

УДК 547.26'118

ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ P⁺–C–O⁻-БИПОЛЯРНЫХ ИОНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАФОСФАТРАНОВ ПРИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ 2-R-4,4-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-БЕНЗО[*f*]- 1,3,2-ДИОКСАФОСФЕПИН-5-ОНОВ

© 2022 г. В. Ф. Миронов^{a, b, *}, Г. А. Ивкова^b, И. А. Литвинов^a,
Д. Р. Исламов^{a, b}, Х. Р. Хаяров^b

^a Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»

Россия, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8

^b ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

Россия, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

*e-mail: mironov@iopc.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 17.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

2-R-4,4-Бис(трифторметил)-бензо[*f*]-1,3,2-диоксафосфепин-5-оны, имеющие эндоциклическую карбонильную группу, при хранении или небольшом нагревании спонтанно претерпевают внутримолекулярную циклизацию в P⁺–C–O⁻-биполярные ионы, содержащие бензооксафосфольный и оксафосфетановый циклы, аннелированные по связи P–C. Эти ионы далее димеризуются в производные карбафосфатранов с пентакоординированным атомом фосфора, в которых связь P–C входит одновременно в четырех-, пяти- и шестичленные циклы. Гидролиз последних приводит к образованию производных бензо[*d*]-1,2-оксафосфолов. Строение одного из карбафосфатранов, а также одного из бензо[*d*]-1,2-оксафосфолов доказано методом РСА. Углеродные заместители в карбафосфатране занимают апикальные положения, тогда как более электроотрицательные атомы кислорода находятся в экваториальных положениях.

Ключевые слова: диоксафосфепин, PCO-биполярный ион, димеризация, карбафосфатран, гидролиз, бензо-1,2-оксафосфол, каркасный фосфоран, тригональная бипирамида, апикофильность

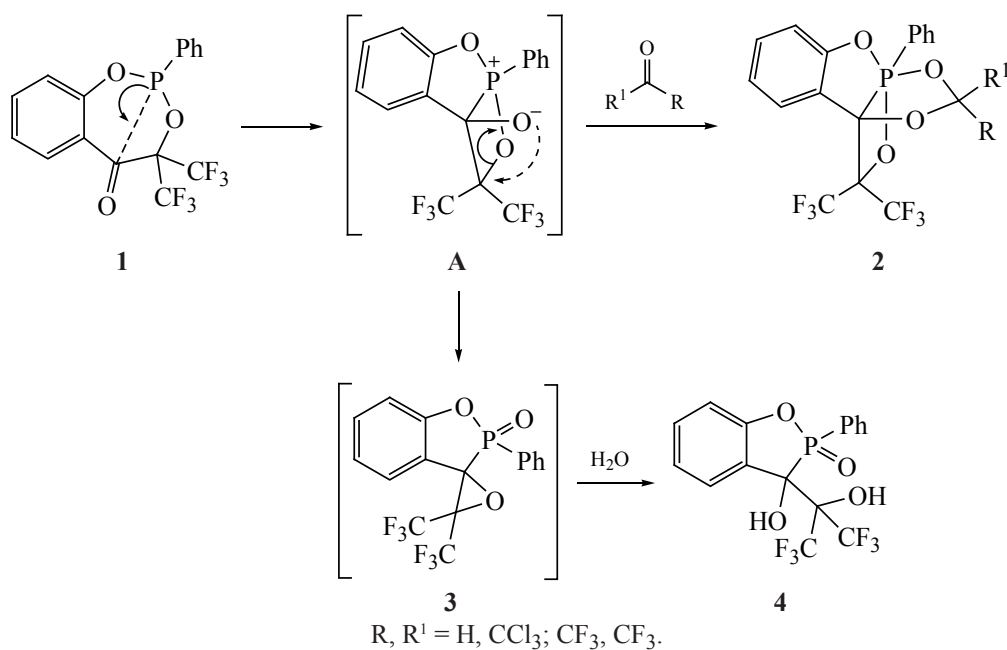
DOI: 10.31857/S0514749222080055, EDN: DBPUNB

ВВЕДЕНИЕ

Производные пентакоординированного фосфора (фосфораны) являются интермедиатами многих синтетически важных органических реакций (для обзора см. [1]). Кроме того, они являются интермедиатами важнейших с биохимической точки зрения процессов фосфорилирования и дефосфо-

рилирования, протекающих в живой клетке [2]. Поэтому вопросам получения, строения, реакционной способности и применения в органическом синтезе фосфоранов уделяется значительное внимание в современной литературе [3–17]. Среди фосфоранов в плане устойчивости, особенностей строения и реакционной способности особенно выделяются каркасные структуры, имеющие жест-

Схема 1



кий остов, накладывающий определенные ограничения для процессов лигандной изомеризации в тригональной бипирамиде, что облегчает исследование как реакционной способности фосфоранов, так и стереохимических результатов фосфорилирования [18].

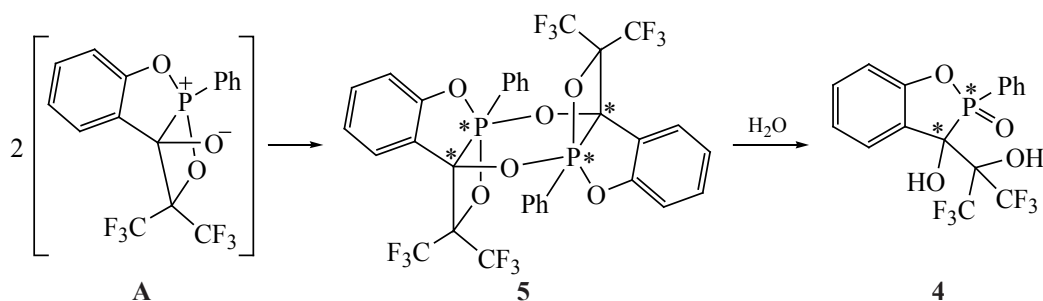
В последние годы нами предложен и активно развивается новый подход к синтезу каркасных соединений пентакоординированного фосфора, основанный на каскадных внутримолекулярных реакциях производных P(III), содержащих экзоциклическую карбонильную группу в γ - или δ -положении к атому фосфора, промотируемых карбонильными соединениями [19–22]. Вовлечение в подобные процессы производных диоксафосфефинов, содержащих эндоциклическую карбонильную группу в γ -положении к атому фосфора, таких как соединение **1**, в реакции с хлоралем и гексафторацетоном привело к образованию карбафосфатранов с пентакоординированным атомом фосфора **2** (схема 1) [23, 24]. Процесс, по-видимому, включает внутримолекулярную атаку атома P(III) на эндоциклическую карбонильную группу с образованием промежуточного биполярного иона (**A**), который далее реагирует с карбонильным соединением по типу реакции [3+2]-циклоприсоединения. В отсутствие карбонильного соединения в

условиях гидролиза был получен бензофосфол **4**, образование которого было предложено в работе [24] через биполярный ион (**A**) и эпокиспирановый интермедиат **3**, обнаружить который, однако, не удалось. Оставалось неясным, каким образом может стабилизироваться биполярный ион (**A**) при полном отсутствии остаточного количества влаги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе нами предпринято исследование процессов образования и дальнейших превращений P⁺–C–O[–]-биполярных ионов типа (**A**) как в присутствии, так и при отсутствии влаги. Для того, чтобы избежать контакта с остаточными количествами влаги, соединение **1**, полученное согласно данным работы [24], выдерживали в растворе бензола в заплавленной ампуле, заполненной аргоном, при 20°C в течение двух месяцев. При этом происходило частичное образование кристаллического осадка, который после выделения был охарактеризован спектральными методами. В спектре ЯМР ³¹P (CDCl₃) ему соответствовал уширенный синглет с δ_P 7.5 м.д. В спектре ЯМР ¹⁹F (CDCl₃) присутствовали два уширенных квартета с δ_F –55.95 и –58.30 м.д. (⁴J_{FCCCF} 8.5 Гц). Спектральные параметры этого соединения отличались от таковых для продукта гидролиза **4**. При выдерживании этого осадка во влажном воздухе он переходил в

Схема 2



бензофосфол **4**, параметры которого совпадали с представленными ранее в работе [24]. Очевидно, что выделенное кристаллическое соединение являлось интермедиатом в процессе образования соединения **4**. Из-за его плохой растворимости не удалось получить спектров ЯМР ¹³C удовлетворительного качества; в ИК спектре вещества отсутствовали полосы, характерные для гидроксильной и карбонильной групп. Длительной кристаллизацией из бензола удалось вырастить монокристалл и исследовать его методом РСА. Оказалось, что это димер P⁺-C-O⁻-биополярного иона карбафосфатрановой природы **5** (схема 2).

На рис. 1 приведена геометрия молекулы в кристалле. Необычной особенностью данной молекулы является диэкваториальное расположение более электроотрицательных атомов кислорода в тригональной бипирамиде, диаксиальное расположение менее апикофильных фенильного заместителя и связи P-C карбафосфатранового фрагмента, вдоль которой аннелированы четырехчленный, пятичленный и шестичленный гетероциклы, а также приблизительно плоское строение всех циклов этой каркасной пропеллеро-подобной структуры.

Молекулы соединения **5** имеют симметричное строение, и в кристалле находятся в частном положении в центре симметрии, то есть независимой (асимметрической) частью кристалла является половина молекулы. Поэтому на рис. 1 симметрически зависимые атомы имеют одинаковую нумерацию. Относительная конфигурация хиральных центров в молекуле **5** – P_S¹C_R¹P_R¹a_R¹C_S¹. Особенности пространственного строения данной молекулы следует отметить практически плоскую конформацию насыщенного шестичленного гетероцикла (1,4-диокса-2,5-дифосфациклогексана). Отклонения атомов цикла от его среднеква-

дратичной плоскости не превышают 0.039(2) Å (для атомов O³). При этом анализ конформации цикла по Кемеру–Поплу, выполненный программой PLATON [25] описывает ее как *кресло* с отклонением атомов C⁸ от плоскости POOP на 0.108(7) Å по разные от нее стороны.

Следующей особенностью строения является указанная выше необычная тригонально-бипирамидальная координация атома фосфора, в которой более электроотрицательные атомы кислорода занимают экваториальное положение, тогда как связи P-C являются апикальными [валентный угол C⁸-P¹-C¹² 167.8(1)°]. Также обращает на себя внимание существенное различие длин экваториальных связей P-O, коррелирующее с размерами аннелированных гетероциклов, в которые входят эти связи. Самая короткая связь P¹-O³ 1.607(2) Å

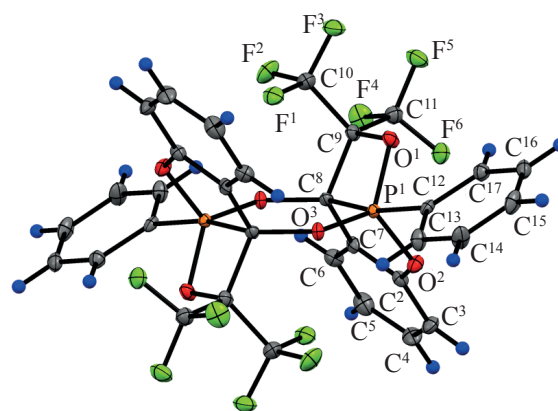
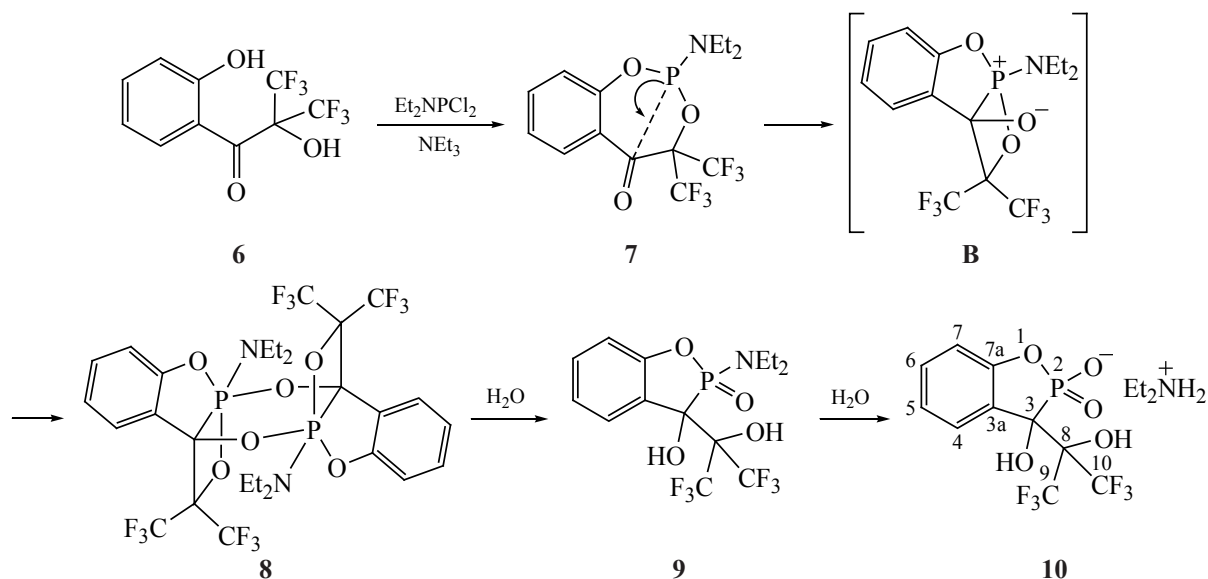


Рис. 1. Геометрия молекулы **5** в кристалле. Избранные длины связей (*d*, Å), валентные (ϕ , град) и торсионные углы (τ , град): P¹-O³ 1.607(2), P¹-C¹² 1.842(3), P¹-O¹ 1.670(2), P¹-O² 1.637(2), P¹-C⁸ 1.953(3), C⁸-C⁹ 1.560(4), O¹-C⁹ 1.428(3), O³-C^{8a} 1.439(3), O³-P¹-C¹² 91.6(1), O¹-P¹-O³ 126.6(1), O²-P¹-O³ 119.0(1), O³-P¹-C⁸ 98.1(1), O¹-P¹-C¹² 92.4(1), O²-P¹-C¹² 91.3(1), C⁸-P¹-C¹² 167.8(1), O¹-P¹-O² 114.1(1), O¹-P¹-C⁸ 75.8(1), O²-P¹-C⁸ 90.6(1), O¹-P¹-C⁸-C⁹ 2.0(2), P¹-O³-C⁸-P^{1a} 10.8(4), O²-P¹-C⁸-C⁷ -0.6(2), O³-P¹-C¹²-C¹³ 24.1(3)

Схема 3



в шестичленном цикле, затем P^1-O^2 1.637(2) Å в пятичленном, и самая длинная связь P^1-O^1 1.670(2) Å в четырехчленном цикле. Апикальные связи $P-C$ также различаются по длине в соответствии с гибридизацией атомов углерода. Длина связи P^1-C^{12} [ключевой атом фенильного заместителя, 1.842(3) Å] является более короткой по сравнению с длиной связи P^1-C^8 [атом углерода шестичленного гетероцикла, 1.953(3) Å].

Аннелированные четырехчленный $P^1O^1C^9C^8$ и пятичленный $P^1O^2C^2C^7C^8$ гетероциклы плоские в пределах 0.019(2) и 0.014(2) Å, соответственно. Таким образом, полициклическая каркасная

структура молекулы состоит из пяти аннелированных плоских гетероциклов. Геометрические параметры бензольных колец и трифторметильных заместителей обычные.

Учитывая, что введение аминной группы к атому фосфора ускоряет нуклеофильные реакции производных P(III), нами по реакции 2-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-1-она **6** [26] с диэтиламинодихлорфосфином получен фосфепин **7**, содержащий у атома фосфора диэтиламиногруппу (схема 3). При выдерживании этого соединения в растворе бензола в течение 1 месяца происходило образование аналогичной димерной структуры **8** (δ_r 5.5 м.д., C_6H_6), которая возникала через димеризацию промежуточного биполярного иона (**B**). Однако соединение **8** оказалось высоко гигроскопичным и достаточно быстро переходило через промежуточный бензооксафосфол **9** (δ_r 38.8 м.д., C_6H_6) в конечный устойчивый кристаллический продукт реакции **10**, имеющий солевую структуру (δ_r 33.9 м.д., C_6H_6).

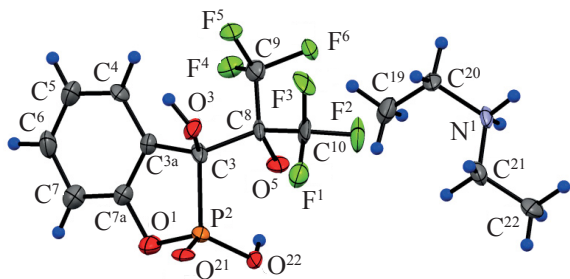


Рис. 2. Геометрия асимметричной части кристалла **10**. Избранные длины связей (d , Å), валентные (ϕ , град) и торсионные углы (τ , град): P^2-O^1 1.610(10), P^2-O^{21} 1.463(9), P^2-O^{22} 1.499(9), P^2-C^3 1.882(13), $O^1-P^2-O^{21}$ 110.3(5), $O^1-P^2-O^{22}$ 107.4(5), $O^1-P^2-C^3$ 95.5(5), $O^{21}-P^2-O^{22}$ 116.2(5), $O^{22}-P^2-C^3$ 112.6(5), $P^2-O^1-C^{7A}$ 113.1(8), $O^1-P^2-C^3-O^3$ 126.5(7), $O^1-P^2-C^3-C^{3A}$ 6.7(8), $O^1-P^2-C^3-C^8$ -116.7(8), $O^{21}-P^2-C^3-O^3$ 11.8(9), $O^{22}-P^2-C^3-C^8$ -5(1), $P^2-C^3-C^8-O^5$ 44(1)

Строение соединения **10** доказано методами ЯМР (см. экспериментальную часть) и рентгеноструктурного анализа. На рис. 2 приведена геометрия молекулы **10** в кристалле. К сожалению, не очень высокое качество кристалла **10** привело к заметным погрешностям определения как параметров элементарной ячейки, так и основных геоме-

трических параметров молекулы (а также высокому значению факторов расходимости). В связи с этим представляется корректным обсудить только кристаллическую структуру соединения и конформацию молекулы.

После уточнения неводородных атомов данной структуры из разностных рядов электронной плотности были выявлены атомы водорода на гидроксильных группах. Один атом водорода выявляется между атомами O⁵ и O²², ближе к фосфорильной группе, но на расстоянии более 1.2 Å. Попытка помещения атома H в вычисленное положение при гидроксильной группе O⁵ с учетом водородной связи также не увенчалась успехом. Уточнение атомов водорода при атомах кислорода приводит к смещению атома водорода от атома O⁵ к атому O²². По-видимому, в кристалле один из атомов водорода при атомах O⁵ и O²² участвует в протонировании атома азота диэтиламиногруппы, а другой атом H обобществлен между этими атомами с образованием сильной внутримолекулярной водородной связи. В итоге мы задали атом водорода при атоме O²² с фиксированной длиной связи O–H 0.84 Å (AFIX 147). Несмотря на высокие значения факторов расходимости, установлена абсолютная структура кристалла, и таким образом, абсолютная конфигурация молекулы. Конфигурация хиральных центров – атомов C_R³ и P_R².

Конформация бензоксафосфоланового фрагмента – уплощенный конверт с выходом атома фосфора из плоскости конденсированного бензольного кольца на 0.153(4) Å. Конформация пятичленного оксафосфоланового цикла также уплощенный конверт с выходом атома фосфора. Атом фосфора имеет обычную искаженную тетраэдрическую координацию. Длины экзоциклических связей P–O заметно отличаются: P–O²¹ 1.463(8) Å, соответствует двойной связи, а P–O²² 1.501(7) Å, ближе к длине ординарной связи. Это различие также подтверждает тот факт, что атом водорода находится при атоме O²², а не при атоме O⁵.

Кристалл соединения **10** стабилизируется системой водородных связей, в образовании которых участвуют все активные атомы водорода гидроксильных групп и аммониевого катиона (рис. 3, табл. 1).

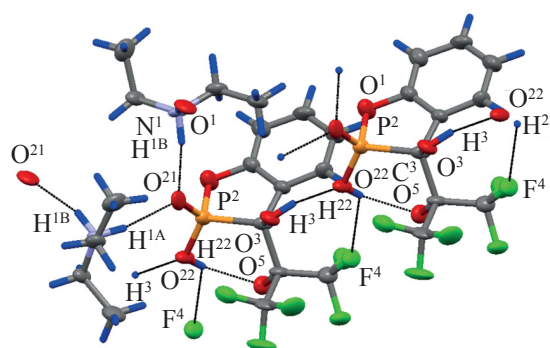


Рис. 3. Водородные связи в кристалле соединения **10**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Tensor-27 (Германия) для пленки или суспензии вещества в вазелиновом масле между пластинами KBr или таблетки вещества с KBr. Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker Avance-400 (Германия) (¹H, 400 МГц; ¹³C, 100.6 МГц; ¹⁹F, 376.5 МГц; ³¹P, 162.0 МГц), шкала δ относительно ТМС с использованием в качестве внутреннего стандарта сигналов остаточных протонов или ядер углерода CDCl₃ или другого растворителя (¹H и ¹³C), или внешнего стандарта – H₃PO₄. Элементный анализ соединений выполнен на элементном CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA 3028-HT-OM Eurovector S.p.A. Все операции по получению соединений фосфора(III,V) проведены в атмосфере сухого аргона с использованием осушенных растворителей (дихлорметан и тетрахлорметан), если не указано иначе.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединений **5** и **10** было выполнено на автоматическом дифрактометре Bruker Kappa Apex II Duo (Германия) при температуре 150(2) К, излучение MoK_α (λ 0.71073 Å), ω- и φ-сканирование. Учет поглощения проведен по программе SADABS [27]. Экспериментальные данные, индексация и интегрирование измеренных интенсивностей отражений проводилось по процедурам программного пакета APEX2 [28]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [29], уточнение структур выполнено методом полного матричного МНК по программе SHELXL [30]. Атомы водорода при атомах углерода и азота в структурах помещены в вычисленные по стереохимическим критериям положения, и уточнены по схеме на-

Таблица 1. Водородные связи в кристалле соединения **10a**

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии
O ²² –H ²² ...O ⁵	0.84	1.93	2.59(1)	135	intra
O ³ –H ³ ...O ²²	0.84	1.92	2.70(1)	153	–1+x, y, z
N ¹ –H ^{1A} ...O ^{21'}	0.91	1.96	2.85(1)	169	1–x, 1/2+y, 1/2–z
N ¹ –H ^{1B} ...O ^{21''}	0.91	1.93	2.82(1)	164	1/2–x, 1–y, 1/2+z
O ²² –H ²² ...F ^{4'}	0.84	2.50	3.10(1)	128	1+x, y, z

ездника. Атомы водорода гидроксильных групп в кристалле **10** выявлены из разностных рядов электронной плотности, и уточнены по схеме *наездника* с фиксированной длиной связи O–H 0.84 Å в изотропном приближении (AFIX 147). В кристалле соединения **5** было найдено его двойникование, и в дальнейшем структура уточнялась как двухкомпонентный двойник, параметр BASF 0.19047. Анализ межмолекулярных контактов в кристаллах выполнен по программе PLATON [25]. Рисунки молекул выполнены по программе Mercury [31]. Кристаллографические данные структур депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных, номера депозитов 2174175 для фосфорана **5** и 2174176 для фосфола **10**. Данные могут быть получены в Кембриджском кристаллографическом центре: 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK. Fax: (internat.) +44-1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические данные структур приведены в табл. 2.

6,13-Дифенил-16,16,17,17-тетраakis(трифторметил)-6H,13H-6λ⁵,13λ⁵-6,11b:13,4b-бис(эпоксиметано)бензо[4,5][1,2]оксафосфоло[2,3-b]бензо[4,5][1,2]оксафосфоло[2,3-e][1,4,2,5]диоксиадифосфорин (5). Раствор 0.010 моль 2-фенил-4,4-бис(трифторметил)-бензо[*f*]-1,3,2-диоксиадифосфепин-5-она **1** в сухом бензоле выдержали в заплавленной ампуле, заполненной аргоном при 20°C в течение двух месяцев. При этом происходило образование кристаллического осадка, который после вскрытия ампулы отфильтровали и промыли пентаном. Получено соединение **5** с выходом 64%, т.пл. 142°C (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3081, 3074, 3051, 1653, 1614, 1596, 1479, 1442, 1409, 1377, 1300, 1235, 1215, 1166, 1128, 1109, 1084, 1052, 1024, 999, 943, 925, 879, 866, 833, 798, 756, 734, 721, 712, 696, 682, 667, 638, 612, 571,

550, 536, 524, 511, 480, 446, 437. Спектр ЯМР ¹⁹F (376.54 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: –55.95 уш.к (2CF₃, ⁴J_{FCCCF} 8.5 Гц), –58.30 уш.к (2CF₃, ⁴J_{FCCCF} 8.5 Гц). Спектр ЯМР ³¹P-¹H/³¹P (162.0 МГц, C₆H₆), δ, м.д.: 7.5 уш.с (уш.м). Найдено, %: С 48.51; Н 2.44; Р 7.78. C₃₂H₁₈F₁₂O₆P₂. Вычислено, %: С 48.75; Н 2.30; Р 7.86.

При выдерживании соединение **5** без предохранения от влаги воздуха быстро подвергается гидролизу до 3-гидрокси-3-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-2-фенил-2,3-бензо[2,1-*d*]-[1,2]оксафосфол-2-оксида **4**, т.пл. 144°C. Спектр ЯМР ³¹P/³¹P-¹H (162.0 МГц), δ, м.д.: 60.4. Спектральные параметры соединения совпадают с представленными в работе [24].

2-(Диэтиламино)-4,4-бис(трифторметил)бензо[*d*][1,3,2]диоксиадифосфепин-5(4H)-он (7). К смеси 2-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-1-она **6** (8.93 г, 0.031 моль) и триэтиламина (8.7 мл, 0.062 моль) в диэтиловом эфире (150 мл) при –30°C добавили в атмосфере аргона по каплям при постоянном перемешивании раствор диэтиламинодихлорфосфина (5.39 г, 0.031 моль) в 30 мл диэтилового эфира. Реакционную массу выдержали при перемешивании до достижения температуры 20°C. Осадок хлорида триэтиламмония отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме; при этом выпал гигроскопичный осадок соединения **7**, который высушили от эфира в вакууме 12 мм рт.ст. Выход 11 г (91%). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 1679, 1596, 1420, 1280, 1167, 1123, 1078, 979, 891, 876, 778, 743, 718, 684. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: –73.7 м (3F, CF₃), –74.0 м (3F, CF₃). Спектр ЯМР ³¹P-¹H/³¹P (162.0 МГц, ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 142.5 к.к (м) (⁴J_{FCCCF} 20.3, ⁴J_{FCCCF} 2.6 Гц). Найдено, %:

Таблица 2. Параметры кристаллов соединений **5** и **10** и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	5	10
Цвет, габитус	Светло-желтые, бесформенные	Бесцветные, прозрачные пластинки
Размеры кристалла, мм	0.109×0.180×0.193	0.20×0.10×0.01
Молекулярная формула	C ₃₂ H ₁₈ F ₁₂ O ₆ P ₂	C ₁₀ H ₆ F ₆ O ₅ P ⁻ , C ₄ H ₁₂ N ⁺
Брутто-формула	C ₃₂ H ₁₈ F ₁₂ O ₆ P ₂	C ₁₄ H ₁₈ NO ₅ F ₆ P
Молекулярный вес	788.40	425.26
Сингония	триклинная	ромбическая
Пространственная группа	P-1 (№ 2)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (№ 19)
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> 8.5442(9), <i>b</i> 9.7095(10) <i>c</i> 9.8605(11)	<i>a</i> 6.421(10), <i>b</i> 14.12(2) <i>c</i> 18.71(3)
Углы, град	α 70.475(2), β 77.102(3) γ 78.751(2)	
<i>V</i> , Å ³	745.04(14)	1696(4)
<i>Z</i>	1 (молекула в частном положении)	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.757	1.666
Коэффициент поглощения μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.270	0.253
Учет поглощения		multi-scan
Излучение λ , Å		MoK α , 0.71073
<i>F</i> (000)	396	872
Измерено отражений	24801	11019
Независимых отражений	3016	3305
<i>R</i> (int)	0.0408	0.152
Число наблюдаемых независимых отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2657	1891
Значения факторов расходимости, <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ¹ 0.0489, <i>wR</i> ² 0.1308	<i>R</i> ¹ 0.0984, <i>wR</i> ² 0.2308
Значения факторов расходимости, (все данные)	<i>R</i> ¹ 0.0555 <i>wR</i> ² 0.1351	<i>R</i> ¹ 0.1606 <i>wR</i> ² 0.2670
Параметр подгонки (goodness of fit)	1.104	1.038
Число уточняемых параметров	236	247
Область измерений по индексам	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Область измерений по углам θ , град	2.2, 26.4	1.8, 26.0
Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности, eÅ ⁻³	0.53 и -0.31	1.20 и -0.50
Параметр Флака	-	0.1(3)

C 43.07; H 3.87; P 7.88. C₁₄H₁₄F₆NO₃P. Вычислено, %: C 43.20; H 3.63; P 7.96.

3-Гидрокси-3-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипроп-2-ил)-3H-бензо[d][1,2]оксафосфол-2-оат-2-оксид диэтиламмония (10). Фосфепин **7** (3.89 г, 0.01 моль) выдержали в заплавленной ампуле в растворе бензола (10 мл) в течение месяца. После вскрытия ампулы и удаления растворителя получен N⁶,N⁶,N¹³,N¹³-тетраэтил-16,16,17,17-тетраakis(трифторметил)-6H,13H-6λ⁵,13λ⁵-6,11b:13,4b-бис(эпоксиметано)бензо-[4,5][1,2]оксафосфоло[2,3-b]бензо[4,5][1,2]оксафосфоло[2,3-e][1,4,2,5]диоксадифосфорин-6,13-диамин **8** в виде густого светло-желтого очень гигроскопичного масла. Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (162.0 МГц), δ, м.д.: 5.50 уш.с (C₆H₆), 4.80 уш.с (CDCl₃). Соединение **8** при выдерживании без предохранения от влаги воздуха легко переходит в 3-гидрокси-3-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипроп-2-ил)-2-диэтиламино-3H-бензо[d][1,2]оксафосфол-2-оксид **9**. Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (162.0 МГц, C₆H₆), δ, м.д.: 38.80. В результате перекристаллизации соединения **9** из пентана без предохранения от влаги воздуха выделили оксафосфол **10**, выход 49%, т.пл. 138–139°C. ИК спектр (таблетка в KBr), ν, см⁻¹: 3296 с, о.ш, 3050 с, о.ш, 2869 с, 2814 с, 2523 с, 1626 с_p, 1609 с_p, 1586 с_p, 1480 с, 1460 с, 1402 с_p, 1363 с_p, 1335 с_p, 1271 о.с, 1236 о.с, 1209 о.с, 1985 о.с, 1144 о.с, 1086 о.с, 1053 о.с, 1119 с_p, 965 с_p, 878 с, 838 с_p, 783 с, 764 с, 751 с_p, 737 с_p, 713 с_p, 652 сл, 596 с_p, 537 с_p, 596 с_p, 483 сл, 447 сл. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 1.35 уш.т (6H, NCCN₃, ³J_{HH} 7.2 Гц), 2.95 уш.м (4H, NCH₂, ³J_{HH} 7.2 Гц), 4.85 о.ш.с (2H, H₂N⁺), 6.92 д (1H, H⁷, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.10 уш.д.д (1H, H⁵, ³J_{H⁴H} 8.0, ³J_{H⁶H} 7.5 Гц), 7.33 д.д.д (1H, H⁶, ³J_{H⁷H} 8.1, ³J_{H⁵H} 7.5, ⁴J_{H⁴H} 1.5 Гц), 7.60 уш.д.д (1H, H⁴, ³J_{H⁵H⁴} 8.0, ⁴J_{H⁶H⁴} 1.5 Гц), 8.81 уш.с (2H, 2OH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ацетон-d₆), δ, м.д.: 1.32 т (6H, NCCN₃, ³J_{HH} 7.2 Гц), 3.13–3.14 м (4H, NCH₂, ³J_{HH} 7.2 Гц), 4.7 о.ш.с (2H, H₂N⁺), 6.88 д (1H, H⁷, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.03 д.д.д (1H, H⁵, ³J_{H⁴H} 8.0, ³J_{H⁶H} 7.5, ⁵J_{PH} 1.0 Гц), 7.30 д.д.д (1H, H⁶, ³J_{H⁷H} 8.1, ³J_{H⁵H} 7.5, ⁴J_{H⁴H} 1.5 Гц), 7.55 д.д.д (1H, H⁴, ³J_{H⁵H} 8.0, ⁴J_{H⁶H} 1.5, ⁴J_{PH} 1.2 Гц), 8.61 и 8.71 два о.ш.с (2H, 2OH). Спектр ЯМР ¹³C (100.6 МГц, ацетон-d₆), δ, м.д. (в скобках приведен вид сигнала в спектре ЯМР ¹³C-{¹H}): 157.74 д.д.д.д (д

(C^{7a}, ³J_{H⁶CCC} 8.6, ²J_{POC} 6.3, ³J_{H⁴CCC} 4.5, ²J_{H⁷CC} 3.3 Гц), 131.36 д.д (с) (C⁶, ¹J_{HC} 159.5, ³J_{HC⁴CC} 8.6 Гц), 130.05 д.м (уш.д) (C⁴, ¹J_{HC} 162.5–163.0, ³J_{PC³CC} 11.2 Гц), 129.13 м (д) (C^{3a}, ²J_{PC³C} 13.4 Гц), 124.73 к.д (к.д) (C⁹, ¹J_{FC} 290.1, ³J_{PC³CC} 3.7 Гц), 124.08 к.д (к.д) (C¹⁰, ¹J_{FC} 288.6, ³J_{PC³CC} 10.3 Гц), 122.48 д.д (с) (C⁵, ¹J_{HC} 161.3, ³J_{H⁷CC} 7.7 Гц), 113.97 д.д.д (с) (C⁷, ¹J_{HC} 162.1, ³J_{POCC} 9.6, ³J_{HC⁵CC} 7.7 Гц), 82.76 септет.д (уш.септет) (C⁸, ²J_{FCC} 24.0–25.0, ²J_{PC³CC} 2.5 Гц), 72.54 д (д) (C³, ¹J_{PC} 124.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C-{¹H} (100.6 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 152.86 д (C^{7a}, ²J_{POC} 6.7 Гц), 131.50 с (C⁶), 129.26 уш.д (C⁴, ³J_{PC³CC} 10.1 Гц), 126.79 д (C^{3a}, ²J_{PC³C} 14.0 Гц), 123.35 к.д (C⁹, ¹J_{FC} 292.7, ³J_{PC³CC} 2.5 Гц), 122.58 к.д (к.д) (C¹⁰, ¹J_{FC} 288.2, ³J_{PC³CC} 10.4 Гц), 123.25 с (C⁵), 113.75 д (C⁷, ³J_{POCC} 9.8 Гц), 81.71 уш.септет (C⁸, ²J_{FCC} 22.0–24.0 Гц), 73.54 д (C³, ¹J_{PC} 126.6 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (376.54 МГц, ацетон-d₆), δ, м.д.: –68.95 к (3F, ⁴J_{F⁴CCCF} 10.2 Гц), –70.65 уш.к (3F, ⁴J_{F⁴CCCF} 10.2 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (376.54 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: –68.96 к (3F, ⁴J_{F⁴CCCF} 7.2 Гц), –70.55 уш.к (3F, ⁴J_{F⁴CCCF} 7.2 Гц). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (162.0 МГц), δ, м.д.: 34.0 (ацетон-d₆), 33.4 (CDCl₃), 33.9 (C₆H₆). Найдено, %: C 39.43; H 4.38; P 7.33. C₁₄H₁₈F₆NO₅P. Вычислено, %: C 39.54; H 4.27; P 7.28.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 2-R-4,4-бис(трифторметил)-бензо[f]-1,3,2-диоксафосфепин-5-онах в мягких условиях происходит внутримолекулярная атака атома фосфора на углерод эндоциклической карбонильной группы с промежуточным возникновением P⁺–C–O[–]-биполярных ионов. Эти ионы далее стереоселективно димеризуются в производные пропеллеро-подобных P(V)-карбафосфатранов, в которых связь P–C входит одновременно в четырех-, пяти- и шестичленные циклы. На примере одного из таких соединений методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в тригональной бипирамиде фосфора более электроотрицательные заместители локализованы в экваториальных положениях, тогда как менее апикофильные фенильный заместитель и связь P–C карбафосфатранового фрагмента занимают апикальные позиции. Гидролиз карбафосфатранов приводит к образованию производных бензо[d]-1,2-оксафосфолов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтетическая часть работы выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»). Физико-химические исследования выполнены в ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН в соответствии с государственной темой АААА-А18-118040390114-8.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Миронов Владимир Федорович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4198-3774>

Ивкова Гульнара Аскарровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6972-8452>

Литвинов Игорь Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4991-1908>

Исламов Даут Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-1012>

Хаяров Хасан Рафаэльевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2913-5120>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pajkert R., Röschenhaler G.V. *Organophosph. Chem.* **2021**, *50*, 409–428. doi 10.1039/9781839163814-00409
- Wilson T.J., Lilley D.M. *Ribozymes*. **2021**, *1*, 1–22. doi 10.1002/9783527814527.ch1
- Föhrenbacher S.A., Krahfuss M.J., Zapf, L. Friedrich A., Ignat'ev N.V., Finze M., Radius U. *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 3504–3516. doi 10.1002/chem.202004885
- Föhrenbacher S.A., Zeh V., Krahfuss M.J., Ignat'ev N.V., Finze, M., Radius U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1941–1960. doi 10.1002/ejic.202100183
- Kawashima T., Yatabe A., Nakafuji S.-y., Kobayashi J., Uchiyama Y. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **2021**, 1–6. doi 10.1080/10426507.2021.2013844
- Fujimoto H., Kusano M., Kodama T., Tobisu M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18394–18399. doi 10.1021/jacs.1c10042
- Cui H., Bai J., Ai T., Zhan Y., Li G., Rao H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4023–4028. doi 10.1021/acs.orglett.1c01237
- Yang X., Wei R., Shi Y., Liu L.L., Wu Y., Zhao Y., Stephan D.W. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1194–1197. doi 10.1039/D0CC07736D
- Guo C.-X., Yogendra S., Gomila, R.M. Frontera A., Hennersdorf F., Steup J., Schwedtmann K., Weigand J.J. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2854–2864. doi 10.1039/D1QI00322D
- Smirnov V.O., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Dilman A.D. *Chem. Comm.* **2021**, *57*, 4823–4826. doi 10.1039/D1CC01075A
- Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Ivkova G.A., Khayarov K.R., Islamov D.R., Litvinov I.A. *Chem. Comm.* **2021**, *57*, 8516–8519. doi 10.1039/D1CC02941J
- Boughdiri M.A., Mejri A., Tangour B. *Comput. Theor. Chem.* **2022**, *1211*, 113678. doi 10.1016/j.comptc.2022.113678
- Shyshkov O.O., Kolomeitsev A.A., Hoge B., Lork E., Haupt A., Keßler M., Röschenhaler G.-V. *Chem. Europ. J.* **2022**, *28*, e202104308. doi 10.1002/chem.202104308
- Liu F., Huang H., Sun L., Yan Z., Tan X., Li J., Luo X., Ding H., Xiao Q. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5588–5596. doi 10.1039/d2sc01423h
- Volodarsky S., Malahov I., Bawari D., Diab M., Malik N., Tumanskii B., Dobrovetsky R. *Chem. Sci.* **2022**. doi 10.1039/d2sc01060g
- Peraza P.M.S., López J.G., Navarro Y., Iglesias M.J., Ortiz F.L. *Synthesis*. **2022**, *54*, 600–616. doi 10.1055/a-1644-2806
- Wang D., Guo S., Wang Y., Liu Q., Sun C., Guo Y., Zhao Y., Cao S. *Tetrahedron*. **2022**, *113*, 132777. doi 10.1016/j.tet.2022.132777
- Abdrakhmanova L.M., Mironov V.F., Gryaznova T.P., Katsyuba S.A., Dimukhametov M.N. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **2011**, *186*, 652–656. doi 10.1080/10426507.2010.521434
- 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**, *81*, 5837–5850. doi 10.1021/acs.joc.6b00356
- Khasiyatullina N.R., Mironov V.F., Krivolapov D.B., Mironova E.V., Gnezdilov O.I. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 85745–85755. doi 10.1039/C6RA17983E
- Khasiyatullina N.R., Baronova T.A., Mironova E.V., Fayzullin R.R., Litvinov I.A., Efimov S.V., Musin R.Z., Klochkov V.V., Mironov V.F. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3113–3128. doi 10.1039/C8QO00915E
- Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н., Блинова Я.С., Каратаева Ф.Х. *ЖОХ*. **2020**, *90*, 1704–1717. [Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Blinova Ya.S., Karataeva F.Kh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 2080–2092.] doi 10.1134/S1070363220110109

23. Mironov V.F., Kotorova Yu.Yu., Burnaeva L.M., Balandina A.A., Latypov Sh.K., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Musin R.Z., Konovalova I.V. *Mendeleev Commun.* **2009**, *19*, 34–36. doi 10.1016/j.mencom.2009.01.014
24. Миронов В.Ф., Борисова Ю.Ю., Бурнаева Л.М., Губайдуллин А.Т., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Мусин Р.З., Коновалова И.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, 804–810. [Mironov V.F., Borisova Yu.Yu., Burnaeva L.M., Gubaidullin A.T., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Musin R.Z., Konovalova I.V. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2010**, *59*, 820–827.] doi 10.1007/s11172-010-0167-3
25. Spek A.L. *Acta Crystallogr., Sect. D.* **2009**, *65*, 148–155. doi 10.1107/S090744490804362X
26. Миронов В.Ф., Коновалова И.В., Бурнаева Л.М. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 403–405. [Mironov V.F., Konovalova I.V., Burnaeva L.M. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 384–386.]
27. Sheldrick G.M. *SADABS*, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, **2004**.
28. *APEX2 (Version 2.1)*, *SAINTPlus*, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2006**.
29. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
30. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
31. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–459. doi 10.1107/S002188980600731X

Dimerization of the Intermediate P⁺–C–O[–]-Bipolar Ions into Carbaphosphatrane Derivatives during Intramolecular Cyclization of 2-R-4,4-Bis(trifluoromethyl)-benzo[*f*]-1,3,2-dioxaphosphepine-5-ones

V. F. Mironov^{a, b, *}, G. A. Ivkova^b, I. A. Litvinov^a, D. R. Islamov^{a, b}, and H. R. Khayarov^b

^a *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, ul. Arbuzova, 8, Kazan, 420088 Russia*

^b *Kazan (Volga Region) Federal University, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: mironov@iopc.ru

Received May 24, 2022; revised June 17, 2022; accepted June 22, 2022

2-R-4,4-Bis(trifluoromethyl)benzo[*f*]-1,3,2-dioxaphosphepine-5-ones having an endocyclic carbonyl group, when stored or slightly heated, spontaneously undergo intramolecular cyclization into the P⁺–C–O[–]-bipolar ions containing benzoaxaphospholic and oxaphosphethane cycles annelated along the P–C bond. These ions further dimerize into the carbaphosphatrane derivatives bearing a pentacoordinated phosphorus atom, in which the P–C bond is included simultaneously into four-, five- and six-membered cycles. Hydrolysis of the carbaphosphatranes leads to the formation of benzo[*d*]-1,2-oxaphosphole derivatives. The structure of one of the carbaphosphatranes, as well as one of the benzo[*d*]-1,2-oxaphospholes, has been proved by the XRD. Carbon substituents in carbaphosphatrane occupy apical positions, whereas more electronegative oxygen atoms are in equatorial positions.

Keywords: dioxaphosphepine, P–C–O-bipolar ion, dimerization, carbaphosphatrane, hydrolysis, benzo-1,2-oxaphosphole, cage phosphorane, trigonal bipyramide, apicophilicity