

УДК 547.917

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ 1,4:3,6-ДИАНГИДРО-D-СОРБИТА

© 2019 г. К. Л. Анфилов^{a,*}, Г. И. Курочкина^b, Г. С. Браташ^b, М. К. Грачев^b

^a Калужский филиал Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана,
ул. Баженова 2, Калуга, 248000 Россия

*e-mail: kanfilov@yandex.ru

^b Институт биологии и химии Московского педагогического государственного университета, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.

После доработки 15 ноября 2018 г.

Принято к печати 21 ноября 2018 г.

Исследованы пути регионаправленного моно- и дифосфорилирования 1,4:3,6-диангидро-D-сорбита, содержащего две разные по стерической доступности гидроксильные группы. Природа амина, являющегося активатором и акцептором хлористого водорода, оказывает существенное влияние на направление фосфорилирования и строение образующихся продуктов.

Ключевые слова: фосфорилирование, диангидро-D-сорбит, диангидро-D-маннит, гидроксилсодержащие соединения

DOI: 10.1134/S0044460X19050135

Фосфорилирование гидроксилсодержащих соединений имеет важное практическое значение, а конечный результат часто зависит от природы фосфорилирующего агента, соотношения исходных реагентов, условий проведения реакции и ряда других факторов [1]. Значительно меньше известно о влиянии пространственного расположения гидроксильных групп относительно углеродного каркаса на эффективность фосфорилирования и строение продуктов реакции. В этом отношении особое внимание привлекают доступные диангидропроизводные соответствующих гекситов: 1,4:3,6-диангидро-D-сорбит **1** и -D-маннит **2** (схема 1), характерной структурной особенностью которых является наличие внутренней хиральной полости и двух гидроксильных групп, ориентированных так, что у производного сорбита **1**, одна гидроксильная группа ориентирована внутрь (*эндо*-положение), а другая – наружу (*экзо*-положение), а у производного маннита **2** обе гидроксильные группы ориентированы внутрь (*эндо*-положение). В литературе большее внимание уделено производным на основе диангидро-D-маннита **2**, каркас которого послужил удобной матрицей для получения различных подандов, краун-эфиров [2–6], бидентатных Р(III)-содержащих лигандов для металлокомплексных катализаторов [7–11], макрогетероциклических соединений типа *корзина*

[12, 13] и потенциальным строительным блоком для синтеза различных оптически активных веществ [14–19].

Менее изученным оказалось производное D-сорбита **1**, что связано с наличием двух разных по природе гидроксильных групп (их неэквивалентности) и возникающей при этом неопределенностью при их направленной функционализации. Можно ожидать, что отличие в ориентации одной из двух гидроксильных групп относительно внутренней полости приведет к различию в свойствах этих групп, как это было при сравнительном тозилровании диолов **1** и **2** [20], и поможет лучше понять влияние взаимных ориентаций гидроксильных групп на их способность к специфической функционализации.

Ранее мы изучили фосфорилирование производного D-маннита **2** амидами кислот трехвалентного фосфора и обнаружили, что из-за пространственной сближенности его гидрок-

Схема 1.

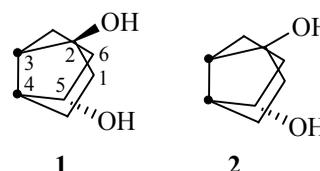
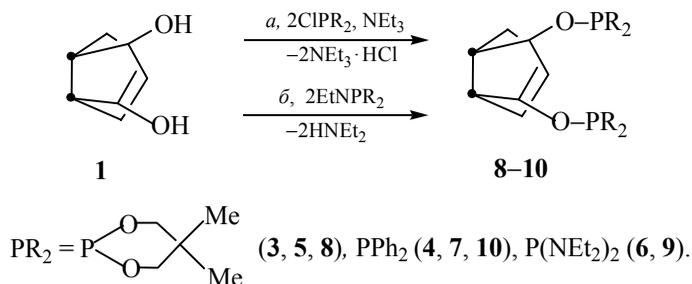


Схема 2.



сильных групп он практически не монофосфорилируется, а только бисфосфорилируется (даже в случае недостатка фосфорилирующего средства) и проявляет склонность к внутримолекулярной циклизации [11].

В настоящей работе мы исследовали получение ряда фосфорилированных производных D-сорбита **1**, представляющих интерес как эффективные бидентатные лиганды, расположенные на объемной хиральной матрице с заданными геометрическими параметрами между хелатирующими атомами P(III), но имеющими различное расположение относительно несущего углеродного каркаса. Ожидалось, что отличие в ориентации одной из двух гидроксигрупп относительно внутренней (хиральной) полости определит различия в химическом поведении этих диолов и поможет понять влияние взаимных ориентаций гидроксогрупп на их способность к специфической функционализации. Сравнение с производным D-маннита **2** удобно еще и тем, что атомы фосфора фосфорсодержащих производных D-сорбита **1** *эндо*-ориентированы и имеют в спектрах ЯМР ^{31}P сигналы, совпадающие по величине химического сдвига с сигналами атомов фосфора соответствующих производных D-маннита **2** [4], тогда как сигналы атомов фосфора, имеющих *экзо*-положение, отличаются по значению химического сдвига. Фосфорилирование проводили хлорангидридами 5,5-диметил-1,3,2-пропиленфосфористой **3** и дифенилфосфинистой **4** кислот в бензоле в

присутствии акцептора хлористого водорода – триэтиламина (метод *a*), а также алкоголизом диэтиламида 5,5-диметил-1,3,2-пропиленфосфористой **5**, гексаэтилтриамида **6** фосфористой кислот и диэтиламида дифенилфосфинистой кислоты **7** в условиях отгонки выделяющегося диэтиламина (метод *b*, схема 2).

Соответствующие бисфосфорилированные производные **8–10** были выделены вакуумной перегонкой с выходами 55–92%. Они представляют собой твердые кристаллические вещества (**8, 10**) или вязкую маслообразную жидкость (**9**). Индивидуальность и строение полученных соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P , тонкослойной хроматографии и элементного анализа.

Соединения **8–10** легко окисляются и присоединяют серу с образованием соответствующих бисфосфата **11**, бистионфосфата **12**, диамидотионфосфата **13**, фосфината **14** и тионфосфината **15** с выходами 80–90% (схема 3).

Схема 3.

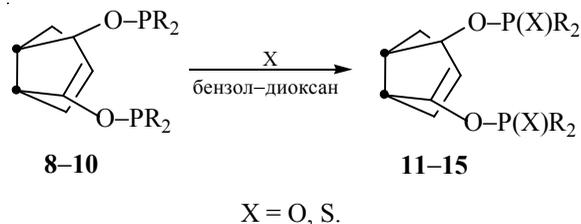
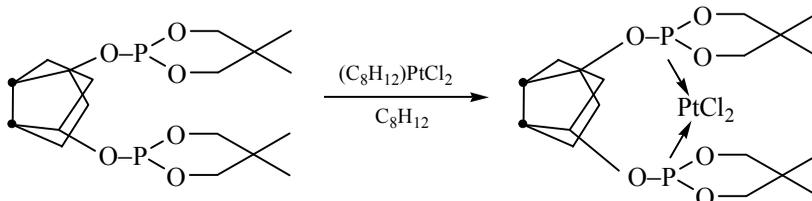


Схема 4.



Бисфосфит **8** был испытан в качестве хелатирующего лиганда для металлокомплексов. С этой целью путем смешивания растворов эквимолярных количеств бисфосфита **8** и циклооктадиена дихлорида платины(II) в хлористом метиле с последующим осаждением гексаном был выделен с выходом 91% хелатный комплекс **16**, представляющий собой белое кристаллическое вещество (схема 4).

Наличие координационных связей фосфор–платина(II) подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{31}P химического сдвига ядра фосфора при 67 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{P-Pt}} = 5723.0$ Гц.

С учетом упомянутых выше особенностей монофосфорилирования [11] и тозилрования [20] производного D-маннита **2**, методом спектроскопии ЯМР ^{31}P мы проследили динамику монофосфорилирования *экзо*- и *эндо*-ориентированных гидроксильных групп D-сорбита **1** хлорангидридом **4** и амидом дифенилфосфинистой кислоты **7**. Подчеркнем, что в случае производного D-сорбита **1**, в отличие от производного D-маннита **2**, невозможно образование циклофосфорилированных продуктов, а гидроксогруппы (*экзо*- и *эндо*-ориентированные) обладают разной стерической доступностью и, соответственно, разной реакционной способностью. Оказалось, что при проведении фосфорилирования в стандартных условиях (по методу *a*) с использованием в качестве акцептора хлористого водорода триэтиламина и при разном мольном отношении реагентов **1:4** как 1:1, 1:2, и даже 1:4, доля атомов фосфора, вступившего в *эндо*-положение, примерно в два раза превышает долю атомов фосфора в *экзо*-положении. Этот факт противоречит тому, что *экзо*-гидроксильная группа более стерически доступна. Кроме того, этот факт не согласуется с данными квантово-химических расчетов с использованием программы GAMESS, свидетельствующими о том, что эффективный заряд на атоме кислорода группы *экзо*-ОН составляет 0.8 эВ, а на атоме кислорода группы *эндо*-ОН – 0.6 эВ. Мы предположили, что такая разница может быть обусловлена природой основания (активатора реакции и акцептора хлористого водорода). Действительно, при проведении реакции в отсутствие триэтиламина соотношение доли атомов фосфора в *эндо*- и *экзо*-положениях меняется: преимущественно фосфорилируется *экзо*-гидроксильная группа, а в

случае применения основания, имеющего значительно меньшую основность чем триэтиламин, – *N,N*-диэтиланилина преимущественно фосфорилируется *эндо*-ориентированная гидроксильная группа. В случае P(III)-амидного метода фосфорилирования (по методу *b*) при мольном отношении реагентов **7:1** = 1:1 соотношение атомов фосфора в *эндо*- и *экзо*-положениях оказалось примерно одинаковым. Таким образом, природа амина, являющегося активатором и акцептором хлористого водорода, оказывает существенное влияние на направление фосфорилирования и строение образующихся производных D-сорбита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты с соединениями трехвалентного фосфора проводили в атмосфере сухого азота и в среде абсолютных растворителей. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AM-400 на частоте 400 МГц; спектры ЯМР ^{31}P регистрировали в условиях полного подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами на приборе Bruker WP-80 на частоте 32.4 МГц. В качестве стандартов использовали внутренний эталон – ТМС – для спектров ЯМР ^1H , и внешний эталон – 85% фосфорную кислоту – для спектров ЯМР ^{31}P . Для тонкослойной хроматографии применяли алюминиевые пластинки с закрепленным слоем силикагеля (Silufol UV-254), элюенты: бензол–диоксан, 1:1 (А) и бензол–диоксан, 3:1 (Б). Для проявления хроматограмм использовали пары иода и опрыскивание 1%-ным раствором нитрата серебра с последующим прокаливанием при 200–300°C (соединения **12**, **13**, **15**).

2,5-O,O-Бис(5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-ил)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (8). *a.* К 0.72 г (4.93×10^{-3} моль) диола **1** и 1.00 г (9.90×10^{-3} моль) триэтиламина в 5 мл бензола прибавляли при перемешивании 1.66 г (9.85×10^{-3} моль) хлорангидрида **3** при 10°C. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 20°C, затем фильтровали от выпавшего осадка гидрохлорида триэтиламина, отгоняли в вакууме растворитель и остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–гексан, 1:1. Выход 1.85 г (92%), т. пл. 53–54°C, R_f 0.8 (А), 0.6 (Б). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.25 с (3H, $\text{CH}_3^{5_{eq}}$), 0.31 с (3H, $\text{CH}_3^{2_{eq}}$), 1.12 с (3H, $\text{CH}_3^{5_{ax}}$), 1.16 с (3H, $\text{CH}_3^{2_{ax}}$), 3.17 м (8H, OCH), 3.64 д (1H, H_d^6 , $^2J = 7.2$), 3.83 д. д (1H, H_c^6 , $^2J = 10.7$, $^3J = 4.8$), 4.02 м (2H, H_a^1H_b^1), 4.22 м (1H, H^3), 4.45 м (1H,

H⁴), 4.60 м (2H, H^{2,5}). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆), δ_p, м. д.: 122.0, 121.8. Найдено, %: С 46.90; Н 6.92; Р 14.90. С₁₆H₂₈O₈P₂. Вычислено, %: С 46.82; Н 6.89; Р 15.09.

б. Смесь 1.63 г (7.95×10⁻³ моль) диэфирааида **6** и 0.47 г (3.22×10⁻³ моль) диола **1** перемешивали в условиях отгонки диэтиламина в слабом токе азота 2 ч при 110°C. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–гексан. Выход 1.22 г (90%), т. пл. 53–54°C, R_f 0.9 (А), 0.8 (Б). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆), δ_p, м. д.: 122.0, 121.8.

2,5-О,О-Бис(тетраэтилдиамидофосфито)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (9). Смесь 3.62 г (1.46×10⁻² моль) триаида **6** и 0.94 г (6.44×10⁻³ моль) диола **1** перемешивали в условиях отгонки диметиламина в слабом токе азота 2 ч при 80°C. Остаток подвергали фракционной перегонке в вакууме. Выход 1.74 г (3.52×10⁻³ моль, 55%), т. кип. 150–152°C (1 мм рт. ст.), R_f 0.9 (А), 0.8 (Б). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д.: 1.04 м (24H, CH₃), 3.01 м (16H, NCH), 3.74–3.81 м (4H, H^{1a}, H^{1b}, H^{6c}, H^{6d}), 4.09 м (2H, H^{3,4}), 4.64 м (2H, H^{2,5}). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆), δ_p, м. д.: 137, 134. Найдено, %: С 53.38; Н 9.70; Р 12.65. С₂₂H₄₈N₄O₄P₂. Вычислено, %: С 53.41; Н 9.80; Р 12.52.

2,5-О,О-Бис(дифенилфосфинито)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (10). а. Получали аналогично синтезу соединения **8** из 0.71 г (4.86×10⁻³ моль) диола **1**, 0.98 г (9.90×10⁻³ моль) триэтиламина и 2.15 г (9.75×10⁻³ моль) хлорангидрида **4**. Выход 2.12 г (85%), R_f 0.9 (А), 0.8 (Б). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д.: 3.69 м (1H, H^{6c}), 3.92 м (1H, H^{1a}), 4.02 м (2H, H^{6d}, H^{1b}), 4.37 м (2H, H^{3,4}), 4.79 м (2H, H^{2,5}), 7.33–7.43 м (12H, CH^{u,n}), 7.70–8.18 м (8H, CH^o). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆), δ_p, м. д.: 115, 111. Найдено, %: С 70.24; Н 5.72; Р 11.97. С₃₀H₂₈O₄P₂. Вычислено, %: С 70.03; Н 5.50; Р 12.04.

б. Получали аналогично синтезу соединения **5** из 3.52 г (1.37×10⁻² моль) диэтилаида **7** и 1.00 г (6.85×10⁻³ моль) диола **2**. Выход 3.23 г (92%), R_f 0.9 (А), 0.8 (Б). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆), δ_p, м. д.: 115, 111.

2,5-О,О-Бис(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-ил)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (11). Через раствор 1.00 г (4.76×10⁻³ моль) бисфосфита **8** в 5 мл бензола пропускали слабый ток оксида азота(II) в течение 1 ч при 20°C. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Выход 0.98 г (90%), т. пл. 150°C, R_f 0.4

(А), 0.2 (Б). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.88 с (3H, CH₃^{5eq}), 0.89 с (3H, CH₃^{2eq}), 1.24 с (3H, CH₃^{5ax}), 1.27 с (3H, CH₃^{2ax}), 3.75 м (1H, H^{6c}), 4.01 м (4H, OCH_{eq}; 2H, OCH_{ax}²; 1H, H^{6d}), 4.13 м (1H, H^{1a}), 4.23 м (2H, OCH_{ax}²), 4.28 м (1H, H^{1b}), 4.62 м (1H, H³), 4.80 м (1H, H⁴), 4.94 м (2H, H^{2,5}). Спектр ЯМР ³¹P (диоксан), δ_p, м. д.: –9.0, –8.9. Найдено, %: С 43.60; Н 6.50; Р 13.85. С₁₆H₂₈O₁₀P₂. Вычислено, %: С 43.44; Н 6.39; Р 14.00.

2,5-О,О-Бис(2-тио-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-ил)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (12). К раствору 0.54 г (1.32×10⁻³ моль) бисфосфита **8** в 5 мл бензола прибавляли 0.09 г (2.81×10⁻³ моль) тонкоизмельченной серы. Полученную смесь перемешивали 2 ч при 20°C, отфильтровывали избыток серы, отгоняли растворитель в вакууме, остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход 0.57 г (90%), т. пл. 165°C, R_f 0.5 (А), 0.3 (Б). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д. (J, Гц): 0.91 с (3H, CH₃^{5eq}), 0.94 с (3H, CH₃^{2eq}), 1.21 с (3H, CH₃^{5ax}), 1.26 с (3H, CH₃^{2ax}), 3.77 д. д (1H, H^{6c}; ²J = 9.1, ³J = 7.0), 3.99 м (7H, OCH_{eq}, OCH_{ax}², 1H^{6d}), 4.17 д (1H, H^{1a}; ²J = 5.3), 4.21 м (2H, OCH_{ax}²), 4.33 д. д (1H, H^{1b}; ²J = 10.8, ³J = 5.3), 4.65 д (1H, H³; ³J = 4.2), 4.80 т (1H, H⁴; ³J = 4.2), 5.04 м (1H, H⁵), 5.09 м (1H, H²). Спектр ЯМР ³¹P (диоксан), δ_p, м. д.: 60.0, 58.8. Найдено, %: С 40.90; Н 6.15; Р 12.87. С₁₆H₂₈O₈P₂S₂. Вычислено, %: С 40.50; Н 5.96; Р 13.05.

2,5-О,О-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфато)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (13) получали аналогично соединению **8** из 3.38 г (6.84×10⁻³ моль) бисдиамидофосфита **9** и 0.46 г (1.44×10⁻² моль) серы. Выход 3.44 г (90%), т. пл. 68°C, R_f 0.8 (А), 0.6 (Б). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.06 м (12H, CH₃), 1.08 м (12H, CH₃), 3.03 м (8H, NCH), 3.10 м (8H, NCH), 3.60 д. д (1H, H^{6d}; ²J = 8.2), 3.92 м (2H; H^{1b}, H^{6c}), 4.07 д (1H, H^{1a}; ²J = 10.4), 4.52 д (1H, H³; ³J = 4.1), 4.65 д. д (1H, H⁴; ³J = 4.4), 4.93 м (2H, H^{2,5}). Спектр ЯМР ³¹P (бензол), δ_p, м. д.: 80, 79. Найдено, %: С 47.38; Н 8.74; Р 10.93. С₂₂H₄₈N₄O₄P₂S₂. Вычислено, %: С 47.28; Н 8.68; Р 11.08

2,5-О,О-Бис(дифенилфосфинато)-1,4:3,6-диангидро-D-сорбит (14) получали аналогично соединению **11** из 4.00 г (7.78×10⁻³ моль) бисфосфинита **10**. Выход 3.70 г (6.78×10⁻³ моль, 88%), т. пл. 152°C, R_f 0.8 (А), 0.6 (Б). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.73 м (1H, H^{6d}), 3.84 д. д (1H, H^{6c}; ²J = 9.4, ³J = 6.1), 3.98 д. д (1H, H^{1b}; ²J = 10.6, ³J = 3.2), 4.21 д (1H, H^{1a}; ²J = 10.6), 4.60 д (1H,

H^3 , $^3J = 4.1$), 4.74 д. д ($1H$, H^4 , $^3J = 4.5$), 4.82 м ($2H$, $H^{2,5}$), 7.30 м ($12H$, $CH^{m,n}$), 7.89 м ($8H$, CH^o). Спектр ЯМР ^{31}P (бензол), δ_p , м. д.: 32, 31. Найдено, %: С 66.07; Н 5.23; Р 11.26. $C_{30}H_{28}O_6P_2$. Вычислено, %: С 65.93; Н 5.17; Р 11.33.

2,5-О,О-Бис(дифенилтионфосфинато)-1,4:3,6-диангидро-Д-сорбит (15) получали аналогично соединению **12** из 3.75 г (7.30×10^{-3} моль) бисфосфинита **10** и 0.47 г (1.44×10^{-2} моль) серы. Выход 3.58 г (85%), т. пл. 145°C, R_f 0.8 (А), 0.6 (Б). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.66 д. д ($1H$, H^6_d , $^2J = 9.1$, $^3J = 7.2$), 3.81 м ($1H$, H^6_c), 3.95 д. д ($1H$, H^1_b , $^2J = 10.6$, $^3J = 3.5$), 4.10 д ($1H$, H^1_a , $^2J = 10.6$), 4.52 д ($1H$, H^3 , $^3J = 4.1$), 4.70 д. д ($1H$, H^4 , $^3J = 8.7$, $^3J = 4.3$), 4.96 м ($1H$, H^5 , $^3J = 6.8$, $^3J = 5.5$, $^3J = 4.6$), 5.02 д. д ($1H$, H^2 , $^3J = 11.8$, $^3J = 3.1$), 7.43 м ($12H$, $CH^{m,n}$), 7.82 м ($8H$, CH^o). Спектр ЯМР ^{31}P (бензол), δ_p , м. д.: 83.0, 81.5. Найдено, %: С 62.40; Н 4.97; Р 10.63. $C_{30}H_{28}O_4P_2S_2$. Вычислено, %: С 62.27; Н 4.89; Р 10.70.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nifantiev E.E., Grachev M.K., Burmistrov S.Yu. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 10. P. 3755. doi 10.1021/cr9601371
2. Metcalfe J.C., Stoddart J.F., Jones G., Crawshaw T.H., Quick A., Williams D.J. // Chem. Comm. 1981. P. 430. doi 10.1039/c39810000430
3. Эльперина Е.А., Абылгазиев Р.И., Стручкова М.И., Серебряков Э.П. // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1988. № 3. С. 627; Elperina E.A., Abylgaziev R.I., Struchova M.I., Serebriakov E.P. // Russ. Chem. Bull. 1988. N 3. P. 528. doi 10.1007/BF00965372
4. Эльперина Е.А., Абылгазиев Р.И., Серебряков Э.П. // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1988. № 3. С. 632; Elperina E.A., Abylgaziev R.I., Serebriakov E.P. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1988. N 3. P. 533. doi 10.1007/BF00965373
5. El'perina E.A., Serebriakov E.P., Struchkova M.I. // Heterocycles. 1989. Vol. 28. N 2. P. 805. doi 10.3987/COM-88-S41
6. Metcalfe J.C., Stoddart J.F., Jones G., Crawshaw T.H., Quick A., Williams D.J. // Chem. Comm. 1981. P. 430. doi 10.1039/c39810000430
7. Бредихин А.А., Бредихина З.А., Нигматзянов Ф.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 3. С. 426; Bredikhin A.A., Bredikhina Z.A., Nigmatzianov F.F. // Russ. Chem. Bull. 1998. N 3. P. 411. doi 10.1007/BF02495644
8. Reetz M.T., Neugebauer T. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. N 1–2. P. 179. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<179::AID-ANIE179>3.0.CO;2-Z
9. Blackmond D.G., Rosner T., Neugebauer T., Reetz M.T. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. N 15. P. 2196. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19990802)38:15<2196::AID-ANIE2196>3.0.CO;2-9
10. Reetz M.T., Mehler G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. N 21. P. 3889. doi 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3889::AID-ANIE3889>3.0.CO;2-T
11. Грачев М.К., Анфилов К.Л., Беккер А.Р., Нифантьев Э.Е. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 12. С. 1946.
12. Курочкина Г.И., Грачев М.К., Васянина Л.К., Пискаев А.Е., Нифантьев Э.Е. // Докл. АН. 2000. Т. 371. № 2. С. 189; Kurochkina G.I., Grachev M.K., Vasyanina L.K., Piskaev A.E., Nifant'ev E.E. // Doklady Chem. 2000. Vol. 371. N 1–3. P. 43.
13. Грачев М.К., Курочкина Г.И., Соболева Н.Ю., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 1918.; Grachev M.K., Kurochkina G.I., Soboleva N.O., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 11. P. 1813. doi 10.1023/A:1023313901660
14. Vacos J., Heil B., Marko L. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 253. N 2. P. 249. doi 10.1016/0022-328X(83)80123-5
15. Cere V., Mazzini C., Paolucci C., Pollicino S., Fava A. // J. Org. Chem. 1993. Vol. 58. N 17. P. 4567. doi 10.1021/jo00069a015
16. Loupy A., Monteus D. // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. N 39. P. 7023. doi 10.1016/0040-4039(96)01539-0
17. Chatti S., Bortolussi M., Loupy A. // Tetrahedron. 2000. Vol. 56. N 32. P. 5877. doi 10.1016/S0040-4020(00)00539-1
18. Chatti S., Bortolussi M., Loupy A. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. N 18. P. 3367. doi 10.1016/S0040-4039(00)00416-0
19. Jones G.B., Guzel M. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. N 24. P. 4695. doi 10.1016/S0040-4039(00)00713-9
20. Курочкина Г.И., Браташ Г.С., Соболева Н.О., Васянина Л.К., Грачев М.К., Нифантьев Э.Е. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1739; Kurochkina G.I., Bratash G.S., Soboleva N.O., Vasyanina L.K., Grachev M.K., Nifant'ev E.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. N 10. Vol. 74. P. 1616. doi 10.1007/s11176-005-0067-7

Phosphorylation of 1,4:3,6-Dianhydro-D-Sorbitol

K. L. Anfilov^{a, *}, G. I. Kurochkina^b, G. S. Bratash^b, and M. K. Grachev^b

^a Kaluga Branch of the N.E. Bauman Moscow State Technical University, ul. Bazhenova 2, Kaluga, 248000 Russia

*e-mail: kanfilov@yandex.ru

^b Institute of Biology and Chemistry, Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

Received November 15, 2018; revised November 15, 2018; accepted November 21, 2018

Regioselective mono- and diphosphorylation of 1,4:3,6-dianhydro-D-sorbitol containing two hydroxyl groups of different steric availability was studied. The nature of the amine, which is an activator and acceptor of hydrogen chloride, has a significant impact on the direction of phosphorylation and the structure of the resulting products.

Keywords: phosphorylation, dianhydro-D-sorbitol, dianhydro-D-mannitol, hydroxyl-containing compounds