта разница в геометрии взаимодействий может быть обусловлена как разной природой донора слабой водородной связи, так и внутренним искажением фосфорного фрагмента молекулы соединения **9**.

Таблица 1. Значения некоторых торсионных углов в структурах **9** и **10**, град.

Торсионный угол	Соединение	
	9	10
O(1)–P(1)–C(1)–C(2)	–174.88(18)	180.000(0)
O(1)–P(1)–O(2)–C(1A) / O(1)–P(1)–O(3)–C(1B)	139.6(2)	172.2(2) / 160.66(10)
P(1)–O(2)–C(1A)–C(6A) / P(1)–O(3)–C(1B)–C(6B)	20.3(4)	9.8(4) / 3.45(16)
O(3)–P(1)–O(2)–C(1A) / O(2)–P(1)–O(3)–C(1B)	101.9(2)	68.8(2) / 80.50(11)
O(2)–P(1)–C(1)–C(2) / O(3)–P(1)–C(1)–C(2)	46.9(2)	60.9(2) / 55.17(4)
C(1)–P(1)–O(2)–C(1A) / C(1)–P(1)–O(3)–C(1B)	4.8(2)	39.9(2) / 28.40(11)
P(1)–C(1)–C(2)–C(6A) / P(1)–C(1)–C(2)–C(6B)	67.7(3)	56.2(3) / 60.67(9)
P(1)–O(2)–C(1A)–C(2A) / P(1)–O(3)–C(1B)–C(2B)	159.9(2)	170.4(2) / 177.16(9)

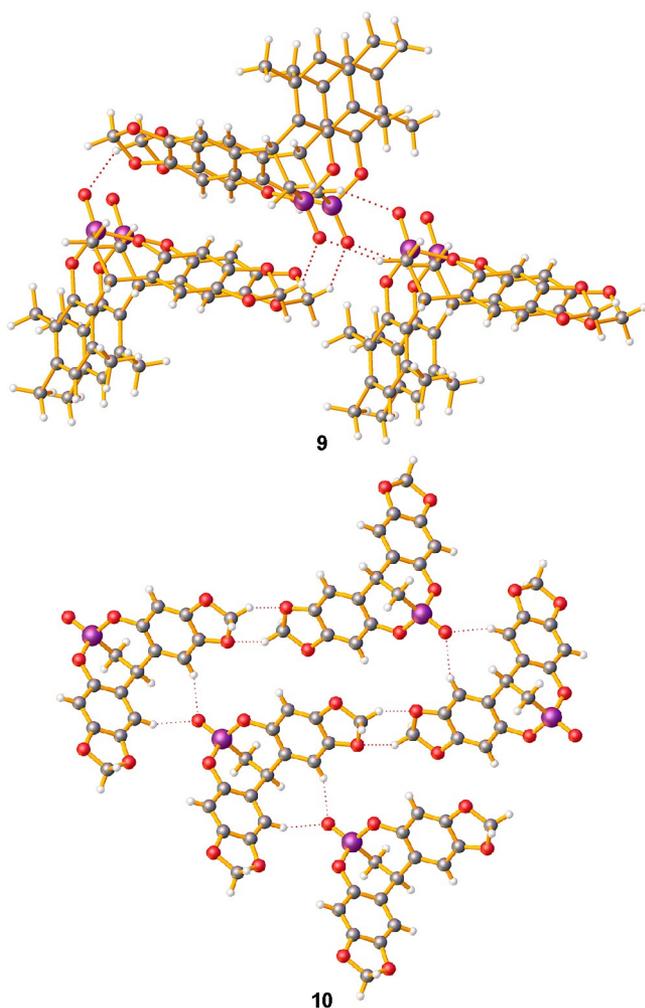


Рисунок 2. Фрагменты упаковки молекул в кристаллах соединений **9** и **10**. Пунктиром показаны взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{O}$.

Таблица 2. Взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{O}$ в кристаллах соединений **9** и **10**

Взаимодействие $\text{CH}\cdots\text{O}$	D–H, Å	H \cdots A, Å	D \cdots A, Å	D–H \cdots A, град.
Соединение 9				
C(7A)–H(7AA) \cdots O(1)	0.99	2.27	3.123(4)	143
C(1)–H(1A) \cdots O(1A)	0.99	2.43	3.355(4)	155
C(1)–H(1B) \cdots O(1)	0.99	2.30	3.188(4)	148
C(7B)–H(7BA) \cdots O(3)	0.98	2.31	2.765(4)	108
Соединение 10				
C(5A)–H(5AA) \cdots O(1)	0.95	2.39	3.2944(16)	159
C(7A)–H(7AA) \cdots O(1)	0.99	2.54	3.3058(17)	134

Таким образом, нами осуществлен синтез несимметричных каркасных фосфонатов взаимодействием 2*H*-1,2-бензоксафосфининов с тионилхлоридом.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Tensor-27 в интервале 400–3600 cm^{-1} в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance-400 (400, 101 и 162 МГц соответственно), Bruker Avance-600 (600, 151 и 243 МГц соответственно) и Bruker Avance-500 (500, 151 и 203 МГц

соответственно) в $\text{DMSO-}d_6$. Внутренний стандарт – сигналы атомов растворителя (2.50 м. д. для ядер ^1H и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры зарегистрированы на MALDI-TOF/TOF масс-спектрометре Bruker Ultraflex III в режиме регистрации положительных ионов. Для записи использованы пластиковая и металлическая пластины. В качестве матриц применены 2,5-дигидроксибензойная кислота и *para*-нитроанилин. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba EA 1108. Содержание фосфора определено пиролизом в токе кислорода. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP10.

2-Оксид 2-гидрокси-5,7,8-триметил-2*H*-1,2-бензоксафосфинина (**1**) синтезирован в соответствии с опубликованной методикой.¹⁷

2-Оксид 2-гидрокси-4-(2,4-дигидроксифенил)-5,7,8-триметил-2*H*-1,2-бензоксафосфинина (3a**).** Через смесь 0.5 г (2.3 ммоль) фосфинина **1**, 0.25 г (2.3 ммоль) резорцина (**2a**) и 0.26 г (2.3 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 20 мл PhMe пропускают газообразный HCl. Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч, затем смесь охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтруют, промывают Et_2O и сушат при пониженном давлении до постоянной массы. Выход 0.6 г (79%), белый порошок, т. пл. 218–220 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1293 (P=O), 1608 (CH Ar), 2923 (CH₃). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.92 (3H, с, CH₃); 2.13 (3H, с, CH₃); 2.21 (3H, с, CH₃); 2.29–2.41 (2H, м, PCH₂); 4.61 (0.5H, д. д., $^2J_{\text{PH}} = 33.2$, $^3J = 3.6$, PCH₂CH); 4.69 (0.5H, д. д., $^2J_{\text{PH}} = 33.2$, $^3J = 3.6$, PCH₂CH); 5.98 (1H, д., $^3J = 8.3$, H-13); 6.23 (1H, д., $^3J = 8.3$, H-14); 6.29 (1H, д., $^3J = 2.2$, H-11); 6.74 (1H, с, H-6); 8.98 (1H, уш. с, OH); 9.46 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 12.1 (CH₃); 19.9 (CH₃); 27.9 (д., $J_{\text{CP}} = 127.9$, PCH₂); 33.7 (д., $J_{\text{CP}} = 7.3$, PCH₂CH); 102.7 (C-13); 106.2 (C-6); 118.8 (C-11); 123.9 (д., $J_{\text{CP}} = 2.8$, C-8); 124.6 (д., $J_{\text{CP}} = 11.1$, C-4'); 126.9 (C-9); 129.1 (C-14); 133.8 (C-5); 136.2 (C-7); 151.1 (д., $J_{\text{CP}} = 7.3$, C-8); 155.6 (C-10); 157.2 (C-12). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц), δ , м. д.: 22.0 (P=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 335 [M+H]⁺ (23), 357 [M+Na]⁺ (100), 373 [M+K]⁺ (52). Найдено, %: C 61.00; H 5.57; P 9.13. C₁₇H₁₉O₅P. Вычислено, %: C 61.07; H 5.70; P 9.28.

2-Оксид 2-гидрокси-4-(2,4-дигидрокси-3-метилфенил)-5,7,8-триметил-2*H*-1,2-бензоксафосфинина (3b**)** получают аналогично из 0.5 г (2.3 ммоль) фосфинина **1**, 0.3 г (2.3 ммоль) 2-метилрезорцина (**2b**) и 0.26 г (2.3 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 20 мл PhMe. Выход 0.66 г (82%), белый порошок, т. пл. 248–250 °С. Спектральные характеристики полностью соответствуют данным, приведенным в ранних публикациях.¹⁷

2-Оксид 2-гидрокси-4-(2,3,4-тригидроксифенил)-5,7,8-триметил-2*H*-1,2-бензоксафосфинина (3c**)** получают аналогично из 0.5 г (2.3 ммоль) фосфинина **1**, 0.29 г (2.3 ммоль) пирогаллола (**2c**) и 0.26 г (2.3 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 20 мл PhMe. Выход 0.64 г (80%), белый порошок, т. пл. 259–261 °С. Спектральные характеристики полностью соответствуют данным, приведенным в ранних публикациях.¹⁷

2-Оксид 2-гидрокси-4-(6-гидрокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-5,7,8-триметил-3,4-дигидро-1,2-бензоксафосфинина (5**)** получают аналогично из 0.5 г (2.3 ммоль)

фосфинина **1**, 0.32 г (2.3 ммоль) сезамола (**4**) и 0.26 г (2.3 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 20 мл PhMe. Выход 0.69 г (83%), белый порошок, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1208 (P=O), 1622 (CH Ar), 2916 (CH_3), 3018 (OH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.93 (3H, с, CH_3); 2.14 (3H, с, CH_3); 2.22 (3H, с, CH_3); 2.34–2.37 (2H, м, PCH_2); 4.70 (0.5H, д, д, $^2J_{\text{PH}} = 34.1$, $^3J = 3.3$, PCH_2CH); 4.76 (0.5H, д, д, $^2J_{\text{PH}} = 34.1$, $^3J = 3.3$, PCH_2CH); 5.80 (1H, с, 13- CH_2); 5.82 (1H, с, 13- CH_2); 5.96 (1H, с, H-6); 6.46 (1H, с, H-11); 6.76 (1H, с, H-15); 9.45 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 12.1 (CH_3); 19.1 (CH_3); 19.9 (CH_3); 27.6 (д, $J_{\text{CP}} = 126.7$, PCH_2); 33.7 (д, $J_{\text{CP}} = 6.6$, PCH_2CH); 97.7 (C-6); 100.9 (13- CH_2); 108.3 (C-11); 120.1 (C-9); 124.0 (C-8); 124.1 (C-4'); 127.0 (C-15); 133.8 (C-12); 136.6 (C-5); 139.6 (C-7); 146.3 (C-10); 149.5 (C-14); 151.0 (д, $J_{\text{CP}} = 7.7$, C-8'). Спектр ЯМР ^{31}P (243 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 21.4 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 $[\text{M}]^+$ (100), 363 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (27), 385 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (87), 401 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (35). Найдено, %: C 59.48; H 5.27; P 8.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{P}$. Вычислено, %: C 59.67; H 5.29; P 8.55.

6-Оксид 9-гидрокси-1,3,4-триметил-12H-6,12-метано-добензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцина (7a). К 0.3 г (0.9 ммоль) фосфанофлаванона **3a**, растворенного в 20 мл ТГФ, добавляют 0.8 г (7.2 ммоль) SOCl_2 . Реакционную смесь кипятят в течение 8 ч в среде сухого аргона. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, образовавшийся осадок промывают H_2O и сушат при пониженном давлении до постоянной массы. Выход 0.25 г (88%), белый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1261 (P=O), 1622 (C=C Ar), 2928 (CH_3), 3252 (OH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.05 (3H, с, CH_3); 2.13 (3H, с, CH_3); 2.43 (3H, с, CH_3); 2.53–2.65 (2H, м, PCH_2); 4.89 (1H, д, т, $^3J_{\text{PH}} = 34.9$, $^3J = 3.9$, PCH_2CH); 6.42 (1H, д, $^4J = 2.4$, H-8); 6.49 (1H, д, д, $^3J = 8.4$, $^4J = 2.3$, H-10); 6.77 (1H, с, H-2); 7.22 (1H, д, $^3J = 8.5$, H-11); 9.71 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 12.0 (CH_3); 19.7 (CH_3); 20.0 (CH_3); 20.6 (д, $J_{\text{CP}} = 111.9$, PCH_2); 36.4 (д, $J_{\text{CP}} = 10.3$, PCH_2CH); 105.8 (д, $J_{\text{CP}} = 8.2$, C-8); 111.8 (C-10); 118.3 (д, $J_{\text{CP}} = 12.3$, C-11'); 123.5 (д, $J_{\text{CP}} = 7.1$, C-4); 124.5 (д, $J_{\text{CP}} = 9.0$, C-12'); 127.6 (C-11); 129.8 (C-2); 132.7 (C-1); 136.9 (C-3); 149.7 (д, $J_{\text{CP}} = 8.2$, C-7'); 151.8 (д, $J_{\text{CP}} = 8.3$, C-4'); 158.3 (C-9). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц), δ , м. д.: 13.8 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 317 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (21), 339 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (59), 355 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (100). Найдено, %: C 61.19; H 5.05; P 9.27. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 61.45; H 5.16; P 9.30.

6-Оксид 9-гидрокси-1,3,4,8-тетраметил-12H-6,12-метано-добензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцина (7b) получают аналогично, добавляя к 0.32 г (0.9 ммоль) фосфанофлаванона **3b**, растворенного в 20 мл ТГФ, 0.8 г (7.2 ммоль) SOCl_2 . Выход 0.25 г (84%), белый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1262 (P=O), 1614 (C=C Ar), 2929 (CH_3), 3253 (OH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.00 (3H, с, CH_3); 2.06 (3H, с, CH_3); 2.13 (3H, с, CH_3); 2.42 (3H, с, CH_3); 2.53–2.62 (1H, м, PCH_2); 4.88 (1H, д, т, $^2J_{\text{PH}} = 34.9$, $^3J = 3.6$, PCH_2CH); 6.53 (1H, д, $^3J = 8.4$, H-10); 6.77 (1H, с, H-2); 7.22 (1H, д, $^3J = 8.4$, H-11); 9.59 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 9.0 (CH_3); 12.0 (CH_3); 19.7

(CH_3); 20.1 (CH_3); 20.5 (д, $J_{\text{CP}} = 114.1$, PCH_2); 36.8 (д, $J_{\text{CP}} = 10.3$, 12-CH); 110.7 (C-10); 114.0 (д, $J_{\text{CP}} = 7.7$, C-4); 123.4 (д, $J_{\text{CP}} = 11.8$, C-11'); 123.5 (д, $J_{\text{CP}} = 6.9$, C-12'); 124.5 (д, $J_{\text{CP}} = 9.4$, C-8); 126.1 (C-11); 127.5 (C-2); 132.8 (C-1); 136.8 (C-3); 149.7 (д, $J_{\text{CP}} = 8.1$, C-7'); 150.2 (д, $J_{\text{CP}} = 7.4$, C-4'); 156.0 (C-9). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц), δ , м. д.: 13.9 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (39), 353 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (22), 369 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (100). Найдено, %: C 65.78; H 5.84; P 9.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 65.45; H 5.80; P 9.38.

6-Оксид 8,9-дигидрокси-1,3,4-триметил-12H-6,12-метано-добензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцина (7c) получают аналогично, добавляя к 0.31 г (0.9 ммоль) фосфанофлаванона **3c**, растворенного в 20 мл ТГФ, 0.8 г (7.2 ммоль) SOCl_2 . Выход 0.23 г (77%), белый порошок, т. пл. 280–282 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1262 (P=O), 1620 (C=C Ar), 2963 (CH_3), 3307 (OH). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.07 (3H, с, CH_3); 2.14 (3H, с, CH_3); 2.42 (3H, с, CH_3); 2.48–2.63 (2H, м, PCH_2); 4.87 (1H, д, т, $^2J_{\text{PH}} = 34.8$, $^3J = 4.1$, PCH_2CH); 6.48 (1H, д, $^3J = 8.3$, H-10); 6.68 (1H, д, $^3J = 8.4$, H-11); 6.77 (1H, с, H-2); 8.84 (1H, уш. с, OH); 9.23 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 12.0 (CH_3); 19.7 (CH_3); 20.1 (CH_3); 20.6 (д, $J_{\text{CP}} = 111.8$, PCH_2); 36.9 (д, $J_{\text{CP}} = 10.2$, PCH_2CH); 111.2 (C-10); 117.9 (C-11); 119.2 (д, $J_{\text{CP}} = 10.2$, C-11'); 123.4 (д, $J_{\text{CP}} = 7.6$, C-4); 124.5 (д, $J_{\text{CP}} = 10.2$, C-12'); 127.6 (C-2); 132.8 (C-1); 135.2 (д, $J_{\text{CP}} = 7.6$, C-8); 136.8 (C-3); 140.6 (д, $J_{\text{CP}} = 7.6$, C-7'); 146.6 (C-9); 149.7 (д, $J_{\text{CP}} = 7.6$, C-4'). Спектр ЯМР ^{31}P (203 МГц), δ , м. д.: 13.9 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 333 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (70), 355 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (80), 371 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (100). Найдено, %: C 61.31; H 5.21; P 9.28. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: C 61.45; H 5.16; P 9.30.

6-Оксид 1,3,4-триметил-13H-6,13-метано[1,3]бензодиоксоло[5,6-d][1,3,2]бензодиоксафосфоцина (9) получают аналогично, добавляя к 0.15 г (0.4 ммоль) фосфанофлаванона **5**, растворенного в 20 мл PhH, 0.4 г (3.3 ммоль) SOCl_2 . Выход 0.1 г (73%), белый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1250 (P=O), 1613 (C=C Ar), 2940 (CH_3). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.05 (3H, с, CH_3); 2.14 (3H, с, CH_3); 2.44 (3H, с, CH_3); 2.52–2.66 (2H, м, PCH_2); 4.89 (1H, д, т, $^2J_{\text{PH}} = 34.9$, $^3J = 3.9$, 13- PCH_2CH); 5.93 (1H, с, 10- CH_2); 6.02 (1H, с, 10- CH_2); 6.75 (1H, с, H-8); 6.78 (H, с, H-12); 6.93 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 12.0 (CH_3); 19.7 (CH_3); 20.1 (CH_3); 20.2 (д, $J_{\text{CP}} = 112.1$, PCH_2); 36.9 (д, $J_{\text{CP}} = 10.2$, PCH_2CH); 101.1 (д, $J_{\text{CP}} = 8.2$, C-8); 102.3 (10- CH_2); 107.9 (C-12); 119.9 (д, $J_{\text{CP}} = 12.0$, C-7'); 123.5 (д, $J_{\text{CP}} = 6.9$, C-4); 124.1 (д, $J_{\text{CP}} = 9.0$, C-4'); 127.6 (C-2); 132.8 (C-1); 137.1 (C-3); 143.9 (C-8'); 145.6 (д, $J_{\text{CP}} = 7.3$, C-12); 147.7 (C-11'); 149.8 (д, $J_{\text{CP}} = 8.0$, C-13'). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц), δ , м. д.: 13.7 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (73), 366 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (81), 382 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (100). Найдено, %: C 62.44; H 5.43; P 8.97. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: C 62.79; H 4.98; P 9.00.

6-Оксид 13H-6,13-метано[1,3]бензодиоксоло[5,6-d:5',6'-g][1,3,2]диоксафосфоцина (10). К раствору 0.73 г (5.3 ммоль) сезамола (**4**) и 0.3 г (2.6 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 15 мл CH_2Cl_2 по каплям добавляют раствор 0.5 г (2.6 ммоль) 2-этоксивинилдихлорфосфоната в 5 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивают при

комнатной температуре в течение 12 ч. Образовавшийся осадок фильтруют, промывают Et_2O и сушат при пониженном давлении до постоянной массы. Выход 0.5 г (60%), белый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1292 (P=O), 1634 (C=C Ar). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J, Гц): 2.64 (2H, д, д, $^2J_{\text{PH}} = 16.2$, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$, PCH_2); 4.55 (1H, д, т, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$, $^3J_{\text{PH}} = 35.1$, PCH_2CH); 5.94 (2H, с, H-2); 6.01 (2H, с, H-10); 6.73 (2H, с, H-4,8); 7.13 (2H, с, H-12,14). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д. (J, Гц): 19.8 (д, $J_{\text{PC}} = 111.1$, PCH_2); 39.7 (д, $J_{\text{PC}} = 20.8$, PCH_2CH); 100.8 (д, $J_{\text{PC}} = 8.3$, C-4,8); 102.2 (C-2,10); 107.8 (C-12,14); 120.8 (д, $J_{\text{PC}} = 10.9$, C-4',7'); 144.0 (C-3',8'); 145.3 (д, $J_{\text{PC}} = 7.6$, C-12',13'); 147.5 (C-11',14'). Спектр ЯМР ^{31}P (243 МГц), δ , м. д.: 13.8 (P=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 [M]⁺ (5), 347 [M+H]⁺ (15), 369 [M+Na]⁺ (25), 385 [M+K]⁺ (100). Найдено, %: C 55.30; H 3.07; P 8.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{P}$. Вычислено, %: C 55.49; H 3.17; P 8.97.

Рентгеноструктурное исследование соединений 9 и 10 проведено для кристаллов, полученных из растворов в ДМСО медленным испарением растворителя при комнатной температуре, с использованием автоматического дифрактометра Bruker APEX II CCD (150 К, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование, $1.597 \leq \sigma \leq 26.000^\circ$). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе по F^2_{hkl} . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL.²⁰ Все рисунки сделаны с использованием программы OLEX2.²¹

Кристаллы соединения **9** ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$, M 344.29) ромбические, пространственная группа $P2_12_12_1$, при 150 К: a 5.4840(7), b 11.3292(14), c 24.217(3) Å; V 1504.6(3) Å³; Z 4; $F(000)$ 720; $d_{\text{выч}}$ 1.520 г·см⁻³; μ 0.210 мм⁻¹. Всего собрано 14390 отражений, окончательные R -факторы: R_1 0.0344 и wR_2 0.0840 для 2702 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и R_1 0.0400 и wR_2 0.0873 для всех 2961 независимого отражения, остаточная электронная плотность (min/max) $-0.329/0.234$ е/Å³.

Кристаллы соединения **10** ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{P}$, M 346.22) ромбические, пространственная группа $Pnma$, при 150 К: a 9.0406(5), b 20.2106(12), c 7.6118(4) Å; V 1390.80(13) Å³; Z 4; $F(000)$ 712; $d_{\text{выч}}$ 1.653 г·см⁻³; μ 0.238 мм⁻¹. Всего собрано 13089 отражений, окончательные R -факторы: R_1 0.0319 и wR_2 0.0866 для 1678 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и R_1 0.0372 и wR_2 0.0903 для всех 1914 независимых отражений, остаточная электронная плотность (min/max) $-0.332/0.383$ е/Å³.

Координаты атомов и полные структурные данные для соединений **9** и **10** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1999659 и CCDC 2002869 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **3a**, **5**, **7a-c**, **9**, **10**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-03-00118.

Авторы благодарят Коллективный спектро-аналитический центр физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН" за техническую поддержку проведенных исследований. Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, функционирующего при поддержке государственного задания Институту общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список литературы

1. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*; O'Kennedy, R.; Thornes, R. D., Eds; Wiley: Chichester, 1997.
2. Kostova, I. *Curr. Med. Chem.: Anti-Cancer Agents* **2005**, *5*, 29.
3. Sabry, N. M.; Mohamed, H. M.; Khattab, Essam Shawky A. E. H.; Motlaq, S. S.; El-Agrody, A. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 765.
4. Anand, P.; Singh, B.; Singh, N. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 1175.
5. Cardoso, S. H.; Barreto, M. B.; Lourenço, M. C. S.; Henriques, M. d. G. M. d. O.; Candêa, A. L. P.; Kaiser, C. R.; de Souza, M. V. N. *Chem. Biol. Drug Des.* **2011**, *77*, 489.
6. Li, X.; Wang, Y.; Fu, H.; Jiang, Y.; Zhao, Y. *Bioorg. Chem.* **2006**, *34*, 105.
7. Grazul, M.; Budzisz, E. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2588.
8. Budzisz, E. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 2131.
9. Son, J.-Yu.; Kim, H.; Jeon, W. H.; Baek, Y.; Seo, B.; Um, K.; Lee, K.; Lee, P.H. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3194.
10. Unoh, Y.; Hashimoto, Y.; Takeda, D.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3258.
11. Kim, C.-E.; Ryu, T.; Kim, S.; Lee, K.; Lee, C.-H.; Lee, P.H. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2873.
12. Ryzhkina, I. S.; Murtazina, L. I.; Nemtarev, A. V.; Mironov, V. F.; Kononov, A. I. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 148.
13. Bochkova, O. D.; Mustafina, A. R.; Mukhametshina, A. R.; Burirov, V. A.; Nemtarev, A.V.; Mironov, V. F.; Kononov, A. I. *Talanta* **2012**, *93*, 233.
14. Kim, C.-E.; Son, J.-Y.; Shin, S.; Seo, B.; Lee, P. H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 908.
15. Tatarinov, D. A.; Kuznetsov, D. M.; Fayzullin, R. R.; Mironov, V. F. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *918*, 121313.
16. Sadykova, Y. M.; Dalmatova, N. V.; Voronina, Y. K.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. A.; Sinyashin, O. G. *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 340.
17. Sadykova, Yu. M.; Sadikova, L. M.; Badrtdinova, A. R.; Dobrynin, A. B.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190*, 2267.
18. Babouri, R.; Traore, L.; Bekro, Y.-A.; Matveeva, V. I.; Sadykova, Y. M.; Voronina, J. K.; Burirov, A. R.; Ayad, T.; Volle, J.-N.; Virieux, D.; Pirat, J.-L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 45.
19. Sadykova, Y. M.; Sadikova, L. M.; Zalaltdinova, A. V.; Strel'nik, A. G.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 655.
20. Sheldrick, G. M. *SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software Suit*; Bruker AXS: Madison, 2000.
21. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.