

Химия гетероциклических соединений 2018, 54(2), 205-208



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## Эпоксидирование 4,5-диалкил-2,3-дигидро-1*Н*-фосфол-1-оксидов

Владимир А. Дьяконов<sup>1</sup>, Рина А. Аглиуллина<sup>1</sup>, Алевтина Л. Махаматханова<sup>1\*</sup>, Татьяна В. Тюмкина<sup>1</sup>, Усеин М. Джемилев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа 450075, Россия; e-mail: ink@anrb.ru Поступило 28.07.2017 Принято после доработки 13.11.2017



Разработан метод синтеза 1,5-диалкил(циклоалкил, фенил)-2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксидов из алкинов, основанный на эпоксидировании *м*-хлорнадбензойной кислотой непредельных циклических фосфорорганических соединений. Фосфорорганические соединения получены последовательными реакциями каталитического циклоалюминирования симметричных ацетиленов триэтилалюминием в присутствии катализатора дихлорида бис(циклопентадиенил)циркония(IV) с образованием 2,3-дизамещенных алюминациклопент-2-енов и взаимодействием последних *in situ* с фенилдихлоридом фосфора.

**Ключевые слова:** алюминациклопентены, алюминийорганические соединения, гетероциклические соединения, 2,3-дигидрофосфолы, цирконоцендихлорид, эпоксифосфоланы, металлокомплексный катализ, циклоалюминирование, эпоксидирование.

Возрастающий интерес к эпоксилированным фосфоланам вызван возможностью их использования в качестве интермедиатов в синтезе производных нуклеозидов фосфосахаров, таких как AZT,<sup>1</sup> рибавирин,<sup>2</sup> 4'-тиодидезоксинуклеозид,<sup>3</sup> аристеромицин,<sup>4</sup> перспективных в качестве ингибиторов протеазы ВИЧ, противоопухолевых и антибактериальных препаратов. Кроме того, фосфорные соединения сами проявляют биологическую активность. Например, фосфорное соединение биалофос обладает противогрибковыми свойствами,<sup>5</sup> соединение фосфономицин, содержащее в своей структуре и фосфонатную, и эпоксидную группы, является антибиотиком широкого спектра действия.<sup>5,6</sup> Недавно Ямашита с соавторами<sup>7</sup> показали, что замещенные фосфоланы проявляют противоопухолевую активность в отношении лейкозных клеток.

Учитывая высокий биомедицинский потенциал циклических соединений фосфора, химия фосфосахаров и их аналогов является одной из интересных и быстро развивающихся областей медицинских исследований, а модификация 2,3-дигидрофосфолов – эффективным инструментом в органическом синтезе, позволяющим синтезировать практически важные циклические фосфорорганические соединеня (ФОС) заданной структуры.

В рамках проводимых нами исследований по разработке препаративных методов синтеза циклических ФОС мы изучили эпоксидирование полученных

нами соединений на примере 4,5-дизамещенных 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксидов в реакциях с известными эпоксидирующими агентами (надкислотами, пероксидами металлов).

Исходные 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксиды получали по разработанной методике.<sup>8–10</sup> При взаимодействии алюминациклопент-2-енов, полученных *in situ* реакцией дизамещенных симметричных ацетиленов с AlEt<sub>3</sub>, с PhPCl<sub>2</sub> в PhMe в течение 30 мин происходит замена атомов Al на атомы P с образованием соответствующих 2,3-дигидрофосфолов с выходами 64–88%. Полученные 2,3-дигидрофосфолы затем были переведены с помощью  $H_2O_2$  в 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксиды 1–5 с количественными выходами (схема 1).

Схема 1



**1** R = Et, **2** R = *n*-Pr, **3** R = *n*-Bu, **4** R = Ph, **5** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>

Первоначально в качестве эпоксидирующего агента выбрали  $Na_2O_2$ .<sup>11,12</sup> Однако взаимодействие 4,5-дизамещенных 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксидов **1–5** с избытком  $Na_2O_2$  при различных температурах от 30 до 70 °C в EtOH за 6 ч не привело к целевым эпоксидам.

Применение более сильного эпоксидирующего агента МСРВА,<sup>13</sup> широко используемого в реакциях эпоксидирования алкенов, было более успешным. Установили, что 4,5-дизамещенные 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксиды 1–5 вступают в реакцию эпоксидирования с 3-кратным избытком МСРВА при кипячении в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (схема 2).

## Схема 2



**6** R = Et (69%), **7** R = *n*-Pr (74%), **8** R = *n*-Bu (76%) **9** R = Ph (70%), **10** R+R = (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> (58%)

Побочные продукты удаляли обработкой органического слоя раствором NaHCO<sub>3</sub>. Выделенные продукты представляют собой маслянистые жидкости светло-желтого цвета.

1,5-диалкил(циклоалкил,фенил)-Структура новых 2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксидов установлена методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P. Так, в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С соединений 6-10 вместо сигналов sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода присутствуют характерные сигналы в области 64.9-74.0 м. д. что свидетельствует о прошедшей реакции эпоксидирования (рис. 1). Кроме того, химический сдвиг атома <sup>31</sup>Р в спектрах целевых продуктов смещен относительно химического сдвига атома <sup>31</sup>Р в спектрах исходных 2,3-дигидрофосфол-1-оксидов (62-64 м. д.) в область сильного поля на 8-12 м. д. Полученные экспериментальные значения химических сдвигов, а также гетероядерные константы (*J*<sub>PC</sub>) для углеродных атомов С-1 96.6-102.7 Гц согласуются с литературными спектральными данными структурно близких 2-метил(фенил)-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксилов. 14-16

Установлено, что реакция эпоксидирования 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксидов 1–5 не является стереоселективной, так как для всего ряда синтезированных соединений наблюдается образование диастереомеров в соотношении 1:2. Следует отметить, что в спектрах соединений 9 и 10 химические сдвиги атомов фосфора изомеров отличаются (рис. 2), в то время как в спектрах 1,5-диалкилпроизводных 2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло-[3.1.0]гексан-2-оксидов 6–8 они близки и сливаются в один сигнал – уширенный за счет взаимодействия с протонами цикла. С целью корректного определения значений химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>31</sup>Р 1,5-диалкилпроизводных 2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксидов 6–8 спектры были записаны в режиме подавления протонов.



**Рисунок 1**. Фрагмент спектра ЯМР <sup>13</sup>С эпоксидированного фосфолана **10**.



**Рисунок 2**. Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р эпоксидированного фосфолана 10.

Таким образом, нами показано, что 4,5-дизамещенные 2,3-дигидро-1*H*-фосфол-1-оксиды в реакции с избытком *м*-хлорнадбензойной кислоты образуют соответствующие эпоксиды с выходами 58–76%, представляющие значительный практический интерес.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С и <sup>31</sup>Р зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (400, 100 и 162 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>. Двумерные гомоядерные (COSY) и гетероядерные (<sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC) спектры записаны по стандартным процедурам Bruker. Масс-спектр соединения 8 зарегистрирован на приборе MALDI TOF/TOF Autoflex-III Bruker с матрицей 2,5-дигидроксибензойной кислоты и а-циано-4-гидроксикоричной кислоты в отражательном режиме с записью положительных ионов. Масс-спектры (ГХ-МС) остальных соединений записаны на хроматографе ShimadzuGC 2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra. Использована капиллярная колонка Supelco 5ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); газ-носитель – гелий; температура инжектора - 260 °C, интерфейса - 260 °C, ионного источника – 200 °С. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106. Хроматографический анализ выполнен на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 × 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125-0.160 мм), газ-носитель - гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °C со скоростью 8 °С/мин. Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Acros (0.060-0.200 мм). Реакции с металлоорганическими соединениями проведены в токе сухого аргона. Растворители осушены и использованы свежеперегнанными. Использованы коммерчески доступные Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, фосфины (Acros) и 92% AlEt<sub>3</sub> (OAO "Редкинский опытный завод").

Получение 4,5-дизамещенных 2,3-дигидро-1Нфосфол-1-оксидов 1-5 (общая методика). В круглодонную колбу в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании последовательно загружают 0.15 г (0.5 ммоль) Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, 10 ммоль алкина и 1.37 мл (10 ммоль) AlEt<sub>3</sub>. Температуру доводят до 40 °С и смесь перемешивают в течение 4 ч. Затем добавляют 20 мл PhMe, смесь охлаждают до -5 °C, прикапывают 1.36 мл (10 ммоль) PhPCl<sub>2</sub> и перемешивают при комнатной температуре еще 30 мин. Реакционную смесь обрабатывают насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl, продукты реакции экстрагируют Et<sub>2</sub>O, сушат над MgSO<sub>4</sub>, растворитель упаривают. К остатку добавляют 10 мл CHCl<sub>3</sub> и при интенсивном перемешивании медленно прикапывают 0.08 мл (10 ммоль) 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и перемешивают в течение 1 ч. Затем реакционную смесь промывают водой (3 × 10 мл), органический слой сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают. Продукты отделяют вакуумной перегонкой. Спектральные характеристики соединений 1–5 совпадают с описанными в литературе.<sup>8–10</sup>

Получение 1,5-дизамещенных 2-фенил-6-окса-2фосфабицикло[3.1.0] гексан-2-оксидов 6-10 (общая методика). К раствору 8 ммоль 4,5-диалкил(фенил, циклододецил)-2,3-дигидро-1*Н*-фосфол-1-оксида 1-5 в 16 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 4.14 г (24 ммоль) МСРВА и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 24 ч. Реакционную смесь нейтрализуют водным раствором NaHCO<sub>3</sub> (7 г в 35 мл воды) при энергичном перемешивании в течение 1 ч. Водный слой экстрагируют СНСl<sub>3</sub>, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Продукт упаривают при пониженном давлении на роторном испарителе и очищают методом колоночной хроматографии (элюент гексан-ЕtOAc-MeOH, 5:3:1). Все эпоксиды получают в виде смесей диастереомеров в соотношении 1:2 (в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н одной (\*) звездочкой обозначается сигнал одного изомера, двумя (\*\*) звездочками - сигнал обоих изомеров).

2-Фенил-1,5-диэтил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]**гексан-2-окси**л (6). Выход 1.38 г (69%), желтое масло. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3058, 2960, 2932, 2602, 2486, 1715, 1466, 1437, 1270, 1168, 1150, 1134, 1070, 839, 745, 706, 505, 484. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.65–1.08 (12H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*\*); 1.51-1.79 (10H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и 3-СН<sub>2</sub>\*\*); 1.94–2.21 (4Н, м, 3,4-СН<sub>2</sub>\*\*); 2.24–2.46 (2Н, м, 4-CH<sub>2</sub>\*); 7.28–7.97 (10Н, м, Н Рh\*\*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (Ј, Гц): 13.4, 13.5, 13.7 и 13.8 (СН<sub>3</sub>); 21.1 (J = 70.7) и 23.0 (J = 69.5, C-3); 25.4 (J = 12.2) и 26.0 (*J* = 12.2, C-4); 29.8 и 30.4 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65.2 (*J* = 96.6) и 65.6 (J = 101.6, С-1); 68.6 (J = 20.1) и 70.9 (J = 15.1, С-5); 128.5 (J = 11.6) и 129.0 (J = 11.3, С-3,5 Ph); 129.9 (J = 10.0, C-2.6 Ph); 129.9 (J = 90.0, C-1 Ph); 131.3 $(J = 9.8, C-2, 6 Ph); 132.2 (J = 2.4) \times 132.3 (J = 2.6, C-4 Ph).$ Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р, б, м. д.: 53.2; 53.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 250 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 67.15; Н 7.66. С<sub>14</sub>Н<sub>19</sub>О<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 67.19; Н 7.65.

1,5-Дипропил-2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло-[3.1.0] гексан-2-оксид (7). Выход 1.64 г (74%), желтое масло. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3062, 2961, 2932, 2873, 2605, 2482, 1771, 1712, 1574, 1465, 1437, 1246, 1177, 1152, 1132, 1109, 750, 730, 705, 502, 482. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.67 (3H, т,  ${}^{3}J$  = 7.2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*); 0.81 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.2, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>\*); 0.90–1.00 (6H, м, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>\*); 1.04– 1.22 (8Н, м, С<u>Н</u><sub>2</sub>СН<sub>3</sub>\*\*); 1.47–1.82 (10Н, м, С<u>Н</u><sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> и 3-СН<sub>2</sub>\*\*); 1.93-2.18 (4Н, м, 3,4-СН<sub>2</sub>\*\*); 2.23-2.46 (2Н, м, 4-CH<sub>2</sub>\*); 7.24–8.01 (10Н, м, Н Рh\*\*). Спектр ЯМР<sup>13</sup>С, δ, м. д. (J, Гц): 14.0, 14.2, 14.3 и 14.4 (СН<sub>3</sub>); 18.5, 18.8, 19.1 и 19.3 (СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 21.2 (*J* = 70.7) и 23.1 (*J* = 69.5, C-3); 26.5 и 26.7 (<u>CH</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 28.0 (*J* = 12.2) и 28.5 (J = 12.2, C-4); 32.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65.1 (J = 97.0) и 65.5 (J = 101.3, C-1); 68.3 (J = 19.8) M 70.8 (J = 14.8, C-5);128.5 (J = 11.7) и 128.9 (J = 11.2, C-3,5 Ph); 130.0 (J = 9.4, C-2.6 Ph); 131.1 (J = 92.5, C-1 Ph); 131.3(J=9.2, C-2,6 Ph); 132.2 (J=2.4) и 132.3 (J=2.7, C-4 Ph). Спектр ЯМР<sup>31</sup>Р, б, м. д.: 53.1; 53.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 278 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 69.08; Н 8.37. С<sub>16</sub>Н<sub>23</sub>О<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 69.05; Н 8.33.

1,5-Дибутил-2-фенил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксид (8). Выход 1.86 г (76%), желтое масло. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3056, 2960, 2932, 2872, 2606, 2482, 1708, 1466, 1437, 1264, 1173, 1151, 1110, 838, 813, 740, 704, 507, 484. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м. д. (*J*, Гц): 0.59 (3Н, T,  ${}^{3}J = 6.8$ , CH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>3</sub>\*); 0.72 (3H, T,  ${}^{3}J = 7.2$ , CH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>3</sub>\*); 0.78-0.92 (6Н, м, СН<sub>2</sub>С<u>Н</u><sub>3</sub>\*\*); 1.00-1.37 (8Н, м, С<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*\*); 1.40–1.55 (8Н, м, С<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*\*); 1.57–1.75 (8Н, м, С<u>Н</u><sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*\*); 1.80–2.18 (6Н, м, 3,4-CH<sub>2</sub>\*\*); 2.27-2.47 (2Н, м, 4-СН<sub>2</sub>\*); 7.35-7.96 (10Н, м, Н Рh). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (*J*, Гц): 13.2, 13.3, 13.5 и 13.6 (СН<sub>3</sub>); 20.6 (*J* = 70.9) и 22.5 (*J* = 69.4, С-3); 22.4, 22.5 и 22.6 (СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 25.1 (J = 12.2) и 25.7 (J = 11.9, С-4); 26.3, 26.9, 27.3 и 27.5 (СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 30.1 и 30.7 (CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64.9 (*J* = 97.2) и 65.2 (*J* = 102.7, C-1); 68.5 (J = 20.8) и 70.9 (J = 14.8, С-5); 128.3 (J = 11.8) и 128.8 (J = 11.3, C-3,5 Ph); 131.1 (J = 9.3) и 132.1 (J = 11.5, C-2,6 Ph); 131.6 (J = 90.0, C-1 Ph); 132.2 и 133.9 (С-4 Ph). Спектр ЯМР<sup>31</sup>Р, б, м. д.: 53.2; 52.9; Массспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 307.18 [М+Н]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 70.58; Н 8.92. С<sub>18</sub>Н<sub>27</sub>О<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 70.56; Н 8.88.

1.2.5-Трифенил-6-окса-2-фосфабицикло[3.1.0]гексан-2-оксид (9). Выход 1.60 г (58%), желтое масло. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3056, 2960, 2927, 2853, 1768, 1713, 1648, 1603, 1567, 1394, 1265, 1200, 1160, 1113, 1072, 1026, 904, 745, 698, 544, 527, 481. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м. д. (Ј, Гц): 2.13-2.38 (4Н, м, 3-СН<sub>2</sub>\*\*); 2.58-2.96 (2Н, м, 4-СН2\*); 3.01-3.16 (2Н, м, 4-СН2\*); 6.87-8.06 (30Н, м, Н Ph\*\*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, б, м. д. (*J*, Гц): 21.2 (*J* = 68.9) и 23.0 (J = 69.2, С-3); 28.6 и 29.4 (С-4); 67.8 (J = 100.4) и 69.4 (*J* = 96.8, C-1); 70.2 (*J* = 21.1) и 74.0 (*J* = 15.0, C-5); 126.3 и 127.1 (C-4 Ph); 127.5 (C-3,5 Ph); 127.8 (J = 11.2, C-3,5 PPh); 128.2 (J = 2.4, C-4 PPh); 129.6 (J = 90.0, C-1 PPh); 131.0 (J = 9.4, C-2,6 PPh); 132.2 (C-1 Ph); 134.4 (*J* = 67.8, C-1 Ph). Спектр ЯМР<sup>31</sup>Р, б, м. д.: 50.9; 51.9. Macc-спектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 346 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 76.34; Н 5.55. С<sub>22</sub>Н<sub>19</sub>О<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: C 76.29; H 5.53.

1-Фенилдодекагидро-За,13-эпоксициклододека[b]фосфол-1-оксид (10). Выход 1.86 г (70%), желтое масло. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3056, 2929, 2860, 1764, 1469, 1438, 1258, 1195, 1183, 1111, 820, 748, 724, 541, 516, 452. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м. д. (*J*, Гц): 0.84–1.76 (45Н, м, 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-СН<sub>2</sub> и 2,3-СН<sub>2</sub>\*\*); 1.99–2.55 (3Н, м, 3-CH<sub>2</sub>\*\*); 7.22-7.74 (10Н, м Н Рh\*\*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (Ј, Гц): 21.7 (Ј = 15.5), 21.9, 22.0, 22.1 и 22.9 (С-4,7,8); 23.0 (J = 68.6) и 23.1 (J = 53.3, С-2); 23.3, 23.5 (J = 5.6), 25.1, 25.4, 25.7, 25.9, 26.1, (J = 2.0), 26.2, 26.4,26.8 и 27.0 (С-5.6,9,10,11,12,13); 27.4 (J = 17.2, С-3); 65.4 (J = 99.1) и 65.9 (J = 95.5, С-13а); 69.5 (J = 21.5) и 71.7 (J = 15.6, С-3а); 128.4 (J = 11.6) и 128.7 (J = 11.3, C-3,5 Ph); 129.9 (J = 9.6, C-2,6 Ph); 130.0 (J = 92.3, C-1 Ph); 131.3 (J = 9.1, C-2,6 Ph); 132.1 (J = 2.4) и 132.2 (*J* = 2.6, C-4 Ph). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P, δ, м. д.: 51.3; 54.1. Массспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 332 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 72.39; Н 8.84. С20Н29О2Р. Вычислено, %: С 72.26; Н 8.79.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>Р соединений 7–10, доступен на сайте журнала http://hgs.osi.lv.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-33-00193) и Совета по грантам президента РФ (грант НШ-5240.2018.3). Структурные исследования полученных соединений были выполнены с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования "Агидель".

## Список литературы

 Mitsuya, H.; Weinhold, K. J.; Furman, P. A.; St. Clair, M. H.; Lehrman, S. N.; Gallo, R. C.; Bolognesi, D.; Barry, D. W.; Broder, S. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1985, 82, 7096.

- Mccormick, J. B.; Mitchell, S. W.; Getchell, J. P.; Hicks, D. R. Lancet 1984, 324, 1367.
- Secrist III, J. A.; Riggs, R. M.; Tiwari, K. N.; Montgomery, J. A. J. Med. Chem. 1992, 35, 533.
- 4. Shealy Y. F.; Clayton, J. D. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 3885.
- 5. Seto, H.; Kuzuyama, T. Nat. Prod. Rep. 1999, 16, 589.
- Hendlin, D.; Stapley, D. O.; Jackson, M.; Wallick, H.; Miller, A. K.; Wolf, F. J.; Miller, T. W.; Chaiet, L.; Kahan, F. M.; Foltz, E. L.; Woodruff, H. B.; Hernandez, S.; Mochales, S. *Science* 1969, *166*, 122.
- Yamaoka, M.; Yamashita, M.; Yamada, M.; Fujie, M.; Kiyofuji, K.; Ozaki, N.; Asai, K.; Niimi, T.; Suyama, T.; Yamashita, J.; Sawada, A.; Makita, R.; Sugiyama, M.; Toda, M.; Nakamura, S.; Ohnishi, K. *Pure Appl. Chem.* 2012, *84*, 37.
- D'yakonov, V. A.; Makhamatkhanova, A. L.; Agliullina, R. A.; Tyumkina, T. V.; Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron Lett.* 2014, 55, 3913.
- D'yakonov, V. A.; Makhamatkhanova, A. L.; Dilmukhametova, L. K.; Agliullina, R. A.; Tyumkina, T. V.; Dzhemilev, U. M. Organometallics 2015, 34, 221.
- D'yakonov, V. A.; Makhamatkhanova, A. L.; Agliullina, R. A.; Dilmukhametova, L. K.; Tyumkina, T. V.; Dzhemilev, U. M. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016, *12*, 406.
- Yamashita, M.; Reddy, V. K.; Rao, L. N.; Haritha, B.; Maeda, M.; Suzuki, K.; Totsuka, H.; Takahashi, M.; Oshikawa, T. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 2339.
- Ito, S.; Yamashita, M.; Niimi, T.; Fujie, M.; Reddy, V. K.; Totsuka, H.; Haritha, B.; Maddali, K.; Nakamura, S.; Asai, K.; Suyama, T.; Yamashita, J.; Iguchi, Y.; Yu, G.; Oshikawa, T. *Heterocycl. Commun.* 2009, *15*, 23.
- Hussain, H.; Al-Harrasi, A.; Green, I. R.; Ahmed, I.; Abbas, G.; Rehman, N. U. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 12882.
- 14. Quin, L. D.; Wu, X.-P. Heteroat. Chem. 1991, 2, 359.
- Quin, L. D.; Symmes, C.; Middlemas, E. D.; Lawson, H. F. J. Org. Chem. 1980, 45, 4688.
- 16. Reddy, V. K.; Haritha, B.; Oshikawa, T.; Yamashita, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2851.