

Реакция 2-*R*-нафто[2,3-*d*][1,3,2]диоксафосфорин-4-онов с арилиденовыми производными эфиров малоновой кислоты: синтез и пространственная структура 5-оксо-2-*R*-нафто[2,3-*f*][1,2]оксафосфепин-2-оксидов*

В. Ф. Миронов,^{а,б*} Г. А. Ивкова,^б М. Н. Димухаметов,^а Ш. К. Латыпов,^а И. А. Литвинов^а

^аИнститут органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8.
E-mail: mironov@iopc.ru

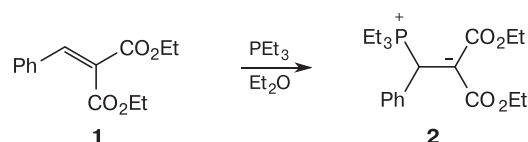
^бИнститут химии имени А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Реакцией 2-*R*-нафто[2,3-*d*][1,3,2]диоксафосфорин-4-онов с производными β-дикарбонильных соединений, такими как бис(2,2,3,3-тетрафторпропиловые) эфиры бензилиден- и 4-бромбензилиденмалоновых кислот, получены семичленные гетероциклы — 5-оксо-2-*R*-нафто[2,3-*f*][1,2]оксафосфепин-2-оксиды с высокой региоселективностью и стереоселективностью. Преимущественные диастереомеры выделены во всех случаях, их строение установлено квантово-химическими расчетами, а также методами ЯМР и РСА. Семичленный гетероцикл молекул находится в кристалле в конформации «искаженная ванна». В растворе кроме конформации «искаженная ванна» может реализоваться близкая по энергии конформация «кресло». Процесс также включает обратимое кинетически контролируемое образование спирофосфоранов, которые постепенно трансформируются в термодинамически более устойчивые 1,2-оксафосфепины. В ходе реакции в мягких условиях происходит образование связей Р—С и С—С, а также фосфорильной группы.

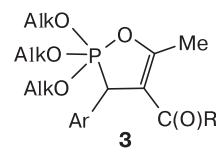
Ключевые слова: нафто[1,2,3]диоксафосфинин, эфиры арилиденмалоновых кислот, расширение цикла, нафто[1,2]оксафосфепин, конформация, квантово-химические расчеты, спирофосфоран.

Алкил(арил)иденовые производные β-дикетон-ов и эфиров β-дикарбоновых кислот, содержащие кратную связь С=C, являются наиболее доступными активированными производными алкенов, которые легко получают по реакции Кневенагеля с последующей дегидратацией^{1,2}. Эти соединения интересны не только благодаря высокой и разнообразной биологической активности (см. например, работы^{3–8}), но и благодаря их высокой реакционной способности в реакциях присоединения как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов^{9,10}, в том числе фосфорсодержащих, взаимодействие с которыми приводит к образованию связи Р—С. Первые сведения о реакции производного Р^{III} — триэтилфосфина — с бензилиденмалоновым эфиром (**1**) были получены Л. Хорнером¹¹ в 1955 г., при этом образуется кристаллический цвиттер-ионный аддукт **2** (схема 1).

Схема 1



В отличие от триалкилфосфинов, триалкилфосфиты реагируют с иденовыми производными β-дикетон-ов по пути 1,4-присоединения (вариант реакции Кухтина—Рамираца) с образованием фосфоранов **3** и продуктов их дальнейших трансформаций^{12–20}.



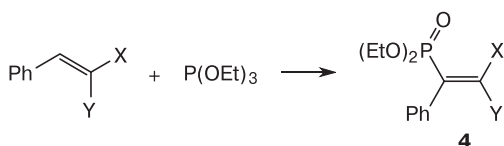
R = OAlk, Alk

В работе²¹ показано, что взаимодействие триэтилфосфита с эфирами бензилиденмалоновой

* Посвящается академику Российской академии наук И. П. Белецкой в связи с ее юбилеем.

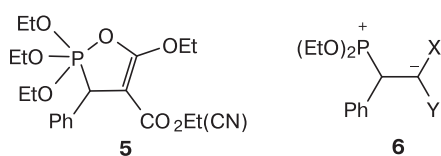
кислоты, нитрилом бензилиденмалоновой кислоты и бензилиденмалонодинитрилом протекает в мягких условиях (60 °С) в присутствии каталитического количества $\text{HClO}_4\text{—SiO}_2$ и приводит к образованию фосфонатов **4** с выходами 55—90% (схема 2). Судя по результату этой реакции, происходит либо гидролиз исходного триэтилфосфита, либо продуктов его первоначального взаимодействия с этиловыми эфирами. Учитывая тот факт, что выход продукта реакции динитрила бензилиденмалоновой кислоты **4** ($X = Y = \text{CN}$) с диэтилфосфитом в данных каталитических условиях составляет 15%, а в реакции с триэтилфосфитом — 93%, и использование колоночной хроматографии для выделения соединений **4**, следует допустить, что процесс включает гидролиз первоначально образующегося фосфорана **5** или биполярного иона **6** (при использовании бензилиденмалонодинитрила).

Схема 2



$X = Y = \text{CO}_2\text{Et}$, CN ; $X = \text{CN}$, $Y = \text{CO}_2\text{Et}$

Реагенты и условия: $\text{HClO}_4\text{—SiO}_2$ (3 мол.%), 60 °С, без растворителя.

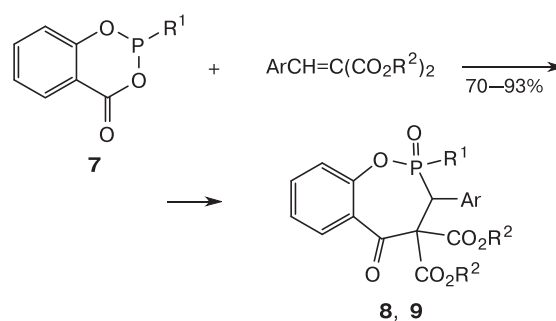


Нами было показано^{22,23}, что бензодиафосфининоны **7** в реакции с эфирами бензилиденмалоновой кислоты образуют продукты расширения шестичленного гетероцикла до семичленного — производные бензо[*f*][1,2]оксафосфефинов **8** и **9** (схема 3).

В подобную реакцию расширения шестичленного гетероцикла до семичленного под действием бис(2,2,3,3-тетрафторпропилового) эфира 4-хлорбензилиденмалоновой кислоты способен вступать и бензо[*e*][1,3,2]оксазафосфорин-4-он **10**, что с высокой стереоселективностью дает производное бензо[*f*][1,2]азафосфефина **11** (схема 4)²⁴.

В отличие от бензодиафосфининонов **7** и **10**, их близкие структурные аналоги — циклические фосфорилированные производные

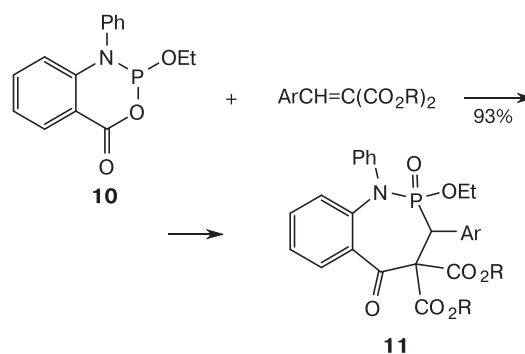
Схема 3



8: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Et}$

9: $R^1 = \text{Ph}$, OEt , OMe ; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$

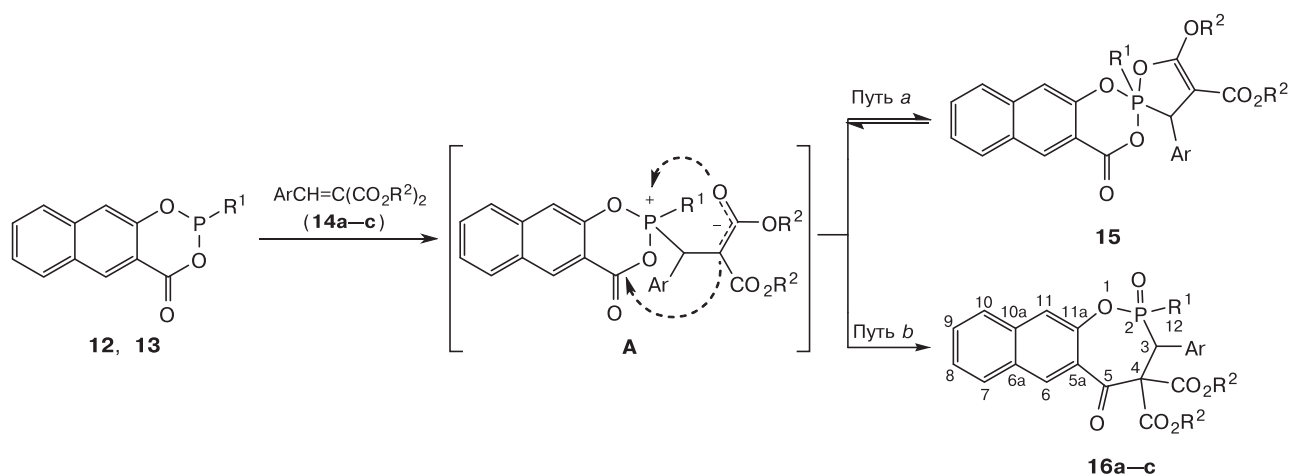
Схема 4



$\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$

3-гидрокси-2-нафтойной кислоты, 2-*R*-нафто[2,3-*d*][1,3,2]дифосфорин-4-оны **12** и **13** — содержат более протяженный нафтоный фрагмент, придающий им большую громоздкость, что может привести к появлению особенностей их взаимодействия с эфирами арилиденмалоновых кислот. В настоящей работе нами исследована реакция нафтодифосфорининов **12** и **13** с диэтиловым и бис(2,2,3,3-тетрафторпропиловым) эфирами бензилиден- и 4-бромбензилиденмалоновой кислот **14a—c**. Оказалось, что реакции фосфорининов **12** и **13** с эфирами **14a—c** протекают с обратимым образованием производных пента- и тетракоординированного фосфора — спирофосфоранов **15** ($\delta_p -20 \div -30$ м.д.) и нафто[2,3-*f*][1,2]оксафосфефинов **16a—c** (схема 5). Установлено, что использование более активных тетрафторпропиловых производных малоновой кислоты **14b,c** усиливает электрофильные свойства кратной связи и облегчает первоначальную атаку атома фосфора фосфита. Анализ образующихся продуктов реакции, содержащих четырехкоординированный атом фосфора, методом спектроскопии ЯМР ³¹P показал наличие в реакционной массе двух пар диастереомеров

Схема 5



12, 13: R¹ = Ph (**12**), R² = OEt (**13**)

14: R² = Et, Ar = Ph (**a**); R² = H(CF₂)₂CH₂, Ar = Ph (**b**), 4-BrC₆H₄ (**c**)

Соединения 16	R ¹	R ²	Ar
a	Ph	Et	Ph
b	OEt	H(CF ₂) ₂ CH ₂	Ph
c	Ph	H(CF ₂) ₂ CH ₂	4-BrC ₆ H ₄

(*d*₁ и *d*₂) продуктов **16a** (δ_P 40.3 (*d*₁) и 40.0 (*d*₂) м.д. в соотношении 4 : 1), **16b** (δ_P 19.4 (*d*₁) и 20.4 (*d*₂) м.д. в соотношении 5 : 1) и **16c** (δ_P 38.1 (*d*₁) и 35.8 (*d*₂) м.д. в соотношении 3 : 1). Кристаллизацией из различных растворителей удалось выделить преимущественные диастереомеры соединений. Интересно отметить, что, несмотря на большую стерическую нагруженность оксинафтоидного фрагмента в исходных соединениях **12** и **13**, стереоселективность реакций оказалась несколько ниже, чем стереоселективность взаимодействия бензоаннелированных аналогов **7** с бис(2,2,3,3-тетрафторпропиловыми) эфирами арилиденмалоновых кислот²³.

По-видимому, реакция начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора на электрофильный β -атом углерода непредельного соединения **14**. Большая реакционная способность тетрафторпропилового эфира **14b** по сравнению с этиловым эфиром **14a** согласуется со скоростью-определяющей атакой атома фосфора на β -атом углерода арилиденового производного **14**. Возникающий при этом промежуточный биполярный ион **A** может стабилизироваться двумя путями: либо в результате атаки атома кислорода на атом фосфора с образованием фосфорана **15** (путь *a*), либо через нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридизированного атома углерода с возникновением новой связи C—C и образованием фосфефина **16** (путь *b*) (см. схему 5). Путь *b* является преимущественным и необратимым; он приводит к конечным продуктам реакции **16** с высокой регио- и стереоселективностью. Учитывая обратимость образования фосфорана

15, можно сделать вывод о том, что путь *a* является кинетически контролируемым процессом, тогда как путь *b* является термодинамически контролируемым.

Строение выделенных производных **16a—c** было доказано методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C содержат сигналы протонов и ядер углерода с характерной мультиплетностью от спин-спиновых взаимодействий с ядрами фосфора и фтора. Поскольку структуры соединений **16a—c** устанавливали сходным образом, рассмотрим эту процедуру на примере соединения **16b**. Спектр ¹H ЯМР соединения **16b** содержит ряд низкопольных мультиплетов ароматических фрагментов, характерный дублет при δ 4.63 м.д. (H(3), ²J_{PH} = 26.0 Гц), сложные мультиплеты протонов тетрафторпропильных групп в области δ 3.8—4.8 м.д. и сигналы *O*-этильного фрагмента (рис. 1).

Структура соединений **16** в растворе установлена практически «напрямую» на основании ряда гомо- и гетерокорреляционных ЯМР-экспериментов (¹H—¹H COSY, ¹H—¹³C HSQC, ¹H—¹³C HMBC и ¹H—³¹P NMBC). Протонные спиновые системы легко идентифицируются на основании спектров ¹H—¹H COSY. Далее совместный анализ гетерокорреляций за счет прямых и дальних спин-спиновых взаимодействий (¹H—¹³C HSQC, ¹H—¹³C HMBC) позволяет однозначно отнести сигналы практически всего углеродного каркаса. И наконец, ¹H—³¹P NMBC-корреляции дают возможность окончательно состыковать фрагменты в единое целое. Однако остается вопрос об изомерной и конформационной

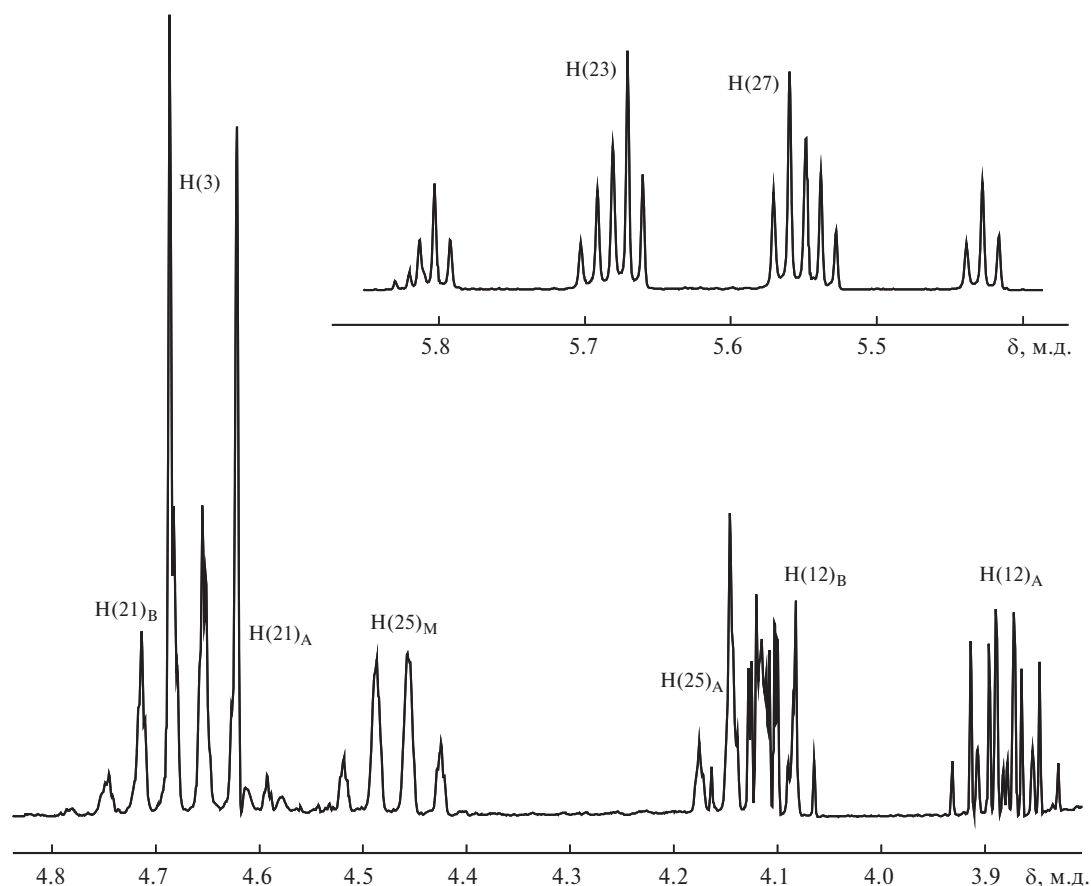


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) соединения **16b**.

структуре соединений **16**. В принципе, семичленный гетероциклический фрагмент может существовать в нескольких конформациях. Кроме того, наличие двух хиральных центров (P(2) и C(3)) приводит к четырем диастереомерам с псевдоэкваториальной и псевдоаксиальной ориентацией заместителей при атомах P(2) и C(3). Ответить на эти вопросы только на основании спектров ЯМР трудно. Поэтому был проведен анализ конформационной структуры этих соединений методами теории функционала плотности (DFT). Расчеты на уров-

не PBE0/6-31+G(d) показали, что две конформации семичленного цикла соответствуют минимуму энергии — «кресло» и «ванна» (например, для соединения **16a** (см. рис. 2).

Для каждой из конформаций было выявлено по четыре диастереомера за счет псевдоэкваториальной/псевдоаксиальной ориентации заместителей при хиральных центрах P(2) и C(3) (табл. 1). В целом по энергетическим параметрам для соединений **16b,c** предпочтительнее конформация «ванна». Кроме того, диастереомер d_1

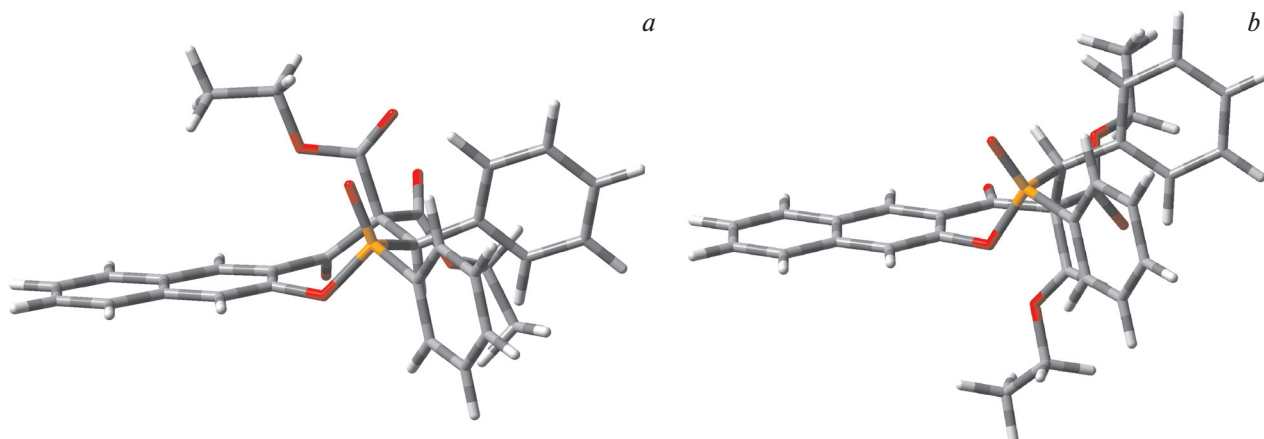


Рис. 2. Конформации соединения **16a** согласно данным расчета методом DFT: «кресло» (a), «ванна» (b). Заместители P(2)Ph и C(3)Ph ориентированы экваториально.

Таблица 1. Энергии основных изомеров и конформеров соединений **16a–c** (PBE0/6-31+G(d))

Соединение	Конформация	$-E_h/\text{H}$	$E/\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ориентация заместителя	
				C(3)Ar	P(2)R
16a	B	2063.514422	0	eq	eq
	B	2063.5093462	3.18	eq	ax
	B	2063.5129201	0.94	ax	eq
	B	2063.5040984	6.47	ax	ax
	C	2063.5063468	5.06	ax	eq
	C	2063.4975774	10.56	eq	eq
	C	2063.5075534	4.31	eq	ax
	C	2063.4956813	11.75	ax	ax
16b	B	2858.1916373	0	eq	eq
	B	2858.1896696	1.23	eq	ax
	B	2858.189898	1.09	ax	eq
	B	2858.1875629	2.56	ax	ax
	C	2858.1854105	3.91	ax	eq
	C	2858.186148	3.44	eq	eq
	C	2858.180912	6.73	eq	ax
	C	2858.182013	6.04	ax	ax
16c	B	5506.083176	0	eq	eq
	B	5506.0776325	3.48	eq	ax
	B	5506.0828406	0.21	ax	eq
	B	5506.07439	5.51	ax	ax
	C	5506.070755	7.79	eq	eq
	C	5506.0577129	16.0	eq	ax
	C	5506.0717747	7.15	ax	eq
	C	5506.055498	17.4	ax	ax

Примечание: В — конформация «ванна», С — конформация «кресло», eq и ax — экваториальная и аксиальная ориентации заместителей соответственно.

с псевдоэкваториальной ориентацией заместителей при хиральных центрах ниже по энергии. Таким образом, на основании данных спектроскопии ЯМР и расчетов методом DFT соединения **16** в растворе, по-видимому, существуют в конформации «ванна» с экваториальной ориентацией экзоциклических заместителей при атомах P(2) и C(3).

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены структура и относительное расположение заместителей в выделенных в кристаллическом виде преимущественных диастереомерах (d_1) соединений **16b,c** (рис. 3). Атомы водорода и молекула растворителя (молекула фосфефина **16b** кристаллизуется в виде кристаллосольвата с бензолом) для упрощения рисунка не по-

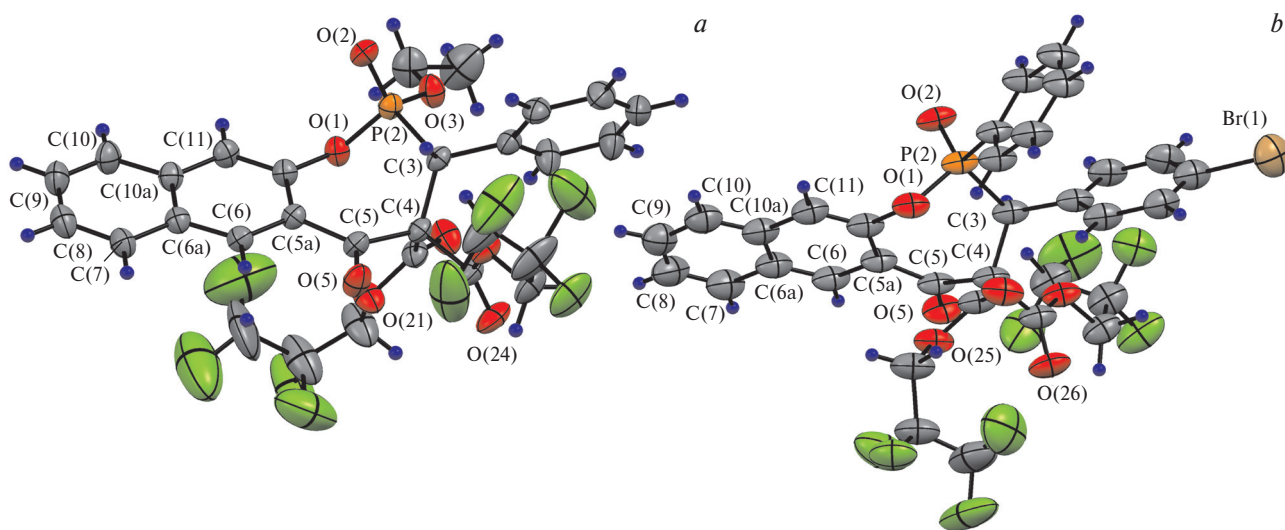


Рис. 3. Геометрия молекул соединений **16b** (a) и **16c** (b) в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 30%.

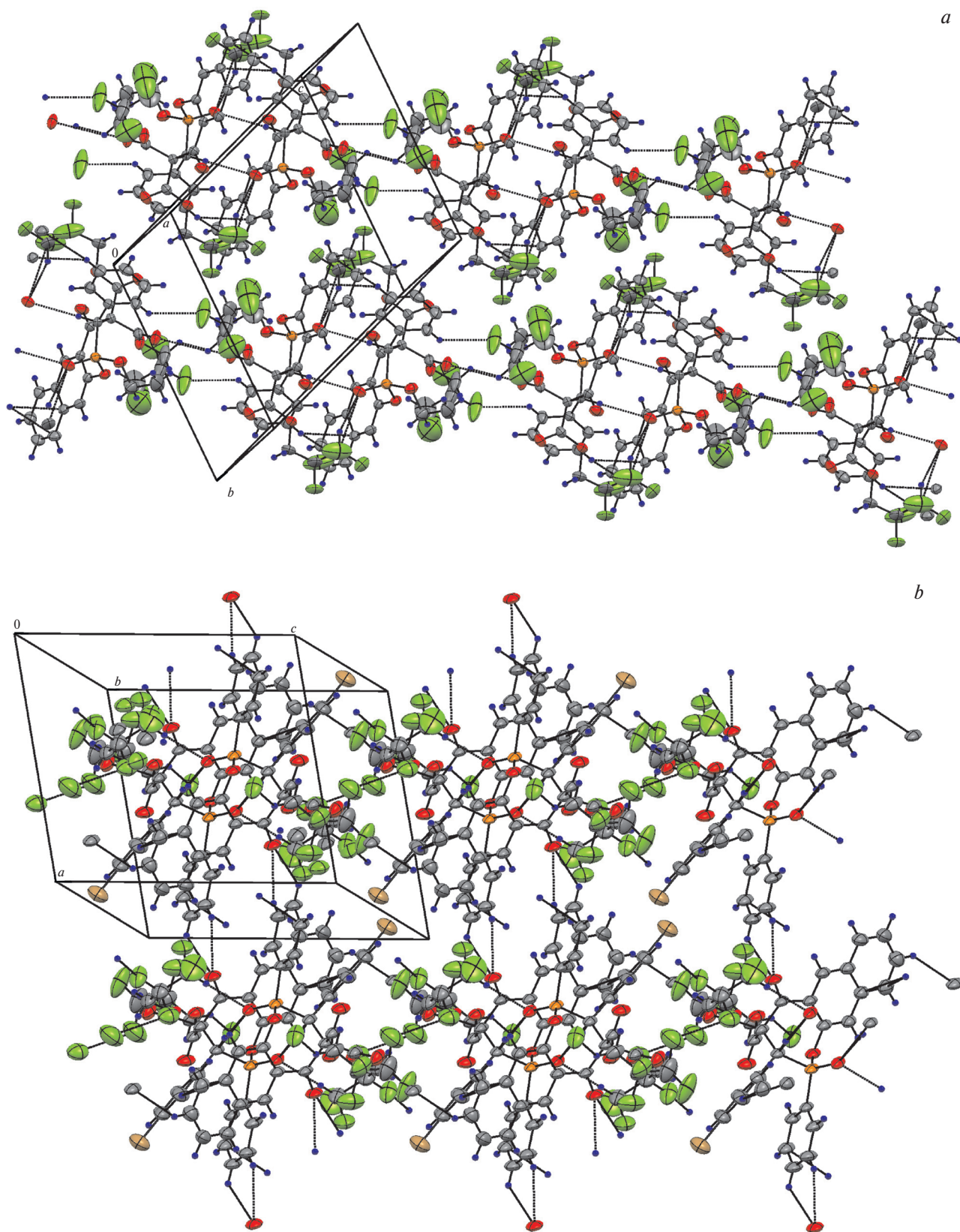


Рис. 4. Фрагменты упаковок кристаллов соединений **16b** (a) и **16c** (b).

казаны. Гетероциклические фрагменты молекул находятся в конформации «искаженная ванна» и содержат почти плоский пятиатомный фрагмент O(1)C(11a)C(5a)C(5)C(4), при этом атомы гетероцикла P(2) и C(3) отклонены от этой пло-

скости в одну и ту же сторону на разные расстояния, что и определяет конформацию молекул. Фосфорильная группа находится в аксиальном положении, фенильный и 4-бромфенильный

заместители расположены в экваториальных позициях.

Конформация гетероциклов молекул **16b** и **16c** определяется конденсированными нафтильными планарными фрагментами. Пятиатомные фрагменты C(4)C(5)C(5a)C(11a)O(1) в молекулах гетероциклов **16b** и **16c** плоские в пределах 0.032(2) и 0.028(5) Å соответственно. Отклонения атомов P(2) и C(3) от этих плоскостей составляют 1.333(1) и 1.288(2) Å в молекуле **16b** и 1.218(1) и 0.826(3) Å в молекуле **16c**. Таким образом, конформацию гетероциклов можно описать как «искаженная (несимметричная) ванна» (см. рис. 3). Следует отметить, что такая же конформация цикла реализуется в молекулах близких соединений с конденсированным бензольным фрагментом **7**.²³ В молекулах соединений **16b** и **16c**, обсуждаемых в этой работе, фосфорильные группы занимают аксиальное положение, фенильный или этоксильный заместители при атоме фосфора — экваториальное. Арильные заместители при атомах C(3) находятся в экваториальном положении. Конфигурация хиральных центров в молекулах **16b** и **16c** — P(2R)C(3R)/P(2S)C(3S). Основные геометрические параметры гетероциклов молекул **16b** и **16c** (длины связей, валентные и торсионные углы) имеют обычные значения и в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с найденными в молекулах **7** с конденсированным бензольным фрагментом.

В отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий (классических водородных связей) упаковка молекул в кристаллах **16b** и **16c** определяется множественными дисперсионными взаимодействиями. Объемные заместители при ато-

мах P(2), C(3) и C(4) препятствуют стекинг-взаимодействиям между плоскостями ароматических заместителей. Все межплоскостные расстояния в кристаллах **16b** и **16c** более 4.8 Å. На рисунке 4 показаны фрагменты упаковки кристаллов соединений **16b** и **16c**, из которых видно, что в кристаллах наблюдается локализация областей с атомами фтора и кислорода. При этом наблюдаются множественные внутри- и межмолекулярные контакты F...H-, F...F- и F...O-типов.

Соединение **16b** представляет собой кристаллосольват с бензолом, но по результатам PCA не удалось однозначно определить тип сольватных молекул. Попытки уточнения выявленных атомов приводят к неплоским структурам с нереалистичными межатомными расстояниями и параметрами анизотропных смещений атомов. Поэтому структура была уточнена по процедуре SQUEEZE для неопределенного растворителя. Показано, что в ячейке кристалла наблюдаются полости объемом 272 Å³ (16.2% объема кристалла), в которых может поместиться молекула (молекулы) растворителя, содержащая 47 электронов. Полости в кристалле локализованы вокруг центров симметрии, что и приводит к сильной разупорядоченности сольватных молекул бензола (рис. 5). Полости замкнутые, протяженных каналов не образуют, что препятствует выходу сольватных молекул бензола из монокристалла, благодаря чему было возможным осуществить эксперимент при комнатной температуре без защиты кристалла от разрушения.

Таким образом, реакция производных P^{III} — 2-R-нафто[2,3-*d*][1,3,2]диоксафосфорин-4-онов с арилиденовыми производными β-дикарбо-

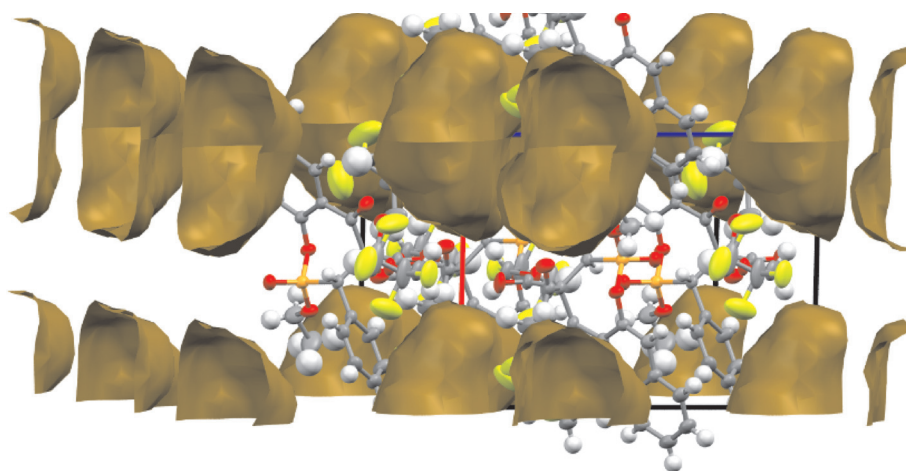


Рис. 5. Локализация полостей, доступных для молекул растворителей в кристалле соединения **16b**.

нильных соединений протекает преимущественно по термодинамически контролируемому направлению и приводит к образованию семичленных Р-гетероциклов — 5-оксо-2-*R*-нафто[2,3-*f*]-[1,2]оксафосфепин-2-оксидов. Данный метод представляет большой интерес благодаря стереоселективному образованию двух новых связей Р—С и С—С в ходе одной реакции, осуществляемой в мягких условиях. С использованием квантово-химических расчетов было изучено строение молекул соединений **16b** и **16c** и сделаны выводы о наиболее вероятной изомерной (*цис*-ориентация экзоциклических заместителей) и конформационной структурах семичленного гетероциклического остова этих соединений в растворах («ванна» и «кресло»). Методом РСА было подтверждено, что преимущественные диастереомеры имеют конфигурацию с *цис*-расположением экзоциклического заместителя при атоме фосфора и арильной группы при атоме С(3). Так же как в 5-оксобензо[*f*][1,3,2]-диоксафосфепин-2-оксидах, в нафтопроизводных семичленный гетероцикл находится в конформации «искаженная ванна», обусловленной присутствием протяженного плоского оксинафтильного фрагмента. Полученные фосфепин-2-оксиды, как и исходные гидроксинафтойные кислоты, представляют интерес в качестве биологически активных соединений.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker Avance-600» (600 МГц (^1H), 150.9 МГц (^{13}C), 242.94 МГц (^{31}P), «Bruker Avance-400» (400 МГц (^1H), 100.6 МГц (^{13}C), 162 МГц (^{31}P)) и «Bruker CXP-100» (36.48 МГц (^{31}P)). Величины химических сдвигов указаны относительно сигналов атомов углерода дейтерированного растворителя (^{13}C), остаточных протонов дейтерированного растворителя (^1H) и внешнего стандарта (H_3PO_4 (^{31}P)). ИК-спектры получены на приборе «Bruker Vector-22» (вазелиновое масло). Элементный анализ выполняли на анализаторе «EuroVector EA3000 CHNS-O» («Euro-Vector», Италия). Температуры плавления определяли на приборе «SMP10» («Barloworld Scientific Ltd», Великобритания). Исходные бис(2,2,3,3-тетрафторпропиловые) эфиры арилиденмалоновых кислот **14b,c** получали по известной методике²³.

Рентгеноструктурный анализ соединений 16b,c. Анализ соединения **16b** проводили на автоматическом трехкружном дифрактометре «Bruker Smart Apex II» (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование с шагом 0.5° , температура 296(2) К). Анализ соединения **16c** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4 фирмы

«Nonius B.V.» (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -сканирование, температура 293(2) К).

Монокристаллы подходящего размера наклеивали на стеклянный волосок в случайной ориентации. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки кристалла **16b** проводили с использованием пакета программ APEX2²⁵, кристалла **16c** — с использованием программы MoIEN²⁶. Эмпирическую коррекцию поглощения кристалла **16b** на основе формы кристалла, дополнительную сферическую коррекцию и учет систематических ошибок проводили по программе SADABS²⁷. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/5²⁸ и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с помощью программы SHELXL-2018/3²⁹ в пакете программ WinGX-2020.1³⁰. В структуре **16b** в разностных рядах электронной плотности присутствуют интенсивные пики, из которых выявить сольватную молекулу бензола не удастся. При уточнении получаются нереальные межатомные расстояния и параметры анизотропных смещений. Поэтому было принято решение уточнить структуру с неопределенным растворителем по процедуре SQUEEZE³¹ в программе Platon. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в вычисленные положения и уточнены по схеме наездника. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ Platon³² и Mercury 2020.3³³. Параметры кристаллов, условия экспериментов и результаты уточнения структур приведены в таблице 2. Кристаллографические данные структур депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 16³⁴ в рамках метода DFT (PBE0). Полная оптимизация геометрии выполнена с использованием базисных наборов 6-31G+(d). Стационарные точки охарактеризованы как минимумы по всем реальным частотам путем вычисления аналитических гармонических колебательных частот [PBE0/6-31G+(d)].

2-Фенил-4*H*-нафто[2,3-*d*][1,3,2]диоксафосфорин-4-он (12). Раствор фенилдихлорфосфина (2.8 г, 0.016 моль) в 4 мл дихлорметана добавили по каплям при перемешивании к раствору бис(*O*-триметилсилилового) эфира 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (5.32 г, 0.016 моль) в 5 мл дихлорметана в атмосфере аргона. Раствор перемешивали 2 ч ($\sim 20^\circ\text{C}$). Летучие компоненты удалили в вакууме (100 Торр). Получили соединение **12** в виде светло-коричневого густого масла, которое было использовано далее без дополнительной очистки. Выход 4.6 г (98%). Спектр ЯМР ^{31}P — $\{^1\text{H}\}$ (36.48 МГц, CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 158.4.

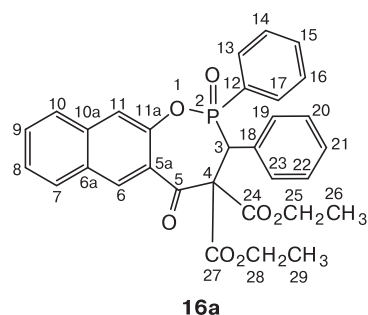
2-Этокси-4*H*-нафто[2,3-*d*][1,3,2]диоксафосфорин-4-он (13). Раствор этилдихлорфосфита (3.4 г, 0.023 моль) в 3 мл дихлорметана добавили по каплям к раствору бис(*O*-триметилсилилового) эфира 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (6.32 г, 0.018 моль) в 2 мл дихлорметана в атмосфере аргона. Полученную

Таблица 2. Параметры кристаллов соединений **16b** и **16c** и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	16b	16c
Цвет	Светло-желтые	Бесцветные
Габитус	Бесформенные	Прозрачные пластинки
Молекулярная формула	$C_{29}H_{23}F_8O_8P$	$C_{33}H_{22}BrF_8O_7P$
Брутто-формула	$C_{29}H_{23}F_8O_8P + (C_6H_6)$	$C_{33}H_{22}BrF_8O_7P$
M	682.44	793.38
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$ (№ 2)	$P\bar{1}$ (№ 2)
$a/\text{Å}$	10.8752(7)	11.351(2)
$b/\text{Å}$	11.7509(8)	12.053(2)
$c/\text{Å}$	14.0101(9)	12.707(3)
$\alpha/\text{град}$	109.710(1)	78.71(3)
$\beta/\text{град}$	91.269(1)	79.93(2)
$\gamma/\text{град}$	93.230(1)	77.27(2)
$V/\text{Å}^3$	1681.2(2)	1647.1(6)
Z	2	2
$d_{\text{calc}}/\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.348	1.600
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.170	3.008
Учет поглощения	Multi-scan	—
$\lambda/\text{Å}$	MoK α (0.71073)	CuK α (1.54184)
$F(000)$	696	796
Размеры кристалла/мм	0.30×0.20×0.10	0.20×0.20×0.01
$\theta/\text{град}$	2.0—28.7	5.0—74.3
Число измеренных отражений	19054	4570
Число независимых отражений	7829	4304
	($R_{\text{int}} = 0.032$)	($R_{\text{int}} = 0.306$)
Число наблюдаемых независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	4786	2783
R^1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0619	0.0753
wR^2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1676	0.1713
R^1 (все данные)	0.0920	0.1017
wR^2 (все данные)	0.1899	0.1978
Параметр подгонки (goodness of fit)	0.927	1.031
Число уточняемых параметров	416	440
Индексы h, k, l	$-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 15$
Остаточная электронная плотность ($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$)/ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.42/−0.40	0.32/−0.34
Номер депозита (CCDC)	2241520	2241521

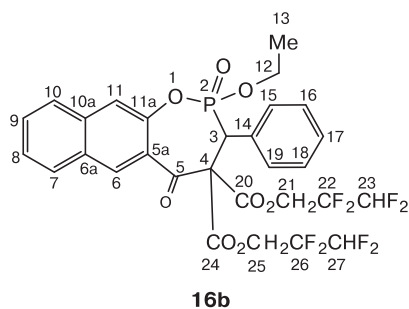
реакционную смесь перемешивали 3 ч при 20 °С. Легколетучие продукты реакции удалили в вакууме (100 Торр). Получили соединение **13** в виде густого светло-желтого масла с выходом 4.9 г (98%), которое далее использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (36.48 МГц, CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 124.3.

5-Оксо-2,3-дифенил-4,4-бис(этоксикарбонил)-3,4-дигидронафто[2,3- f][1,2]оксафосфепин-2-оксид (16a). Смесь диэтилового эфира бензилиденмалоновой кислоты **14a** (7.44 г, 0.03 моль) и нафтодиоксафосфоринона **12** (8.8 г, 0.03 моль) выдержали в 30 мл дихлорметана в течение трех недель при комнатной температуре (~20 °С). Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили в вакууме (10 Торр). Получили 7.64 г (47%) соединения **16a** в виде одного диастереомера, т.пл. 112—114 °С. Найдено (%): С, 68.77; Н, 5.14; Р, 5.66. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{P}$. Вычислено (%): С, 68.63; Н, 5.02;



Р, 5.71. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3058, 2924, 2854, 1735, 1685, 1628, 1596, 1500, 1461, 1377, 1335, 1237, 1198, 1160, 1126, 1096, 1048, 933, 853, 817, 750, 722, 695, 626, 578, 531, 479. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (36.48 МГц, CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 40.3. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.88 (уш.с, H(6), 1 H); 8.02 (уш.д, H(7), 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$); 7.82 (уш.д, H(10), 1 H, $^3J_{\text{HH}} =$

= 8.3); 7.77 (д, Н(11), 1 Н, $^4J_{\text{РОССН}} = 1.1$); 7.63 (д.д, Н(9), $^3J_{\text{НН}} = 8.3$, $^3J_{\text{НН}} = 7.0$, $^3J_{\text{НН}} = 1.4$); 7.55 (д.д, Н(8), 1 Н, $^3J_{\text{НН}} = 8.0$, $^3J_{\text{НН}} = 7.0$, $^3J_{\text{НН}} = 1.2$); 7.49 (м, Н(15), 1 Н); 7.45, 7.37–7.39, 7.22–7.30 (все м, Н(13,17), Н(14,16), Н(19–23), 9 Н); 4.58 (д, Н(3), 1 Н, $^2J_{\text{РСН}} = 27.4$); 4.30 и 4.33 (оба к, Н(25), Н(28), 4 Н, $^3J_{\text{НН}} = 7.1$); 1.28 и 1.33 (оба т, Н(26), Н(29), 6 Н, $^3J_{\text{НН}} = 7.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 51.20 (д.д.т (д)**), С(3), $^1J_{\text{НС}} = 126.2$, $^1J_{\text{РС}} = 83.7$, $^3J_{\text{НС}19,23\text{СС}} = 4.5$); 74.88 (д.д (д), С(4), $^2J_{\text{НС}3\text{С}} = 5.1$, $^2J_{\text{РС}3\text{С}} = 1.4$); 188.27 (д.д (с), С⁵, $^3J_{\text{НС}3\text{СС}} = 4.4$, $^3J_{\text{НС}6\text{СС}} = 4.4$); 125.41 (д.д (д), С(5а), $^3J_{\text{РОСС}11\text{аС}} = 1.6$, $^3J_{\text{НС}6\text{СС}} = 4.7$); 131.04 (м (с), С(6а)); 144.27 (м (д), С(11а), $^3J_{\text{РОСС}} = 7.0$, $^3J_{\text{НС}6\text{С}5\text{аС}} = 6.5\text{--}7.0$); 126.97 (уш.д.д (с), С(8), $^1J_{\text{НС}} = 169.4$, $^3J_{\text{НС}10\text{С}9\text{С}} = 8.3$); 129.97 (д.м (с), С(7), $^1J_{\text{НС}} = 162.2$, $^3J_{\text{НС}10\text{С}9\text{С}} = 7.6$, $^3J_{\text{НС}6\text{С}6\text{аС}} = 4.8$); 130.08 (уш.д.м (с), С(9), $^1J_{\text{НС}} = 161.0$, $^3J_{\text{НС}10\text{С}9\text{С}} = 7.0$); 127.29 (уш.д.м (с), С(10), $^1J_{\text{НС}} = 160.0$, $^3J_{\text{НС}8\text{С}9\text{С}} = 3.5$); 137.14 (м (д), С(10а), $^4J_{\text{РОСС}11\text{аС}11\text{С}} = 1.6$); 121.63 (д.д (д), С(11), $^1J_{\text{НС}} = 163.6$, $^3J_{\text{РОСС}11\text{аС}} = 3.5$); 127.52 (уш.д (д), С(12), $^1J_{\text{РС}} = 145.5$); 132.71 (уш.д.м (д), С(13), (17), $^2J_{\text{РС}12\text{С}} = 9.4$, $^1J_{\text{НС}} = 164.9$, $^3J_{\text{НС}15\text{С}14,16\text{С}} = 7.9$, $^3J_{\text{НС}17,13\text{С}12\text{С}} = 6.5$); 127.45 (уш.д.д (д), С(14,16), $^3J_{\text{РС}12\text{С}13,17\text{С}} = 13.9$, $^1J_{\text{НС}} = 161.0$, $^3J_{\text{НС}15\text{С}16,14\text{С}} = 6.5\text{--}7.0$); 132.79 (уш.д.м (уш.с), С(15), $^1J_{\text{НС}} = 162.0$, $^3J_{\text{НС}13,17\text{С}14,16\text{С}} = 6.5\text{--}7.0$); 131.54 (м (д), С(18), $^2J_{\text{РС}3\text{С}} = 10.4$); 130.63 (уш.д.м (уш.с), С(19,23), $^1J_{\text{НС}} = 162.0$); 128.36 (уш.м (с), С(20,22), $^1J_{\text{НС}} = 160.1$, $^3J_{\text{НС}22,20\text{С}21\text{С}} = 5.2$); 127.88 (д.т.д (д), С(21), $^1J_{\text{НС}} = 169.2$, $^3J_{\text{НС}19,23\text{С}20,22\text{С}} = 7.0$, $^5J_{\text{РС}3\text{С}18\text{ССС}} = 2.5$); 166.19 и 166.09 (оба д.т (оба д), С(24), С(27), $^3J_{\text{РС}3\text{С}4\text{С}} = 4.5$, $^3J_{\text{РС}3\text{С}4\text{С}} = 3.6$, $^3J_{\text{НС}25,28\text{С}4\text{С}24,27\text{С}} = 3.4$), 61.73 и 61.77 (оба т.к (оба с), С(25), С(28), $^1J_{\text{НС}} = 148.9$, $^2J_{\text{НС}26,29\text{С}25,28\text{С}} = 4.4$); 14.24 и 13.99 (оба к.т (оба с), С(26), С(29), $^1J_{\text{НС}} = 59.4$, $^2J_{\text{НС}25,28\text{С}26,29\text{С}} = 2.5$).



5-Оксо-4,4-бис(2,2,3,3-тетрафторпроп-оксикарбонил)-3-фенил-2-этокси-3,4-дигидро-нафто[2,3-f][1,2]оксафосфепин-2-оксид (16b). Смесь бис(2,2,3,3-тетрафторпропилового) эфира бензилденмалоновой кислоты **14b** (9.95 г, 0.024 моль) и нафтодиоксафосфоринона **13** (6.2 г, 0.024 моль) в 30 мл дихлорметана выдержали две недели при комнатной температуре (~20 °С) в атмосфере аргона. При этом происходило образование осадка, который отфильтровали и высушили в вакууме (10 Торр). Выход со-

* Здесь и далее в скобках указан вид сигнала в спектре ЯМР ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$.

единения **16b** составляет 7.1 г (44 %), т.пл. 113–115 °С. Найдено (%): С, 49.89; Н, 3.67. $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{F}_8\text{O}_8\text{P}$. Вычислено (%): С, 51.04; Н, 3.40. ИК-спектр, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 2936, 2008, 1752, 1712, 1692, 1660, 1624, 1612, 1600, 1536, 1504, 1484, 1456, 1412, 1336, 1324, 1200, 992, 976, 952, 936, 908, 896, 880, 824, 788, 756, 728, 704, 688, 680, 608, 584, 568, 540, 416, 408. Монокристалл соединения **16b**, пригодный для РСА, был получен кристаллизацией из бензола в виде сольвата.

Диастереомер d_1 соединения 16b. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.82 (с, Н(6), 1 Н); 7.99 (уш.д, Н(7), 1 Н, $^3J_{\text{НС}8\text{С}7\text{Н}} = 8.2$); 7.85 (уш.д, Н(10), 1 Н, $^3J_{\text{НС}9\text{С}10\text{Н}} = 8.3$); 7.77 (д, Н(11), 1 Н, $^4J_{\text{РОСС}11\text{аС}11\text{Н}} = 2.3$); 7.68 (м, Н(15,19), 2 Н); 7.64 (д.д.д, Н(9), 1 Н, $^3J_{\text{НС}10\text{С}9\text{Н}} = 8.3$, $^3J_{\text{НС}8\text{С}9\text{Н}} = 7.4$, $^4J_{\text{НС}7\text{С}8\text{С}9\text{Н}} = 1.0$); 7.54 (д.д, Н(8), 1 Н, $^3J_{\text{НС}7\text{С}8\text{Н}} = 8.2$, $^3J_{\text{НС}9\text{С}8\text{Н}} = 7.4$); 7.36–7.38 м (Н(16–18), 3 Н); 5.66 (т.т, Н(23), 1 Н, $^2J_{\text{FC}23\text{Н}} = 52.8$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}23\text{Н}} = 4.4$); 5.55 (т.т, Н(27), 1 Н, $^2J_{\text{FC}27\text{Н}} = 52.8$, $^3J_{\text{FC}26\text{С}27\text{Н}} = 4.4$); 4.69 (уш.д.т, Н(21), 1 Н, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{\text{НВС}21\text{Н}_\text{А}} = 12.4\text{--}13.0$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}21\text{Н}_\text{А}} = 12.4\text{--}13.0$); 4.63 (д, Н(3), 1 Н, $^2J_{\text{РС}3\text{Н}} = 26.0$); 4.63 (уш.д.т, Н(21), 1 Н, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{\text{Н}_\text{АС}21\text{Н}_\text{В}} = 12.4\text{--}13.0$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}21\text{Н}_\text{В}} = 12.4\text{--}13.0$); 4.14 (уш.д.т, Н(25), 1 Н, А-часть АМХ₂-системы, $^3J_{\text{Н}_\text{АС}25\text{Н}_\text{М}} = 13.3$, $^3J_{\text{FC}26\text{С}25\text{Н}_\text{А}} = 13.3$); 4.12 (уш.д.т, Н(25), 1 Н, М-часть АМХ₂-системы, $^2J_{\text{Н}_\text{АСН}_\text{М}} = 13.3$, $^3J_{\text{FC}26\text{С}25\text{Н}_\text{В}} = 13.3$); 4.11 (д.д.к, Н(12), 1 Н, А-часть АВХ₃-системы, $^3J_{\text{РОСС}12\text{Н}_\text{А}} = 9.7$, $^2J_{\text{Н}_\text{АС}12\text{Н}_\text{В}} = 9.7\text{--}10.0$, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$); 3.88 (д.д.к, Н(12), В-часть АВХ₃-системы, $^3J_{\text{РОССН}_\text{В}} = 9.7$, $^2J_{\text{Н}_\text{АС}12\text{Н}_\text{В}} = 9.7\text{--}10.0$, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$); 1.14 (т, Н(13), Х-часть АВХ₃-системы, 1 Н, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.88 (с, Н(6), 1 Н); 8.25 (уш.д, Н(7), 1 Н, $^3J_{\text{НС}8\text{С}7\text{Н}} = 8.3$); 8.05 (уш.д, Н(10), 1 Н, $^3J_{\text{НС}9\text{С}10\text{Н}} = 8.3$); 7.87 (д, Н(11), 1 Н, $^4J_{\text{РОСС}11\text{аС}11\text{Н}} = 2.3$); 7.75 (м, Н(15,19), 2 Н); 7.78 (д.д.д, Н(9), 1 Н, $^3J_{\text{НС}10\text{С}9\text{Н}} = 8.3$, $^3J_{\text{НС}8\text{С}9\text{Н}} = 7.1$, $^7J_{\text{РОСС}11\text{аС}11\text{С}10\text{аС}10\text{С}9\text{Н}} = 1.0$); 7.69 (уш.д.д, Н(8), 1 Н, $^3J_{\text{НС}7\text{С}8\text{Н}} = 8.3$, $^3J_{\text{НС}9\text{С}8\text{Н}} = 7.1$); 7.39–7.41 (м, Н(16–18), 3 Н); 6.19 (т.т, Н(23), 1 Н, $^2J_{\text{FC}23\text{Н}} = 52.4$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}23\text{Н}} = 5.6$); 6.12 (т.т, Н(27), 1 Н, $^2J_{\text{FC}27\text{Н}} = 52.4$, $^3J_{\text{FC}26\text{С}27\text{Н}} = 4.8$); 4.90 (д, Н(3), 1 Н, $^2J_{\text{РС}3\text{Н}} = 26.2$); 4.78–4.88 (уш.м, Н(21), 2 Н, А- и В-части АВХ₂-системы, $^2J_{\text{НВС}21\text{Н}_\text{А}} = 12.5\text{--}13.0$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}21\text{Н}_\text{А}} = 12.5\text{--}13.0$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}21\text{Н}_\text{В}} = 12.5\text{--}13.0$); 4.61 (уш.д.т, Н(25), 1 Н, А-часть АМХ₂-системы, $^2J_{\text{Н}_\text{МС}21\text{Н}_\text{А}} = 12.5\text{--}13.0$, $^3J_{\text{FC}22\text{С}21\text{Н}_\text{А}} = 12.5\text{--}13.0$); 4.12 (уш.д.т, Н(25), 1 Н, М-часть АМХ₂-системы, $^3J_{\text{Н}_\text{АС}25\text{Н}_\text{М}} = 13.3$, $^3J_{\text{FC}26\text{С}25\text{Н}_\text{М}} = 13.3$); 4.09 (д.д.к, Н(12), 1 Н, А-часть АВХ₃-системы, $^3J_{\text{РОСС}12\text{Н}_\text{А}} = 9.8\text{--}10.0$, $^2J_{\text{Н}_\text{АС}12\text{Н}_\text{В}} = 9.8\text{--}10.0$, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$); 3.89 (д.д.к, В-часть АВХ₃-системы, 1 Н, $^3J_{\text{РОСС}12\text{Н}_\text{В}} = 9.9\text{--}10.0$, $^2J_{\text{Н}_\text{АС}12\text{Н}_\text{В}} = 9.8\text{--}10.0$, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$); 1.14 (т, Н(13), 1 Н, Х-часть АВХ₃-системы, 1 Н, $^3J_{\text{НС}12\text{С}13\text{Н}} = 7.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 46.21 (д.д.т (д), С(3), $^1J_{\text{НС}} = 127.3$, $^1J_{\text{РС}} = 130.9$, $^3J_{\text{НС}15,19\text{С}14\text{С}} = 4.2$); 74.99 (д (с), С(4), $^2J_{\text{НС}3\text{С}4\text{С}} = 5.5$); 187.32 (уш.д.д (с), С(5), $^3J_{\text{НС}3\text{С}4\text{С}} = 5.2$,

$^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5a)\text{C}} = 5.2$); 124.08 (д (с), C(5a), $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(11a)\text{C}} = 5.5$); 135.52 (д.д (с), C(6), $^1J_{\text{HC}} = 165.0$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6a)\text{C}} = 4.9$); 130.88 (м (с), C(6a)); 130.0 (д.д.д (с), C(7), $^1J_{\text{HC}} = 162.3$, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{C}} = 9.0-10.0$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6a)\text{C}} = 6.0$); 130.50 (д.д (с), C(8), $^1J_{\text{HC}} = 161.2$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{C}} = 8.5$); 127.25 (д.д (с), C(9), $^1J_{\text{HC}} = 162.1$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{C}} = 8.4$); 127.34 (уш.д.д.д (с), C(10), $^1J_{\text{HC}} = 162.5$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{C}} = 10.4$, $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(10a)\text{C}} = 6.3$); 137.25 (д.д.д (с), C(10a), $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{C}} = 7.4$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6a)\text{C}} = 7.4$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6a)\text{C}} = 7.4$); 121.06 (д.д.д (д), C(11), $^1J_{\text{HC}} = 164.6$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(10a)\text{C}} = 4.8$, $^3J_{\text{POC}(11a)\text{C}} = 4.2$); 144.08 (д.д.д (д), C(11a), $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5a)\text{C}} = 9.5$, $^2J_{\text{POC}} = 5.7$, $^2J_{\text{HC}(11)\text{C}} = 5.2$); 65.63 (т.д.к (д), C(12), $^1J_{\text{HC}} = 150.2$, $^2J_{\text{POC}} = 6.3$, $^2J_{\text{HC}(13)\text{C}} = 4.0$); 15.92 (к.д.т (д), C(13), $^1J_{\text{HC}} = 127.7$, $^3J_{\text{POC}(12)\text{C}} = 5.8$, $^2J_{\text{HC}(12)\text{C}} = 2.8$); 131.18 (м (д), C(14), $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 7.6$); 130.32 (д.м (д), C(15,19), $^1J_{\text{HC}} = 161.0$, $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{C}} = 4.7$); 129.06 (уш.д.д (д), C(16,18), $^1J_{\text{HC}} = 160.3$, $^3J_{\text{HC}(18,16)\text{C}(17)\text{C}} = 6.0-7.0$, $^4J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{CC}} = 2.5$); 128.52 (д.т.д (д), C(17), $^1J_{\text{HC}} = 162.0$, $^3J_{\text{HC}(15,19)\text{CC}} = 7.2$, $^5J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{C}(15,19)\text{C}(16,18)\text{C}} = 3.2$); 164.50 (д.т (д), C(20), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 16.7$, $^3J_{\text{HC}(21)\text{OC}} = 3.1$); 61.55 (уш.т.т (уш.т), C(21), $^1J_{\text{HC}} = 152.8$, $^2J_{\text{FC}(22)\text{C}} = 30.0$); 113.67 (т.т.д.т (т.т), C(22), $^1J_{\text{FC}} = 250.7$, $^2J_{\text{FC}(23)\text{C}} = 28.0$, $^2J_{\text{HC}(23)\text{C}} = 4.6-4.7$, $^2J_{\text{HC}(21)\text{C}} = 3.8-3.9$), 108.88 (т.д.т (т.т), C(23), $^1J_{\text{FC}} = 250.4$, $^1J_{\text{HC}} = 193.1$, $^2J_{\text{FC}(22)\text{C}} = 35.4$); 164.11 (д.д.т (д), C(24), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 9.6$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 9.4$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{OC}} = 3.2$); 61.28 (уш.т.т (уш.т), C(25), $^1J_{\text{HC}} = 152.4$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 30.8$); 113.49 (т.т.д.т (т.т), C(26), $^1J_{\text{FC}} = 250.6$, $^2J_{\text{FC}(27)\text{C}} = 27.6$, $^2J_{\text{HC}(27)\text{C}} = 4.6-4.7$, $^2J_{\text{HC}(25)\text{C}} = 3.8-3.9$); 108.76 (т.д.т (т.т), C(27), $^1J_{\text{FC}} = 250.4$, $^1J_{\text{HC}} = 193.1$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 35.0$). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$ (376.3 МГц, CDCl_3 , δ_{F} , м.д., $J/\text{Гц}$): -124.35 (м, C(22) F_A , А-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FBC}(22)\text{F}_A} = 280.7$, $^3J_{\text{FXC}(23)\text{C}(22)\text{F}_A} = 3.8-3.9$); -124.39 (м, C(22) F_B , В-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FAC}(22)\text{F}_B} = 280.7$, $^3J_{\text{FC}(23)\text{C}(22)\text{F}_B} = 3.8-3.9$); -123.97 (т, C(26) F_2 , А₂-часть A_2X_2 -системы, $^3J_{\text{FXC}(27)\text{C}(26)\text{F}_A} = 3.6$); -138.39 (м, C(23) F_A , А-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FBC}(23)\text{F}_A} = 304.0$, $^3J_{\text{FXC}(22)\text{C}(23)\text{F}_A} = 3.6$); -138.50 (м, C(23) F_B , В-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FAC}(23)\text{F}_B} = 304.0$, $^3J_{\text{FXC}(22)\text{C}(23)\text{F}_B} = 3.6$); -138.19 (т, C(27) F_2 , X-часть A_2X_2 -системы, $^3J_{\text{FAC}(26)\text{C}(27)\text{F}_X} = 3.6$). Спектр ЯМР ^{19}F (376.3 МГц, CDCl_3 , δ_{F} , м.д., $J/\text{Гц}$): -124.35 (м, C(22) F_A , А-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FBC}(22)\text{F}_A} = 280.7$, $^3J_{\text{HC}(21)\text{C}(22)\text{F}_A} = 13.0$, $^3J_{\text{HC}(23)\text{C}(22)\text{F}_A} = 4.4$, $^3J_{\text{FXC}(23)\text{C}(22)\text{F}_A} = 3.8-3.9$); -124.39 (м, C(22) F_B , В-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FAC}(22)\text{F}_B} = 280.7$, $^3J_{\text{HC}(21)\text{C}(22)\text{F}_B} = 13.0$, $^3J_{\text{HC}(23)\text{C}(22)\text{F}_B} = 4.4$, $^3J_{\text{FC}(23)\text{C}(22)\text{F}_B} = 3.8-3.9$); -123.97 (т, C(26) F_2 , А₂-часть A_2X_2 -системы, $^3J_{\text{HC}(21)\text{C}(22)\text{F}} = 13.0$, $^3J_{\text{HC}(27)\text{C}(26)\text{F}} = 4.4$, $^3J_{\text{FXC}(27)\text{C}(26)\text{F}_A} = 3.6$); -138.39 (м, C(23) F_A , А-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FBC}(23)\text{F}_A} = 304.0$, $^3J_{\text{FXC}(22)\text{C}(23)\text{F}_A} = 3.6$, $^2J_{\text{HC}(23)\text{F}_A} = 52.5$); -138.50 (м, C(23) F_B , В-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{FAC}(23)\text{F}_B} = 304.0$, $^3J_{\text{FXC}(22)\text{C}(23)\text{F}_B} = 3.6$, $^2J_{\text{HC}(23)\text{F}_B} = 52.5$); -138.19 (т, C(27) F_2 , X-часть A_2X_2 -системы, $^3J_{\text{FAC}(26)\text{C}(27)\text{F}_X} = 3.6$, $^2J_{\text{HC}(27)\text{F}_X} = 52.5$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 19.4. Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 46.61 (д.д.т (д), C(3), $^1J_{\text{PC}} = 130.2$, $^1J_{\text{HC}} = 127.8$, $^3J_{\text{HC}(15,19)\text{C}(18)\text{C}} = 4.1-4.2$); 74.90 (уш.д (д), C(4), $^2J_{\text{HC}(3)\text{C}} = 5.7$, $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 1.6$); 188.41 (уш.д.д (с), C(5),

$^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 5.1-5.2$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5a)\text{C}} = 5.1-5.2$); 125.81 (уш.д (д), C(5a), $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(11a)\text{C}} = 5.7$, $^3J_{\text{POC}(11a)\text{C}} = 1.9$); 135.79 (д.д (д), C(6), $^1J_{\text{HC}} = 165.2$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6a)\text{C}} = 4.7$); 131.71 (м (д), C(6a), $^5J_{\text{POC}(11a)\text{C}(5a)\text{C}(6)\text{C}} = 1.2$, частично перекрывается сигналом атома C(7)); 130.84 (д.д.д (с), C(7), $^1J_{\text{HC}} = 162.9$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6a)\text{C}} = 5.8$, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{C}} = 5.8-6.0$); 128.06 (д.д (с), C(9), $^1J_{\text{HC}} = 162.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{C}} = 8.5$); 131.26 (д.д (с), C(8), $^1J_{\text{HC}} = 162.1$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{C}} = 8.5$); 128.12 (д.д.д (с), C(10), $^1J_{\text{HC}} = 161.9$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{C}} = 7.0$, $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(10a)\text{C}} = 4.8$); 138.06 (уш.д.д.д (д), C(10a), $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{C}} = 7.4$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6a)\text{C}} = 7.2-7.4$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6a)\text{C}} = 7.2-7.4$, $^4J_{\text{POC}(11a)\text{C}(11)\text{C}} = 1.7$); 121.72 (д.д.д (д), C(11), $^1J_{\text{HC}} = 165.2$, $^3J_{\text{POC}(11a)\text{C}} = 4.3$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(10a)\text{C}} = 4.3-4.4$); 145.45 (д.д.д (д), C(11a), $^2J_{\text{POC}} = 5.6$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5a)\text{C}} = 5.5-5.7$, $^2J_{\text{HC}(11)\text{C}} = 5.0$); 65.52 (т.д.к (д), C(12), $^1J_{\text{HC}} = 150.2$, $^2J_{\text{POC}} = 7.0$, $^2J_{\text{HC}(13)\text{C}} = 4.4$); 16.30 (к.д.т (д), C(13), $^1J_{\text{HC}} = 127.2$, $^3J_{\text{POC}(12)\text{C}} = 5.6$, $^2J_{\text{HC}(12)\text{C}} = 2.5$); 132.94 (д.д.т (д), C(14), $^3J_{\text{HC}(16,22)\text{C}(15,19)\text{C}} = 7.6-7.7$, $^2J_{\text{HC}(3)\text{C}} = 7.6$, $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 7.5$); 131.47 (д.д.д.д.д (д), C(15,19), $^1J_{\text{HC}} = 161.2$, $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{C}} = 5.1$, $^3J_{\text{HC}(19,15)\text{C}(14)\text{C}} = 5.1-5.3$, $^3J_{\text{HC}(17)\text{C}(16,18)\text{C}} = 5.1-5.3$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(14)\text{C}} = 5.1-5.3$); 129.46 (уш.д.д.д (д), C(16,18), $^1J_{\text{HC}} = 160.8$, $^3J_{\text{HC}(18,16)\text{C}(17)\text{C}} = 7.1$, $^4J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{C}(15,19)\text{C}} = 2.2$); 128.96 (д.т.д (д), C(17), $^1J_{\text{HC}} = 160.9$, $^3J_{\text{HC}(19,23)\text{CC}} = 7.6$, $^5J_{\text{PC}(3)\text{C}(14)\text{C}(15)\text{C}(16)\text{C}} = 2.9$); 165.50 (уш.д.т (д), C(20), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 16.1$, $^3J_{\text{HC}(21)\text{OC}} = 2.5-2.8$); 62.37 (т.т (т), C(21), $^3J_{\text{HC}} = 152.6$, $^2J_{\text{FC}(22)\text{C}} = 30.7$); 114.99 (т.т.м (т.т), C(22), $^1J_{\text{FC}} = 249.7$, $^2J_{\text{FC}(23)\text{C}} = 27.2$, $^2J_{\text{HC}(23)\text{C}} = 6.2$, $^2J_{\text{HAC}(21)\text{C}} = 2.4$, $^2J_{\text{HBC}(21)\text{C}} = 2.2$); 110.13 (т.д.т.д.д (т.т), C(23), $^1J_{\text{FC}} = 248.9$, $^1J_{\text{HC}} = 196.2$, $^2J_{\text{FC}(22)\text{C}} = 33.8$, $^2J_{\text{HAC}(21)\text{C}} = 3.2$, $^2J_{\text{HBC}(21)\text{C}} = 2.3$); 165.18 (уш.д.д.т (д), C(24), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 10.3$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 8.8$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{OC}} = 3.3-3.4$); 62.31 (т.т (т), C(25), $^1J_{\text{HC}} = 152.8$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 28.3$); 114.81 (т.т.м (т.т), C(26), $^1J_{\text{FC}} = 250.4$, $^2J_{\text{FC}(27)\text{C}} = 26.5$, $^2J_{\text{HC}(27)\text{C}} = 6.2$, $^2J_{\text{HAC}(25)\text{C}} = 2.8$, $^2J_{\text{HBC}(25)\text{C}} = 2.4$); 109.83 (т.д.т.т (т.т), C(27), $^1J_{\text{FC}} = 248.3$, $^1J_{\text{HC}} = 195.1$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 32.4$, $^2J_{\text{HC}(25)\text{C}} = 2.3$).

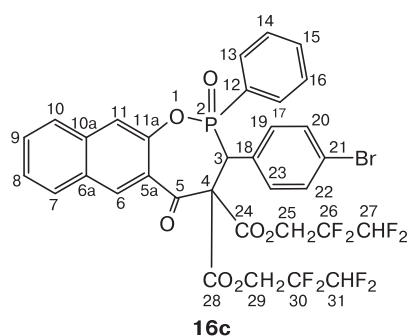
Диастереомер d_2 соединения 16b. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.78 (с, H(6), 1 H); 7.99 (уш.д, H(7), 1 H, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(7)\text{H}} = 8.2$); 7.85 (уш.д, H(10), 1 H, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{H}} = 8.3$); 7.77 (д, H(11), 1 H, $^4J_{\text{POC}(11a)\text{C}(11)\text{H}} = 2.3$); 7.68 (м, H(15,19), 2 H); 7.64 (д.д.д, H(9), 1 H, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{H}} = 8.3$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{H}} = 7.4$, $^7J_{\text{POC}(11a)\text{C}(11)\text{C}(10a)\text{C}(10)\text{C}(9)\text{H}} = 1.0$); 7.54 (уш.д.д, H(8), 1 H, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{H}} = 8.2$, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{H}} = 7.4$); 7.36-7.38 (м, H(16-18), 3 H); 5.86 (т.т, H(23), 1 H, $^2J_{\text{FC}(23)\text{H}} = 53.0$, $^3J_{\text{FC}(22)\text{C}(23)\text{H}} = 4.4$); 5.59 (т.т, H(27), 1 H, $^2J_{\text{FC}(27)\text{H}} = 52.9$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(27)\text{H}} = 4.2$); 4.69 (уш.д.т, H(21), 1 H, А-часть ABX_2 -системы, $^2J_{\text{HBC}(21)\text{H}_A} = 12.4-13.0$, $^3J_{\text{FC}(22)\text{C}(21)\text{H}_A} = 12.4-13.0$); 4.42 (д, H(3), 1 H, $^2J_{\text{PC}(3)\text{H}} = 23.5$); 4.65-7.71 (уш.м, H(21), 1 H, А- и В-части ABX_2 -системы, $^2J_{\text{HAC}(21)\text{H}_B} = 12.5$, $^3J_{\text{FC}(22)\text{C}(21)\text{H}} = 12.5$); 4.48 (уш.д.т, H(25), 1 H, А-часть AMX_2 -системы, $^3J_{\text{HAC}(25)\text{H}_M} = 12.5$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{H}_A} = 12.5$); 4.22-4.27 (м, H(12), 2 H, А- и В-части ABX_2 -системы); 4.13 (уш.д.т, H(25), 1 H, М-часть AMX_2 -системы, $^2J_{\text{HAC}(25)\text{H}_M} = 12.5$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{H}_B} = 12.5$); 1.21 (т, H(13), 1 H, $^3J_{\text{HC}(12)\text{C}(13)\text{H}} = 7.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 45.36

(д.д.т (д), C(3), $^1J_{PC} = 134.6$, $^1J_{HC} = 128.5$, $^3J_{HC(15,19)C(14)C} = 4.3$); 73.30 (д (с), C(4), $^2J_{HC(3)C(4)} = 5.9$); 188.21 (уш.д.д (с), C(5), $^3J_{HC(3)C(4)C} = 5.2$, $^3J_{HC(6)C(5a)C} = 5.2$); 124.67 (д (с), C(5a), $^3J_{HC(11)C(11a)C} = 5.7$); 135.52 (д.д (с), C(6), $^1J_{HC} = 165.1$, $^3J_{HC(7)C(6a)C} = 4.3$); 130.85 (м (с), C(6a)); 130.09 (д.д.д (с), C(7), $^1J_{HC} = 162.3$, $^3J_{HC(9)C(8)C} = 9.5$, $^3J_{HC(6)C(6a)C} = 6.0$); 130.58 (д.д (с), C(8), $^1J_{HC} = 161.2$, $^3J_{HC(10)C(9)C} = 8.5$); 127.29 (д.д (с), C(9), $^1J_{HC} = 162.1$, $^3J_{HC(7)C(8)C} = 8.4$); 127.35 (уш.д.д.д (с), C(10), $^1J_{HC} = 162.5$, $^3J_{HC(8)C(9)C} = 9.5$, $^3J_{HC(11)C(10a)C} = 6.2$); 137.15 (д.д.д (с), C(10a), $^3J_{HC(9)C(10)C} = 7.0-8.0$, $^3J_{HC(7)C(6a)C} = 7.0-8.0$, $^3J_{HC(6)C(6a)C} = 7.0-8.0$); 120.20 (д.д.д (д), C(11), $^1J_{HC} = 163.7$, $^3J_{HC(10)C(10a)C} = 4.6$, $^3J_{POC(11a)C} = 4.4$); 144.90 (д.д.д (д), C(11a), $^2J_{POC} = 11.5$, $^3J_{HC(6)C(5a)C} = 6.0$, $^2J_{HC(11)C} = 4.5$); 64.57 (т.д.к (д), C(12), $^1J_{HC} = 150.2$, $^2J_{POC} = 7.3$, $^2J_{HC(13)C} = 4.0$); 16.17 (к.д.т (д), C(13), $^1J_{HC} = 127.8$, $^3J_{POC(12)C} = 5.7$, $^2J_{HC(12)C} = 2.8$); 131.15 (м (д), C(14), $^2J_{PC(3)C} = 6.6$); 130.40 (уш.д.м (д), C(15,19), $^1J_{HC} = 161.0$, $^3J_{PC(3)C(14)C} = 6.2$); 128.91 (уш.д.д (д), C(16,18), $^1J_{HC} = 160.4$, $^3J_{HC(18,16)C(17)C} = 6.0-7.0$, $^4J_{PC(3)C(14)CC} = 1.5$); 128.83 (д.д.д (д), C(17), $^1J_{HC} = 162.0$, $^3J_{HC(15,19)CC} = 7.2$, $^5J_{PC(3)C(14)C(15,19)C(16,18)C} = 2.8$); 164.26 (д.т (д), C(20), $^3J_{PC(3)C(4)C} = 16.9$, $^3J_{HC(21)OC} = 3.8$); 61.84 (уш.т.т (уш.т), C(21), $^1J_{HC} = 152.4$, $^2J_{FC(22)C} = 30.7$); 113.78 (т.т.д.т (т.т), C(22), $^1J_{FC} = 250.7$, $^2J_{FC(23)C} = 27.5$, $^2J_{HC(23)C} = 4.6$, $^2J_{HC(21)C} = 3.9$); 108.89 (т.д.т (т.т), C(23), $^1J_{FC} = 250.4$, $^1J_{HC} = 193.1$, $^2J_{FC(22)C} = 35.4$); 163.80 (д.д.д (д), C(24), $^3J_{PC(3)C(4)C} = 11.5$, $^3J_{HC(3)C(4)C} = 7.9$, $^3J_{HC(25)OC} = 3.7$); 61.22 (уш.т.т (уш.т), C(25), $^1J_{HC} = 152.4$, $^2J_{FC(26)C} = 30.1$); 113.54 (т.т.д.т (т.т), C(26), $^1J_{FC} = 251.0$, $^2J_{FC(27)C} = 28.0$, $^2J_{HC(27)C} = 4.7$, $^2J_{HC(25)C} = 3.8$); 108.83 (т.д.т (т.т), C(27), $^1J_{FC} = 250.4$, $^1J_{HC} = 193.1$, $^2J_{FC(26)C} = 35.3$). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, $CDCl_3$, δ_P , м.д., $J/Гц$): 20.9 (уш.д.т (с), $^2J_{HCP} = 23.8$, $^3J_{HCP} = 8.6-9.5$). Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ (376.3 МГц, $CDCl_3$, δ_F , м.д., $J/Гц$): -123.92 (м, C(22)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(22)FA} = 280.5$, $^3J_{FXC(23)C(22)FA} = 3.8-3.9$); -123.97 (м, C(22)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(22)FB} = 280.5$, $^3J_{FC(23)C(22)FB} = 3.3$); -124.26 (м, C(26)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(22)FA} = 281.3$, $^3J_{FXC(27)C(26)FA} = 3.8$); -124.29 (м, C(26)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(22)FB} = 281.3$, $^3J_{FXC(27)C(26)FB} = 3.8$); -138.09 (м, C(23)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(23)FA} = 304.7$, $^3J_{FXC(22)C(23)FA} = 3.6$); -137.96 (м, C(23)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(23)FB} = 304.7$, $^3J_{FXC(22)C(23)FB} = 3.2$); -138.72 (м, C(27)F_A, А-часть

АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(27)FA} = 304.3$, $^3J_{FXC(26)C(27)FA} = 3.9$); -138.67 (м, C(27)F₂, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(27)FB} = 304.3$, $^3J_{FXC(26)C(27)FB} = 3.9$). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, $CDCl_3$, δ_P , м.д.): 20.4.

3-(4-Бромфенил)-5-оксо-4,4-бис(2,2,3,3-тетрафторпропоксикарбонил)-2-фенил-3,4-дигидро-нафто[2,3-*f*][1,2]оксафосфенин-2-оксид (16с). Смесь бис(2,2,3,3-тетрафторпропилового) эфира 4-бромбензилиденмалоновой кислоты **14с** (6.96 г, 0.014 моль) и нафтодиоксафосфоринона **12** (4.1 г, 0.014 моль) в 30 мл дихлорметана выдержали две недели при комнатной температуре (~20 °С) в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили в вакууме (10 Торр). Выход соединения **16с** (смесь диастереомеров) составил 9.07 г (82%). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, $CDCl_3$, δ_P , м.д.): 38.1 (*d*₁), 35.8 (*d*₂). Найдено (%): С, 49.77; Н, 2.91. С₃₃Н₂₂BrF₈O₇P. Вычислено (%): С, 49.96; Н, 2.80. Полученный продукт подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — петролейный эфир—этилацетат (2 : 1)). Выделили чистый диастереомер *d*₁ соединения **16с**, т.пл. 183—185 °С. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2920, 2192, 1784, 1708, 1688, 1660, 1628, 1612, 1600, 1564, 1488, 1480, 1456, 1408, 1376, 1356, 1336, 1324, 1240, 1216, 1120, 988, 936, 900, 832, 808, 792, 776, 748, 736, 696, 640, 540, 520.

Диастереомер *d*₁ соединения 16с. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 8.82 (с, Н(6)); 8.03 (д, Н(7), $^3J_{HC(8)C(7)H} = 8.2$); 7.83 (д, Н(10), $^3J_{HC(9)C(10)H} = 8.2$); 7.76 (д, Н(11), $^4J_{POCC(11)H} = 2.1$); 7.66 (д.д.д, Н(9), $^3J_{HC(8)C(9)H} = 7.2$, $^3J_{HC(10)C(9)H} = 8.2$, $^4J_{HC(7)C(9)H} = 1.2$); 7.58 (д.д.д, Н(8), $^3J_{HC(9)C(8)H} = 7.2$, $^3J_{HC(7)C(8)H} = 8.2$, $^4J_{HC(10)C(8)H} = 1.6$); 7.39 (м, Н(13,17)); 7.38 (м, Н(14,16)); 7.57 (м, Н(15)); 7.29 (уш.м, Н(19,23)); 7.36 (м, Н(20,22)); 5.69 (т.т, Н(23), $^2J_{FC(23)H} = 52.9$, $^3J_{FC(22)C(23)H} = 4.0$); 5.59 (т.т, Н(27), $^2J_{FC(27)H} = 52.9$, $^3J_{FC(26)C(27)H} = 3.8$); 4.75 (д.т, М-часть АМХ₂-системы, $^3J_{HACCHM} = 3J_{FCCCHM} = 12.3-12.4$); 4.49 (д.т, М-часть АМХ₂-системы, $^2J_{HANM} = 12.2-12.4$, $^3J_{FCCCHM} = 12.7$); 4.58 (д.т, А-часть АМХ₂-системы, $^2J_{HMHNA} = 12.6-12.7$, $^3J_{FCCCHA} = 12.4$); 4.14 (д.т, А-часть АМХ₂-системы, $^2J_{HMHNA} = 3J_{FCCCHA} = 12.3-12.4$); 4.67 (д, Н(3), $^2J_{PC(3)H} = 26.0$). Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ (376.3 МГц, $CDCl_3$, δ_F , м.д., $J/Гц$): -128.33 (м, C(26)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(26)FA} = 281.8$, $^3J_{FXC(27)C(26)FA} = 2.8-2.9$); -128.16 (м, C(26)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(26)FB} = 281.8$, $^3J_{FC(27)C(26)FB} = 2.8-2.9$); -128.32 (м, C(30)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(30)FA} = 281.8$, $^3J_{FXC(31)C(30)FA} = 2.8-2.9$); -128.43 (м, C(30)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(30)FB} = 281.8$, $^3J_{FC(31)C(30)FB} = 2.8-2.9$); -142.30 (м, C(27)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(27)FA} = 305.4$, $^3J_{FXC(26)C(27)FA} = 3.2$); -142.37 (м, C(27)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(27)FB} = 305.4$, $^3J_{FXC(26)C(27)FB} = 3.2$); -142.33 (м, C(31)F_A, А-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FBC(31)FA} = 305.4$, $^3J_{FXC(30)C(31)FA} = 3.2$); -142.50 (м, C(31)F_B, В-часть АВХ₂-системы, $^2J_{FAC(31)FB} = 305.4$, $^3J_{FXC(30)C(31)FB} = 3.2$). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ацетон-*d*₆, δ , м.д., $J/Гц$): 8.72 (с, Н(6), 1 H); 8.12 (уш.д, Н(7), 1 H, $^3J_{HC(8)C(7)H} = 8.3$); 7.90 (уш.д, Н(10), 1 H,



$^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{H}} = 8.1$); 7.78 (д, H(11), 1 H, $^4J_{\text{POCC}(11)\text{H}} = 2.1$); 7.55 (д.д.д, H(9), 1 H, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{H}} = 8.1$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{H}} = 6.9$, $^7J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}(11)\text{C}(10\text{a})\text{C}(10)\text{C}(9)\text{H}} = 1.1$); 7.50 (м, H(15), 1 H); 7.43 (д.д.д, H(8), 1 H, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{H}} = 8.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{H}} = 6.9$, $^4J_{\text{HC}(10)\text{C}(8)\text{H}} = 1.6$); 7.24–7.31 (м, H(13,14), H(16,17), H(19,23), H(20,22), 8 H); 6.18 (т.д.д, H(27), $^2J_{\text{FC}(27)\text{H}} = 52.3$, $^3J_{\text{FAC}(26)\text{C}(27)\text{H}} = 5.3$, $^3J_{\text{FBC}(26)\text{C}(27)\text{H}} = 5.7$); 5.97 (т.т, H(31), $^2J_{\text{FC}(31)\text{H}} = 52.4$, $^3J_{\text{FC}(30)\text{C}(31)\text{H}} = 4.7$); 4.88 (д, H(3), $^2J_{\text{PC}(3)\text{H}} = 26.0$); 4.81 (д.т.т, H(25), 1 H, В-часть ABX_2Y_2 -системы, $^2J_{\text{HAC}(25)\text{HB}} = ^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{HB}} = 12.7$, $^4J_{\text{FC}(27)\text{C}(26)\text{C}(25)\text{HB}} = 1.3$); 4.64 (д.т.т, H(25), 1 H, А-часть ABX_2Y_2 -системы, $^2J_{\text{HBC}(25)\text{HA}} = 12.7$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{HA}} = 12.7$, $^4J_{\text{FC}(27)\text{C}(26)\text{C}(25)\text{HA}} = 1.3$); 4.47 (д.т.д, H(29), 1 H, А-часть AMNX_2 -системы, $^2J_{\text{HMC}(29)\text{HA}} = 12.6$ –12.7, $^3J_{\text{FC}(30)\text{C}(29)\text{HA}} = 12.4$, $^4J_{\text{HNC}(31)\text{C}(30)\text{C}(29)\text{HA}} = 2.0$); 4.08 (д.т.д, H(29), 1 H, М-часть AMNX_2 -системы, $^3J_{\text{HAC}(29)\text{HM}} = ^3J_{\text{FC}(30)\text{C}(29)\text{HM}} = 12.3$ –12.4, $^4J_{\text{HNC}(31)\text{C}(30)\text{C}(29)\text{HM}} = 2.0$). Спектр ЯМР ^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 50.37 (д, C(3), $^1J_{\text{PC}} = 82.2$); 74.72 (уш.с, C(4)); 187.71 (с, C(5)); 122.63 (д, C(5a), $^3J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}} = 4.1$); 135.78 (с, C(6)); 130.94 (с, C(6a)); 129.96 (с, C(7)); 130.46 (с, C(8)); 127.25 (с, C(9)); 127.25 (с, C(10)); 137.16 (д, C(10a), $^4J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}(11)\text{C}} = 1.9$); 121.51 (д, C(11), $^3J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}} = 4.0$); 143.42 (д, C(11a), $^2J_{\text{POC}} = 8.5$); 126.37 (д, C(12), $^1J_{\text{PC}(12)} = 142.3$); 132.51 (д, C(13,17), $^2J_{\text{PC}(12)\text{C}} = 10.7$); 127.82 (д, C(14,16), $^3J_{\text{PC}(12)\text{C}(13,17)\text{C}} = 13.5$); 133.36 (уш.с, C(15)); 130.86 (уш.д, C(18), $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 2.0$); 132.02 (уш.д, C(19,23), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(18)\text{C}} = 2.7$); 132.28 (с, C(20,22)); 122.67 (с, C(21)); 164.43 (д, C(24), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 7.6$); 61.20 (т, C(25), $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 28.9$); 114.40 (т.т, C(26), $^1J_{\text{FC}} = 249.4$, $^2J_{\text{FC}(27)\text{C}} = 33.2$); 108.80 (т.т, C(27), $^1J_{\text{FC}} = 250.0$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 37.4$); 164.23 (д, C(28), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 13.9$); 61.39 (т, C(29), $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 29.7$); 113.37 (т.т, C(30), $^1J_{\text{FC}} = 249.5$, $^2J_{\text{FC}(31)\text{C}} = 32.8$); 108.79 (т.т, C(31), $^1J_{\text{FC}} = 251.5$, $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 37.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, ацетон- d_6 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 50.22 (д.д.т (д), C(3), $^1J_{\text{HC}} = 129.1$, $^1J_{\text{PC}} = 82.1$, $^3J_{\text{HC}(19,23)\text{C}(18)\text{C}} = 3.9$); 74.88 (д.д (д), C(4), $^2J_{\text{HC}(3)\text{C}} = 5.5$, $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 1.4$); 187.78 (д.д.д (с), C(5), $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 5.3$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 5.3$, $^4J_{\text{HC}(11)\text{C}(11\text{a})\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 1.6$); 126.60 (д (уш.с), C(5a), $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(11\text{a})\text{C}} = 5.6$); 135.68 (д.д (с), C(6), $^1J_{\text{HC}} = 166.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{CC}} = 4.8$); 131.32 (м (с), C(6a)); 130.34 (уш.д.д (с), C(7), $^1J_{\text{HC}(7)} = 162.4$, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{C}} = 6.2$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 5.6$); 130.83 (д.д (с), C(8), $^1J_{\text{HC}} = 161.2$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{C}} = 8.3$); 127.68 (д.д (с), C(9), $^1J_{\text{HC}} = 162.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{C}} = 8.1$); 127.66 (д.д.д (с), C(10), $^1J_{\text{HC}} = 162.3$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{C}} = 8.1$, $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(10\text{a})\text{C}} = 4.0$); 137.14 (уш.д.д.д (д), C(10a), $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{C}} = 6.5$ –8.0, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 6.5$ –8.0, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 6.5$ –8.0, $^4J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}(11)\text{C}} = 1.7$); 121.80 (д.д.д (д), C(11), $^1J_{\text{HC}} = 164.6$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(10\text{a})\text{C}} = 4.6$, $^3J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}} = 3.9$); 144.27 (д.д.д (д), C(11a), $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 8.9$, $^2J_{\text{POC}} = 8.3$, $^2J_{\text{HC}(11)\text{C}} = 4.9$); 127.73 (д.м (д), C(12), $^1J_{\text{PC}(12)} = 141.7$, $^3J_{\text{HC}(14,16)\text{C}(13,17)\text{C}} = 7.0$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{P}(2)\text{C}} = 3.5$ –4.0); 132.99 (д.д.д.д.д (д), C(13,17), $^1J_{\text{HC}} = 165.0$, $^2J_{\text{PC}(12)\text{C}} = 9.5$, $^3J_{\text{HC}(15)\text{C}(14,16)\text{C}} = 7.6$, $^3J_{\text{HC}(17,13)\text{C}(15)\text{C}} = 5.6$, $^2J_{\text{HC}(14,16)\text{C}} = 1.6$); 128.27 (д.д.д (д), C(14,16), $^1J_{\text{HC}} = 159.0$, $^3J_{\text{PC}(12)\text{C}(13,17)\text{C}} = 13.7$, $^3J_{\text{HC}(16,14)\text{C}(15)\text{C}} = 6.0$); 133.65 (уш.д.т.д (д), C(15),

$^1J_{\text{HC}} = 161.0$, $^3J_{\text{HC}(13,17)\text{C}(14,16)\text{C}} = 7.0$, $^4J_{\text{PC}(12)\text{C}(13,17)\text{C}(14,16)\text{C}} = 3.0$); 132.42 (м (д), C(18), $^3J_{\text{HC}(20,22)\text{CC}} = 7.8$, $^2J_{\text{HC}(3)\text{C}} = 3.6$, $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 3.4$); 132.5–133.0 (о.ш.д (о.ш.с), C(19,23)); 132.10 (д.д.д (д), C(20,22), $^1J_{\text{HC}} = 168.2$, $^3J_{\text{HC}(22,20)\text{C}(21)\text{C}} = 5.0$, $^4J_{\text{PC}(3)\text{C}(18)\text{C}(19,23)\text{C}} = 2.7$); 122.32 (м (д), C(21), $^2J_{\text{HC}(19,23)\text{C}(20,22)\text{C}} = 7.1$, $^5J_{\text{PC}(3)\text{C}(18)\text{C}(19,23)\text{C}(20,22)\text{C}} = 4.0$, $^2J_{\text{HC}(20,22)\text{C}} = 2.4$); 165.07 (д.д.т (д), C(24), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 8.6$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 5.5$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{OC}} = 3.1$); 62.08 (т.т (т), C(25), $^1J_{\text{HC}} = 153.2$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 30.4$); 114.46 (т.т.д.т (т.т), C(26), $^1J_{\text{FC}} = 250.0$, $^2J_{\text{FC}(27)\text{C}} = 27.5$, $^2J_{\text{HC}(27)\text{C}} = 3.4$, $^2J_{\text{HC}(25)\text{C}} = 3.2$); 109.69 (т.д.т.т (т.т), C(27), $^1J_{\text{FC}} = 248.8$, $^1J_{\text{HC}(27)} = 195.6$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 34.2$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{C}(26)\text{C}} = 1.6$ –1.7); 164.97 (д.т (д), C(28), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 12.4$, $^3J_{\text{HC}(29)\text{OC}} = 2.9$); 62.08 (т.т (т), C(29), $^1J_{\text{HC}} = 152.9$, $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 28.2$); 114.41 (т.т.д.т (т.т), C(30), $^1J_{\text{FC}} = 250.0$, $^2J_{\text{FC}(31)\text{C}} = 26.4$, $^2J_{\text{HC}(31)\text{C}} = 3.4$, $^2J_{\text{HC}(29)\text{C}} = 3.2$); 109.45 (т.д.т.т (т.т), C(31), $^1J_{\text{FC}} = 248.2$, $^1J_{\text{HC}} = 196.6$, $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 32.5$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{C}(26)\text{C}} = 1.6$).

Диастереомер d_2 соединения 16с. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.71 (с, H(6), 1 H); 8.14 (уш.д, H(7), 1 H, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(7)\text{H}} = 8.3$); 7.81 (уш.д, H(10), 1 H, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{H}} = 8.3$); 7.50 (д, H(11), 1 H, $^4J_{\text{POCC}(11)\text{H}} = 1.6$); 7.56 (м, H(9), 1 H, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{H}} = 8.1$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{H}} = 6.9$); 7.44 (д.д.д, H(8), 1 H, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{H}} = 8.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{H}} = 6.9$, $^4J_{\text{HC}(10)\text{C}(8)\text{H}} = 1.6$); 7.40–7.44 (м, H(15), 1 H); 7.24–7.31 (м, H(13,14), H(16,17), H(19,23), H(20,22), 8 H); 6.18 (т.т, H(27), $^2J_{\text{FC}(27)\text{H}} = 52.4$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(27)\text{H}} = 5.1$); 5.92 (т.т, H(31), $^2J_{\text{FC}(31)\text{H}} = 52.4$, $^3J_{\text{FC}(30)\text{C}(31)\text{H}} = 4.9$); 5.12 (д, H(3), $^2J_{\text{PC}(3)\text{H}} = 13.0$); 4.63 (м, H(25), 2 H, А- и В-части ABX_2Y_2 -системы, $^2J_{\text{HAC}(25)\text{HB}} = ^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{HB}} = 13.2$, $^4J_{\text{FC}(27)\text{C}(26)\text{C}(25)\text{HB}} = 1.4$); 4.50 (д.т.т, H(25), 1 H, А-часть ABX_2Y_2 -системы, $^2J_{\text{HBC}(25)\text{HA}} = 13.2$, $^3J_{\text{FC}(26)\text{C}(25)\text{HA}} = 13.2$, $^4J_{\text{FC}(27)\text{C}(26)\text{C}(25)\text{HA}} = 1.4$); 4.38 (д.т.д, H(29), 1 H, В-часть ABX_2Y_2 -системы, $^2J_{\text{HAC}(29)\text{HB}} = ^3J_{\text{FC}(30)\text{C}(29)\text{HB}} = 13.2$, $^4J_{\text{FC}(31)\text{C}(30)\text{C}(29)\text{HB}} = 1.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, ацетон- d_6 , δ_{C} , м.д., $J/\text{Гц}$): 47.52 (д.д.т (д), C(3), $^1J_{\text{HC}} = 129.6$, $^1J_{\text{PC}} = 81.7$, $^3J_{\text{HC}(19,23)\text{C}(18)\text{C}} = 3.0$ –4.0); 73.30 (д.д (д), C(4), $^2J_{\text{HC}(3)\text{C}} = 5.6$, $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 1.7$); 189.92 (д.д.д (с), C(5), $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 5.2$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 5.2$, $^4J_{\text{HC}(11)\text{C}(11\text{a})\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 1.3$); 126.60 (д (уш.с), C(5a), $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(11\text{a})\text{C}} = 5.6$); 135.13 (д.д (с), C(6), $^1J_{\text{HC}} = 165.2$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{CC}} = 4.8$); 131.27 (м (с), C(6a)); 130.39 (уш.д.д (с), C(7), $^1J_{\text{HC}(7)} = 162.4$, $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(8)\text{C}} = 6.3$, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 5.5$); 130.78 (д.д (с), C(8), $^1J_{\text{HC}} = 161.2$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(9)\text{C}} = 8.3$); 127.70 (д.д (с), C(9), $^1J_{\text{HC}} = 162.3$, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(8)\text{C}} = 8.1$); 127.67 (д.д.д (с), C(10), $^1J_{\text{HC}} = 162.0$, $^3J_{\text{HC}(8)\text{C}(9)\text{C}} = 8.0$, $^3J_{\text{HC}(11)\text{C}(11\text{a})\text{C}} = 4.0$); 137.51 (уш.д.д.д (д), C(10a), $^3J_{\text{HC}(9)\text{C}(10)\text{C}} = 7.0$ –8.0, $^3J_{\text{HC}(7)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 7.0$ –8.0, $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(6\text{a})\text{C}} = 7.0$ –8.0, $^4J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}(11)\text{C}} = 2.3$); 121.06 (д.д.д (д), C(11), $^1J_{\text{HC}} = 160.6$, $^3J_{\text{HC}(10)\text{C}(10\text{a})\text{C}} = 3.9$, $^3J_{\text{POC}(11\text{a})\text{C}} = 3.8$); 145.30 (д.д.д (д), C(11a), $^3J_{\text{HC}(6)\text{C}(5\text{a})\text{C}} = 9.2$, $^2J_{\text{POC}} = 8.3$, $^2J_{\text{HC}(11)\text{C}} = 4.8$); 128.65 (д.м (д), C(12), $^1J_{\text{PC}(12)} = 142.1$); 132.02 (д.д.д.д (д), C(13,17), $^1J_{\text{HC}} = 165.0$, $^2J_{\text{PC}(12)\text{C}} = 10.2$, $^3J_{\text{HC}(15)\text{C}(14,16)\text{C}} = 7.6$, $^3J_{\text{HC}(17,13)\text{C}(15)\text{C}} = 6.0$); 129.27 (д.д.д (д), C(14,16), $^1J_{\text{HC}} = 160.0$, $^3J_{\text{PC}(12)\text{C}(13,17)\text{C}} = 13.7$, $^3J_{\text{HC}(16,14)\text{C}(15)\text{C}} =$

= 6.0); 134.19 (уш.д.м (д), C(15), $^1J_{\text{HC}} = 161.0$, $^4J_{\text{PC}(12)\text{C}(13,17)\text{C}(14,16)\text{C}} = 3.0$); 132.20 (м (д), C(18), $^2J_{\text{PC}(3)\text{C}} = 5.1$); 132.0–133.0 (о.ш.д (о.ш.с), C(19,23)); 131.61 (уш.д.д (д), C(20,22), $^1J_{\text{HC}} = 168.0$, $^3J_{\text{HC}(22,20)\text{C}(21)\text{C}} = 5.0$, $^4J_{\text{PC}(3)\text{C}(18)\text{C}(19,23)\text{C}} = 1.7$); 122.53 (м (д), C(21), $^2J_{\text{HC}(19,23)\text{C}(20,22)\text{C}} = 7.1$, $^5J_{\text{PC}(3)\text{C}(18)\text{C}(19,23)\text{C}(20,22)\text{C}} = 3.2$); 165.35 (д.д.т (д), C(24), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 7.4$, $^3J_{\text{HC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 4.8$, $^3J_{\text{HC}(25)\text{OC}} = 2.9$); 62.13 (т.т (т), C(25), $^1J_{\text{HC}} = 153.3$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 28.1$); 114.49 (уш.т.т (т.т), C(26), $^1J_{\text{FC}} = 250.0$, $^2J_{\text{FC}(27)\text{C}} = 27.7$); 109.74 (уш.т.д.т (т.т), C(27), $^1J_{\text{FC}} = 248.1$, $^1J_{\text{HC}(27)} = 196.0$, $^2J_{\text{FC}(26)\text{C}} = 33.6$); 164.07 (д.т (д), C(28), $^3J_{\text{PC}(3)\text{C}(4)\text{C}} = 12.1$, $^3J_{\text{HC}(29)\text{OC}} = 3.0$); 62.03 (т.т (т), C(29), $^1J_{\text{HC}} = 153.3$, $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 30.4$); 114.42 (уш.т.т (т.т), C(30), $^1J_{\text{FC}} = 250.0$, $^2J_{\text{FC}(31)\text{C}} = 26.5$); 109.56 (уш.т.д.т (т.т), C(31), $^1J_{\text{FC}} = 248.5$, $^1J_{\text{HC}} = 196.0$, $^2J_{\text{FC}(30)\text{C}} = 33.0$).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Федерального исследовательского центра Казанского научного центра Российской академии наук. Синтез исходных соединений осуществлен за счет средств программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

- R. Rupainwar, J. Pandey, S. Smrirti, R. Ruchi, *Orient. J. Chem.*, 2019, **35**, 423; DOI: 10.13005/ojc/350154.
- J. van Schijndel, D. Molendijk, H. Spakman, E. Knaven, L. A. Canalle, J. Meuldijk, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2019, **12**, 323; DOI: 10.1080/17518253.2019.1643931.
- N. Oguchi, H. Kanokogi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 2007261978 A 20071011, 2007.
- M. Hansch, T. Ehlis, B. Wagner, *PCT Int. Appl.*, WO 2009112403 A2 20090917, 2009.
- H. Y. Jung, H. R. Moon, J. N. Park, C. H. Park, J. H. Park, H. J. Lee, Y. M. Song, *Pat. KR* 2014100664 A 20140818, 2014.
- T. Monhaphol, B. Albinsson, P. S. Wanichwecharungruang, *J. Pharm. Pharmacol.*, 2007, **59**, 279; DOI: 10.1211/jpp.59.2.0014.
- G. Sbardella, S. Castellano, C. Vicidomini, D. Rotili, A. Nebbioso, M. Miceli, L. Altucci, A. Mai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, **18**, 2788; DOI: 10.1016/j.bmcl.2008.04.017.
- S. Zhang, K. Cheng, X. Wang, H. Yin, *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, **20**, 6073; DOI: 10.1016/j.bmc.2012.08.022.
- O. Kaumanns, R. Lucius, H. Mayr, *Chem. Europ. J.*, 2008, **14**, 9675; DOI: 10.1002/chem.200801277.
- A. C. Knipe, in *Organic Reaction Mechanisms. 2015*, Ed. A. C. Knipe, John Wiley & Sons Ltd, 2019, Ch. 10, pp. 429–515; DOI: 10.1002/9781119125082.ch10.
- L. Horner, K. Klüpfel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1955, **591**, 69; DOI: 10.1002/jlac.19555910105.
- D. Bernard, R. Burgada, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 797; DOI: 10.1016/0040-4020(75)80084-6.
- F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S. R. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 514; DOI: 10.1021/ja01057a047.
- F. Ramirez, O. P. Madan, S. R. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 731; DOI: 10.1021/ja01082a009.
- F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1275; DOI: 10.1021/ja01007a030.
- Б. А. Арбузов, Е. Н. Дианова, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1970, **19**, 2543 [B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, V. S. Vinogradova, *Russ. Chem. Bull.*, 1970, **19**, 2388; DOI: 10.1007/BF00859081].
- Б. А. Арбузов, Е. Н. Дианова, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, **18**, 1109 [B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, V. S. Vinogradova, *Russ. Chem. Bull.*, 1969, **18**, 1012; DOI: 10.1007/BF00922860].
- Б. А. Арбузов, в сб. *Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды IV конф.*, под ред. Н. П. Гречкина, Москва, Наука, 1972, С. 43–52.
- D. Dvořák, Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1987, **52**, 2699; DOI: 10.1135/cccc19872699.
- A. A. Петров, В. В. Рагулин, В. И. Захаров, Н. А. Разумова, *Докл. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, **259**, 379 [A. A. Petrov, V. V. Ragulin, V. I. Zakharov, S. M. Esakiov, N. A. Razumova, *Dokl. Chem.*, 1981, **259**, 322].
- S. Sobhani, S. Rezazadeh, *Synlett.*, 2010, 1485; DOI: 10.1055/s-0029-1220069.
- Л. М. Бурнаева, В. Ф. Миронов, С. В. Романов, Г. А. Ивкова, И. Л. Шулаева, И. В. Коновалова, *Журн. общей химии*, 2001, **71**, 525 [L. M. Burnaeva, V. F. Mironov, S. V. Romanov, G. A. Ivkova, I. L. Shulaeva, I. V. Konovalova, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, **71**, 488; DOI: 10.1023/A:1012302311657].
- V. F. Mironov, E. R. Zagidullina, G. A. Ivkova, A. B. Dobrynin, A. T. Gubaidullin, S. K. Latypov, R. Z. Musin, I. A. Litvinov, A. A. Balandina, I. V. Konovalova, *Arkivoc*, 2004, Part xii, 95; DOI: 10.3998/ark.5550190.0005.c09.
- Л. М. Бурнаева, В. Ф. Миронов, Ю. Ю. Борисова, И. В. Коновалова, *Журн. орган. химии*, 2009, **45**, 1869 [L. M. Burnaeva, V. F. Mironov, Yu. Yu. Borisova, I. V. Konovalova, *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, **45**, 1868; DOI: 10.1134/S1070428009120239].
- APEX2, Version 2.1, SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program., Version 7.31A*, Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
- L. H. Straver, A. J. Schierbeek, *MOLEN. Structure Determination System. Program. Description.*, Nonius B.V., 1994, Vol. 1, 180 p.

27. G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Empirical X-ray Absorption Correction*, Bruker-Nonis, 1990—2004.
28. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3; DOI: 10.1107/S2053273314026370.
29. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3; DOI: 10.1107/S2053229614024218.
30. L. J. Farrugia, *Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849; DOI: 10.1107/S0021889812029111.
31. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 9; DOI: 10.1107/S2053229614024929.
32. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148; DOI: 10.1107/S090744490804362X.
33. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shield, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2020, **53**, 226; DOI: 10.1107/S1600576719014092.
34. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Rev. A.03 Gaussian, Inc.*, 2016.

Поступила в редакцию 16 февраля 2023
после доработки — 22 февраля 2023
принята к публикации 22 февраля 2023