На правах рукописи

Демидов Максим Раулевич

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АННЕЛИРОВАННЫХ 2-АЦИЛДИГИДРОФУРАНОВ – НОВЫЙ ПОДХОД К ФЛАВОНОИДАМ И КОНДЕНСИРОВАННЫМ 4*H*-ПИРАНАМ

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель д. х. н., доцент Осянин В.А.

СОДЕРЖАНИЕ

введение	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Редокс-процессы, приводящие к 4 <i>H</i> -хроменам	10
1.1.1. Восстановление бензопирилиевых солей	10
1.1.2. Восстановление производных флавона	15
1.2. Реакции бензопирилиевых солей с С-, N-, О- и Р-нуклеофилами	16
1.3. Синтезы на основе α,β-непредельных карбонильных соединений	21
1.3.1. Взаимодействие с С-нуклеофилами	21
1.3.1.1. Реакции с электронообогащенными ароматическими соединениями	21
1.3.1.2. Реакции с метиленактивными соединениями	28
1.3.1.3. Взаимодействие с элементоорганическими соединениями	34
1.3.2. Взаимодействие с гетеронуклеофилами	37
1.4. Присоединение фенолов и нафтолов к арилацетиленам	37
1.5. Перегруппировки, приводящие к 4 <i>H</i> -хроменам	38
1.6. Реакции [4+2]-циклоприсоединения	42
1.7. Метатезис олефинов	45
1.8. Другие методы синтеза	45
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	50
2.1. Синтез 2-ацил-2,3-дигидробензо- и 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1- b]фуранов	51
2.2. Синтез $3H$ -спиро-2,2′-бензофуранов и $1'H$ -спиро-2,2′-нафтофуранов	54
2.3. Перегруппировка 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1- b]фуранов в 1 H -бензо[f]хромены	54
2.4. Перегруппировка ареноконденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов и их	57
спироаналогов под действием металлов в уксусной кислоте	
2.4.1. Синтез 3-арил-1 H -бензо[f]хроменов и 1,3-диарил-1 H -бензо[f]хроменов	57
2.4.2. Перегруппировка 2-ароил-2,3-дигидробензофуранов	64
2.4.3. Перегруппировка спирозамещенных дигидроаренофуранов	65
2.5. Перегруппировка 2-бензоил-2,3-дигидроаренофуранов под действием Sm и	66
TMSCI	
2.6. Синтез замещенных $1H$ -бензо $[f]$ хроменов с использованием комбинаций Zn с	67
галогенидами элементов	
2.6.1. Восстановительная система Zn + TiCl ₃ в диоксане	69
2.6.2. Восстановительные системы $Zn + TMSCl$ и $Zn + BF_3 \cdot Et_2O$	72
2.6.3. Комбинация Zn + ZrCl ₄ в диоксане. Синтез 3-алкил-1 H -бензо[f]хроменов	74
2.7. Превращения на основе 1,2-дигидро-2' H -спиро[бензо[f]хромен-3,1'-нафталин]-	76
2'-она	

2.8. Обобщенный механизм перегруппировки бензаннелированных 2-ацил-2,3-	//
дигидрофуранов в 4 H -хромены под действием различных восстановительных систем	
2.9. Синтез карбо- и гетероаннелированных $4H$ -пиранов на основе метиленактивных	80
карбонильных соединений	
2.9.1. Синтезы на основе димедона	81
2.9.2. Синтезы на основе 1,3-дикарбонильных соединений гетероциклического	82
ряда	
2.10. Окислительные превращения $4H$ -хроменов и $1H$ -бензо[f]хроменов	84
2.10.1. Окислительная спиродимеризация $1H$ -бензо $[f]$ хроменов. Синтез аналогов	84
вельвичина Е	
2.10.2. Получение 2-ароилбензофуранов и 2-ароилнафтофуранов	87
2.10.3. Синтез $3,3'$ -дифенил- $1,2'$ -бибензо[f]хромена	90
2.11. Реакции гидридного переноса с участием 5,7-дигидробензо-6 <i>H</i> -ксантенов и их	90
бензаналогов	
2.12. Исследование противодиабетической и антибактериальной активности	92
аннелированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов и $4H$ -пиранов	
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	94
3.1. Получение исходных соединений	94
3.1.1. Синтез предшественников илидов пиридиния	94
3.1.2. Получение прекурсоров o -хинонметидов	101
3.1.3. Синтез других соединений	102
3.2. Синтез 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1- b]фуранов и 2-ацил-2,3-	103
дигидробензофуранов	
3.3. Синтез спирозамещенных дигидробензо- и нафтофуранов	118
3.4. Синтез $1H$ -бензо $[f]$ хроменов и 2-арил- $4H$ -хроменов	124
3.5. Получение 5,7-дигидро-6 H -бензо[c]ксантенов, 12,14-дигидро-13 H -	145
дибензо $[a,h]$ ксантенов и их структурных аналогов	
3.6. Синтез производных 1,1'-этан-1,2-диилдинафталин-2-ола	150
3.7. Трехкомпонентный синтез гетеро- и карбоаннелированных	152
2-ароил-3-арил-2,3-дигидрофуранов	
3.8. Синтез гетеро- и карбоаннелированных 4 <i>H</i> -пиранов	162
3.9. Синтез производных $1,3'$ -спироби(бензо[f]хромена)	170
3.10. Синтез 2-ароилнафто[2,1- b]фуранов и 2-ароилбензофуранов	173
3.11. Синтез 3,3'-дифенил-1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> '-1,2'-бибензо[<i>f</i>]хромена	176
3.12. Синтез замещенных солей дигидробензоксантилия	176
3.13. Лиспропорционирование бензаннелированных нафтопиранов	179

выводы	181
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Флавоноиды – одна из важнейших групп вторичных метаболитов растений, поскольку они участвуют во многих ключевых процессах их роста и развития. На основе флавоноидов возможно создание новых высокоактивных лекарственных препаратов, обладающих антивирусной, противоопухолевой, противоязвенной, бактерицидной и антиоксидантной активностью. В связи с перспективами использования флавоноидов и их аналогов в медицине, в настоящее время наблюдается значительный рост интереса к изучению действия производных 4*H*-хроменов на организм человека. За последние два десятилетия число исследований в этой области выросло более чем в десять раз и продолжает увеличиваться. Фрагмент 4*H*-хромена, в том числе 2-арил-4*H*-хромена (флав-2ена), является ключевым в структуре многих биологически активных веществ. Как отдельный класс флавоноидов флав-2-ены являются редкими представителями, что связано с их высокой химической активностью, однако некоторые 2-арил-4*H*-хромены были выделены из растений. другой стороны, 4*H*-хромены потенциально сами могут быть синтетическими предшественниками многих других природных флавоноидов и их производных. Изучение биологической активности и химических свойств флав-2-енов сдерживается их низким содержанием в природных объектах, малой доступностью биологического материала, трудоемкостью методов выделения и очистки.

Способность к поглощению и испусканию излучения некоторыми производными 4*H*хроменов лежит в основе создания перспективных флуоресцентных зондов для биоимиджинга с высокой чувствительностью, биосовместимостью и специфичностью связывания и для избирательного обнаружения катионов металлов и нуклеофильных анионов в ультранизких концентрациях. Некоторые спироциклические 4H-хромены, проявляющие термохромизм, могут применяться в термодатчиках и переключателях, а соединения с фотохромными свойствами перспективны для создания молекулярных оптических элементов памяти. Также разработаны новые органические солнечные элементы на основе фуллеренов, модифицированных производными 4*H*-хромена, обладающие высокой термостабильностью, электронной подвижностью. Однако широкому применению производных 4*H*-хромена, препятствует ограниченность набора методов их синтеза, зачастую требующих использования дорогостоящих реагентов и катализаторов. Таким образом, необходимость разработки новых получению конденсированных 4*H*-пиранов определяет подходов к актуальность исследования.

<u>**Цель и задачи научного исследования.**</u> Целью работы является разработка нового метода синтеза аннелированных 4*H*-пиранов восстановительной перегруппировкой

конденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- синтез исходных 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов и 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов;
- поиск оптимальных восстановительных систем, применимых к перегруппировке 2-ацил-2,3-дигидрофуранов в замещенные 4H-хромены и 1H-бензо[f]хромены;
- синтез массива 4H-хроменов и 1H-бензо[f]хроменов для выявления границ применимости метода и исследования их биологической активности;
 - разработка нового метода синтеза конденсированных дигидроксантенов;
- разработка двухстадийного метода получения гетеро- и карбоаннелированных 4*H*-пиранов, основанного на трехкомпонентном синтезе конденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов с последующей их восстановительной перегруппировкой;
- изучение окислительных превращений конденсированных 4H-пиранов для расширения возможных путей их использования.

Научная новизна. Предложена новая перегруппировка конденсированных 2-ацил-2,3дигидрофуранов в функционализированные 4Н-пираны под действием различных редокссистем. Рассмотрены ранее не используемые в органическом синтезе восстановительные системы на основе Ga или In в уксусной кислоте, а также на основе Zn и ZrCl4 в диоксане. Предложены новые направления использования известных восстановительных комбинаций на основе Zn с уксусной кислотой или с галогенидами элементов (BF₃·Et₂O, TiCl₃, SiCl₄, TMSCl, $AlCl_3$). Показана эффективность системы Sm + TMSCl для синтеза конденсированных 4Hпиранов. Получены новые арил- и диарилзамещенные 4H-хромены и 1H-бензо[f]хромены, а дигидробензо-И также спирозамещенные дигидронафтофураны, замещенные дигидробензоксантены и дигидродибензоксантены. Показана возможность эффективного построения гетеро- и карбоаннелированных 4Н-пиранов из субстратов, содержащих 2-ацил-2,3-дигидрофурановый фрагмент. Синтезированы неизвестные ранее аналоги природных бифлавоноидов вельвичинов окислением 3-арил(алкил)-1H-бензо[f]хроменов.

<u>Практическая значимость</u> заключается в разработке нового подхода к структурам с потенциальной противодиабетической и антибактериальной активностью, которые были выявлены *in vitro* и *in vivo* у некоторых синтезированных 4*H*-хроменов и 2-ацил-2,3-дигидрофуранов. Среди них найдены ингибиторы α-глюкозидазы, некоторые из которых в тестах *in vitro* и *in vivo* оказались более эффективными, чем современные зарегистрированные лекарственные препараты. Некоторые из полученных конденсированных 4*H*-хроменов и спиродигидрофуранов подавляют развитие золотистого стафилококка.

Личный вклад автора. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.03 «Органическая химия». Автором работы был разработан новый метод получения 4*H*-

пирановых систем, осуществлен синтез целевых структур и исходных соединений, которые были охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа; проведён анализ литературных данных; написана и оформлена химическая часть публикации по теме диссертации.

На защиту выносятся следующие положения:

- особенности синтеза исходных 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов и 2-ацил-1,2дигидронафтофуранов;
- скрининг восстановительных систем и оптимизация метода синтеза 4H-хроменов и 1H-бензо[f]хроменов;
- особенности перегруппировки 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов и 2-ацил-1,2дигидронафтофуранов под действием различных восстановительных систем;
- синтез 3',4'-дигидро-1'H,3H-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-онов и 3,4-дигидро-1H,1'H-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-b]фуран]-1-онов и их перегруппировка в 5,7-дигидро-6H-бензо[c]ксантены и 12,14-дигидро-13H-дибензо[a,b]ксантены;
- многокомпонентные реакции, приводящие к конденсированным 2-ацил-2,3дигидрофуранам и их перегруппировка в аннелированные 4*H*-пираны;
- окислительная димеризация и окислительная перегруппировка 4*H*-хроменов и 1*H*бензохроменов;
- окислительные превращения 5,7-дигидро-6H-бензо[c]ксантенов и 12,14-дигидро-13H-дибензо[a,h]ксантенов.

Достоверность полученных данных обусловлена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования структуры и чистоты полученных соединений: данными рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР ¹Н и ¹³С, включая двумерные корреляционные гетеро- и гомоядерные эксперименты, хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИКспектроскопии, элементного анализа.

Методология и методы диссертационного исследования. В данной работе применялись общепринятые методы органического синтеза, а также современные физико-химические способы установления строения синтезированных соединений.

Объекты исследования: 2-ацил-2,3-дигидрофураны и 4H-пираны, 4H-хромены, 1H-бензо[f]хромены, дигидробензоксантены, соли дигидробензоксантения, спирозамещенные дигидрофураны.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, 1 патенте, а также в 10 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций: 21st European Symposium

оп Organic Chemistry (Vienna, Austria, 2019), II Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2018), Всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Актуальные проблемы органической химии — 2018» (Новосибирск—Шерегеш, 2018), XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018), VII Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов с международным участием «Молодая фармация — потенциал будущего» (Санкт-Петербург, 2017), II Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислороди азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2017), VI Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации» (Чебоксары, 2017), Второй междисциплинарный симпозиум и молодежный форум по медицинской, органической и биологической химии (Крым, 2015), International congress of heterocyclic chemistry «КОSТ-2015» (Москва, 2015), XXIV Менделеевская конференция молодых ученых (Волгоград, 2014).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного способам получения 2-замещенных 4*H*-хроменов, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 198 страницах, содержит 9 таблиц и 3 рисунка. Список цитируемой литературы включает 206 источников.

Диссертация выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания на научно-исследовательскую работу (4.6764.2017/БЧ).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последние годы функционализированные 4H-хромены играют все большую роль в области медицинской химии. На их основе получен ряд перспективных противораковых препаратов \mathbf{A} — \mathbf{C} [1–3]. Обнаружены соединения, проявляющие противоязвенную (хромен \mathbf{D}) [4] и антибактериальную [5,6] (бензохромен \mathbf{E}) [7] активности, а производное \mathbf{F} показывает высокую активность против вируса гепатита \mathbf{C} [8].

$$R^2$$
 R^2 R^2 R^1 R^2 R^2 R^1 R^2 R^2 R^2 R^1 R^2 R^2

На основе спирозамещенных 4*H*-хроменов были также получены термохромные колоранты **G**, обратимо меняющие окраску в растворе при нагревании, и фотохромные колоранты **H**, изменяющие цвет под действием УФ-излучения, что может быть использовано в создании термодатчиков и оптических элементов памяти [9,10]. Корпорацией LG разработаны солнечные элементы на основе фуллеренов **I**, модифицированных замещенными 4*H*-хроменами [11].

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & &$$

В отличие от 2H-хроменов 4H-изомеры в природе встречаются значительно реже, что связано с их химической активностью. Тем не менее некоторые представители **J–O** были выделены из растительных объектов [12–15].

Несмотря на практическую важность флав-2-енов и их производных, систематизация данных по методам их получения ранее не проводилась. В связи с этим литературный обзор посвящен способам синтеза 2-арил-4*H*-хроменов (флав-2-енов) их бензо- и 4-замещенных производных, а также некоторых родственных структур.

1.1. Редокс-процессы, приводящие к 4*H*-хроменам 1.1.1. Восстановление бензопирилиевых солей

Одним из наиболее известных методов получения флав-2-енов является восстановление бензопирилиевых солей. Исторически первый синтез был осуществлен в 1901 г. на примере 2-фенил-4-метил-7-гидрокси-4*H*-хромена **2**, образующегося при действии цинковой пыли на водно-спиртовой раствор хлорида 2-фенил-4-метил-7-гидроксибензопирилия **1** в присутствии конц. HCl [16].

HO Ph
$$\frac{\text{CH}_3}{\text{Ph}}$$
 $\frac{\text{Zn, EtOH/H}_2O}{\text{HCl}_{\text{конц.}}}$ $\frac{\text{CH}_3}{\text{HO}}$ $\frac{\text{CH}_3}{\text{Ph}}$ $\frac{\text{CH}_3}{\text{2, 40\%}}$

Позднее в качестве восстановителей использовали в синтезе флав-2-ена и его производных LiAlH4 [17] и NaBH4 [18]. Восстановление бензопирилиевых солей под действием КВН4 происходит не селективно и приводит к смеси 2*H*- и 4*H*-хроменов, а также к продуктам дальнейшего раскрытия пиранового цикла [19]. Со временем реакция была распространена на широкий круг перхлоратов и тетрафторборатов хроменилия и нафтопирилия 3 [20,21]. На примере превращения перхлората 2-*трет*-бутилбензопирилия изучено влияние природы восстановителей и растворителей на выход и соотношение изомерных 2*H*- и 4*H*-хроменов. Показано, что селективность восстановления

бензопирилиевой соли алюмогидридом лития выше, чем при использовании NaBH₄. Увеличение выхода флавена также происходит при замене CH₃CN на простые эфиры (ТГФ, диоксан), применяемые в качестве растворителей [22].

$$R^{1}$$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4} , R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{4}
 R^{2}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{6}
 R^{7}
 $R^{$

При восстановлении хлорида тетраметиллютеолинидина **5** алюмогидридом лития в ТГФ при −78 °C синтезирован 5,7,3′,4′-тетраметоксифлав-2-ен **6**. Также было показано, что трехдневное перемешивание раствора флав-2-ена **6** в сухом бензоле, насыщенном HCl, приводит к образованию исходной бензопирилиевой соли **5** [23].

Восстановление солей бензопирилия NaBH₄ в MeOH, EtOH или *i*-PrOH может осложняться образованием димеров в результате конденсации 4*H*-хромена с катионом хроменилия и последующего присоединения спирта. Так, были получены 3-(флавен-4-ил)флаваны 8 из перхлората 2-фенилбензопирилия 7 при проведении реакции в спиртовой среде. При использовании в качестве растворителя CH₃CN или *t*-BuOH был выделен только флав-2-ен [24].

Однако взаимодействие 3-арилнафтопирилиевых солей **9** с NaBH₄ в спирте приводит только к 3-арил-1H-бензо[f]хроменам **10** [24].

Селективно происходит восстановление хлоридов 2-арил-4-карбоксибензопирилия **11** NaBH₄ в MeOH с образованием 4-карбоксифлав-2-енов **12** с высокими выходами. Полученные продукты были использованы в синтезе апигенинидина **14** и его гидроксилированного аналога – лютеолинидина **15**. Карбоксихромены **12** подвергались декарбоксилированию в присутствии Pb(OAc)₄ и 2 моль. % Ac₂O при нагревании в AcOH с образованием полиметоксифлавилиевых солей **13**. Дальнейшее деметилирование проводили в присутствии избытка фенола при длительном кипячении в конц. водном растворе HBr [25].

В мягких условиях восстановление перхлоратов 2-арилбензопирилия **3** в 2-фенил-4*H*-хромены **4** было осуществлено под действием цианоборгидрида натрия в уксусной кислоте. Преимуществами данного реагента по сравнению с NaBH₄ и LiAlH₄ являются высокие выходы флав-2-енов **4** и возможность использования субстратов с редокс-активными группами (NO₂, Br) [21].

4*H*-Хромены могут быть получены также каталитическим гидрированием бензопирилиевых солей. Так, из тетраацетата сфагнорубина **16** синтезирован

пентаацетоксинафто[2,1-f]хромен **17** при гидрировании на платиновой черни с последующей обработкой Ac_2O [26].

$$AcO$$
 AcO
 AcO

Флав-2-ен **19а** и 4-фенилфлав-2-ен **19b** были получены при восстановлении бензопирилиевых солей **7,18** формиатом натрия, который служит в качестве источника гидрид-иона [27].

Одноэлектронным восстановлением перхлоратов **7,20** цинковой пылью в ацетонитриле были синтезированы димерные 4,4′-бис(флав-2-ены) **21а,b** [28]. Также на примере некоторых 2-арилхроменилиевых солей изучена кинетика и определены электрохимические потенциалы восстановления замещенных катионов бензопирилия перхлоратом хрома (II) в 4,4′-димеры, один из которых был выделен препаративно [29].

Восстановлением тетрафторборатов или трифлатов **23** под действием Bu₃SnH в CH₂Cl₂ синтезированы 2-арил-4*H*-хромены **19а,24**. Исходные бензопирилиевые соли **23** были получены циклизацией *о*-гидроксихалконов **22** в присутствии избытка трифторметансульфокислоты или комплекса HBF₄ с Et₂O [30].

Осуществлен синтез оптически активных 2,4-диарил-4*H*-хроменов **27** дегидратацией 2,4-диарил-2*H*-хромен-2-олов **25** в присутствии 5 моль. % производного хиральной фосфорной кислоты **A** с последующим восстановлением образующихся бензопирилиевых солей **26** дигидропиридином Ганча. Высокий энантиомерный избыток достигается пространственным экранированием аниона в контактной ионной паре на стадии гидрирования хроменилиевых солей **26** [31].

Позднее реакция была осуществлена однореакторным методом исходя из более доступных по сравнению с хроманолами 25 замещенных 2-гидроксихалконов 28. В присутствии 5 моль. % хиральной фосфорной кислоты **A** происходит инициируемая УФоблучением циклизация α,β-непредельных ароматических кетонов 28 с последующей дегидратацией и образованием 2,4-диарилбензопирилиевых солей 30. Дальнейшее стереоконтролируемое хиральным анионом восстановление хроменилиевых солей 30 дигидропиридином Ганча приводит к оптически активным 2,4-диарил-4*H*-хроменам 29 с высоким энантиомерным избытком. Реакция была осуществлена на субстратах как с донорными, так и слабоакцепторными группами в ароматических кольцах [32].

1.1.2. Восстановление производных флавона

Отдельные примеры восстановления флавонов в 4*H*-хромены описаны еще в середине 20-го века [21]. Как полноценный метод синтеза флав-2-енов эта реакция была исследована в 2008 году Веллой с сотрудниками. В качестве исходных реагентов были использованы 2-арилхроменоны **31**, которые восстанавливали заранее приготовленной смесью LiAlH₄ и AlCl₃ в соотношении 1:3 в ТГФ при охлаждении. Однако метод не позволяет получать соединения с чувствительными к восстановителям группами [33]. Аналогичным способом осуществлен синтез 5,6,7,8,4′-пентаметоксифлав-2-ена из соответствующего 2-арилхромен-4-она [4].

$$R^{1}$$
 LiAlH₄/AlCl₃ R^{1} R^{1} R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} $R^{$

Этиловые эфиры 4*H*-хромен-2-илкарбоновых кислот **34а,b** могут быть получены дезоксигенированием соответствующих хромен-4-онов **33а,b** под действием комбинации цианоборгидрида натрия и эфирата трехфтористого бора в кипящем ТГФ. Однако в случае электронообогащенного субстрата **33b** 4*H*-хромен **34b** образуется с низким выходом [34,35].

$$R^{1}$$
 O R^{2} Na[BH₃(CN)], BF₃·Et₂O R^{2} R^{2} O $CO_{2}Et$ 34a, $R^{1}=R^{2}=H: 74\%$ 34b, $R^{1}=Me$, $R^{2}=MeO: 25\%$

Для синтеза этиловых эфиров 4*H*-хромен-2-илкарбоновых кислот **34b,c**, содержащих донорные группы, был также предложен трехстадийный метод. Каталитическим гидрогенолизом 2-(карбэтокси)хромен-4-онов **33** в присутствии Pd/C получены хроманы **35**, последовательная обработка которых LDA и фенилселенилбромидом приводит к продуктам **36**. Дальнейшее окисление фенилселенилхроманов **36** под действием H₂O₂ сопровождается элиминированием фенилселанола и образованием этиловых эфиров **34b,c** [34,35].

$$\begin{array}{c} R^{1} & O \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 33 & & \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 35 & O & CO_{2}Et \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 35 & O & CO_{2}Et \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 35 & O & CO_{2}Et \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 2. \ H_{2}O_{2}, \ CH_{2}Cl_{2}/T\Gamma\Phi \\ O^{\circ} \rightarrow 25^{\circ}C \\ \hline \\ 34b, \ R^{1}=Me, \ R^{2}=MeO: 90\% \\ \hline \\ R^{1}=Me, \ R^{2}=MeO: 95\% \\ \hline \\ R^{1} & & \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ 34c, \ R^{1}=H, \ R^{2}=MeO: 90\% \\ \hline \\ 34c, \ R^{1}=H, \ R^{2}=MeO: 90\% \\ \hline \\ R^{2} & & \\ \hline \\ -PhSeOH \\ \hline \end{array}$$

Комлексы, содержащие металл с высокой оксофильностью, могут быть использованы для восстановления различных карбонильных соединений. Был разработан эффективный метод прямого дезоксигенирования ароматических кетонов с использованием высоковалентного диоксомолибденового комплекса в присутствии избытка фенилсилана. Применение 10 моль. % MoO₂Cl₂(H₂O)₂ при восстановлении флавона **37a** привело к образованию флав-2-ена **19a** с небольшой примесью 2-фенил-4-гидрокси-4*H*-хромена **38**. Мягкие условия проведения синтеза являются очевидным преимуществом при получении структур с редокс-активными группами [36].

При обработке флавона **37a** TiCl₃ в смеси этанола и водного аммиака происходит пинаконовое восстановление с образованием *бис*-флавенола **39a**. Однако в случае 4'-метоксифлавона **37b** выход димера **39b** составил не более 10%, и в качестве основного продукта образуется 4-гидрокси-4'-метоксифлаван **40** [37].

OMe
OH
$$\begin{array}{c}
\text{TiCl}_{3} \\
\text{EtoH, NH}_{3} \cdot \text{H}_{2}\text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{TiCl}_{3} \\
\text{EtoH, NH}_{3} \cdot \text{H}_{2}\text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{TiCl}_{3} \\
\text{EtoH, NH}_{3} \cdot \text{H}_{2}\text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{OMe}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{37a, R=Ph;} \\
\text{37b, 4-MeO-C}_{6}\text{H}_{4}
\end{array}$$

1.2. Реакции бензопирилиевых солей с С-, N-, О- и Р-нуклеофилами

1,4-Присоединение различных нуклеофилов к бензопирилиевым солям, выступающим в роли акцепторов Михаэля, приводит к 4*H*-хроменам. Так, диэтилфосфонат **41** и дифенилфосфиноксид **42** были получены окислительным присоединением, соответственно, триэтилфосфита и метоксидифенилфосфина к перхлорату 2-фенилбензопирилия **7** в толуоле [38, 39]. Аналогично реагируют другие нуклеофилы с солями бензопирилия, атака которых

осуществляется по γ -положению по отношению к атому кислорода. Например, 4- (фенилэтинил)-4*H*-хромен **43** был получен при присоединении фенилацетиленида лития [40]. Взаимодействие бензопирилиевых солей с разбавленной щелочью приводит обычно к 4*H*-хромен-4-олам **44**, однако присоединение гидроксид-аниона не всегда протекает селективно [41]. Спирты также легко присоединяются к бензопирилиевым солям в присутствии щелочи с образованием 4-алкоксифлав-2-енов **45** [42]. Алкилирование вторичных аминов перхлоратом флавилия было продемонстрировано на примере пиперидина [43].

Присоединение азид-аниона к солям бензопирилия **46** в ацетонитриле происходит преимущественно по γ-положению с образованием 4-азидо-2-арил-4*H*-хроменов **47**. При их нагревании в ксилоле в результате миграции азидной группы происходит изомеризация в 2-азидо-2*H*-хромены **48**, которые через нитрены превращаются в бензоксазепины-1,3 **49** [19].

При взаимодействии 3-(триметилсилил)-2-метилпропена с тетрафторборатами **23** в мягких условиях образуются 4-замещенные 4*H*-хромены **50**. Наличие донорной метоксигруппы в исходной бензопирилиевой соли значительно снижает реакционную способность [30].

Конденсацией 2-х экв. перхлората флавилия 7 с диизопропилэтиламином (DIPEA) в присутствии I_2 был синтезирован 1,3-бис(2-фенил-4H-хромен-4-ил)ацетон 51. Необычный процесс заключается в двукратном присоединении бензопирилиевой соли 7 к промежуточно образующимся енаминам 52a и 52b [44].

Хроменилиевые соли МОГУТ арилироваться под действием активированных ароматических соединений. Например, взаимодействие между перхлоратом фенилбензопирилия 7 и N,N-диметиланилином приводит к 4-(4-диметиламинофенил)-2фенил-4*H*-хромену 53 [45,46]. В реакции также были использованы (диметиламино)фениллитий и 4-(диметиламино)фенилмагнийбромид, однако в случае магнийорганического реагента выход хромена 53 составил 10% [47].

Асимметрическое сочетание 2-флавена **19а** с октаналем в присутствии избытка DDQ и 20 моль. % органокатализатора МакМиллона **B** приводит к образованию органованию органов

Более эффективным оказалось применение предварительно полученной соли бензопирилия вместо генерирования ее *in situ* из флавена и DDQ. Таким образом, стереоселективным α-алкилированием альдегидов трифлатом 2-фенилбензопирилия **23** в присутствии 2,6-лутидина и 20 моль. % катализатора МакМилона **В** синтезированы оптически активные 2-фенил-4*H*-хромены **55**. Основной стереоизомер образуется в *трео*-конфигурации с более высоким энантиомерным избытком по сравнению с *эритро*-изомером [49].

Если 4,4'-бис(флав-2-ен) **21a** обработать перхлоратом 2-фенилхроменилия **7** в смеси CH₃CN с MeOH или EtOH, то образуются тримеры типа **56**. Каскадный процесс включает присоединение катиона бензопирилия к винильной связи одного из пирановых фрагментов с последующей внутримолекулярной циклизацией по другой C=C связи пиранового кольца [28].

При действии триэтиламина на перхлорат 2-(2-гидроксифенил)-4-метилбензопирилия **57**, полученного из *о*-гидроксиацетофенона в смеси хлорной и уксусной кислот, синтезирован спиробензохромен **58**, являющийся термохромным пигментом. Нагревание его раствора приводит к раскрытию двух кислородсодержащих циклов с образованием сопряженной хиноидной структуры **59** с характерной синей окраской [9].

Трехкомпонентной конденсацией между 4-гидроксикумаринами 61, ацетоном и хлоридами 2-арил-4-метилбензопирилия 60 в присутствии Et₃N синтезирован ряд спирохроменов **62**, которые ΜΟΓΥΤ быть использованы В качестве термочувствительных индикаторов. Вместо кумаринов был использован также димедон, однако выходы спиропиранов 63 оказались ниже [10].

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Эффективный 2,4-диарил-4H-хроменов синтез оптически активных осуществлен стереоконтролируемым алкилированием фенолов 2-арилбензопирилия гексафторфосфатами **64**. Реакция представляет собой региоселективное электрофильное замещение в о-положение фенолов. Органокатализатор С способствует сближению в пространстве реакционных центров молекул в образующемся комплексе, что приводит к Высокий энантиомерный орто-замещению. избыток 10 % достигался применением моль. стерически нагруженной хиральной фосфорной кислоты (R)-C₈-TRIP в

i-Pr i-Pr μ -C₈H₁₇ ОН *i*-Pr μ -C₈H₁₇ i-Pr i-Pr \mathbf{C} , (R)-C8-TRIP

или

был

65

α-нафтола

присутствии Na₃PO₄. Также было установлено, что использование в синтезе солей бензопирилия, содержащих орто-заместитель в ароматическом кольце, приводит к снижению стереоселективности реакции [50].

R¹=H, 6-Cl, 6-Br, 7-MeO; R²=H, 4-Me, 4-*t*-Bu, 2(4)-Br, 3(4)-MeO, Ph; R³=3-MeO, 3,5-(MeO)₂, 2-*i*-Pr, 2,3-(-(CH₂)₄-)

Был разработан региоселективный синтез 4-замещенных 2-перфторалкил-4*H*-хроменов **68**, позволяющий получать широкий спектр соединений, содержащих фторалкильные группы [51]. Первоначально происходит циклизация 3-(перфторалкил)-3-феноксипропеналя **66** под действием кислоты Льюиса с образованием 2-гидрокси-2-перфторалкилхроменов **67**, обработка которых силиловыми эфирами енолов в присутствии SnCl₄ приводит к образованию 2-перфторалкил-4*H*-хроменов **68** с высокими выходами.

$$R^1$$
 — R^2 — R^2 — R^3 — R^2 — R^3 — R^3 — R^3 — R^4 — R^4

 R^3 =H, Me, t-Bu, MeO;

 $R_F = CF_3, \mu - C_3F_7, \mu - C_5F_{11}$

1.3. Синтезы на основе α,β-непредельных карбонильных соединений 1.3.1. Взаимодействие с С-нуклеофилами

1.3.1.1. Реакции с электронообогащенными ароматическими соединениями

Аннелированием α,β-непредельных альдегидов с метиловым эфиром 1,4дигидроксинафталин-2-карбоновой кислоты 69 в присутствии 10 моль. % фенилбороновой и уксусной кислот в кипящем толуоле синтезирован моллугин 70 и его изо-аналог – замещенный 3-фенил-1H-бензохромен **71**. Предложенный метод синтеза природного 3H-бензохромена **70** был использован В построении структурно схожих нафтопиранов, обладающих противомикробной активностью [7].

При конденсации флороглюцина с метилвинилкетоном в присутствии смеси фенилбороновой и пропионовой кислот в бензоле был синтезирован *трис*-хромен **72** с выходом 14%, являющийся аналогом ряда природных ксилокеталей [52].

Аналогичный подход был использован при синтезе 2,5,8-триметилпирано[3,2g]хромена 73, который получен присоединением метилвинилкетона к 5-метилрезорцину в
присутствии 35 масс. % амберлита-15 в кипящем бензоле. Дальнейшим взаимодействием
пиранохромена 73 с аллиловым спиртом и NIS с последующей радикальной циклизацией,
инициируемой AIBN и избытком гипофосфита 1-этилпиперидиния (1-ЕРНР), синтезированы
12-метилксилокетали 74а,b в виде смеси син,син- и син,анти-стереоизомеров в соотношении
1:1.2. [53].

При исследовании конденсации электронообогащенных фенолов с различными карбонильными соединениями авторами [54] было обнаружено, что нагревание смеси 3,5-диметоксифенола с 1-фенилбут-2-ен-1-оном в присутствии 3 моль. % рутенийгидридного комплекса **D** при 125 °C в 1,2-дихлорэтане приводит к образованию 2-метил-5,7-диметокси-3-фенил-4*H*-хромена **75**.

Двухстадийным «one-pot» методом синтезирован ряд 1-арил-3-(трифторметил)-1*H*-бензохроменов **78** конденсацией 2-нафтолов с α-трифторацетилстиролами **76**. Аннелирование β-нафтола с непредельными кетонами проводится в присутствии 20 моль. % DBU с образованием бензохроманолов **77**, дегидратация которых может быть осуществлена при добавлении каталитических количеств концентрированной серной кислоты [55].

Метиловые эфиры 1-арил-1H-бензохромен-3-карбоновых кислот **80a** были получены из β , γ -непредельных α -кетоэфиров **79** и 1- или 2-нафтолов в присутствии 5 моль. % Bi(OTf)₃. В реакцию могут быть введены различные кетоэфиры, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в ароматическом кольце [56].

Был разработан также энантиоселективный *«опе-рот»*-синтез оптически активных эфиров 1-арил-1H-бензохромен-3-карбоновых кислот **80b**. Первоначально происходит энантиоселективное присоединение по Михаэлю 2-нафтолов к β , γ -непредельным α -кетоэфирам в присутствии 20 моль. % хирального основания с образованием кетоэфиров **81**. Стереоконтроль реакции обусловлен применением органокатализатора на основе модифицированной арилтиомочевины **E**. Образующиеся α -кетоэфиры **81** в присутствии

элиминированию воды, что приводит к оптически активным сложным эфирам **80b** с *S*-конфигурацией. Процесс можно остановить на стадии присоединения по Михаэлю, если реакцию проводить в толуоле в отсутствие конц. H₂SO₄ [57].

каталитических количеств конц. H_2SO_4 подвергаются ацетализации и

Индийскими учеными [58] разработана каскадная реакция, приводящая к 1,3-диарил1*H*-бензохроменам **83** с высокими выходами. Трехстадийная последовательность включает кислотно-катализируемое присоединение α- или β-нафтолов к халконам **82a** в присутствии 10 моль. % *n*-ТСК с последующей циклизацией и формированием пиранового кольца в результате элиминирования воды. Было установлено, что использование 1- или 2-нафтолов в синтезе не оказывает существенного влияния на выход. Ранее такая конденсация осуществлялась в ЕtOH, насыщенном HCl, однако выходы составляли менее 50% [59].

Тандемная реакция между фенолами и метилкетонами ароматического ряда, катализируемая Fe(OTf)₃, открывает путь к синтезу 2,4-диарил-4*H*-хроменов **84a**. Механизм включает альдольно-кротоновую конденсацию метилкетонов с образованием 2-гидроксихалконов **82b**, сопряженное присоединение к ним фенолов как С-нуклеофилов, образование полукеталей **85** и их дегидратацию. Реакция была распространена на производные α- и β-нафтолов, а также пентанон-2. Авторами показано, что использование ацетофенонов, содержащих акцепторные группы (CF₃ и NO₂), приводит к снижению выходов 2,4-диарил-4*H*-хроменов **84a**. Кроме того, каскадный процесс может осложняться побочным образованием продуктов тримеризации метилкетонов — 1,3,5-триарилбензолов, выход которых увеличивается с ростом температуры [60]. Реакция также была осуществлена в присутствии 1.5 экв. конц. H₂SO₄ при нагревании без растворителя [61].

Конденсация 3-метоксипирокатехина с 2 экв. ацетофенонов в присутствии 1 экв. n-ТСК в гексане обеспечивает доступ к 8-гидрокси-4-метил-7-метокси-2,4-диарил-4H-хроменам **84b**. В реакцию с 3-метоксипирокатехином могут вступать также α , β -еноны, однако 4-нитроацетофенон и алкилфенолы (3-Me, 4-t-Bu) оказываются не активными в данном превращении [62].

Каскадной реакцией между нафтолами или замещенными фенолами и 2-х эквивалентов ароматических метилкетонов в присутствии 3 моль. % AuCl₃ и AgOTf синтезирован ряд 1,3-диарилбензохроменов **84c** и 2,4-диарил-4H-хроменов **84a**. Было установлено, что в конденсации оказываются не активными фенолы с акцепторными группами, а также пропиофенон. При использовании алифатических кетонов реакция протекает менее региоселективно и образуется смесь 1H- и 3H-бензохроменов. В реакции также могут быть использованы халконы и β , γ -непредельные α -кетоэфиры [63].

Трехкомпонентная реакция нафтолов, замещенных ацетофенонов и триэтилортобензоата обеспечивает доступ к 1-этокси-1,3-диарил-1*H*-бензохроменам **85**. Процесс катализируется ионной жидкостью на основе гидросульфата имидазолия, закрепленной на силикагеле **E**. Преимущество использования таких твердофазных кислотных катализаторов в сравнении с традиционными солями имидазолия заключается в их легкой регенерации [64]. Вместо ионной жидкости был использован также оксоамидный комплекс TiCl₄ в качестве катализатора [65,66].

R=H, Me, OH, MeO, Cl, Br, NO₂

Региоселективный синтез 1,3-диарил-1*H*-бензохроменов **83** осуществлен мультикомпонентной реакцией между 1- или 2-нафтолами, ацетофеноном и ароматическими альдегидами в присутствии 10 моль. % хелатного комплекса хлорида железа (II) **F**. Реакцию проводили в отсутствие растворителя при сонохимической активации [67].

Трехкомпонентная конденсация между изатином или нингидрином, ароматическими метилкетонами и 2-нафтолом в присутствии 15 моль. % n-ТСК в водной среде при микроволновой активации приводит к образованию спиросочлененных 3-арил-1H-бензохроменов **86** [68].

Кислотно-катализируемая домино-реакция между индолами и 2-гидроксихалконами 82с была разработана с целью получения функционализированных 2,4-дизамещенных 4*H*-хроменов 87. Последовательность превращений заключается в 1,4-присоединении индолов к α,β-непредельным кетонам 82с в присутствии 10 масс. % сульфированной полистирольной смолы (амберлит-15), циклизации аддукта Михаэля и элиминировании воды с формированием бензопиранового скелета [69]. Аналогичный метод был использован для получения таких же 4*H*-хроменов 87 при катализе олеиновой кислотой. Применение органической кислоты в водной среде вместо амберлита-15 значительно упрощает проведение синтеза и уменьшает количество отходов. Однако попытки осуществления мультикомпонентной реакции между индолом, ацетофеноном и салициловым альдегидом, которая позволила бы избежать стадии получения 2-гидроксихалконов, приводили только к бис(индолил)метильным производным [70]. Схожая конденсация между замещенными индолами и 2-гидроксихалконами была осуществлена в присутствии 10 моль. % I₂ в кипящем толуоле и является наиболее удобным методом синтеза индолилзамещенных 4*H*-хроменов 87. В исследуемом превращении также был использован 7-азаиндол [71].

Метод а: 10 масс. % амберлита-15 РhMe,
$$\Delta$$
, 3–4 ч метод б: 15 моль. % олеиновой к-ты R^2 =H, Me; R^3 =H, 5-Cl, 5-MeO метод B: 10 моль. % I_2 РhMe, Δ , 3 ч метод B: I_2 Метод В: 60–79%

Мультикомпонентной реакцией между индолами, ацетофенонами и салициловыми альдегидами в присутствии 10 моль. % L-пролина синтезирован широкий индолилзамещенных 2-арил-4H-хроменов **87**. Каскад превращений включает катализируемую аминокислотой конденсацию 2-гидроксибензальдегидов с ароматическими метилкетонами, присоединение по Михаэлю индолов к образующимся а, β-енонам, внутримолекулярную циклизацию и элиминирование воды. Мягкие условия реакции, а также возможность использования большого числа различных субстратов делают метод универсальным в синтезе индолилзамещенных 4H-хроменов. В реакции также ΜΟΓΥΤ быть использованы гетероароматические метилкетоны и тетралон-1, но конечные продукты образуются с меньшими выходами, чем в реакциях с ацетофенонами [72].

1.3.1.2. Реакции с метиленактивными соединениями

Конденсация 2-гидроксистирилметилкетонов **82d** с ацетоуксусным эфиром в присутствии NaOH сопровождается кетонным расщеплением β-кетоэфиров **88** с образованием 4-ацетонил-2-метил-4*H*-хроменов **89a**. Однако из 2-гидроксихалкона **82e** и бензоилацетоуксусного эфира в этих условиях образуется смесь 2-фенил-4-фенацил-4*H*-хромена **89c** и 2-фенил-4-фенацил-4*H*-хромен-3-ил-карбоновой кислоты **89b** [73].

Присоединение по Михаэлю активированных нитрилов к 2-гидроксихалконам **82c**, нуклеофильное присоединение к нитрильной группе и дегидратация обеспечивают доступ к 4-(цианометил)-2-арил-4*H*-хроменам **90**. Однако в случае малононитрила добавление основания изменяет ход реакции и образуются только (хромен-4-илметил)арилкетоны **91**. Хромены **90** образуются в виде смеси стереоизомеров с преобладанием э*ритро*-формы [74].

Присоединение по Михаэлю нитрометана к 2-гидроксихалконам **82c** с последующей циклизацией и элиминированием воды в этаноле при 110 °C обеспечивает доступ к 4-нитрометил-2-арил-4*H*-хроменам **92**. В данном методе не используется какой-либо катализатор, и процесс представляет собой простой и эффективный способ получения нитрометилзамещенных бензопиранов. Однако было обнаружено, что халконы, содержащие нитрогруппу в любом из ароматических колец, оказываются не активными в данном каскадном превращении. Вместо нитрометана также с успехом был использован нитроэтан [75].

$$R^{1} \xrightarrow{O}_{OH} \xrightarrow{R^{2}} \xrightarrow{\text{MeNO}_{2}} R^{1} \xrightarrow{O_{2}N} R^{2}$$

$$82c \qquad R^{2} \xrightarrow{\text{EtOH, 110 °C}} R^{1} \xrightarrow{O_{2}N} R^{2}$$

R¹=H, 6-Cl, 6-Br, 8-MeO R²=H, 2(3)-Me, 4-*t*-Bu, 2-Cl, 3(4)-Br, 4-MeO

Большое число α,β-непредельных кетонов были получены сочетанием производных ацетогидроксамовой кислоты 93 с содержащими интернальную кратную связь

пропаргиловыми спиртами **94** в присутствии 5 моль. % димерного комплекса родия (III) **G** и основания. Реакция оказалась применима к субстратам, содержащим как донорные, так и акцепторные заместители в структуре исходного производного **93**. Полученные α,β-еноны **82f** могут быть

использованы в синтезе 4H-хроменов. Так, например, 2-(n-толил)-4-метил-4-нитрометил-4H-хромен **95** получен при конденсации нитрометана с β -метил-2-гидроксихалконом [76].

Функционализированные γ-нитрокетоны могут быть использованы в синтезе энантиомерно обогащенных 4-нитрометил-4*H*-хроменов, что было показано в работе [77] на примере синтеза 4-нитрометилфлавена **97**. Исходные аддукты реакции Михаэля **96** получают органокаталитическим присоединением α-нитрокетонов к 2-гидроксихалконам **82c** в присутствии 20 моль. % скварамида **I**, в результате чего

$$OMe \\ H \\ N \\ F_3C \\ NH \\ CF_3$$

$$O \longrightarrow NH$$

$$I \\ O$$

достигается высокий энантиомерный избыток. Было продемонстрировано, что *R*-изомер унитрокетона **96** подвергается гидролизу спиртовым раствором LiOH и при дальнейшей циклизации, катализируемой йодом, превращается в 2-фенил-4-(нитрометил)-4*H*-хромен **97** без потери оптической чистоты.

В конденсациях с α,β-непредельными кетонами 1,3-дикарбонильные соединения реагируют не однозначно, и направление реакции зависит от пространственных факторов. Так, например, ацетилацетон дает с 2-гидроксихалконом 4*H*-хроменилацетилацетон **99**, однако в случае циклических 1,3-дикетонов (димедона, циклогексан-1,3-диона, 2-гидрокси-1,4-нафтохинона) образуются производные диоксабицикло[3.3.1]нонана **98** [78]. Если смесь 2-гидроксихалкона с ацетилацетоном нагревать в смеси спирта и 40%-ного водного NаOH, то конденсация промежуточного трикетона **100** происходит по ацетильной С=О группе с образованием 4-фенацил-2-метил-4*H*-хромена **89d** [79].

Описано получение замещенного 2-фенил-4*H*-хромена **102** на основе присоединения по Михаэлю енаминона **101** к 2-гидроксихалкону и циклодегидратации [80].

Последовательность превращений, включающая присоединение к 2-гидроксихалконам **82f** 6-амино-1,3-диметилурацила, внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по карбонильной группе и элиминирование воды, была использована в синтезе замещенных 4*H*-

хроменов **103**. Применение бифункционального катализатора из наноструктурной окиси меди, модифицированной палладием (CuO-Pd NPs), обеспечивает высокую селективность процесса, а катализатор может быть многократно использован [81].

Авторами [82] разработан органокаталитический асимметрический синтез 2,4-диарил-

4H-хроменов **29** на основе каскадных превращений o-хинонметидов **104**, генерируемых *in situ* из арилсалициловых спиртов. Последовательность реакций, включающая алкилирование β -кетокислот в присутствии пространственно затрудненной хиральной фосфорной кислоты **J** и декарбоксилирование, приводит к

функционализированным кетонам **105**. Добавление 50 моль. % Sc(OTf)₃ способствует дальнейшему внутримолекулярному присоединению по карбонильной группе арилкетонов **105** и элиминированию воды, что обеспечивает доступ к диарил-4*H*-хроменам **29** с высоким энантиомерным избытком.

Конденсацией между основаниями Манниха **106** и илидом на основе фенацилтрифенилфосфониевой соли **107** синтезированы конденсированные 4*H*-хромены **10а,с**. По-видимому, происходит присоединение илида фосфора **107** к хинонметидам **108** с последующей циклизацией по карбонильной группе с образованием цвиттер-ионов **109**.

104

Дальнейшее элиминирование термодинамически стабильной молекулы трифенилфосфиноксида приводит к 4*H*-хроменам **10а,с** [83].

Региоселективное [4+2]-аннелирование α,β-непредельных арилкетонов **82g** к 1метиленбензохромену 111, полученному insitu ИЗ перхлората 1,3-диметил-8гидроксинафтопирилия 110 под действием основания О, приводит к образованию оптически активных спиросочлененных 1*H*-бензохроменов **112**. Стереонаправленность реакции обусловлена использованием Ĥ O $\bar{N} H_2 \\$ хирального диамина О и бензойной кислоты, отсутствие которой значительно снижало оптическую чистоту продукта [84].

При взаимодействии фенацилмалононитрила **113** с *n*-бензохиноном в присутствии 5 моль. % ТВАF в ДМСО был получен 2-фенил-4-циано-4*H*-хромен **114** [85].

Вместо α , β -енонов в синтезе 4H-хроменов был использован o-гидрокси- β -нитростирол **115**. Так был осуществлен двухстадийный «one-pot»-синтез оптически активного (-)-2-метил-4-(нитрометил)-4H-хромена **117** энантиоселективным присоединением по Михаэлю ацетона к нитроолефину **115** с

последующим элиминированием воды из образующегося хроманола 116 в присутствии 20

моль. % *n*-ТСК. Стереоконтроль реакции обеспечивается использованием 10 моль. % каталитической системы на основе 9-амино-9-дезоксиэпихинина **H** и дифенилуксусной кислоты [86].

1.3.1.3. Взаимодействие с элементоорганическими соединениями

Первый пример синтеза 4*H*-хроменов на основе присоединения реактивов Гриньяра к халконам был разработан в 1924 г. Такой подход позволил получать 2,4-дизамещенные 4*H*-хромены в мультиграммовых количествах. Присоединением фенилмагнийбромида к 2-гидроксихалконам с последующей обработкой насыщенным водным раствором NH₄Cl были получены 2,4-диарилхроман-2-олы **118** в результате циклизации промежуточных пропан-1-онов **105**. Дальнейшая дегидратация хроман-2-олов **118** в кипящей АсОН приводит к образованию 2,4-диарил-4*H*-хроменов **29** [87].

OH Ar
$$\frac{1. \text{ PhMgBr, Et}_2\text{O, }\Delta}{2. \text{ NH}_4\text{Cl, H}_2\text{O}}$$
 OH $\frac{\text{Ph}}{\text{OH}}$ OH $\frac{\text{Ar}}{\text{OH}}$ Ar $\frac{\text{AcOH, }\Delta}{\text{1 q}}$ OH $\frac{\text{Ar}}{\text{1 q}}$ Ar $\frac{\text{AcOH, }\Delta}{\text{1 q}}$ Ar=Ph, $\frac{\text{Ph}}{\text{OH}}$ Ar=Ph, $\frac{\text{Ph}}{\text{OH}}$ Ar=Ph, $\frac{\text{Ph}}{\text{OH}}$ Ar=4-Me-C₆H₄, $\frac{\text{$

Взаимодействие фенилмагнийбромида с бензо[f]кумарином **119** в эфире приводит к смеси продуктов 1,2- и 1,4-/1,2-присоединения, сопровождающееся в последнем случае раскрытием пиранового цикла, что приводит к смеси 3,3-дифенил-3*H*-бензохромена **120** и 1,3-дифенил-3-(1-гидрокси-2-нафтил)пропан-3-она **121**. При дальнейшей циклизации арилкетона **121** в кипящей уксусной кислоте был получен 1,3-дифенилбензо[f]хромен **10a** [88]. Аналогично получен его структурный изомер, 2,4-дифенил-4*H*-бензо[g]хромен, из бензо[g]кумарина и фенилмагнийбромида [89], а также синтезированы некоторые другие дизамещенные 4*H*-хромены [90], 4*H*-бензо[*h*]хромены [91] и 1*H*-бензо[f]хромены [92]. В то же время присоединение метилмагнийиодида к 7-гидрокси-4-метилкумарину в кипящем ТГФ происходит селективно с образованием 2-метильного производного хромена [93].

В синтезе 2,4-дизамещенных 4*H*-хроменов был также использован 4-(2-гидроксифенил)-бут-3-ен-2-он **82d**, при конденсации которого с фенилмагнийбромидом с последующим разложением реакционной смеси водным раствором NH₄Cl был получен 2-метил-4-фенил-4*H*-хромен **123** с небольшой примесью хроманола **122**. По-видимому, происходит 1,4-присоединение реактива Гриньяра с последующей циклизацией интермедиата **122** [94].

OH 2 PhMgBr Et₂O,
$$\Delta$$
, 3 q PhH OMgBr NH₄Cl H₂O OH -H₂O OH 123, 50%

На основе ртутьорганических соединений **124** был разработан эффективный метод синтеза 3-(2-гидроксиарил)пропан-1-онов **105**, которые легко могут быть превращены в соответствующие 4*H*-хромены. Первоначально происходит катализируемое PdCl₂ сочетание халконов **82h** с 2-гидроксиарилмеркурхлоридами **124** в двухфазной системе 3 М HCl/CH₂Cl₂ в присутствии катализатора межфазного переноса с образованием 2-гидроксиарилпропанонов **105**, находящихся в равновесии с циклическими полуацетальными формами **118**. Дальнейшее нагревание хроман-2-олов **118** с каталитическим количеством *n*-TCK способствует образованию хроменов **29** в результате элиминирования воды [95].

Согласно литературным данным, первый асимметрический синтез флавенов был осуществлен японскими учеными в 2007 г в две стадии. Первоначально проводится стереоконтролируемое присоединение арилбороновых кислот к 2-гидроксихалконам 82с в

присутствии 0.1 моль. % хирального фосфинового комплекса Pd^{2+} **K** и 10 моль. % $Ag[BF_4]$ в

качестве сокатализатора с образованием 3-(2-гидроксиарил)пропан-1-онов **125**, подвергающихся самопроизвольной ацетализации в более стабильные 2,4-диарил-2-хроманолы **126**. Последующая дегидратация под действием *n*-ТСК приводит к энантиомерно чистым 2,4-диарил-4*H*-хроменам **127**. Добавление соли серебра

Ph Ph N=CHPh

Me
$$\frac{P}{P}$$
 N=CHPh

Ph N=CHPh

 $\frac{P}{P}$ N=CHPh

 $\frac{P}{P}$ N=CHPh

катализирует присоединение малоактивных в реакции алкоксизамещенных фенилбороновых кислот [96].

Асимметрический синтез 2-метил-4-пентил-4*H*-хромена **129** был осуществлен двухстадийно сочетанием 3-нонен-2-она с 2-гидроксифенилбороновой кислотой в

присутствии 3 моль. % димера хлорида бис- (циклооктен)родия (I) и 3.3 моль. % хирального фосфорного лиганда \mathbf{L} с образованием смеси арилкетона $\mathbf{128a}$ и хроманола $\mathbf{128b}$, которая в присутствии n-ТСК превращается в 4H-хромен $\mathbf{129}$ в результате циклизации и дегидратации. Стереоконтроль реакции осуществляется

хиральным пространственно затрудненным лигандом в металлокомплексе на стадии сочетания енона с фенилбороновой кислотой [97].

1.3.2. Взаимодействие с гетеронуклеофилами

Эффективный метод синтеза 2-арил-4*H*-хромен-4-илсульфидов **130а,b** основан на конденсации тиолов с замещенными 2-гидроксихалконами **82c** в кипящем толуоле. В реакцию могут быть введены как арил- и гетероарилзамещенные меркаптаны, так и алифатические тиоспирты, например, додецилтиол. Установлено, что электронные эффекты заместителей в исходных реагентах не оказывают существенного влияния на выход сульфидов [98].

N-N
Ar'
HS
O
Ar
PhMe,
$$\Delta$$
6-10 q

R¹=C₁₂H₂₅, 3-F-C₆H₄, 4-t-Bu-C₆H₄

Ar

X

X=H, MeO, Hal
Y=O, S

SR¹
PhMe, Δ
OH
82c
6-10 q
130b, 70-78%

Ar'=
X
X=4-t-Bu, 2-Cl

Подобная реакция была разработана в трехкомпонентном варианте. Конденсацией салицилового альдегида, ацетофенона и тиофенола в присутствии L-пролина синтезирован 4H-хромен **130c**. В качестве донора Михаэля был также использован бензотриазол, из которого получен 4H-хромен **131** [72].

1.4. Присоединение фенолов и нафтолов к арилацетиленам

При алкилировании 2-нафтолов арилзамещенными пропаргиловыми спиртами **132b** в присутствии 20 моль. % гексафторфосфата тетрабутиламмония синтезирован ряд 1,3-диарил-1*H*-бензохроменов **10a**. Последовательность превращений, приводящая к формированию пиранового фрагмента, включает конденсацию алкинов с 2-нафтолом и последующую 6-эндо-диг-циклизацию. Использование эфиров карбоновых кислот **132a** приводит к производным нафтофуранилуксусных кислот **133** в результате 5-экзо-диг-циклизации [99].

Домино-реакцией между арилацетиленами и замещенными фенолами или нафтолами в присутствии ZnCl₂ были синтезированы 2,4-диарил-4-метил-4*H*-хромены **84e**. Последовательность превращений заключается в димеризации терминальных арилалкинов в винилацетилены **132c**, присоединении фенолов по тройной связи и внутримолекулярной циклизации с образованием целевых структур **84e**. Было также установлено, что проведение синтеза при более высоких температурах приводит к изменению направления реакции и основными продуктами оказываются 2,4-диарил-2*H*-хромены **84d**. Электронодефицитные фенолы (4-нитрофенол и 4-гидроксибензальдегид) оказываются не активными – вместо образования хроменов происходит тримеризация арилацетиленов на ZnCl₂ [100].

1.5. Перегруппировки, приводящие к 4*H*-хроменам

При изучении циклоприсоединения тетрахлордегидробензола **135a**, генерируемого *in situ* из хлорида 2-карбоксиарилдиазония **135**, с α,β-непредельными альдегидами было установлено, что в реакции с коричным альдегидом в кипящем CHCl₃ образуется 2-фенил-5,6,7,8-тетрахлор-2*H*-хромен **134a**. Механизм реакции включает формальное [2+2]-циклоприсоединение с образованием бензоксетана **135b**, перегруппировка которого через *о*-хинонметид **135c** приводит к конечному 2*H*-хромену **134b**. Однако при проведении реакции без растворителя при температуре кипения коричного альдегида был получен только 2-фенил-

5,6,7,8-тетрахлор-4*H*-хромен **134a**, который, по-видимому, образуется в результате термической изомеризации 2*H*-хромена **134b** [101]. В циклоприсоединение с дегидробензолом также были введены винилкетоны, этилакрилат и метилтиоакрилат [102].

Необычный результат был получен при взаимодействии коричного альдегида с 2,5-диалкилфеноксимагнийбромидами **136**. Вместо ожидаемых 2-арил-2*H*-хроменов **137** образовывались 2-арил-4*H*-хромены **32**. Было установлено, что флав-3-ены **32** под действием избытка арилоксимагнийбромида **136** изомеризуются в соответствующие 4*H*-хромены **32** [103].

Реакция была распространена на синтез ряда других замещенных 2-арил-4H-хроменов и 3-арил-1H-нафтопиранов, а также изучено влияние природы алкоксимагний-производных на изомеризацию 2H-хроменов в 4H-изомеры [104, 105].

Незамещенные по 4-ому положению эфиры хромен-2-карбоновых кислот **138b** были получены из этиловых эфиров 3-[2-(бромметил)арилокси]проп-2-еновых кислот **139** в присутствии 2 экв. Сs₂CO₃ и 1 экв. тиофана при кипячении в 1,2-дихлорэтане. Роль тетрагидротиофена заключается в промежуточном образовании тиофаниевой соли **140**, из которой под действием основания генерируется илид серы, самопроизвольно циклизующийся в 2*H*-хромен **138a**. Дальнейшая изомеризация, катализируемая Cs₂CO₃, способствует образованию 4*H*-хроменов **138b**. При использовании K₂CO₃ в качестве основания реакция останавливается на стадии образования 2*H*-хроменов **138a**. Авторами также было установлено, что наибольшая скорость изомеризации этил-(2*H*-хромен-2-ил)карбоксилата **138a** в соответствующий 4*H*-хромен наблюдается в присутствии Cs₂CO₃ [106].

$$R^1$$
 0.1 экв. тиофана R^1 1 экв. тиофана 2 экв. K_2CO_3 ДХЭ, Δ 138a, $75-99\%$ 138a; 138b > 20:1 R^1 = H, 6-t-Bu, 6-Me, 6(7)-Cl, 6-Br; R^2 =Me, Et, i -Pr, Bn R^1 Br 138b; 138a > 20:1 R^1 = H, 6-t-Bu, 6-Me; R^2 =Me, Et, i -Pr, R^2 =Me, Et, i -Pr, R^3 =Me, Et, i -Pr

Силилзамещенные 4*H*-хромены **143** были получены внутримолекулярной циклизацией арилоксисилилацетиленов **141** в присутствии 5 моль. % комплекса палладия (0) и 5 моль. % трибутилфосфина через промежуточное образование замещенных метиленхроманов **142**. Добавление в реакционную смесь 0.5 экв. уксусной кислоты катализирует [1,3]-сигматропную перегруппировку метиленовых производных, приводящую к силилзамещенным 4*H*-хроменам **143**. Акцепторные заместители в бензольном кольце сильно замедляют реакцию, что приводит к низкому выходу продукта циклизации [107].

Ключевой в синтезе диастереомеров альбоатрина (alboatrin) **145a,b** 7-(*трет*-бутилдиметилсилилокси)-2,5-диметил-4*H*-хромен **144c** был получен в 4 стадии конденсацией 5-метилрезорцина с акриловой кислотой с последующей защитой гидроксильной группы TBSCl с образованием хроман-2-она **144a**, который подвергали метиленированию под действием реагента Теббе и кислотно-катализируемой перегруппировке в 4*H*-хромен **144c**. Дальнейший синтез альбоатринов **145a,b** осуществлен из 4*H*-хромена **144c** через алкоксибромирование под действием аллилового спирта и NBS с образованием хромана **144d**, при радикальной циклизации которого получен конечный продукт в виде смеси стереоизомеров **145a,b** [108].

При изучении палладий-катализируемой изомеризации 1,1-диарилбут-3-енов было установлено, что миграция кратной связи в 2-(1-фенилбут-3-енил)феноле **146b** под действием 20 моль. % Pd(OAc)₂ в присутствии избытка триэтиламина сопровождается замыканием пиранового цикла с образованием 2-метил-4-фенил-4*H*-хромена **123**. Однако применение каталитической системы на основе PdCl₂ и FeCl₃ в отсутствие основания вызывает только миграцию кратной связи и образование 2-(1-фенилбут-1-енил)фенола **146a** в *E*-конфигурации [109].

Синтез 1,3-дифенил-1*H*-бензохромена **10a** был осуществлен в результате депротонирования пирилиевой соли **147** под действием основания с последующей [1,5]-сигматропной перегруппировкой. Также были получены 1,2,3-тризамещенные 1*H*-бензохромены [110].

1-(Диарилвинил)-3-фенил-1*H*-бензохромен **150** выделен в качестве побочного продукта в синтезе 3-(диарилвинил)-3-фенил-3*H*-нафтопирана **149** при конденсации 2-нафтола с пропаргиловым спиртом **148** в присутствии активированной окиси алюминия. Авторы полагают, что 1*H*-бензохромен **150** может образовываться в результате кислотно-катализируемого [1,5]-сигматропного сдвига [111].

Катализируемая конц. Н₂SO₄ перегруппировка гидроперекиси триметилиндана **152**, полученная окислением углеводорода **151** кислородом в водном растворе Na₂CO₃, обеспечивает доступ к 2,4,4-триметилхроман-2-олу **153**, дегидратации которого в присутствии щавелевой кислоты приводит к 4*H*-хромену **154**. Ключевой стадией процесса является миграция арильной группы к электронодефицитному атому кислорода [112].

1.6. Реакции [4+2]-циклоприсоединения

Синтезы, основанные на превращениях *о*-хинонметидов, широко используются при получении кислородсодержащих гетероциклов. Одним из таких примеров является последовательность реакций димеризации и элиминирования, приводящая к алкоксизамещенным 2,4-диарил-4*H*-хроменам **156**. Первоначально происходит катализируемое кислотой Льюиса генерирование *in situ o*-хинонметидов **157a** из 2-

винилфенолов **155**. Последующее [4+2]-циклоприсоединение между *о*-хинонметидами и исходными *о*-винилфенолами приводит к аддуктам **157b**, которые превращаются в конечные 2,4-диарил-4*H*-хромены **156** в результате элиминирования *м*-алкоксифенола. Было показано, что в реакции участвуют только электронообогащенные 2-винилфенолы, содержащие метокси-, бензилокси, аллилокси,

$$R$$
 О P ОН R R = 9-антрил

пропаргилокси- и др. группы. Попытки проведения асимметрического синтеза на примере получения 4-метил-7-метокси-2,4-дифенил-4*H*-хромена **156a** в присутствии хиральной фосфорной кислоты **P** приводили к незначительному энантиомерному избытку [113].

Аналогичная реакция димеризации была реализована для серии арилзамещенных 2-

винилфенолов **157** в присутствии 1 моль. % кислоты Бренстеда **Q**. Использование гетерогенного катализатора на основе окиси алюминия, модифицированной органической сульфокислотой **Q**, обеспечивает как высокую конверсию исходных 2-винилфенолов **157**, так и селективное образование 2,4-диарил-4*H*-хроменов **156** [114]. Был предложен также модифицированный сульфокислотный катализатор MIL-101-NH-RSO₃H для синтеза 2,4-диарилбензопиранов **156** [115].

4*H*-Хромен **158** был синтезирован из 3,5-ди-(*трет*-бутил)фенола и фенилацетилена при катализе комплексом на основе низковалентного галлия **R**. Последовательность превращений заключается в гидроарилировании фенилацетилена замещенным фенолом с образованием гидроксистирола **159a** и *о*-хинонметида **159b**, дальнейшее [4+2]-циклоприсоединение между которыми и элиминирование ди-(*трет*-бутил)фенола из аддукта Дильса-Альдера **159c** приводят к 4*H*-хромену **158**. Было установлено, что гидроарилирование не протекает при наличии в бензольном кольце сильных донорных групп [116].

Аналогичный подход был использован синтеза для широкого ряда электронообогащенных 2,4-диарил-4-метил-4H-хроменов **156**. Гидроарилирование терминальных арилацетиленов метоксифенолами в присутствии 10 моль. % In(OTf)₃ при микроволновой активации с последующим циклоприсоединением и элиминированием приводит к образованию 4*H*-хроменов **156**. Интересно отметить, что в случае метилового эфира гидрохинона основными продуктами являются замещенные 4-гидроксииндены 160 [117].

Каскадная реакция между салициловыми спиртами и азидостиролами была использована в синтезе широкого ряда 2,4-дизамещенных 4H-хроменов **4**. Механизм реакции включает [4+2]-циклоприсоединение o-хинонметидов, генерируемых $in\ situ$ из салициловых спиртов **161** в присутствии 20 моль. % $Sc(OTf)_3$, к α -азидостиролам с последующим элиминированием азидоводорода. Для связывания воды в реакционную смесь добавляют молекулярные сита. Исследуемая реакция была распространена на субстраты, содержащие как донорные, так и акцепторные заместили. Также было показано, что использование алкилзамещенных предшественников o-хинонметидов приводит к ожидаемым 4H-хроменам, но с меньшими выходами, однако α -алкилвинилазиды оказываются не активными в данном превращении [118].

$$R^1$$
 ОН R^2 ОН R^2 ОН R^2 ОН R^2 ОН R^2 ОН R^2 ОН R^3 Диоксан, 80 °C, 4 ч R^3 Диоксан, 80 °C, 4 ч R^3 Диоксан, 80 °C, 4 ч R^4 Аг R^4

1.7. Метатезис олефинов

С высоким выходом был осуществлен синтез флав-2-ена 19а метатезисом 1-(2аллилфенокси)-1-фенилэтилена 162а в присутствии 5 моль. % катализатора Граббса второго поколения S. Исходный олефин 162а получен в две стадии из доступного о-аллилфенола через бензоилирование и метиленирование реагентом Теббе [119].

Метатезисом (o-аллилфенокси)акрилата **162b** на катализаторе Граббса **T** осуществлен

синтез сложного эфира 34а. Исходный олефин был получен конденсацией о-аллилфенола с этиловым эфиром 2-бром-3-(пирролидин-1-ил)пропановой кислоты 163 в присутствии гидрида натрия с последующим иодметилированием и N-метилпирролидинийбромида элиминированием под действием Na₂CO₃ в этаноле [120].

1.8. Другие методы синтеза 4*H*-хроменов

Присоединение 2-метиленхромана 164 к этиловому эфиру глиоксиловой кислоты в присутствии ZnCl₂ сопровождается миграцией протона из β-положения пиранового цикла, что приводит к 4*H*-хромену **165** [121].

При окислительном расщеплении флавана **166** КМпО₄ в ацетоне была получена 2,4,4,7-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота **167**. Дальнейшее нагревание кислоты **167** в хинолине в присутствии каталитических количеств хромита меди (II) приводит к ее декарбоксилированию и дегидрированию с образованием смеси хроман-2-ола **168a** и 2,4,4,7-тетраметил-4*H*-хромена **168b** [122].

Замещенный нафтооопиран **169** получен конденсацией 2-х экв. 2-нафтола с бензоилуксусным альдегидом с последующим элиминированием воды в присутствии 10 моль. % *n*-TCK с выходом 48% [123].

Элиминирование тозилат-аниона из *цис*-тозилата тетраметоксихроман-3-ола **171** под действием 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) происходит не селективно и приводит к смеси тетраметоксифлав-2-ена **170b** и тетраметоксифлав-3-ена **170a** в соотношении 1:1 с высоким суммарным выходом. Использование более сильного основания, диизопропиламида лития, при низкой температуре не влияет на регионаправленность реакции, но приводит к сильному снижению суммарного выхода изомеров. Направление элиминирования из *цис*-тозилата можно объяснить наличием атомов водорода в *транс*-расположении относительно тозилатной группы при С-2 и С-4. Однако элиминирование ТsO⁻ из *транс*-изомера **171** в аналогичных условиях происходит региоселективно с образованием тетраметокси-3-флавена

170а, так как единственный атом водорода в *транс*-положении к тозилокси-группе находится при С-4 [124].

DBU: суммарный выход 80% LDA: суммарный выход 23%

В среде безводного гидразина [125] или его смеси с хлорбензолом при нагревании происходит разложение тозилата *цис*-5,7,4'-триметоксифлаван-3-ола **172** с образованием замещенного флав-2-ена **173** [126]. Аналогичным образом осуществлен также синтез 7,8,3',4'-тетраметоксифлавена из соответствующего *цис*-тозилата [127].

2-Метил-4*H*-хромен **175** был получен из *о*-гидроксибензилацетона **174** в результате внутримолекулярной циклизации и дегидратации при длительном выдерживании эфирного раствора над безводным сульфатом натрия. По-видимому, происходит смещение равновесия между 4-(2-гидроксифенил)бутан-2-оном **174** и хроман-2-олом **176** в растворе в сторону циклического продукта за счет последующего необратимого связывания воды в кристаллогидрат [128].

Присоединением избытка метилмагнийбромида к 6-гидрокси-4,4,5,7-тетраметилхроман-2-ону **177** в эфире с последующим разложением алкоголята водным раствором NH₄Cl и элиминированием воды под действием *n*-TCK из хроманола **178** синтезирован замещенный 4*H*-хромен **179**. Было установлено, что проведение реакции Гриньяра в ТГФ при длительном кипячении приводит в основном к образованию хромана **180** [129].

Аналогичным образом из хроман-2-она и циклогексилмагнийбромида в две стадии синтезирован 2-циклогексил-4*H*-хромен с суммарным выходом 23% [33].

При обработке кетона **181** избытком LDA в ТГ Φ через генерирование дегидробензола и енолята **181а** был получен 2,4-диарил-4*H*-хромен **182** [130].

При кипячении растворов 1,5-дикетонов 183 в уксусной кислоте происходит внутримолекулярная циклизация и дегидратация с образованием 4-фенацилфлавенов 184. Исходные дикетоны 183 получены конденсацией салициловых альдегидов с 2 экв. ацетофенонов в присутствии щелочи с последующим подкислением раствора. Замещенные флавены 184 легко подвергаются дегидрированию при кипячении в АсОН в присутствии конц. соляной кислоты и кислорода воздуха с образованием 4-фенацилиденфлавенов 185 [131]. Аналогичный метод использован позднее в синтезе 4-фенацил-4'-метоксифлавена [132] и некоторых производных 7- и 8-метоксифлавена [133].

Таким образом, основными способами получения 2-замещенных и 2,4-дизамещенных 4H-хроменов в настоящее время являются присоединение нуклеофилов к бензопирилиевым солям, реакции циклизации с участием α , β -енонов, [4+2]-циклоприсоединение с участием o-хинонметидов и изомеризация 2H-хроменов. В случае 2-замещенных 4H-хроменов набор методов синтеза ограничивается восстановлением производных флавоноидов, метатезисом и изомеризацией 2H-хроменов. Многие методы требуют применения специфических реагентов и катализаторов, а также ограничены использованием узкого набора субстратов. В связи с

этим большой практический интерес представляет разработка новых эффективных подходов к получению флав-2-енов и их производных.

B:
$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{2}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{2}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{7}$$

$$R$$

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ретросинтетический анализ 4*H*-хроменов показывает, что они могут быть получены в результате [4+2]-циклоприсоединением алкинов к *о*-хинонметидам. Однако на практике *о*-хинонметиды, будучи электронодефицитными гетеродиенами, реагируют обычно только с электроно-обогащенными диенофилами, как правило олефинами, и не реагируют с алкинами даже под давлением и в присутствии кислот Льюиса. Предлагаемый в данном диссертационном исследовании подход основан на сочетании формального [4+1]-циклоприсоединения илидов 2-оксоэтилпиридиния (в качестве синтетических эквивалентов ацилкарбенов) к *о*-хинонметидам с образованием 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов и их последующей восстановительной перегруппировки в 4*H*-хромены.

Известно множество вариантов восстановления карбонильных соединений, включающих стадии одноэлектронного переноса, с участием металлов или низковалентных комплексов переходных металлов, например, реакции Мак-Мурри, Клемменсена, пинаконовое востановление, расщепление α-X-замещенных кетонов (X=Hal, OH, OR, SR, ОАс) и др. [134–137]. Ключевыми интермедиатами в подобных превращениях являются кетилрадикалы, которые могут подвергаться более глубокому восстановлению до енолятов, карбенов или карбеноидов. При этом маршрут реакции и структура образующихся продуктов зависят от природы субстрата и редокс-системы [138,139].

$$X \xrightarrow{\bullet} X \xrightarrow{\bullet}$$

Для генерирования кетил-радикалов из карбонильных соединений используют:

– активные металлы (металлы Ia, IIa, IIIa групп, некоторые лантаноиды, и другие переходные металлы);

- низковалентные соединения переходных металлов (металлов IVb VIIIb групп, некоторых лантаноидов и урана);
- металлы в присутствии кислот Льюиса.

Низковалентные комплексы переходных металлов, как правило, реакционноспособны, поэтому их генерируют in situ при действии достаточно активных металлов (Li, Na, K, Mg, Al, Ті лантаноидов, Zn, Mn, Cr), комплексных гидридов металлов или бутиллития на галогениды металлов в высоких степенях окисления [135,140-143]. На активность восстановителей в реакциях одноэлектронного переноса с участием карбонильных соединений оказывают влияние как электрохимические характеристики самого металла, так и его способность координироваться с кислородом. Для оценки сродства к кислороду могут служить оксофильность элемента (Θ) и энергия сольватации его катиона ($\Delta G_{\text{сольв.}}$) [144,145]. Можно предположить, что низкий отрицательный электродный потенциал металла (ϕ^0) и большое сродство к кислороду (высокие значения оксофильности (Θ =0.6–1.0) и энергии сольватации) будут благоприятствовать восстановлению карбонильных соединений.

2.1. Синтез 2-ацил-2,3-дигидробензо- и 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов

В качестве исходных соединений для получения 2-ацилдигидроаренофуранов были выбраны различные предшественники *о*-хинонметидов и илидід пиридиния. Необходимые основания Манниха 2-нафтольного ряда **1** получены известным методом [146] из 2-нафтолов, ароматических альдегидов или формальдегида и водного раствора диметиламина. Реакцию проводили в среде метанола или этанола.

$$R^{2}$$

OH

 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}

Соли 2-оксоэтилпиридиния **2a-n** получали классическим двухстадийным методом, заключающимся в α-галогенировании замещенных метилкетонов бромом или бромидом меди (II) в случае 4-гидроксиацетофенона с последующим нуклеофильным замещением атома брома пиридином.

$$\longrightarrow_{R}$$
 СН $_{3}$ $\longrightarrow_{CHCl_{3}/EtOAc}$ СН $_{3/EtOAc}$ Вг \longrightarrow_{R} Вг $\longrightarrow_{CH_{3}CN, 25 \ \circ C}$ $\longrightarrow_{CH_{3}CN, 25 \ \circ C}$ \longrightarrow_{2a-n} Ру $^{+}$ Вг $^{-}$

$$\begin{split} R &= \text{Ph (2a)}, \text{ 4-F-C}_6\text{H}_4 \text{ (2b)}, \text{ 4-Cl-C}_6\text{H}_4 \text{ (2c)}, \text{ 4-Br-C}_6\text{H}_4 \text{ (2d)}, \text{ 4-Et-C}_6\text{H}_4 \text{ (2e)}, \text{ 4-MeO-C}_6\text{H}_4 \text{ (2f)}, \\ \text{4-HO-C}_6\text{H}_4 \text{ (2g)}, \text{ 4-NC-C}_6\text{H}_4 \text{ (2h)}, \text{ 3-I-C}_6\text{H}_4 \text{ (2i)}, \text{ 2,3,4-(MeO)}_3\text{-C}_6\text{H}_2 \text{ (2j)}, \text{ 3,4,5-(MeO)}_3\text{-C}_6\text{H}_2 \text{ (2k)}, \\ \text{тиофен-2-ил (2l)}, \text{ 1-Ad (2m)}, \text{ t-Bu (2n)} \end{split}$$

По разработанной ранее методике [147] каскадной реакцией между 1,2-нафтохинон-1-метидами, генерируемыми *in situ* из 2-нафтольных оснований Манниха **1**, и илидами

пиридиния, полученными также *in situ* из солей 2-оксоэтилпиридиния **2** под действием основания, синтезирован ряд как новых, так и описанных ранее 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуранов **3а—аk**, содержащих в R¹ и R² связанные с ароматическим ядром донорные (Alk, MeO, OH), акцепторные заместители (Hal, CN, NO₂), а также редокс-активные группы (Br, I, NO₂) (Табл. 1). В качестве оснований были использованы 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) или тетраметилгуанидин (TMG), а при их отсутствии генерирование илида пиридиния происходит под действием образующегося из оснований Манниха диметиламина [148–150].

$$R^1$$
 NMe₂ $Py^+Br^ B$: R^3 R^3 R^3 R^3 новых примеров

Реакция является диастереоселективной и образуется только *транс*-изомер, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР 1 Н. Метиновые протоны 1-арил-2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов проявляются в виде дублетов в области 5.09–5.71 м. д. (для Н-1) и 5.61–6.31 м. д. (для Н-2) с 3 J=4.0–6.0 Γ ц, что характерно для *транс*-изомеров. Карбонильная группа в ИК спектрах поглощает в области 1666–1701 см $^{-1}$, а в спектрах ЯМР $^{-13}$ С соответствующий атом углерода резонирует при 188.7–195.4 м. д. В незамещенных по 1-ому положению 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранах протоны метиленовой группы проявляются в виде дублета дублетов за счет вицинального и геминального расщеплений. *Транс*-протон в бензильном положении резонирует в области 3.54–3.90 м. д. с 2 J=15.4–15.9 Γ ц и 3 J_{npanc} =6.9–7.9 м. д. UUU0-протон метиленовой группы проявляется при 3.79–3.85 м. д. с 3 JUU0-11.2 м. д., а метиновый протон дигидрофуранового цикла резонирует в области 5.64–6.38 м. д. В спектрах ЯМР 13 С карбонильный атом углерода обнаруживается в интервале 194.0–212.0 м. д., а в ИК спектрах карбонильная группа поглощает в области 1666–1721 см $^{-1}$ 1.

Синтез 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3а–ак**

Таблица 1.

No॒a	R^1 R^2 R^3	D 3	OOHODOHIA	время,	выход,	
JN <u>o</u>	K	K	K	основание	Ч	%
3a	Н	Ph	Н	_	8	74
3b*	Н	4-Br-C ₆ H ₄	Н	-	8	80
3c*	Н	Ad	Н	DBU	3	78
3d*	Н	4-Et-C ₆ H ₄	Н	_	10	66
3e*	Н	4-Cl-C ₆ H ₄	Н	_	15	78
3f*	Н	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	-	8	71
3g*	Н	4-HO-C ₆ H ₄	Н	_	15	50
3h*	Н	3-I-C ₆ H ₄	Н	_	12	70
3i*	Н	4-NC-C ₆ H ₄	Н	_	12	72

3j*	Н	1-(3-HO-Ad)	Н	TMG	5	54
3k*	Н	t-Bu	Н	TMG	4	64
31*	Н	Ph	1-Ad	I	12	77
3m	4-MeO-C ₆ H ₄	Ph	Н		12	70
3n	3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	Ph	Н	_	8	69
30*	3,4,5-(MeO) ₂ -C ₆ H ₂	Ph	Н	_	12	75
3p*	тиофен-2-ил	Ph	Н	_	12	82
3q*	2,2'-(битиофен-5-ил)	Ph	Н	_	12	70
3r*	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	Н	_	12	72
3s*	Ph	тиофен-2-ил	Н	_	12	68
3t*	тиофен-2-ил	тиофен-2-ил	Н	_	15	74
3u*	4-MeO-C ₆ H ₄	тиофен-2-ил	Н	_	15	72
3v	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	_	15	67
3w*	4-Cl-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	_	10	76
3x*	4-Me-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	71
3y*	тиофен-2-ил	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	_	10	81
3z*	тиофен-2-ил	4-Br-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	77
3aa*	4-Me-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	82
3ab*	пиридин-4-ил	4-Br-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	84
3ac*	3-MeO-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	76
3ad*	$3,4,5-(MeO)_3-C_6H_2$	$3,4,5-(MeO)_3-C_6H_2$	Н	DBU	4	69
3ae*	4-MeO-C ₆ H ₄	4-HO-C ₆ H ₄	Н	_	15	65
3af*	4-Cl-C ₆ H ₄	4-HO-C ₆ H ₄	Н	1	15	56
3ag*	$3-NO_2-C_6H_4$	4-Me-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	74
3ah*	2-F-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	81
3ai*	4-MeO-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Н	_	12	72
3aj*	Ph	4-F-C ₆ H ₄	Н	DBU	4	77
3ak*	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Н	_	15	56

 $[\]overline{^{a}}$ Звездочкой отмечены новые синтезированные соединения

Конденсацией предшественников *о*-хинонметидов **4а**—с и бромидов фенацилпиридиния **2** в присутствии стехиометрических количеств DBU были синтезированы 2-ароил-2,3-дигидробензофураны **5а**—**j** в виде *транс*-изомеров. Для протонов дигидрофуранового фрагмента КССВ составляет $^3J_{2,3}$ =6.4—8.0 Гц.

$$R^2$$
 $+$
 R^3
 $+$
 R^3

 $X=OH: Y=NMe_2(4a), Me_3N^+I^-(4b); X=Y=OAc(4c)$

7 новых примеров

 $\mathbf{R^2}$ =H и $\mathbf{R^1}$ =Ph: $\mathbf{R^3}$ =H (5a, 54%, из 4c), 4-Me (5b, 61%, из 4c), 4-Cl (5c, 76%, из 4c), 4-MeO (5d, 67%, из 4c), 3,4,5-(MeO)₃ (5e, 66%, из 4c); $\mathbf{R^1}$ =H: $\mathbf{R^2}$ =5-Cl, $\mathbf{R^3}$ =H (5f, 52%, из 4c); $\mathbf{R^2}$ =5-Cl, $\mathbf{R^3}$ =4-MeO (5g, 73%, из 4c); $\mathbf{R^2}$ =5-t-Bu, 7-(1-Ad), $\mathbf{R^3}$ =H (5h, 60%, из 4a); $\mathbf{R^2}$ =5-t-Bu, $\mathbf{R^3}$ =H (5i, 54%, из 4b); $\mathbf{R^2}$ =5,6-Me₂, $\mathbf{R^3}$ =H (5j, 57%, из 4b)

2.2. Синтез 3*H*-спиро-2,2'-бензофуранов и 1'*H*-спиро-2,2'-нафтофуранов

В качестве предшественников илидов пиридиния были использованы также соли пиридиния на основе циклических кетонов (1-тетралона **6a**, 6,7-диметил-1-тетралона **6b**, 1-инданона **6c** и 6,7-дигидробензо[*b*]тиофен-4(5*H*)-она **6d**), реакции которых с *о*-хинонметидами приводят к неописанным в литературе представителям спиродигидроаренофурановых систем **7a-p**. Так, при взаимодействии иодметилатов фенольных оснований Манниха **4b** с солями пиридиния на основе 1-тетралона **6a** или 6,7-диметил-1-тетралона **6b** в присутствии DBU были получены соответствующие 3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-оны **7a-j**.

Аналогично иодметилатам **4b** из оснований Манниха нафталинового ряда **1a**—**c** и солей пиридиния **6a,b** в присутствии DBU синтезированы 3,4-дигидро-1H,1H-спиро[нафталин-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[нафталин-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[нафталин-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-нафто[2,1-H-H-спиро[инден-2,2H-H

$$R^{1}$$
 В R^{2} В $R^{$

2.3. Перегруппировка **2**-ацил-**1**,**2**-дигидронафто[**2**,**1**-b] фуранов в **1**H-бензо[f] хромены

В качестве модельных субстратов для изучения перегруппировки были выбраны 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фураны с различной карбонильной активностью: 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран **3a** и (1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)(адамантан-1-ил)метанон **3c**, а также 2-(4-бромбензоил)-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран **3b**, содержащий редокс-активный заместитель. Общую схему можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{c}
O \\
R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
\hline
O \\
\hline
Sa-c
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R \\
\hline
Sa-c
\end{array}$$

R=Ph $(3a\rightarrow 8a)$, 4-Br-C₆H₄ $(3b\rightarrow 8b)$, 1-Ad $(3c\rightarrow 8c)$

В качестве редокс-систем использованы 3 типа восстановительных комбинаций: металлы в протонной среде, металлы в присутствии кислот Льюиса, соединения металлов в низковалентном состоянии. В представленных типах варьировалась активность металла, сила кислоты Бренстеда и оксофильность кислоты Льюиса. Набор изученных восстановительных систем приведен в табл. 2. Контроль за ходом протекания реакции проводился методом тонкослойной хроматографии (элюент – CHCl₃/CCl₄ 1:1). В реакциях использовалось 5 экв. металла для увеличения активной площади поверхности и более корректного сравнения восстановительных систем между собой. В случае успешного прохождения реакции проводилась дальнейшая оптимизация условий. Если продукт не обнаруживался при проведении реакции в течение 10 ч и более, то восстановительная система считалась неэффективной для перегруппировки конденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов в 2-замещенные 4*H*-пираны. Целевой продукт — 1*H*-бензохромен — выделялся с помощью колоночной хроматографии.

Tаблица 2. Восстановление модельных 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3а–c**

Система	субстрат	выход 8а–с , %	время реакции, ч
	3a	8a : 85	1.5
Zn + AcOH, Δ	3 b	смесь продуктов	1.5
	3c	0	15
Zn + CX ₃ COOH	3a	0	_ a
X=F (73 °C), Cl (100 °C)	Sa	U	_
	3a	8a : 76	4
$Zn + TiCl_3$, диоксан, Δ	3 b	8b : 72	4
	3c	8с : следы	12
Zn + TMSCl, диоксан, Δ	3a	8a : 72	2
2л + ТМЗС1, диоксан, Д 10 моль. % H ₂ O	3 b	смесь продуктов	2
10 MOJIB. 70 112O	3c	8c : 34	15
Zn + SiCl ₄ , диоксан, Δ	3a	8a : 70	4
$Zn + BF_3 \cdot Et_2O$, диоксан, Δ	3a	8a :70	4
ZII + BI ⁻³ Et ₂ O, μιοκεαή, Δ	3c	8с: следы	12
	3a	8a : 41	1
Zn + ZrCl ₄ , диоксан, Δ	3b	смесь продуктов	1
	3c	8c : 79	5
Zn + AlCl ₃ , диоксан, Δ	3a	смесь продуктов	1
Z ₁₁ + AlC ₁₃ , μιοκταή, Δ	3c	8c : 68	5
Zn + MCl _x , диоксан, Δ	3a	0	12
MCl _x =ZnCl ₂ , CdCl ₂ , InCl ₃		Ü	12

Zn (и Zn/Cu-пара), диоксан, Δ	3a	0	12
ТіСl ₃ , диоксан, Δ	3a	0	12
$M + AcOH, \Delta$	20	0	12
M=Fe, Ni, Cd, Tl	3a	U	12
$M + AcOH$, Δ	3a	0	а
M=Mg, Sm, Al	Ja	U	_
Ga + AcOH, Δ	3a	8a : 82	8
Ga + AcOΠ, Δ	3 b	8b : 81	8
In + AcOH, Δ	3a	8a : 79	15^{b}
III + Acori, A	3 b	8b : 77	15
SnCl ₂ , EtOH, HCl, Δ	3a	0	10
$Zn + NH_4Cl, H_2O/EtOH, \Delta$	3b	смесь продуктов	5
Ga + TMSCl, диоксан, Δ	3a	0	12
	3a	8a : 81	4
Sm + TMSCl, диоксан, Δ	3 b	смесь продуктов	4
	3c	8с : следы	10
Sm + TMSCl + NaI,	3a	61 ^c	6
диоксан, Δ	Ja	U1	U

^а происходит быстрое растворение металла с выделением водорода;

Анализ экспериментальных данных показывает, что 2-бензоил-1,2-дигидронафтофуран **За** проявляет значительно большую активность, чем его алкильный аналог -2-адамантаноил-1,2-дигидронафтофуран 3с. Если в молекуле субстрата есть реакционноспособный заместитель, то возможно его отщепление или восстановление при использовании активных редокс-систем. При перегруппировке 2-(4-бромбензоил)-1,2-дигидронафто[2,1-<math>b]фурана **3b** установлено, что многие редокс-системы вызывают частичное дебромирование, однако, изменяя природу металла, можно подобрать оптимальные условия перегруппировки субстратов с чувствительными к восстановителям группами. Так, применение комбинаций на основе Ga (In) и AcOH или Zn и $TiCl_3$ в диоксане позволяет получить 3-(4-бромфенил)-1Hбензо[f]хромен **8b** без примеси продукта дегалогенирования. Использование таких активных металлов, как Mg, Al или Sm, в AcOH не приводит к ожидаемому продукту перегруппировки из-за быстрого растворения металла, сопровождающегося выделением водорода. Аналогично, превращение 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана **3a** в 3-фенил-1H-бензохромен **8a** не происходит при замене AcOH на CCl₃CO₂H или CF₃CO₂H из-за активного растворения металла. Попытки использования в перегруппировке таких металлов, как Fe, Ni, Cd и Tl, не приводит к ожидаемому 3-фенил-1H-бензохромену 8a, что связано, по-видимому, с меньшим окислительно-восстановительным потенциалом по сравнению с Zn и менее выраженной способностью катионов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Tl^+ по сравнению с Zn^{2+} выступать в роли кислоты Льюиса и координироваться по карбонильному атому кислорода. Следует отметить, что (1,2-

 $^{^{}b}$ реакция катализируется образующимся $In(OAc)_{3}$;

^с образуется 3-фенил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен **9a**

дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)(адамантан-1-ил)метанон **3c** не восстанавливается под действием большинства исследованных редокс-систем. Удовлетворительный результат был получен только с применением Zn в присутствии ZrCl₄ или AlCl₃. Однако использование очень активных дезоксигенирующих реагентов не всегда эффективно, что показано на примере перегруппировки 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана **3a** под действием Zn и ZrCl₄. Ожидаемый 3-фенил-1*H*-бензохромен был получен с более низким выходом, так как арилзамещенные хромены обычно не устойчивы к действию сильных кислот Льюиса. Интересно отметить, что 3-фенил-1H-бензохромен 8a был получен с высоким выходом под действием Zn и TMSCl или SiCl₄, которые являются слабыми кислотами Льюиса из-за высокой энергии d-оболочки атома кремния. Перегруппировка под действием цинка и соединений кремния, по-видимому, протекает за счет высокой оксофильности кремния. Использование гомогенной восстановительной системы на основе SnCl₂ в смеси этанола и разбавленного водного раствора HCl не приводит к ожидаемому 3-фенил-1*H*-бензохромену **8a**, возможно, изза небольшого значения редокс-потенциала и низкого сродства к кислороду атома олова. Интересно отметить, что восстановление 2-(4-бромбензоил)-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана 3b под действием Zn в водно-спиртовом растворе NH₄Cl приводит к продукту перегруппировки — 3-(4-бромфенил)-1H-бензохромену **8b**, а также 3-фенил-1H-бензохромену 8а и 3-фенилбензохроману 9а. По данным ГХ-МС соотношение этих продуктов составляет 2:2:1.

Таким образом, было установлено, что в перегруппировке 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3а,b** могут быть использованы комбинации металлов средней активности (Zn (ϕ^0 =-0.76 B), Ga (ϕ^0 =-0.56 B), In (ϕ^0 =-0.34 B)) в уксусной кислоте и восстановительные системы на основе (Sm, ϕ^0 =-2.3 B) или Zn и галогенидов элементов с высокой оксофильностью (Ti (Θ =1.0), B (Θ =1.0), Si (Θ =0.8), Zr (Θ =0.8), Al (Θ =0.8) [144]).

2.4. Перегруппировка ареноконденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов и их спироаналогов под действием металлов в уксусной кислоте

2.4.1. Синтез 3-арил-1H-бензо[f]хроменов и 1,3-диарил-1H-бензо[f]хроменов

В первую очередь нами была подробно исследована перегруппировка 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3** в 3-арил-1H-бензо[f]хромены **8n**-аn под действием металлов (Zn, Gn, In) в уксусной кислоте [150–154].

$$R^1$$
 Аг R^1 Аг R^1 Аг R^1 Аг R^2 R^2

Ha примере 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана 3a были определены оптимальные условия его перегруппировки в 3-фенил-1H-бензо[f]хромен **8a** под действием Zn. Результаты представлены в табл. 3, контроль за ходом протекания реакции осуществлялся методом TCX (элюент – CHCl₃:CCl₄ 1:1). Важнейшим параметром, влияющим на выход и время проведения реакции, является эффективная площадь поверхности Zn и скорость перемешивания, что типично для гетерогенных реакций. Установлено, что с увеличением количества Zn уменьшается время проведения процесса и увеличивается выход продукта. Использование стехиометрических количеств металла не приводит к полной конверсии 2бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана **3а** даже при длительном кипячении реакционной смеси. Также необходимо учитывать растворение Zn в AcOH с образованием Zn(OAc)2 и H2, что приводит к необходимости использования большего количества металла. Более того, длительное пребывание продукта перегруппировки – 3-фенил-1*H*-бензохромена **3a** – в реакционной смеси уменьшает выход из-за его дальнейших превращений [33]. Проведение реакции в присутствии кислорода воздуха существенно снижает выход целевого продукта и значительно усложняет его выделение. В аэробных условиях 1H-бензохромен 8a удается выделить в чистом виде только с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с 44%. образом, осуществляя восстановительную выхолом Таким перегруппировку конденсированных 2-ароил-2,3-дигидрофуранов в 4*H*-хромены под действием металлов в АсОН, целесообразно использовать 5 экв. восстановителя при кипячении в атмосфере аргона.

 Таблица 3.

 Оптимизация условий восстановления 3a под действием Zn в AcOH

кол-во экв. Zn	время, ч	выход ^а , %	в атмосфере Ar
1	2	30	+
1	12	51	+
3	2	52	+
5	2	85	+
5	2	44	_

^а указан препаративный выход.

В оптимизированных условиях осуществлена перегруппировка 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3** в 3-арил-1H-бензо[f]хромены **8а,b,d—аа** с использованием восстановительных систем на основе металла (M=Zn, Ga, In) в АсОН (Табл. 4). Практически все затруднения, связанные с лабильностью заместителей и структурным разнообразием 2-

ацил-2,3-дигидрофуранов, были устранены использованием альтернативных восстановительных систем, что будет показано далее.

 $ag{Taблица} \ 4.$ Синтез 3-арил-1H-бензо[f]хроменов **8а,b,d—аа**

$N_{\underline{0}}$	R^1	Ar	\mathbb{R}^2	выход, %	время, ч	Me
				85	1.5	Zn
8a	Н	Ph	Н	82	8	Ga
				79	15	In
O1.	TT	4 D., C H	TT	81	8	Ga
8b	Н	4-Br-C ₆ H ₄	Н	77	15	In
8d	Н	4-Me-C ₆ H ₄	Н	72	2.0	Zn
8e	Н	4-F-C ₆ H ₄	Н	77	1.5	Zn
8f	Н	4-Cl-C ₆ H ₄	Н	75	1.5	Zn
8g	Н	3-I-C ₆ H ₄	Н	62	8	Ga
8h	Н	4-NC-C ₆ H ₄	Н	76	8	Ga
8i	Н	4-Et-C ₆ H ₄	Н	66	1.5	Zn
Q;	Н	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	58	2.0	Zn
8j	11	4-1VICO-C6114	н	74	8	Ga
8k	Н	нафталин-1-ил	Н	71	1.5	Zn
81	Н	Ph	1-Ad	79	2.0	Zn
8m	Ph	Ph	Н	90	4.0	Zn
8n	$3,4-(MeO)_2-C_6H_3$	Ph	Н	83	4.5	Zn
80	3,4,5-(MeO) ₃ -C ₆ H ₂	Ph	Н	66	4.5	Zn
8 p	4-MeO-C ₆ H ₄	Ph	Н	74	4.5	Zn
8q	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	Н	71	4.5	Zn
8r	3,4,5-(MeO) ₃ -C ₆ H ₂	3,4,5-(MeO) ₃ -C ₆ H ₂	Н	68	4.5	Zn
8s	тиофен-2-ил	Ph	Н	88	4.0	Zn
8t	2,2'-битиофен-5-ил	Ph	Н	81	3.5	Zn
8u	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Н	83	3.5	Zn
8v	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	Н	88	4.0	Zn
8w	Ph	тиофен-2-ил	Н	77	4.0	Zn
8x	тиофен-2-ил	тиофен-2-ил	Н	89	4.0	Zn
8y	4-Cl-C ₆ H ₄	4-HO-C ₆ H ₄	Н	79	4.0	Zn
8 z	4-MeO-C ₆ H ₄	4-HO-C ₆ H ₄	Н	76	4.0	Zn
8aa	3-AcNH-C ₆ H ₄ ^a	4-Me-C ₆ H ₄	Н	74	5.0	Zn

 $^{^{}a}$ в исходном 1,2-дигидронафтофуране **Зад** R^{2} =3- NO_{2} - $C_{6}H_{4}$

Характерными сигналами в спектрах ЯМР 1 Н для 3-арил- 1 Н-бензо[f]хроменов **8а,b,d-I** являются дублет в области 3.44–3.97 м. д. с КССВ 3 J=3.2–3.9 Гц, отвечающий протонам метиленовой группы, и триплет метинового протона пиранового цикла, резонирующего в области 5.51–5.85 м. д. с вицинальной константой 3 J=3.2–3.9 Гц. В ИК спектрах обнаружена полоса поглощения С=С связи пиранового фрагмента в области 1674–1690 см $^{-1}$. В спектрах ЯМР 13 С присутствуют сигнал атома углерода метиленовой группы в интервале 21.9–22.3 м. д. и метинового атома углерода пиранового цикла в области 94.4–102.1 м. д. Для 1,3-

диарилбензо[f]хроменов **8m—аа** в спектрах ЯМР 1 Н обнаруживаются два дублета взаимодействующих протонов метиновых групп пиранового кольца при 5.28–5.68 (H-1) и 5.70–5.89 (H-2) м. д. с 3 J=5.0–5.3 Гц. В спектрах ЯМР 13 С атомы углерода С-1 и С-2 резонируют при 33.5–39.7 и 99.9–102.5 м. д. соответственно.

Незамещенные по первому положению 3-арил-1*H*-бензохромены являются химически более активными и склонными к окислению и диспропорционированию по сравнению с 1,3-диарил-1*H*-бензохроменами. Было установлено, что кипячение в течение 5 ч 2-(4-метоксибензоил)-1,2-дигидронафтофурана **3f** с Zn в AcOH в инертной атмосфере приводит к образованию смеси 3-(4-метоксифенил)-1*H*-бензохромена **8j** и 3-(4-метоксифенил)бензохромана **9b** в соотношении 1.3:1. Продукты были разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄ 1:1).

Структура 3-(4-метоксифенил)-1H-бензохромена **8j** подтверждается наличием в спектре ЯМР 1 Н характерных сигналов протонов H-1 и H-2 пиранового кольца, проявляющихся, соответственно, в виде дублета при 3.87 м. д. и триплета при 5.57 м. д. с 3 J=3.9 Гц. В спектре ЯМР 13 С (метод DEPT-135) обнаружен один сигнал метиленового атома углерода (С-1) при 22.2 м. д., а атом углерода метинового фрагмента (С-2) резонирует при 94.8 м. д. Колебание двойной С=С связи в ИК спектре проявляется в виде узкой полосы с максимумом при 1674 см $^{-1}$. Для хромана **9b** в спектре ЯМР 1 Н обнаружен характерный сигнал протона H-3 в виде дублета дублетов при 5.07 м. д. с КССВ 3 J=10.3 и 2.3 Гц. Протоны H-1 резонируют при 3.17 м. д. и проявляются в виде дублета дублетов с КССВ 3 J=8.5 и 4.8 Гц в результате расщепления на метиленовых атомах водорода H-2.

Можно предположить два независимых пути образования значительных количеств 3- (4-метоксифенил)бензо[f]хромана 9b. Согласно одному из них 3-арилбензохроман 9b является продуктом гидрирования 3-арил-1H-бензохромена 8j водородом в момент выделения, образующимся при растворении Zn в AcOH. Однако при получении 1,3-диарил-1H-бензохроменов, содержащих, в том числе, и донорные группы (8n-r, 8y,z) не наблюдалось образование продуктов хромановой структуры. Другое объяснение заключается в диспропорционировании 3-арилбензохромена 8j в кислой среде с образованием равных количеств хромана 9b и нафтопирилиевой соли, которая под действием цинка снова восстанавливается в хромен 8j. Было установлено, что кипячение в течение 20 ч 4H-хромена 8g в АсОН в отсутствие Zn приводит к 3-арилбензохроману 9b, а образование катиона 3-(4-

метоксифенил)нафтопирилия подтверждается появлением характерной флуоресценции. Добавление к раствору бензохромена **8j** в уксусной кислоте 10 моль. % Zn(OAc)₂ как кислоты Льюиса и дальнейшее кипячение смеси приводит к значительному ускорению реакции диспропорционирования. Кроме того, увеличения количества бензохромана следует ожидать при наличии донорных групп в 3-арильном заместителе из-за стабилизации промежуточно склонность образующегося при протонировании хромена катиона. Меньшую 1,3-диарил-1*H*-бензохроменов диспропорционированию онжом объяснить вызванные пространственными затруднениями для гидридного переноса, арильным заместителем в первом положении.

Если в структуре исходного 2-ароил-1,2-дигидронафтофурана содержатся редоксактивные группы, то параллельно с перегруппировкой может происходить восстановление фрагментов. восстановлении 2-(4-метилбензоил)-1-(3-нитрофенил)-1,2этих При дигидронафто[2,1-b]фурана 3ag был получен 1-(3-ацетиламино)-3-(4метилфенил) бензо[f] хромен **8аа** как результат последовательно протекающих реакций гидрирования нитрогруппы и ацилирования образующегося амина. В спектре ЯМР ¹Н были обнаружены сигналы протонов двух метильных групп при 2.06 м. д. (атомы водорода ацетильного фрагмента) и 2.36 м. д. (метильная группа *п-*толильного фрагмента). Сигнал углерода карбонильной группы проявляется при 168.3 м. д., а сигнал метильного атома углерода ацетильного фрагмента при 24.7 м. д.

$$Z_{n, AcOH, \Delta}$$
 S_{q}
 S_{aa}
 S_{aa}

Комбинация на основе Zn и AcOH дает менее удовлетворительные результаты при перегруппировке 2-(4-бромбензоил)-1,2-дигидронафтофурана **3b**. Методом ГХ-МС было показано, что образуется смесь 3-(4-бромфенил)-1*H*-бензохромена **8b** и 3-фенил-1*H*-

бензохромена **8a** (в соотношении 1:1). Продукт дебромирования **8a**, по-видимому, является результатом внедрения Zn по связи C–Br с последующим протолизом цинкорганического соединения.

Дегалогенирования удается избежать при использовании менее активного Ga, что было продемонстрировано на примере синтеза 3-арил-1*H*-бензохроменов **8b,g**. Было обнаружено, что трансформация 2-(4-бромбензоил)-1,2-дигидронафтофурана **3b** под действием Ga в кипящей AcOH приводит только к образованию 3-(4-бромфенил)-1*H*-бензохромена **8b**, а продукта дебромирования – 3-фенил-1*H*-бензохромена **8a** – по данным ГХ-МС не обнаружено. Низкая активность Ga в редокс-процессах, но достаточная для осуществления перегруппировки 2-ацил-1,2-дигидрофуранов, позволила получить 3-(3-иодфенил)-1*H*-бензохромен **8g** с выходом 62%, что было недостижимым результатом при использовании других восстановительных систем.

Вместо Ga с успехом может быть использован In, что было показано на примере синтеза 3-арил-1H-бензохроменов **8a,b**. Небольшое значение стандартного электродного потенциала пары In³⁺/In, φ ° = -0.34 В сказывается на скорости перегруппировки 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана **3a**, полная конверсия которого наблюдается при кипячении в течение 15 ч. Было обнаружено, что скорость трансформации дигидрофурана **3a** в 3-фенил-1H-бензохромен **8a** увеличивается со временем: в первые 4 ч кипячения анализ методом TCX показывает лишь небольшое содержание продукта перегруппировки **8a**, но 15 ч оказывается достаточным для полного протекания реакции. Можно предположить, что в первые несколько часов происходит образование In(OAc)₃ за счет частичного растворения металла в AcOH, а координация In³⁺ по атому кислорода карбонильной группы 2-ацил-1,2-дигидрофурана ускоряет перегруппировку. Изначальное добавление 20 моль. % InCl₃ в реакционную смесь значительно увеличивает скорость конверсии 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана **3a**, и время реакции сокращается до 4-х ч. Аналогичная особенность наблюдается при использовании Ga в AcOH.

Таким образом, перегруппировка 2-ароил-1,2-дигидронафтофуранов в 3-арил-1*Н*-бензохромены под действием менее активных, чем цинк, металлов (Ga, In) в АсОН является автокаталитической и зависит от скорости образования ацетата металла при его растворении в уксусной кислоте.

Алкил(1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)метаноны не восстанавливаются Zn в AcOH (Табл. 1). Было установлено, что кипячение в AcOH в течение 15 ч *темем*-бутил(1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)метанона **3k** в присутствии 5 экв. цинковой пыли приводит к образованию только 1.5% ожидаемого продукта перегруппировки — 3-mpem-бутил-1H-бензо[f]хромена **8an** (по данным ГХ-МС).

O
$$Zn$$
 $AcOH, \Delta, 15 \text{ q}$ $8an$

Склонность к окислению 3-арил-1*H*-бензохроменов приводит к необходимости применения инертной атмосферы для получения приемлемого выхода продукта реакции и уменьшения трудозатрат при очистке. Так, при перегруппировке 2-(4-хлорбензоил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фурана **3e** в присутствии кислорода воздуха была получена смесь, содержащая в том числе и 3-(4-хлорфенил)-1*H*-бензохромен **8f**. Методом колоночной хроматографии был выделен также 1-(4-хлорфенил)-2-[3-(4-хлорфенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-1-ил]-3-(2-гидроксинафталин-1-ил)-1-он **8f**′. Можно предположить, что перенос электронов от цинка к карбонильной группе дигидрофурана **3e** приводит к енолу **I**, из которого образуются 4*H*-хромен **8f** и ацетат 3-(4-хлорфенил)бензо[*f*]хроменилия **II**. Заключительной стадией окислительной димеризации является сопряженное нуклеофильное присоединение енола **I** к нафтопирилиевой соли **II**, приводящее к замещенному бензохромену **8f**′.

В спектре ЯМР ¹Н соединения **8f'** протон H-2 пиранового цикла проявляется в виде дублета при 6.21 м. д. и 3J =5.5 Γ ц за счет расщепления на метиновом атоме водорода. Метиленовый фрагмент обнаруживается в спектре ЯМР ¹³С (метод DEPT-135) по характерному сигналу при 24.6 м. д. В спектре ЯМР ¹Н атомы водорода CH₂-группы проявляются в виде двух дублетов дублетов при 3.75 и 3.38 м. д. в результате расщепления на метиновом протоне, соседнем с карбонильной группой, с константами 3J =8.9 и 5.3 Γ ц, что обусловлено вицинальным взаимодействием, и 2J =14.0 Γ ц за счет геминального. Сигнал атома водорода H-1 пиранового цикла проявляется в виде дублета дублетов с 3J =5.5 и 2.5 Γ ц при 4.40 м. д. за счет взаимодействия с соседними неэквивалентными протонами. Дезэкранированный синглетный сигнал при 9.93 м. д. отвечает протону гидроксильной группы. Колебание ОНсвязи в ИК спектре проявляется в виде широкой полосы в области 3500–3100 см⁻¹. Атом углерода карбонильной группы резонирует в слабом поле при 201.7 м. д.

2.4.2. Перегруппировка 2-ароил-2,3-дигидробензофуранов

Аналогично 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуранам **3** в перегруппировку под действием Zn в AcOH вступают 2-ароил-2,3-дигидробензофураны **5а–e,h** с образованием 2-арил-4*H*-хроменов **10а–f**. Однако в случае незамещенных по 3-му положению субстратов **5f,g,i,j** основными продуктами являются, как правило, 3-(2-гидроксиарил)пропан-1-оны **11а–d**.

$$R^2$$
 =5-Cl: R^3 =H: R^2 =5-t-Bu (11c, 41%), 4,5-(Me)₂ (11d, 63%) R^3 =H: R^2 =6-t-Bu, 8-(1-Ad) (10f, 62%)

В спектрах ЯМР ¹Н 4*H*-хроменов **10а-е** протоны пиранового цикла проявляются при 4.84–4.86 (H-4) и 5.56–5.62 м. д. (H–3) с ³*J*=4.1–4.2 Гц, а связанные с ними атомы углерода в спектрах ЯМР ¹³С обнаруживаются в области 41.2–41.3 м. д. (C-4) и 99.3–101.4 (C-3) м. д. Валентным колебаниям С=С-связи пиранового фрагмента в ИК спектрах соответствует узкая полоса поглощения с максимумом при 1663–1667 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹Н дигидрохалконов **11а-d** протоны метиленовых групп проявляются в виде мультиплетов при 2.97–3.00 и 3.43–3.46 м. д. Гидроксильный протон обнаруживается в виде синглета в интервале 8.19–8.54 м. д., а в ИК спектрах наблюдается характерная широкая полоса поглощения связи О–Н в области 3200–3320 см⁻¹. Карбонильному атому углерода в спектрах ЯМР ¹³С соответствует сигнал при

200.5–202.1 м. д., а в ИК спектрах наблюдается интенсивная узкая полоса поглощения карбонильной группы при 1663–1670 см⁻¹.

Необычный сокристаллизат состава 1:1 **11e** был выделен при перегруппировке 2-бензоил-2,3-дигидробензофурана **5i**. Смешанные кристаллы является устойчивыми и при двойной перекристаллизации из *i*-PrOH соотношение компонентов и температура плавления не меняются. Их спектры ЯМР представляют собой фактически суперпозицию спектров дигидрохалкона **11c** и хромена **10h**.

Перегруппировка 2-ароил-2,3-дигидрофуранов под действием Zn в AcOH, повидимому, заключается в двухкратном одноэлектронном переносе от Zn к карбонильной группе дигидрофурана с последующим раскрытием цикла и образованием фенолята III, который при протонировании трансформируется в кетон IV. Внутримолекулярная нуклеофильная атака гидроксильной группы на карбонильный атом углерода кетона IV дает хроманол V, последующее элиминирование воды из которого приводит к 4*H*-хромену.

2.4.3. Перегруппировка спирозамещенных дигидроаренофуранов

Изучаемая перегруппировка была использована также в построении практически не описанных ранее полициклических 4H-пирановых систем 12a-n. Под действием Zn в AcOH происходит раскрытие 3H-спиро-2,2'-бензофуранов 7a-j с образованием 5,7-дигидро-6H-бензо[c]ксантенов 12a-j [155].

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$7\mathbf{a}-\mathbf{j}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

R²=**R**³=**H**: R¹=1-Ad (**12a**, 79%), MeO (**12b**, 66%), Cl (**12c**, 67%), CN (**12d**, 63%), F (**12e**, 58%), *t*-Bu (**12f**, 66%), Ph (**12g**, 68%); R¹=R²=Me, R³=H (**12h**, 59%); **R**²=**H** μ **R**³=**Me**: R¹=MeO (**12i**, 57%), *t*-Bu (**12j**, 69%)

Для соединений **12а-ј** в спектрах ЯМР ¹Н обнаружен синглет метиленовых атомов водорода пиранового фрагмента в области 3.41–3.53 м. д. В ИК спектрах узкой полосе при 1678–1686 см⁻¹ отвечают колебания связи С=С пиранового цикла.

Интересно отметить, что схожие по строению со 3*H*-спиро-2,2′-бензофуранами **7a**—**j** 2-ароил-2,3-дигидробензофураны **5f**,**g**,**i**,**j**, отличающиеся только отсутствием этиленового мостика, в идентичных условиях проведения перегруппировки раскрываются в 3-(2-гидроксиарил)пропан-1-оны **11a**—**d**. В то же время спирозамещенные дигидробензофураны **7a**—**j** легко превращаются в конденсированные 4*H*-хромены **12a**—**j**. Движущей силой процесса, по-видимому, является переход от напряженных спироструктур к энергетически более выгодным полициклическим системам.

Синтез 12,14-дигидро-13H-дибензо[a,h]ксантенов **12k-m** и 12,13-дигидробензо[f]индено[1,2-b]хромена **12n** был осуществлен из соответствующих спиродигидронафтофуранов **7k-m,о** в аналогичных условиях.

$$R^1$$
 R^2
 R^2

Для соединений **12k-n** в спектрах ЯМР ¹Н обнаружен синглет метиленовых атомов водорода пиранового фрагмента в области 3.71–4.09 м. д. В ИК-спектрах узкой полосе при 1667–1688 см⁻¹ отвечают колебания связи С=С пиранового цикла.

2.5. Перегруппировка 2-бензоил-2,3-дигидроаренофуранов под действием Sm и TMSCl

Успешный синтез 2-фенил-4*H*-хроменов **10g,h** был осуществлен из соответствующих 2-бензоил-2,3-дигидробензофуранов **5i,j** при замене восстановительной системы на основе Zn в AcOH на комбинацию Sm c TMSCl в диоксане, что позволило избежать образования 3-(2-гидроксиарил)пропан-1-онов **11c,d**.

Такой результат замены восстановительной системы на основе Zn и AcOH комбинацией Sm с TMSCl в кипящем диоксане при перегруппировке 2-ароил-2,3-дигидрофуранов в 4*H*-хромены может объясняться изменением механизма реакции. Самарий является активным металлом и проявляет свойства сильного восстановителя (стандартный

электродный потенциал системы Sm/Sm^{2+} $\phi^{\circ} = -2.68 \text{ B}$, а для пары Sm/Sm^{3+} $\phi^{\circ} = -2.304 \text{ B}$). В то же время высокая оксофильность кремния (O=0.8 [144]) позволяет использовать TMSCl в качестве акцептора кислорода за счет образования прочной связи Si-O. По-видимому, перегруппировка, инициируемая активным лантаноидом и TMSCI протекает через интермедиаты карбеноидного типа. Благодаря высокой активности Sm первоначально может двухкратное одноэлектронное восстановление карбонильной происходить дигидрофурана до цвиттер-иона VI. Быстрое присоединение TMSCl и α-элиминирование приводят к образованию карбена VII, при перегруппировке которого образуется 4H-хромен. Однако определить достоверно природу интермедиатов при использовании комбинации Sm с TMSCl довольно затруднительно. Так, внедрение металла по связи Si-Cl может приводить к хлориду триметилсилилсамария (II) **VIII** (уравнение 1). Кроме того, потенциально возможно образование SmCl₂ из Sm и TMSCl (уравнение 2), который далее выступает в роли непосредственного восстановителя.

$$Sm + Me_3SiCl \longrightarrow Me_3SiSmCl VIII$$
 (уравнение 1) $Sm + 2Me_3SiCl \longrightarrow SmCl_2 + Me_3Si-SiMe_3$ (уравнение 2) $OSiMe_3 \longrightarrow SmCl$ $OSimCl$ $OSimCl$

Таким образом, реальными восстановителями в системе Sm-TMSCl могут являться как сам металл, так и его двухвалентные интермедиаты, также проявляющие сильные восстановительные свойства.

Интересный результат был получен при взаимодействии 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фурана **3a** с избытком SmI₂, генерируемого *in situ* [156] из Sm, TMSCl и NaI в диоксане. Первоначально образующийся 3-фенил-1H-бензо[f]хромен **8a** реагирует с избытком SmI₂ и после обработки реакционной смеси водой был получен 3-фенилбензо[f]хроман **9a**. При уменьшении времени реакции до 2 ч удалось выделить 3-фенил-1H-бензохромен **8a**, что подтверждает промежуточное его образование.

Образование SmI_2 в этой системе может происходить в результате одноэлектронного восстановления TMSI, генерируемого из TMSCI и NaI. Образующийся триметилсилильный радикал может быть зафиксирован по продуктам его дальнейших превращений. Димеризация радикала будет приводить к гексаметилдисилану, а при отрыве атома водорода от растворителя будет образовываться триметилсилан. В любом случае, наблюдаемое темносинее окрашивание раствора свидетельствует в пользу генерирования интермедиатов Sm (II).

$$Me_3SiCl + NaI$$
 — $Me_3SiI + NaCl$ $Me_3SiI + Sm$ $1e^ SET$ $Me_3Si^{\bullet} + {}^{\bullet}SmI$ — Me_3SiSmI $Me_3SiI + {}^{\bullet}SmI$ $Me_3Si^{\bullet} + SmI_2$ Me_3SiH Me_3Si^{\bullet} Me_3Si^{\bullet} Me_3Si^{\bullet} $Me_3Si-SiMe_3$ Me_3Si-S

Литературные данные по исследованию продуктов взаимодействия Sm с TMSBr или Sm с TMSCl и NaI, а также Yb с TMSBr свидетельствуют в пользу образования двухвалентных интермедиатов самария [156,157].

2.6. Синтез замещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с использованием комбинаций Zn с галогенидами элементов

В качестве альтернативы редокс-системам на основе металлов в AcOH были также рассмотрены комбинации Zn с кислотами Льюиса, с помощью которых синтезирован ряд замещенных 1H-бензо[f]хроменов **8ab—as** (Табл. 5), а также **8a—c** (Табл. 1). В качестве акцепторов кислорода были использованы кислоты Льюиса с высокой оксофильностью: TiCl₃, ZrCl₄, BF₃·Et₂O, Me₃SiCl. Также показана возможность использования комбинаций Zn c SiCl₄ или AlCl₃ на примере синтеза 1H-бензо[f]хроменов **8a,c** (Табл. 1).

No॒	R^1	\mathbb{R}^2	выход, %	LA	время, ч
8ab	тиофен-2-ил	4-Br-C ₆ H ₄	73	TiCl ₃	4
8ac	4-Me-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	70	TiCl ₃	4
8ad	3-MeO-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	67	TiCl ₃	4
8ae	пиридин-4-ил	4-Br-C ₆ H ₄	72	TiCl ₃	4
8af	4-Cl-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	68	TiCl ₃	4
8ag	тиофен-2-ил	4-MeO-C ₆ H ₄	71	TiCl ₃	4
8ah	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	68	Me ₃ SiCl	4
8ai	4-MeO-C ₆ H ₄	тиофен-2-ил	62	Me ₃ SiCl	4
8aj	4-Me-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	65	Me ₃ SiCl	4
8ak	Ph	4-F-C ₆ H ₄	63	BF ₃ ·Et ₂ O	5
8al	2-F-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	72	BF ₃ ·Et ₂ O	5
8am	4-MeO-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	68	BF ₃ ·Et ₂ O	5
8an	Н	<i>t</i> -Bu	66	ZrCl ₄	5
8ao	Ph	<i>t</i> -Bu	61	ZrCl ₄	8
8ap	4-Cl-C ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	65	ZrCl ₄	8
8aq	тиофен-2-ил	1-Ad	77	ZrCl ₄	6
8ar	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	79	ZrCl ₄	5
8as	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	57	ZrCl ₄	5

a в исходном 1,2-дигидронафтофуране R^2 =ииклопропил.

Характерными сигналами в спектрах ЯМР 1 Н для 3-арил- 1 Н-бензо[f]хроменов **8ab—as** являются дублет в области 4 .95—5.77 м. д. с КССВ 3 J = 3 .2—3.9 Гц, отвечающий протонам H-1 пиранового фрагмента, и дублет взаимодействующего с ним протона H-2, резонирующего в области 5 .14—5.87 м. д. с аналогичной вицинальной константой. В ИК спектрах обнаружена полоса поглощения С=С связи пиранового фрагмента в области 16 5—1705 см $^{-1}$. Спектры ЯМР 13 С характеризуются наличием сигналов атомов углерода С-1 и С-2 пиранового фрагмента при 31 .3—39.2 и 38 0—102.3 м. д. соответственно.

2.6.1. Восстановительная система Zn + TiCl₃ в диоксане

Стехиометрическое уравнение перегруппировки 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов под действием Zn и TiCl₃ можно представить следующим образом:

При анализе реакционной смеси методом ГХ-МС, полученной при перегруппировке 2- (4-бромбензоил)-1,2-дигидронафтофурана **3b** в 3-(4-бромфенил)-1H-бензохромен **8b** под действием Zn и TiCl₃ в диоксане, было обнаружено лишь следовое количество (\sim 1%) продукта дегалогенирования — 3-фенил-1H-бензохромена **8a**. Ранее это было достижимо только при использовании Ga или In в AcOH. Данная восстановительная система позволила

синтезировать также ряд бромфенилзамещенных 1H-бензохроменов **8ab—ae** (Табл. 5). Кроме того, при перегруппировке спиродигидронафтофурана **7p** под действием Zn и TiCl₃ была получена новая гетероциклическая система 4,6-дигидро-5H-бензо[a]тиено[3,2-h]ксантена **12o**, недоступная при использовании Zn в AcOH из-за восстановления тиофенового цикла.

Возможность восстановления соединений Ti⁴⁺ и Ti³⁺ до низковалентных состояний металлами (K, Mg, Zn, Zn/Cu), комплексными гидридами (LiAlH4, NaBH4), бутиллитием [138], а также способность галогенидов титана координироваться по кислороду и выступать в роли кислот Льюиса с высокой оксофильностью определяет целый спектр вариантов механизма перегруппировки 2-ацил-2,3-дигидрофурановых систем под действием Zn и TiCl₃. Тот факт, что 2-бензоил-1,2-дигидронафтофуран За не претерпевает изменений при кипячении с цинковой пылью или TiCl₃ по отдельности в диоксане, позволяет сделать вывод о совместном участии металла и галогенида в реакции.

$$O$$
 Ph Z n, диоксан, Δ или $TiCl_3$, диоксан, Δ Ba не образуется

По-видимому, первоначально происходит координация TiCl₃ по кислороду карбонильной группы, и последующее одноэлектронное восстановление комплекса **IX** цинком приводит к образованию цинкового карбеноида **X**. Дальнейшее дезоксигенирование интермедиата **X** либо синхронно, либо через образование свободного карбена **VII** приводит к 4*H*-хромену. Поскольку TiCl₃ сам является восстановителем и используется, например, в синтезе пинаконов [158], то можно также предположить, что инициирование перегруппировки начинается с образования кетил-радикала **XI**, а последующее восстановление цинком приводит к интермедиату **X**.

В качестве истинных активных частиц в системе Zn + TiCl₃ могут выступать низковалентные комплексы Ті (II, I или 0), стабилизированные молекулами растворителя, как правило, простыми эфирами (ТГФ, диоксан, ДМЭ). Результаты квантово-химических расчетов энергий переходных состояний и интермедиатов в реакции Мак-Мурри для формальдегида, цинк-медной пары и TiCl₃ [158] позволяют предположить генерирование соединений Ti (II). Кроме того, при координации TiCl₃ по кислороду карбонильной группы становится возможным переход Ті (III) в Ті (II) под действием Zn [159]. Таким образом, можно также предположить внедрение [TiCl₂] по π-связи карбонильной группы с образованием XII либо цвиттер-иона XIII. Дальнейшие дезоксигенирование титаноцикла перегруппировка карбена **VII** снова приводят к 4H-хромену и титанилхлориду.

$$Zn + 2TiCl_{3} \longrightarrow ZnCl_{2} + 2[TiCl_{2}]$$

$$XII \longrightarrow C$$

$$TiCl_{2} \longrightarrow C$$

Существование подобных металлоциклов и связанных с металлом карбенов металлокарбенидов было доказано методом РСА и спектроскопией ЯМР на ядрах ¹³С и ¹⁸³W для низковалентных координационно-ненасыщенных соединений вольфрама, которые были выделены в свободном виде при взаимодействии кетонов с его низковалентными комплексами металла [160]. Комплексы являются относительно стабильными за счет эффективного перекрывания орбиталей атомов О и С с d-орбиталями вольфрама [161].

Таким образом, восстановительная комбинация на основе Zn и $TiCl_3$ может с успехом применяться в синтезе 3-арил-1H-бензохроменов и позволяет получать нафтопираны с редоксактивными заместителями за счет большей селективности по сравнению с системой Zn/AcOH, что продемонстрировано при получении ряда бромпроизводных.

2.6.2. Восстановительные системы Zn + TMSCl и Zn + BF₃·Et₂O

Общую схему реакции восстановления под действием цинка и TMSCI можно представить следующим образом:

$$R$$
 + Zn + 2Me₃SiCl $\xrightarrow{\text{диоксан, }\Delta}$ R + Me₃SiOSiMe₃ + ZnCl₂

Комбинация Zn и TMSCl ранее была использована во многих одноэлектронных реакциях восстановления, например, при получении пинаконов, в реакции Мак-Мурри и др. [162]. Оказалось, что необходимым условием для протекания перегруппировки под действием системы Zn/TMSCl является активация поверхности цинка следами HCl, разрушающего оксидную пленку металла. Использование TMSCl, очищенного от кислых примесей кипячением над CaH₂ и ректификацией, а также абсолютного диоксана, полученного при кипячении с LiAlH₄ с последующей перегонкой, сильно замедляет ход реакции, и 3-фенил-1*H*-бензохромен 8а образуется лишь в следовых количествах. Добавление 10 моль. % воды вызывает гидролиз TMSCl с образованием (Me₃Si)₂O и хлороводорода, активирующего поверхность металла. Также возможна и активация TMSCl под действием образующегося хлорида цинка [163].

$$Zn + HCl (следы)$$
 \longrightarrow $ZnCl_2 + H_2$ $Me_3SiCl + ZnCl_2$ \longrightarrow $Me_3SiCl \cdot \cdot \cdot ZnCl_2$

Была проведена серия экспериментов по оптимизации состава восстановительной системы на примере получения 3-фенил-1*H*-бензохромена 8а. Целесообразно применять по 5 экв. Zn и TMSCl на 1 экв. 2-ацил-2,3-дигидронафтофурана 3а, так как дальнейшее увеличение количества Zn и TMSCl не оказывает значительного влияния на выход 3-фенил-1*H*-бензохромена 8а, а использование меньших количеств Zn и TMSCl не приводит к полной конверсии исходного соединения. В то же время с увеличением времени проведения синтеза выход 3-фенил-1*H*-бензохромена 8а плавно уменьшается. Результаты оптимизации перегруппировки 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана 3а в 3-фенил-1*H*-бензохромен 8а под действием Zn и TMSCl приведены в табл. 6.

Tаблица 6. Перегруппировка 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана ${f 3a}$ под действием Zn и TMSCl a

кол-во экв. Zn	кол-во экв. TMSCl	время, ч	выход ^{<i>b</i>} , %
1	1	4	24
2	2	4	35
3	3	4	51
5	5	2	72
10	5	2	74
10	5	4	65
10	5	6	60

^а для активации металла использовалось 10 моль. % воды

^b указан препаративный выход.

Ряд 1,3-диарил-1*H*-бензохроменов **8ah–8aj** был получен по этой методике (Табл. 5). Неожиданной оказалась возможность получения 3-(1-адамантил)-1*H*-бензохромена **8c** из (1-адамантил)(1,2-дигидронафтофуран-2-ил)метанона **3c** с использованием данной восстановительной системы, однако выход целевого продукта составил 34%. Вместо ТМSCl в качестве акцептора кислорода с успехом может быть использован SiCl₄, что было показано на примере получения 3-фенил-1*H*-бензохромена **8a** (Табл. 1).

Первоначально из Zn и TMSCl может образовываться активный триметилсилилцинкхлорид за счет внедрения металла по связи Si–Cl:

$$Zn + Me_3SiCl \longrightarrow Me_3SiZnCl$$

Однако силилцинковые производные получают реакцией трансметаллирования литиевых производных с хлоридом цинка [164], хотя известны и случаи внедрения по связи Si-Hal активированного цинка Рике [134]. Еще одним вариантом является внедрение Zn по πсвязи карбонильной группы 2-ацилдигидроаренофурана (результат последовательного одноэлектронного переноса) и присоединение 2-ого экв. TMSCl с образованием интермедиата XV и далее свободного карбена VII в результате α-элиминирования. В присутствии избытка TMSCl из цинкового карбеноида XIV может образоваться кремниевый карбеноид XVI. Наконец, присоединение триметилсилилцинкхлорида К карбонильной группе силилирование алкоголята избытком TMSCl также может приводить к кремниевому карбеноиду XVI. Высокая оксофильность кремния облегчает α-элиминирование свободного гексаметилдисилоксана с образованием карбена VII [162], перегруппировывается в 4*H*-хромен.

Тем не менее попытки улавливания карбена **VIIa** при проведении перегруппировки 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана **3a** (под действием Zn и TMSCl) в смеси равных количеств диоксана и циклогексена (100 ммоль на 1 ммоль субстрата) не привели к ожидаемому продукту [2+1]-циклоприсоединения **XVII**.

Несмотря на отрицательный результат эксперимента с циклогексеном, нельзя VII образование свободного карбена качестве исключать В интермедиата перегруппировке 2-ацил-2,3-дигидрофурановых систем, так как скорость внутримолекулярных превращений обычно выше, чем межмолекулярных, особенно для реакций циклоприсоединения с участием стерически нагруженных субстратов.

Аналогично галогенпроизводным кремния в качестве акцептора кислорода можно использовать $BF_3 \cdot Et_2O$, обладающего высокой оксофильностью и кислотностью по Льюису за счет атома бора. Возможность использования комбинации Zn и $BF_3 \cdot Et_2O$ в перегруппировке 2-ароил-1-арил-1,2-дигидронафтофуранов была продемонстрирована на примере получения нескольких 1,3-диарил-1H-бензохроменов **8ak—am** (Табл. 5).

Механизм реакции [164] предположительно заключается в координации кислоты Льюиса по кислороду карбонильной группы дигидрофурана и двукратном одноэлектронном восстановлении комплекса **XVIII** цинком с образованием цинкового карбеноида **XIX**, дезоксигенирование которого и перегруппировка приводят к образованию 4*H*-хромена.

2.6.3. Комбинация $Zn + ZrCl_4$ в диоксане. Синтез 3-алкил-1H-бензо[f]хроменов

Неудовлетворительные результаты экспериментов с использованием изученных восстановительных систем применительно к перегруппировке (1-адамантил)(1,2-дигидронафтофуран-2-ил)метанона **3c** в 3-(1-адамантил)-1*H*-бензохромен **8c** стимулировали поиск новых, более активных редокс-систем. Однако возникает проблема сосуществования в растворе и сильной кислоты Льюиса, и конечного 4*H*-хромена. Использование в качестве модельного субстрата 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана **3a** в реакции с Zn и AlCl₃ привело к сложной смеси продуктов дальнейших превращений 3-фенил-1*H*-бензохромена **8a**. 3-Фенил-

1*H*-бензохромен **8a** был получен с выходами, соответственно, 39% и 41% и большим количеством неидентифицированных побочных продуктов при использовании комбинации Zn и ZrCl₄ в диоксане как при комнатной температуре (1.5 ч), так и при кипячении в течение 1 ч. Увеличение времени проведения синтеза в кипящем диоксане до 2.5 ч только уменьшило выход целевого продукта **8a** до 33%.

В то же время, несмотря на кажущуюся несовместимость активных кислот Льюиса и 4*H*-хроменов, перегруппировка (1-адамантил)(1,2-дигидронафтофуран-2-ил)метанона **3c** под действием Zn и ZrCl₄ приводит к 3-(1-адамантил)-1*H*-бензохромену **8c** с выходом 79%. В аналогичных условиях был синтезирован ряд 3-алкил-1*H*-бензохроменов **8an—as**, которые не удавалось получить при использовании других восстановительных систем (Табл. 5). Также вместо ZrCl₄ был использован AlCl₃, но выход 3-(1-адамантил)-1*H*-бензохромена **8a** составил 68% (Табл. 1).

При исследовании перегруппировки [1-(4-хлорфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил]циклопропилметанона **3al** под действием Zn и ZrCl₄ вместо ожидаемого 1-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-1H-бензохромена был выделен продукт раскрытия циклопропанового фрагмента кислотой Льюиса — 1-(4-хлорфенил)-3-(3-хлорпропил)-1H-бензо[f]хромен **8as**.

$$Zn, ZrCl_4$$
 $Zn, ZrCl_4$ Zn

В спектре ЯМР 1 Н сигнал протонов метиленовой группы, связанной с атомом хлора, сдвинут в слабое поле и проявляется в виде триплета при 3.57 м. д. и 3 Ј=6.5 Гц. Атомам водорода метиленового звена, связанного с циклом, соответствует триплет при 2.40 м. д. с вицинальной КССВ 3 Ј=7.2 Гц в результате расщепления на соседних протонах СН₂-группы. Метиновые атомы водорода пиранового фрагмента проявляются в виде дублетов с 3 Ј=4.8 Гц при 5.07 и 5.17 м. д. В спектре ЯМР 13 С обнаруживаются три сигнала, соответствующие метиленовым группам, при этом атом углерода, связанный с хлором, проявляется в более слабом поле при 44.3 м. д. Атом углерода С-2 резонирует при 102.9 м. д., а связанный с ним атом С-1 обнаруживается при 38.9 м. д.

Движущей силой перегруппировки менее активных (1,2-дигидронафтофуран-2-ил)алкилметанонов в 3-алкил-1H-бензохромены под действием Zn и ZrCl₄, по-видимому, является образование цирконилхлорида, содержащего очень прочную связь Zr=O, что облегчает превращение карбеноида **XX** в карбен **VII** с последующей его перегруппировкой в 4H-хромен.

2.7. Превращения на основе 1,2-дигидро-2'H-спиро[бензо[f]хромен-3,1'-нафталин]-2'-она

При перегруппировке полученного из 1-(диметиламинометил)-2-нафтола **1a** 1,2-дигидро-2'*H*-спиро[бензо[*f*]хромен-3,1'-нафталин]-2'-она **13** под действием Zn и TMSCl в диоксане ожидалось получить 14,15-дигидродинафто[2,1-*b*:1',2'-*f*]оксепин **14**, однако был выделен продукт раскрытия спироцикла — 1,2-бис[2-((триметилсилил)окси)нафталин-1-ил]этан **15a**. В спектре ЯМР ¹Н был обнаружен характерный синглетный сигнал протонов Ме₃SiO-групп при 0.36 м. д.

По-видимому, при восстановлении карбонильной группы цинком и присоединении TMSCl образуется цинковый карбеноид **XXI**. Дальнейшее раскрытие дигидропиранового цикла и силилирование нафтолята цинка **XXII** приводят к *бис*-триметилсилильному производному **15a**.

При обработке *бис*-триметилсилильного производного **15a** фторидом тетрабутиламмония в смеси $H_2O/T\Gamma\Phi$ с последующим высаливанием хлоридом натрия

получен комплекс 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ола) с тетрабутиламмонийхлоридом **15b**. Замещение фторид-аниона подтверждается отсутствием характерного сигнала в спектре ЯМР ¹⁹F. Разрушение аддукта **15b** происходит при его растворении в этилацетате, насыщенным газообразным HCl, с образованием 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ола) **15c**. *Бис*-нафтол **15c** также синтезирован в одну стадию восстановительной перегруппировкой димера 1,2-нафтохинон-1-метида **13** под действием Zn и BF₃·Et₂O в диоксане.

Структура комплекса 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ола) с хлоридом тетрабутиламмония **15b** доказана данными РСА (рис. 1). Аддукт **15b** стабилизирован системой водородных связей между протонами гидроксильных групп *бис*нафтола и хлорид-анионом, длина которых составляет 2.291 и 2.283 Å, при этом угол H····Cl···H равен 103°98'.

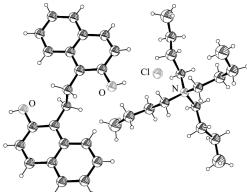


Рис. 1. Структура соединения 15b в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 40% вероятностью

2.8. Обобщенный механизм перегруппировки бензаннелированных 2-ацил-2,3дигидрофуранов в 4*H*-хромены под действием различных восстановительных систем

Обобщая экспериментальные данные по перегруппировке 2-ацил-2,3-дигидрофуранов в 4*H*-хромены под действием металлов в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса, можно предположить, что первоначально происходит двухкратное одноэлектронное восстановление

карбонильной группы дигидрофуранов через кетил-радикал **XXIII** с образованием интермедиата **XXIV**, дальнейшее превращение которого зависит от условий. Раскрытие дигидрофуранового цикла в интермедиате **XXIV** приводит к феноляту **XXV**, протонирование которого в кислой среде с последующей кетализацией **IV** и дегидратацией хроманола **V** приводит к 4*H*-хромену. В присутствии оксофильных кислот Льюиса возможно дезоксигенирование **XXIV** с образованием металлокарбеноида **XXVI**, α-элиминирование из которого галогенида металла приводит к карбену **VII**. Конечные 4*H*-хромены являются результатом 1,2-сигматропного сдвига ароксильной группы в карбене **VII**. При этом [1,2]-гидридный сдвиг с образованием метиленбензофурана **XXVII** не наблюдается. По-видимому, предпочтительное протекание 1,2-ароксильного сдвига, представляющего собой более редкий процесс по сравнению с миграцией атома водорода из β-положения [165], что обусловлено большей термодинамической устойчивостью шестичленного цикла. Потенциально возможная димеризация кетил-радикалов **XXIII** с образованием алкоголятов пинаконов **XXVIII** не наблюдается, по-видимому, по пространственным причинам.

Протекание перегруппировки через карбокатион **XXIX**, возникающий, например, при протонировании карбена **VII** в кислой среде, маловероятно, так как это привело бы к другому набору продуктов, а образование 2-арил-4H-хроменов являлось бы результатом стабилизации резонансно нестабилизированного вторичного карбокатиона **XXX**.

$$\begin{array}{c} R \\ +2e^{-} \\ +H^{+} \\ \hline \\ 0 \\ \hline \\ NXIX \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ +H^{+} \\ \hline \\ 0 \\ \hline \\ R \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ -H^{+} \\ \hline \\ 0 \\ R \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ -H^{+} \\ \hline \\ 0 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ -H^{+} \\ \hline \\ 0 \\ \end{array}$$

Перегруппировка 1,2-дигидро-2'*H*-спиро[бензо[f]хромен-3,1'-нафталин]-2'-она **13** под действием Zn и TMSCl подобно восстановлению цинком в уксусной кислоте протекает не через карбен, а «силиленолят» **15а** из-за энергетической выгодности ароматизации.

При использовании комбинации Zn и Ac₂O вместо восстановительной системы на основе Zn и AcOH в перегруппировке 2-бензоил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фурана **3a** был получен 1-(3-оксо-3-фенилпропил)нафталин-2-илацетат **16a** вместо ожидаемого 3-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромена **8a**. Образование ацетата **16a** может происходить только в том случае, если реакция протекает через промежуточный интермедиат **XXV**, который быстро ацилируется уксусным ангидридом до ацетата енола **16b**. Однако при хроматографической очистке на силикагеле, по-видимому, происходит гидролиз эфира енола **16b** в **16a**.

Анализ реакционной смеси методом ГХ-МС показывает наличие ацетата **16a** по пику молекулярного иона с m/z=318. Продукт раскрытия дигидронафтофурана **3a** был выделен флеш-хроматографией. Характерный сигнал протонов метильной группы ацетильного фрагмента в спектре ЯМР ¹Н проявляется в виде синглета при 2,36 м. д. Сигналы атомов углерода двух карбонильных групп в спектре ЯМР ¹³С при 170,2 и 190 м. д. отвечают соответственно, сложноэфирному и кетонному фрагментам. Интенсивные полосы поглощения в ИК спектре с максимумами при 1759 и 1682 см⁻¹ были отнесены к карбонильным группам.

Попутно отметим, что новая восстановительная система $Zn + ZrCl_4$ в диоксане оказалась применима не только к перегруппировке 2-ацилдигидроаренофуранов. Так, при дезоксигенировании адамантан-1-илметилкетона под действием Zn и $ZrCl_4$ был получен 1-(винил)адамантан 17, и этот факт является аргументом в пользу карбеноидного механизма

перегруппировки 2-ацил-2,3-дигидрофуранов с использованием восстановительных систем на основе металлов и кислот Льюиса.

$$Ad$$
 $Zn, ZrCl_4$ $ZnCl$ $ZnCl_2$ Ad $ZnCl_2$ Ad $ZnCl_3$ $ZnCl_2$ Z

В то же время при действии этой восстановительной системы на 4-фторацетофенон был выделен 3,3-бис(4-фторфенил)бутан-2-он **18b** как продукт пинаконового восстановления кетона и пинаколиновой перегруппировки 2,3-бис(4-фторфенил)бутан-2,3-диола **18a**. Пинаколин **18a** был обнаружен в реакционной массе методом ГХ-МС.

СН₃ Zn, ZrCl₄ Диоксан,
$$\Delta$$
, 3 ч Но CH₃

В случае ацилдигидронафтофуранов образование продуктов подоюного типа не наблюдается. Таким образом, стерический фактор также оказывает существенное влияние на направление реакции.

Подводя итоги по изучению различных восстановительных систем на основе галогенидов элементов и металлов, можно сделать вывод, что для успешного протекания перегруппировки в апротонной среде необходимо как наличие достаточно активного металла (Zn, Sm), так и кислот Льюиса, содержащих элемент с высоким сродством к кислороду (B, Si, Ti, Zr, Al). В то же время комбинации Zn с кислотами Льюиса, не содержащими элемент с высокой оксофильностью (ZnCl₂, InCl₃, CdCl₂), оказываются неэффективными (Табл. 7).

 Таблица 7.

 Оксофильность элементов в галогенидах

галогенид	кислотный центр	оксофильность [130]	результат перегруппировки
BF ₃ •Et ₂ O	В	1.0	+
TiCl ₃	Ti	1.0	+
ZrCl ₄	Zr	0.8	+
AlCl ₃	Al	0.8	+
SiCl ₄ , Me ₃ SiCl	Si	0.8	+
InCl ₃	In	0.4	_
ZnCl ₂	Zn	0.2	_
CdCl ₂	Cd	0.2	_

2.9. Синтез карбо- и гетероаннелированных 4*H*-пиранов на основе метиленактивных карбонильных соединений

Двухстадийный синтез, основанный на мультикомпонентной конденсации альдегидов **A**, предшественников илидов пиридиния **B** и метиленактивных карбонильных соединений **C**

с образованием mpanc-2-ацил-2,3-дигидрофуранов **D** и их перегруппировке в замещенные 4H-пирановые системы **E**, представляет собой новый подход к карбо- и гетероаннелированным 4H-пиранам.

В присутствии основания происходит конденсация активированных карбонильных соединений **C** с ароматическими альдегидами **A** с образованием α,β-енонов **XXXI**. Дальнейшее 1,4-присоединение по Михаэлю илидов пиридиния **XXXII**, генерируемых *in situ* из солей 2-оксоэтилпиридиния **B** под действием основания, к α,β-енонам **XXXII** приводит к цвиттер-ионам **XXXIII**. Завершающей стадией является внутримолекулярное нуклеофильное замещение пиридина с образованием *транс*-2-ацил-2,3-дигидрофуранов **D**.

$$\begin{bmatrix} \mathsf{EWG} & \mathsf{R}^1 & \mathsf{O} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{-H}_2\mathsf{O} & \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{EWG} & \mathsf{R}^1 & \mathsf{O} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{R}^2 \\ \mathsf{EWG} & \mathsf{R}^3 & \mathsf{O} & \mathsf{B} & \mathsf{R}^2 & \mathsf{XXXII} & \mathsf{-Py} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} & \mathsf{B} & \mathsf{Py}^+\mathsf{Br}^- & \mathsf{XXXII} & \mathsf{EWG} & \mathsf{R}^2 \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} & \mathsf{B} & \mathsf{Py}^+\mathsf{Br}^- & \mathsf{XXXII} & \mathsf{EWG} & \mathsf{R}^2 \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{R}^3 & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} \\ \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C} & \mathsf{C}$$

Стереохимия S_N2 реакций требует, чтобы атака нуклеофилом осуществлялась с тыльной стороны атома углерода по отношению к уходящей группе (пиридину) в цвиттерионе **ХХХIII**. По стерическим причинам бо́льшие по размеру 2-ацильная (R^2CO) и 3-арильная (R^1) группы в переходном состоянии должны находиться с противоположных сторон. Таким образом, энергетически более выгодное расположение заместителей достигается в конформации **ХХХIIIa**, что приводит к *транс*-диастереомерам **D**.

2.9.1. Синтезы на основе димедона

Двухстадийный синтез 7,7-диметил-2,4-диарил-4,6,7,8-тетрагидро-5H-хромен-5-онов **21а—с** и 10,10-диметил-7-арил-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8H-бензо[c]ксантен-8-онов **21d—h** заключается в трехкомпонентной реакции между димедоном **19a**, ароматическими

альдегидами и солями пиридиния **2,6а**, приводящей к *транс*-2-ароил-3-арил-6,6-диметил-3,5,6,7-тетрагидробензофуран-4(2*H*)-онам **20a**—**d** и их спироаналогам **20e**—**i**. Дальнейшая восстановительная перегруппировка субстратов **20a**—**c** и **20e**—**i** под действием Sm и TMSCl приводит к расширению пятичленного гетероцикла до пиранового и образованию конечных продуктов **21a**—**h**. В случае 2-ацил-2,3-дигидрофуранов, неаннелированных с ароматическим кольцом, перегруппировка не протекала под действием Zn в уксусной кислоте, а использование восстановительных систем на основе Zn и галогенидов элементов (TiCl₃, TMSCl, BF₃·Et₂O, ZrCl₄) приводило к смеси неидентифицированных продуктов [166].

В спектрах ЯМР ¹Н протоны Н-2 и Н-3 для 2-ароил-2,3-дигидрофуранов **20а-d** проявляются, соответственно, в виде дублетов при 5.80-5.99 и 4.37-4.76 м. д., а КССВ для протонов Н-2 и Н-3 лежит в пределах $^3J_{2,3}$ =4.4-4.8 Гц, что характерно для *транс*-изомеров. Протон Н-3 дигидрофуранового фрагмента для соединений **20е-i** проявляется в области 4.50-5.23 м. д. В спектрах ЯМР ¹³С характерные сигналы карбонильных групп для **20а-е** обнаружены при 193.2-193.7 и 190.8-192.9 м. д. Для 4H-пиранов **21а-с** в спектрах ЯМР ¹Н дублеты протонов Н-3 и Н-4 обнаружены при 5.57-5.70 и 4.46-4.49 м. д. с 3J =4.8-5.0 Гц. Для конденсированных 3H -пиранов **21d-h** сигнал протона Н-7 лежит в области 3H - 3H и проявляется в виде синглета. В спектрах ЯМР 3H С сигнал атома углерода карбонильной группы для соединений **21a-h** обнаружен при 3H 0 к. д.

2.9.2. Синтезы на основе 1,3-дикарбонильных соединений гетероциклического ряда

Аналогично синтезу арилбензоксантенонов **21а—h** разработан новый двухстадийный метод получения конденсированных 7-арил-10-метил-5,7-дигидро-6H,8H-бензо[h]пирано[4,3-b]хромен-8-онов **23а—d**, основанный на мультикомпонентной конденсации 6-метил-4-гидрокси-2-пирона **19b**, соли пиридиния **6a** и ароматических альдегидов с последующей

восстановительной перегруппировкой образующихся 3-арил-6-метил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дионов **22а**—e [167].

Ar=4-Cl-C₆H₄ (**22a**, 59%), 4-Me-C₆H₄ (**22b**, 52%), 3-Cl-C₆H₄ (**22c**, 66%), 2-F-C₆H₄ (**22d**, 68%), 2-Br-C₆H₄ (**22d**, 65%)

Ar=4-Cl-C₆H₄ (**23a**, 44%), 4-Me-C₆H₄ (**23b**, 47%), 3-Cl-C₆H₄ (**23c**, 43%), 2-F-C₆H₄ (**23d**, 60%)

Образование диастереомера спирофуранопиранона 22b с транс-расположением ароматического кольца при С-3 кетогруппы при C-2 доказано рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Таким образом, трехкомпонентный синтез конденсированных 2-ацил-2,3дигидрофуранов протекает также трансдиастереоселективно, как И синтез ацилдигидроаренофуранов 3,5 из предшественников охинонметидов и илидов пиридиния.

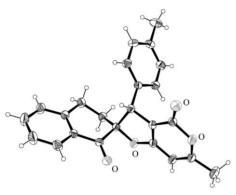


Рис. 2. Структура соединения 22b в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 35% вероятностью

В спектрах ЯМР ¹Н протон Н-3 дигидрофуранового фрагмента для соединений **22а-і** проявляется в области 4.68–5.37 м. д. в виде синглета. Синглетный сигнал атом водорода Н-5 пиронового фрагмента обнаружен при 6.41–6.42 м. д. В спектрах ЯМР ¹³С характерный сигнал карбонильной группы при спиро-углеродном атоме для **22а-е** обнаружен при 190.1–191.4 м. д. Для конденсированных 4*H*-пиранов **23d-h** сигнал протона Н-7 пиранового фрагмента лежит в области 4.22–4.62 м. д. и проявляется в виде синглета. Протон Н-11 пиронового цикла обнаружен при 6.32–6.42 м. д. В спектрах ЯМР ¹³С для соединений **23a-d** сигналы метиновых атомов углерода С-11 пиронового фрагмента обнаружены при 99.1–99.3 м. д., а атов углерода С-7 резонирует при 33.9–39.6 м. д.

При конденсации 4-гидроксикумарина **19c** или 1-гидрокси-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-она **19d** с ароматическими альдегидами и солью пиридиния **6a** были получены спиродигидрофураны **24a—e** и **24f—g**. Дальнейшей перегруппировкой спироциклов **24a—i** под действием Zn и ZrCl₄ в диоксане осуществлен синтез 7-арил-8,9-дигидро-6*H*,7*H*-бензо[*h*]хромено[4,3-*b*]хромен-6-онов **25a—e** и их бензаналогов **25f—i**. Использование Sm и TMSCl в качестве восстановительной системы приводило лишь к смеси неидентифицированных продуктов.

u3 19c: Ar=Ph (**24a**, 71%), 4-Cl-C₆H₄ (**24b**, 72%), 4-MeO-C₆H₄ (**24c**, 65%), 2-F-C₆H₄ (**24d**, 70%), 4-Me-C₆H₄ (**24e**, 62%); **u3 19d:** Ar=Ph (**24f**, 66%), 4-MeO-C₆H₄ (**24g**, 72%), 4-Cl-C₆H₄ (**24h**, 69%), 4-Me-C₆H₄ (**24i**, 65%), 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂ (**24j**, 74%)

u3 24a–e: Ar=Ph (**25a**, 66%), 4-Cl-C₆H₄ (**25b**, 55%), 4-MeO-C₆H₄ (**25c**, 48%), 2-F-C₆H₄ (**25d**, 62%), 4-Me-C₆H₄ (**25e**, 72%); **u3 24f–i:** Ar=Ph (**25f**, 51%), 4-MeO-C₆H₄ (**25g**, 62%), 4-Cl-C₆H₄ (**25h**, 72%), 4-Me-C₆H₄ (**25i**, 45%)

Протон Н-3 дигидрофуранового фрагмента для соединений **24а–ј** проявляется в области 4.85–5.38 м. д. В спектрах ЯМР ¹³С характерные сигналы карбонильных групп при спиро-углеродном атоме и в составе кумаринового фрагмента для **24а–ј** находятся, соответственно, в интервале 190.4–191.8 и 165.5–167.6 м. д. Для конденсированных 4*H*-пиранов **25а–і** сигнал протона Н-7 лежит в области 4.39–4.74 м. д. и проявляется в виде синглета. В спектрах ЯМР ¹³С сигнал атома углерода карбонильной группы для соединений **25а–і** обнаружен при 160.6–160.9 м. д.

2.10. Окислительные превращения 4H-хроменов и 1H-бензо[f]хроменов

2.10.1. Окислительная спиродимеризация 1*H*-бензо[*f*]хроменов. Синтез аналогов вельвичина Е

При окислительной димеризации незамещенных по 1-ому положению 1H-бензохроменов **8а,с,f,i,l** под действием SeO_2 был получен ряд спирозамещенных димеров **26а-е**, структурный фрагмент которых встречается в составе бифлавоноидов вельвичинов [168]. В реакции могут быть использованы как 3-арил-, так и 3-алкил-1H-бензо[f]хромены.

Оптимизация условий окисления была проведена на примере 3-фенил-1H-бензо[f]хромена **8a** (Табл. 8). Наибольший выход продукта **26a** наблюдался при использовании 1 экв. диоксида селена. Также было показано, что вместо SeO₂ с успехом могут быть использованы I_2O_5 и MnO₂.

\wedge	1 177 F/1	ο.
Оптимизация окисления	-менип- I <i>H-</i> оензог <i>t</i> I	хромена ха
оптинизации оппении	φοιιικί ττι σοιισση	rip omittin ou

		W 3 1	
Окислитель	Время, ч	Выход 26а , %	
SeO ₂ , 0.5 экв.	8	51	
SeO ₂ , 1 экв.	8	74	
SeO ₂ , 1.5 экв.	8	63	
MnO ₂ , 5 экв.	15	52	
I ₂ O ₅ , 1 экв.	1.5	68	
MoO_3 · H_2O , 5 экв.	15	следы	

Строение фенил(3-фенил-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2-ил)метанона **26а** было доказано методом РСА (рис. 3). В спектрах ЯМР ¹³С атом углерода С-2 пиранового цикла проявляется в области 98.4–99.4 м. д., а четвертичный атом углерода спироцикла резонирует при 77.3–77.7 м. д. Сигнал карбонильного атома углерода обнаруживается при 191.3–192.5 м. д. В ИК спектрах полоса поглощения карбонильной группы находится в области 1647–1665 см⁻¹.

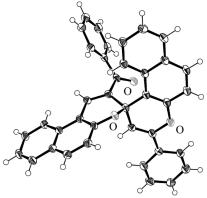


Рис. 3. Структура соединения **26а** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 35% вероятностью

образования спиродимеров 26а-е, по-видимому, Механизм заключается межмолекулярном гидридном переносе от 4*H*-хромена к диоксиду селена с образованием бензопирилиевой соли XXXIV, которая, выступая качестве акцептора Михаэля, присоединяет исходный бензопиран с формированием димерного резонансностабилизированного карбокатиона ХХХV. Дальнейшее восстановительное элиминирование селена и внутримолекулярная циклизация приводят к спиродимеру XXXVI, при дегидрировании которого под действием SeO_2 образуется конечный продукт.

Обнаруженная окислительная димеризация 4*H*-хроменов позволяла надеяться осуществить синтез природного бифлавоноида вельвичина Е. С этой целью из пирогаллола **28a** был осуществлен по известным методикам [33,169,170] восьмистадийный синтез 5,7,8-триметоксифлав-2-ена **28i**, являющегося ключевой структурой в полном синтезе вельвичина Е. Алкилированием пирогаллола **28a** диметилсульфатом с последующим окислением 1,2,3-

триметоксибензола **28b** под действием HNO₃ в спирте был получен 2,6-диметокси-1,4-бензохинон **28c**. Дальнейшее восстановление хинона **28c** дитионитом натрия в 2,6-диметоксигидрохинон **28d** и его метилирование Me₂SO₄ в щелочной среде приводят к 1,2,3,5-тетраметоксибензолу **28e**. Ацилирование тетраэфира **28e** ацетилхлоридом в присутствии AlCl₃ сопровождается монодеметилированием и приводит к 3,5,6-триметокси-2-ацетилфенолу **28f** [171].

При конденсации бензальдегида с 2-гидроксиацетофеноном **28f** был получен 2-гидроксихалкон **28g**, который подвергается окислительной циклизации в 5,7,8-триметоксифлавон **28h** при нагревании в ДМСО в присутствии I₂. Наконец, обработка флавона **28h** смесью LiAlH₄ и AlCl₃ в Et₂O приводит к неописанному в литературе целевому 5,7,8-триметоксифлав-2-ену **28i**.

К сожалению, окисление 5,7,8-триметоксифлав-2-ена **28i** SeO₂ в кипящем диоксане не привело к ожидаемому вельвичину Е. Под действием SeO₂ происходило раскрытие пиранового цикла с образованием халкона **29a** и 4,6,7-триметокси-2-бензоилбензофурана **29b**.

Был проведен скрининг различных окислителей, однако в большинстве случаев основным продуктом являлся халкон **29a**, а HgO и TeO₂ [172] оказались инертны. Проведение реакции при более низкой температуре также не привело к целевому продукту (Табл. 9).

 $\it Taблица~9.$ Окисление 5,7,8-триметоксифлав-2-ена $\it 28i^a$

Oktresteinie 3,7,0 Tpiliketokenquas 2 etta 201							
окислитель	количество экв.	продукт	выход b , $\%$	время			
	окислителя	продукт	вылод, 70	реакции, ч			
SeO ₂ , 100 °C	1	29a,b	58 (29a),	4			
		294,0	15 (29b)				
SeO ₂ , 50 °C	1	29a	66	4			
SeO ₂ , 25 °C	1	29a	32	8			
I ₂ O ₅ , 100 °C	1	29a	61	1			
Ag ₂ O, 100 °C	2	29a	73	8			
MoO ₃ ·H ₂ O, 100 °C	5	29a	70	15			
MnO ₂ , 100 °C	5	смесь	_	10			
HgO, 100 °C	4	-	0	15			
TeO ₂ , 100 °C	2	_	0	15			

^а реакция проводилась в диоксане;

2.10.2. Получение 2-ароилбензофуранов и 2-ароилнафтофуранов

2-Ацилбензофураны занимают важное место среди производных бензофурана, поскольку данный структурный фрагмент присутствует в составе ряда биологически активных веществ. Например, производное ангелицина **A** является эффективным ингибитором вирусов гриппа A и B, сравнимым по активности с лекарственным препаратом занамивир (zanamivir)

^ь указан препаративный выход

[173]. Среди 2-ароилбензофуранов описаны соединения с противовоспалительной, противораковой, анальгетической и антимикробной активностью [174–178]. Большое число 2-ацетил- и 2-ароилбензофуранов выделено из природных объектов. В качестве примеров можно привести фуро[2,3-g]хроменоны **В** [179], калебертин А, калепрунины А и В [180], ругхалконы А и В [181], а также морахалконы В и С [182,183].

$$R^{2}$$
О О R^{2} О О $R^{$

Мы показали, что 2,4-диарил-4H-хромены **10b,d** и 1,3-диарил-1H-бензо[f]хромены **8m,p,q,ah,ai** под действием SeO₂ в кипящем диоксане превращаются, соответственно, в 2-ароилбензофураны **30a,b** и 2-ароилнафто[2,1-b]фураны **30c-g** [184,185].

$$R^2$$
 R^1 R^2 R^2

бензофураны (из 10b,d): R²=Ph; R¹=4-MeO-C₆H₄ (**30a**, 57%), 4-Me-C₆H₄ (**30b**, 37%)

нафтофураны (из 8m,p,q,ah,ai): R^1 =Ph: R^2 =Ph (30c, 80%), 4-MeO-C₆H₄ (30d, 71%), 4-Cl-C₆H₄ (30e, 84%); R^2 =4-MeO-C₆H₄: R^1 =4-MeO-C₆H₄ (30f, 75%), тиофен-2-ил (30g, 72%)

В случае производных бензохромена реакцию проводили в течение 6 ч. Для соединений **10b,d** время реакции возрастает до 10 ч, при этом выход **30a,b** оказывается ниже, чем для соединений **30c-g**. На примере бензохромена **8m** было изучено влияние количества диоксида селена на выход продукта. При кипячении с 1 экв. SeO₂ полной конверсии **8m** не наблюдается даже через 10 ч. При использовании 1.5 и 2.0 экв. диоксида селена выходы составляют, соответственно, 80 и 82%. Установлено, что реакция не протекает под действием MnO₂. Попытки зафиксировать интермедиаты с помощью уксусного ангидрида (1.1 экв.) или N,О-бис(триметилсилил)трифторацетамида (2 экв.) оказались безуспешными: в обоих случаях был выделен только продукт перегруппировки – соединение **30c** – с выходами 77 и 48% соответственно.

Структура 2-ароилбензофуранов и 2-ароилнафто[2,1-b]фуранов была подтверждена данными спектроскопии ЯМР 1 Н и 13 С. В спектрах ЯМР 13 С сигнал атома углерода карбонильной группы обнаруживается в области 174.9–185.5 м. д. В ИК спектрах полоса поглощения группы С=О проявляется при 1614–1645 см $^{-1}$.

Механизм данной перегруппировки остается дискуссионным. Мы полагаем, что сначала происходит окисление хромена в бензопирилиевую соль XXXVII, к которой затем присоединяется отрицательно заряженный атом кислорода в составе гидроксиселенолатаниона. Далее происходит раскрытие 2*H*-пиранового цикла в интермедиате **XXXVIII**, при этом атом Se может переноситься либо к фенольному атому кислорода (путь а), либо к атому углерода с генерированием о-хинонметида **XXXIX** [186] в результате электроциклического раскрытия пиранового цикла (путь b). Последующие гетероциклизация и элиминирование Se и/или H_2O приводят к ациларенофуранам **30**. Однако перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия не подвергается каким-либо изменениям под действием SeO₂ при кипячении в смеси ацетонитрил-диоксан, 1:3. В связи с этим можно предложить третий механизм, не включающий промежуточного образования бензопирилиевых солей, а протекающий через присоединение SeO₂ к β-углеродному атому пиранового цикла с последующим отщеплением селена и гидроксид-иона. Дальнейшие рециклизация и дегидратация приводят к ациларенофуранам 30 (путь c). Нам известно только по одному примеру окисления замещенного винилового эфира [187] и тетрагидрокарбазола [188] с помощью SeO2, сопровождающихся введением карбонильного атома кислорода в β-положение к гетероатому.

2.10.3. Синтез **3,3'-дифенил-1,2'-бибензо**[*f*]хромена

При окислении фенилбензохромена 8a фенилйодозодиацетатом в диоксане был получен 3,3'-дифенил-1,2'-бибензо[f]хромен 31.

С участием 0.5 экв. PhI(OAc)₂ полной конверсии 8a не наблюдается даже при кипячении в течение 10 ч. Применение 1.0 экв. окислителя привело к наибольшему выходу продукта 31, а при дальнейшем увеличении количества PhI(OAc)₂ выход димера 31 уменьшается до 26%. При использовании качестве окислителя (PITA) фенилйодозобис(трифторацетата) была получена сложная смесь неидентифицированных продуктов.

В спектре ЯМР 1 Н атомы водорода метиленовой группы проявляются в виде двух дублетов при 3.86 и 3.06 м. д. с 2 J=19.9 Гц. Сигналы взаимодействующих между собой атомов водорода H-1 и H-2 пиранового фрагмента обнаруживаются при 5.72 (H-2) и 5.27 (H-1) м. д. с 3 J=5.2 Гц. В спектре ЯМР 13 С метиленовый атом углерода обнаруживается при 21.6 м. д., а метиновый атом углерода C-2 двойной связи пиранового цикла проявляется при 98.6 м. д.

Окисление фенилбензохромена **8a** предположительно протекает через стадию гидридного переноса от молекулы бензохромена **8a** к фенилйодозодиацетату с образованием ацетата нафтопирилия **XL**. Дальнейшее сопряженное присоединение 1*H*-бензохромена как донора Михаэля к пирилиевой соли **XL** и депротонирование катиона **XLI** приводят к 1,2′-димеру **31**.

2.11. Реакции гидридного переноса с участием 5,7-дигидробензо-6*H*-ксантенов и их бензаналогов

Замещенные 4H-хромены и их бензаналоги легко окисляются с образованием бензопирилиевых солей, являющихся аналогами антоцианинов. Нами был синтезирован ряд солей 5,7-дигидробензо[c]ксантения 32a–g дегидрированием 5,7-дигидробензо-6H-ксантенов 12a–c,f–h под действием тритилперхлората [155].

$$R^1$$
 — $Ph_3C^+ClO_4$ — R^1 — R^2 — ClO_4 — R^2 —

12,14-Дигидро-13H-дибензо[a,h]ксантен **12k** при кипячении в ксилоле в присутствии Pd/C подвергается дегидрированию с образованием 14H-дибензо[a,h]ксантена **33**, при дальнейшей обработке которого тритилперхлоратом была получена дибензоксантениевая соль **34**.

В спектрах ЯМР ¹Н солей **32а-g** и **34** сигнал метинового протона пирилиевого фрагмента резонирует в слабом поле в области 9.01–10.72 м. д. В ИК спектрах обнаруживается полоса поглощения перхлорат-аниона с максимумом при 1049–1107 см⁻¹.

Образование дигидробензоксантениевых солей **32a-g** заключается, по-видимому, в гидридном переносе от дигидродибензоксантенов **12a-c,f-h** к трифенилметильному карбокатиону.

При действии избытка эфирата трехфтористого бора в присутствии воды 12,13-дигидробензоинденохромен **12n** и 12,14-дигидродибензоксантен **12k** подвергаются диспропорционированию с образованием тетрафторборатов **35a,b**, а также 7a,12,12a,13-тетрагидробензо[f]индено[1,2-b]хромена **36a** и 7a,12,13a,14-тетрагидро-13H-дибензо[a,b]ксантена **36b** в виде mpanc-изомеров. Tpanc-конфигурация **36a,b** подтверждается тем, что протоны дигидропиранового цикла взаимодействуют друг с другом с КССВ $^3J_{7a,12a}$ =10.3 Гц (для **36a**) и $^3J_{7a,13a}$ =10.3 Гц (для **36b**) [189]. Добавление воды необходимо для образования аниона ВF₄- из эфирата.

В спектрах ЯМР ¹Н тетрафторборатов **35а,b** сигнал метинового протона пирилиевого фрагмента проявляется в слабом поле при 9.86 (соединение **35b**) и 10.19 м. д. (соединение **35a**). В ИК спектрах обнаруживается полоса поглощения тетрафторборат-аниона с максимумом при 1043 (соединение **35a**) и 1053 см⁻¹ (соединение **35b**).

По-видимому, первоначальным актом реакции является гидролиз фторида бора с образованием тетрафторборной кислоты.

$$2BF_3 \cdot Et_2O + H_2O \longrightarrow HBF_4 \cdot Et_2O + B(OH)F_2 \cdot Et_2O$$

Затем происходит протонирование винильной связи пиранового фрагмента с образованием оксониевого катиона **XLII**, и в результате гидридного переноса от комплекса фторида бора с хроменом **XLIII** к оксониевому катиону образуются тетрафторбораты **35а,b** и конденсированные хроманы **36а,b**.

2.12. Исследование противодиабетической и антибактериальной активности аннелированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов и 4*H*-пиранов

В ходе выполнения диссертационной работы был получен массив 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **3a**—**ak**, 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов **5a**—**j**, а также 1H-бензо[f]хроменов **8a**—**as** и 3-арил-4H-хроменов **10a**—**h**, который могут представлять интерес для исследования биологической активности. Было проведено обширное тестирование указанных соединений на противодиабетическую и антибактериальную активности.

В связи с отсутствием данных по испытаниям аналогов синтезированных структур на антигликемическую активность изначально был проведен первичный отбор с целью выявления потенциально активных соединений, ингибирующих действие α-глюкозидазы. Данные испытаний *in vitro* показали, что соединения **3g**, **5c**, **8i,v**, **10a,c** обладают наибольшей активностью. В качестве стандарта использовалась акарбоза, которая применяется для

профилактики сахарного диабета 2-го типа. Следует отметить, что эффективная доза 2-(4-гидроксибензоил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фурана **3g** и 2,4-дифенил-4*H*-хромена **10a** оказалась значительно ниже, чем у акарбозы. Более того, экспериментальные данные *in vivo* подтверждают высокую активность соединений **10a** и **3g**. При введении с пищей соединений **10a** и **3g** у лабораторных мышей уровень мальтозы в крови становился значительно ниже, чем при использовании эквивалентной дозы акарбозы [152,190,191].

Для ряда карбо- и гетероконденсированных 4*H*-пиранов и 2-ацил-2,3-дигидрофуранов была исследована противомикробная активность на штаммах золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*). Исследования проводились с независимым контролем, тестировалось 100 мкг вещества, в качестве стандарта использовалось 30 мкг известного антибиотика ванкомикомицина. Наибольшая антибактериальная активность была обнаружена у N-[3-(3-(*п*-толил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-1-ил)фенил]ацетамида **8aa** и *транс*-2-(4-метоксибензоил)-6,6-диметил-3-фенил-3,5,6,7-тетрагидробензофуран-4(2*H*)-она **20b**. Однако зона угнетения роста штамма-возбудителя для препаратов **8aa** и **20b** оказалась ниже зоны поражения ванкомицином, который применяется для подавления суперрезистентных бактерий.

Исследование антигликемической активности проводилось на базе Волгоградского государственного медицинского университета, а исследование антибактериальной активности – в НИИНА РАМН им. Г. Ф. Гаузе.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках КВг или при помощи приставки НПВО Specac DiamondATR GS 10800-В. Спектры ЯМР 1 Н, 13 С (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT, HMBC, HMQC, COSY и NOESY зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400, внутренний стандарт — сигнал остаточного растворителя [СНС13 δ = 7.26 м. д. (1 H), CDC13 δ = 77.0 м. д. (13 C); ДМСО- d_6 δ = 2.50 м. д. (1 H), δ = 39.5 м. д. (13 C)]. Химические сдвиги сигналов определены в шкале δ в м. д. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Масс-спектры получены на приборе Finnigan Trace DSQ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Для колоночной хроматографии использовали силикагель, фракция 0.025—0.040 мм (Метск). Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Merck M60 F_{254} , проявление в УФ свете и парах йода. Рентгеноструктурный анализ соединений 15b, 22b, 26a выполнен с использованием оборудования (дифрактометра STOE STADI VARI PILATUS-100K), приобретенного по программе развития МГУ.

3.1. Получение исходных соединений

3.1.1. Синтез предшественников илидов пиридиния

Общая методика синтеза солей 2-оксо-2-этилпиридиния (2). <u>Получение бромметилкетонов</u>. К раствору 0.06 моль метилкетона в 80 мл СНСІ₃ при перемешивании, поддерживая температуру 0–10 °C, прибавляли по каплям 3.09 мл (9.6 г, 0.06 моль) Вг₂ таким образом, чтобы раствор оставался светло-желтым. Если обесцвечивание брома не происходило, то нагревали смесь до начала реакции или добавляли пару капель конц. раствора НВг. После прибавления всего брома раствор перемешивали в течение 15 мин, промывали водой, 5%-ным раствором Na₂SO₃, 10%-ным раствором NaHCO₃, насыщенным раствором NaCl, затем сушили над безводным Na₂SO₄ и растворитель отгоняли в вакууме. Бромметилкетоны использовали без дальнейшей очистки.

Получение солей 2-оксо-2-этилпиридиния. К раствору 0.06 моль обромметилкетона в 80 мл СН₃СN добавляли 9.65 мл (9.48 г, 0.12 моль) № Ру⁺Вг[−] пиридина и раствор оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем смесь охлаждали до −30 °С, продукт отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом, сушили на воздухе и очищали перекристаллизацией.

Бромид 1-[2-(3-иодфенил)-2-оксоэтил]пиридиния. Выход 72% (по двум стадиям из 3-иодацетофенона). Бесцветные кристаллы; т. пл. 188— 190 °C (CH₃CN). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 8.97 (д, 2H, J=6.6 Γ ц, α -Py), 8.71

(тт, 1H, J=7.8, 1.4 Гц, γ -Ру), 8.33 (дд, 1H, J=1.6, 1.4 Гц, H-2'), 8.25 (дд, 2H, J=7.8, 6.6 Гц, β -Ру), 8.12 (ддд, 1H, J=8.3, 1.4, 1.2 Гц), 8.03 (ддд, 1H, J=8.2, 1.6, 1.2 Гц), 7.44 (дд, 1H, J=8.0, 7.8 Гц, H-5'), 6.48 (с, 2H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.4 (С=О), 147.0 (СН, γ -Ру), 146.8 (2СН, α -Ру), 143.5 (СН), 137.0 (СН), 136.0 (С), 131.8 (СН), 128.5 (2СН, β -Ру), 128.0 (СН), 96.1 (С–І), 66.7 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3040, 2945, 1694 (С=О), 1638, 1557, 1497, 1344, 1230, 1202, 991, 799, 754, 700, 671. Вычислено для С₁₃Н₁₁ BrINO, %: С 38.64; Н 2.74; N 3.47. Найдено, %: С 38.55; Н 2.80; N 3.39.

Бромид 1-[2-(4-цианофенил)-2-оксоэтил]пиридиния. Выход 70% (по двум стадиям из 4-цианоацетофенона). Бесцветные кристаллы; т. пл. 192–193 °C (СН₃СN). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 9.00 (д, 2Н, *J*=5.7 Гц, NC α-Ру), 8.72 (т, 1Н, *J*=7.8 Гц, γ-Ру), 8.26 (дд, 2Н, *J*=7.3, 6.9 Гц, β-Ру), 8.19 (д, 2Н, *J*=8.5 Гц), 8.12 (д, 2Н, *J*=8.5 Гц), 6.54 (с, 2Н, СН₂–N). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 190.9 (С=О), 147.1 (СН, γ-Ру), 146.8 (2СН, α-Ру), 137.4 (С), 133.7 (2СН), 129.4 (2СН), 128.5 (2СН, β-Ру), 118.5 (С), 116.8 (С), 67.0 СН₂–N). ИК *у*макс.: 3026, 2893, 2230 (СN), 1701 (С=О), 1636, 1489, 1410, 1346, 1219, 1192, 991, 822, 773, 735, 681. Вычислено для С₁₄Н₁₁ВгN₂О, %: С 55.47; Н 3.66; N 9.24. Найдено, %: С 55.42; Н 3.60; N 9.33.

(по двум стадиям из 4-этилацетофенона). Бесцветные кристаллы; т. пл. 192–193 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 9.05 (д, 2H, J=6.0 Гц, α -Py), 8.72 (тт, 1H, J=7.8, 1.4 Гц, γ -Py), 8.26 (дд, 2H, J=7.8, 6.0 Гц, β -Py), 7.96 (д, 2H, J=8.2 Гц, H-2′,6′), 7.46 (д, 2H, J=8.2 Гц, H-3′,5′), 6.55 (с, 2H, CH₂–N), 2.70 (к, 2H, J=7.8 Гц, С \underline{H}_2 С \underline{H}_3), 1.19 (т, 3H, J=7.8 Гц, CH₂С \underline{H}_3). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.8 (С=О), 152.0 (С), 146.9 (СH, γ -Py), 146.8 (2CH, α -Py), 131.8 (С), 129.1 (4CH), 128.4 (2CH, β -Py), 66.7 (CH₂–N), 28.9 (\underline{C} H₂CH₃), 15.8 (CH₂CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3028, 2967, 2936, 1690 (С=О), 1636, 1605, 1570, 1489, 1416, 1342, 1312, 1238, 1184, 995, 837, 779, 748, 679. Вычислено для С₁₅H₁₆BrNO, %: С 58.84; H 5.27; N 4.57. Найдено, %: С 58.77; H 5.22; N 4.65.

Бромид 1-[2-(4-этилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния. Выход 67%

Бромид 1-[2-оксо-2-(3,4,5-триметоксифенил)этил]пиридиния. 3,4,5-Триметоксиацетофенон (5 г, 23.8 ммоль) растворяли в смеси 20 мл диэтилового эфира и 30 мл хлороформа и при перемешивании, поддерживая температура –5 °C, добавляли по каплям раствор 1.24 мл

брома (3.85 г, 24 ммоль) в 5 мл хлороформа. Смесь перемешивали 3.5 ч при 0 °С и затем промывали водой, 5%-ным раствором Na₂SO₃, охлажденным 5%-ным водным раствором NaHCO₃, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме при температуре бани не выше 40 °С. Получили 5.96 г (87%) продукта в виде желтого масла, которое использовали без дополнительной очистки. Полученный 3,4,5-триметоксифенацилбромид (5.96 г, 20.6 ммоль) растворяли в 30 мл ацетонитрила, добавляли

1.83 мл (1.8 г., 22.7 ммоль) пиридина и смесь выдерживали при комнатной температуре без перемешивания В течение суток. Растворитель отгоняли В вакууме, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 4.69 г 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 186–188 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 9.06 (д., 2H, J=5.5 Гц, α -Ру), 6.73 (тт, 1H, J=7.8, 1.2 Гц, γ -Ру), 8.27 (дд, 2H, *J*=7.8, 6.6 Гц, β-Ру), 7.36 (с, 2H, H-2',6'), 6.65 (с, 2H, CH₂), 3.87 (с, 6H, 2OCH₃), 3.77 (c, 3H, OCH₃). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.3 (C=O), 153.6 (2<u>C</u>-OCH₃), 147.0 (CH, γ -Py), 146.7 (2CH, α-Py), 143.6 (C), 129.3 (C), 128.5 (2CH, β-Py), 106.6 (2CH-2',6'), 66.8 (CH₂), 60.9 (OCH₃), 57.0 (2OCH₃). WK ν_{MaKe} : 3034, 2943, 1695 (C=O), 1674, 1636, 1587, 1508, 1487, 1464, 1420, 1344, 1315, 1260, 1231, 1182, 1161, 1126, 991, 887, 843, 773, 719, 675. Вычислено для С₁₆Н₁₈ВгNО₄, %: C 52.19; H 4.93; N 3.80. Найдено, %: C 52.11; H 4.88; N 3.90.

Бромид 1-(2-(4-гидроксифенил)-2-оксоэтил)пиридиния. К смеси 19.8 г (88.2 ммоль) СиВг₂ в 20 мл этилацетата добавляли раствор 10 г (73.5 ммоль) 4-гидроксиацетофенона в 50 мл хлороформа и кипятили в течение

O + N Br

8 ч, при этом постепенно происходит выделение осадка Cu_2Br_2 . Реакционную смесь охлаждали и отфильтровывали осадок, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в 70 мл ацетонитрила и к полученному раствору добавляли 7.9 г (8 мл, 100 ммоль) пиридина. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток, охлаждения до -30 °C, осадок отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход 9 г (42%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 198–200 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 10.69 (c, 1H, OH), 8.97 (д, 2H, J=5.5 Γ ц, α -Py), 8.69 (тт, 1H, J=7.8, 1.2 Γ ц, γ -Py), 8.23 (дд, 2H, J=7.8, 6.6 Γ ц, β -Py), 7.91 (д, 2H, J=8.7 Γ ц, H-2',6'), 6.96 (д, 2H, J=8.7 Γ ц, H-3',5'), 6.39 (c, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 189.1 (C=O), 164.0 (C-OH), 146.8 (2CH, α -Py), 146.8 (CH, γ -Py), 131.5 (2CH-2',6'), 128.3 (2CH, β -Py), 125.4 (C-1'), 116.3 (2CH-3',5'), 66.3 (CH₂). ИК ν _{макс.}: 3279 (O-H), 3063, 1670 (C=O), 1632, 1601, 1582, 1512, 1462, 1373, 1242, 1173, 1057, 1030, 972, 814, 745. Вычислено для C_{13} H₁₂BrNO₂, %: C 53.08; H 4.11; N 4.76. Найдено, %: C 53.14; H 4.17; N 4.67.

Бромид 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния (6а).

Синтез 1-тетралона [192]. К раствору 32.5 г (30 мл, 0.38 моль) γ-бутиролактона в 300 мл бензола медленно при перемешивании добавляли 187.5 г хлорида алюминия. Реакционная масса при этом нагревалась и окрашивалась в темно-коричневый цвет. Раствор кипятили при перемешивании в течение 15 ч, охлаждали и выливали на смесь 500 г льда и 100 мл конц. соляной кислоты. Продукт экстрагировали бензолом, органическую фазу промывали три раза водой, раствором гидрокарбоната натрия, водой и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток перегоняли под вакуумом водоструйного насоса (~30–40 мм рт. ст.), собирая фракцию, кипящую при температуре 161–163 °C. Получили 47 г (85%) 1-тетралона в виде светло-желтой жидкости. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 146 (M⁺, 62), 118 (100), 90 (68), 63 (25).

Синтез α -бром-1-тетралона. К раствору 10 г (68.5 ммоль) 1-тетралона в 100 мл хлороформа медленно при перемешивании и охлаждении льдом прикапывали 10.96 г (3.53 мл, 68.5 ммоль) брома с такой скоростью, чтобы реакционная масса оставалась светло-желтой. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин, промывали водой, раствором Na₂SO₃, насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄ и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Получили 13.65 г α -бром-1-тетралона с выходом 89%. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 226 (M^+ +2, 12), 224 (M^+ , 14), 145 (M^+ –Br, 32), 118 (100), 115 (60), 90 (45), 63 (25), 58 (12).

Синтез бромида 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2ил)пиридиния (6a). К 15.41 г (60.7 ммоль) α -бром-1-тетралона в 70 мл ацетонитрила добавляли 13.7 г (14 мл, 0.15 моль) пиридина и выдерживали при комнатной температуре в течение недели. Реакционную массу охлаждали, полученный осадок отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили. Выход 12.2 г (59%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 146-147 °C (ДМФА) (лит. т. пл. 148-149 °C [193]). ИК $v_{\text{макс.}}$: 2996, 2943, 1690 (C=O), 1597, 1487, 1225, 1152, 750, 691.

Бромид 1-(6,7-диметил-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния (6b).

Синтез 4-оксо-4-(3,4-диметилфенил)бутановой кислоты. смеси 150 г (1.27 моль) янтарного ангидрида в 1.5 л 1,2-дихлорэтана и HO. 0.8 л нитробензола при охлаждении и перемешивании добавляли порциями 652 г (4.9 моль) хлорида алюминия с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25 °C. Затем в течении 6 часов прикапывали 181 мл (159.28 г, 1.5 моль) оксилола при реремешивании, поддерживая температуру 5-10 °C. Реакционную массу выдерживали ночь и выливали в смесь льда с концентрированной HCl. Полученную смесь фильтровали под вакуумом для разделения органической фазы и водного раствора от выпавшего в осадок продукта, который промывали 1,2-дихлорэтаном и растворяли в 7%-ом водном растворе NaOH. Затем раствор фильтровали от нерастворившихся примесей и подкисляли концентрированной HC1 ДО pH=1. Выпавший осадок кетокислоты отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Оставшуюся органическую фазу после синтеза экстрагировали 2×200 мл 7%-ным водным раствором NaOH. Щелочную вытяжку отделяли, фильтровали от примесей и подкисляли концентрированной HCl до pH=1. Полученное дополнительное количество кетокислоты отфильтровывали, сушили и объединяли с основным количеством продукта. Выход 204 г (78%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 118–120 °C.

Синтез 4-(3,4-диметилфенил)бутановой кислоты. К смеси 150 г (0.73 моль) кетокислоты в 810 мл этиленгликоля добавляли 122.6 г О (2.19 моль) мелко растертого КОН и перемешивали до растворения кислоты (раствор сильно

нагревается). К реакционной смеси добавляли 141.8 мл (141.8 г, 2.84 моль) гидразин-гидрата и кипятили с воздушным холодильником в течение 17 ч. При этом происходит интенсивное выделение N₂. Раствор охлаждали, выливали в воду, подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH=1 и продукт экстрагировали хлористым метиленом. Органический слой промывали 3 раза водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 113.5 г (81%).

Синтез 4-(3,4-диметилфенил)бутановой кислоты в 755 мл CH₂Cl₂ г (0.59 моль) 4-(3,4-диметилфенил)бутановой кислоты в 755 мл CH₂Cl₂ добавляли 68 мл (111.38 г, 0.936 моль) SOCl₂ и смесь кипятили в течение 2 ч. При этом происходит интенсивное выделение SO₂ и HCl, и реакционная масса темнеет. Растворитель отгоняли в вакууме, темный остаток соупаривали 4 раза с бензолом для удаления остатков SOCl₂. Получили темно-коричневую маслянистую жидкость, которая постепенно затвердевает. Выход 118.5 г (95%).

Синтез 6,7-диметил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-она (6,7-диметил-1тетралона). К раствору 118.5 г (0.56 моль) хлорангидрида 4-(3,4диметилфенил)бутановой кислоты в 900 мл бензола при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом осторожно прикапывали раствор 164.4 мл (365.89 г, 1.4 моль) SnCl₄ в 250 мл бензола при температуре ~5 °C. При этом реакционная масса загустевает. После завершения прикапывания смесь перемешивали 30 мин, нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 2 ч. Реакционную массу выливали в смесь 1.5 кг льда и 300 мл концентрированной соляной кислоты. Темно-коричневый органический слой отделяли, промывали 3 раза 5%-ной соляной кислотой, водой, насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄ и отгоняли бензол при пониженном давлении. Получили темно-коричневую маслянистую жидкость, которая постепенно затвердевает. Выход 83.3 г (85%).

<u>Синтез</u> <u>бромида</u> <u>1-(6,7-диметил-1-оксо-1,2,3,4-</u> <u>тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния</u> (**6b**). Получен аналогично бромиду **6a** из 6,7-диметил-3,4-дигидронафталин-1(2*H*)-она в 2 стадии. Выход 55% (по двум стадиям). Бесцветные кристаллы; т. пл. 159–160 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 9.10 (дд, 2H, *J*=6.8, 1.2 Гц, α-Ру), 8.71 (тт, 1H, *J*=7.8, 1.2 Гц, γ-Ру), 8.25 (дд, 2H, *J*=7.8, 6.8 Гц, β-Ру), 7.67 (с, 1H, Ar), 7.25 (с, 1H, Ar), 6.30 (дд, 1H, *J*=13.8, 4.6 Гц, H-2), 3.29–3.23 (м, 1H, CH₂), 3.16–3.12 (м, 1H, CH₂), 3.00–2.89 (м, 1H, CH₂), 2.69–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.29 (с, 3H, CH₃), 2.24 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 190.9 (С=О), 147.1 (СН), 145.6 (2СН), 145.4 (С), 141.8 (С), 136.1 (С), 130.6 (СН), 128.8 (С), 128.5 (2СН), 127.9 (СН), 75.3 (СН), 29.7 (СН₂), 27.9 (СН₂), 20.3 (СН₃), 19.4 (СН₃). Вычислено для С₁₇Н₁₈BrNO, %: С 61.46; Н 5.46; N 4.22. Найдено, %: С 61.55; H 5.51; N 4.13.

Бромид 1-(1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2-ил)пиридиния (6с). К

раствору 1.45 г (11 ммоль) 1-инданона в 10 мл хлороформа добавляли по каплям при охлаждении льдом и перемешивании 0.56 мл (1.73 г, 11 ммоль)

брома, смесь перемешивали 15 мин и выливали в 100 мл воды. Органическую фазу промывали раствором Na₂SO₃, насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель упаривали в вакууме, к остатку добавляли 10 мл ацетонитрила и 1.84 г (1.8 мл, 24 ммоль) пиридина. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 4 дней, охлаждали до -30 °C, осадок отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход 1.53 г (48%) (по двум стадиям из 1-инданона). Бесцветные кристаллы; т. пл. 192–193 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 9.21 (дд, 2H, J=6.8, 1.2 Γ ц, α -Py), 8.72 (тт, 1H, J=7.8, 1.2 Γ ц, γ -Py), 8.24 (дд, 2H, J=7.8, 6.8 Γ ц, β -Py), 7.85 (тд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.81 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.74 (т, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.57 (т, J=7.4 Γ ц), 6.34 (дд, 1H, J=8.5, 6.0 Γ ц, H-2), 4.02 (дд, 1H, J=17.2, 8.5 Γ ц, H-3), 3.74 (дд, 1H, J=17.2, 6.0 Γ ц, H-3). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 198.0 (С=О), 151.4 (С), 147.3 (СН), 145.5 (2СН), 137.3 (СН), 133.3 (С), 129.3 (СН), 128.9 (2СН), 127.6 (СН), 124.9 (СН), 73.7 (СН), 34.7 (СН₂). ИК ν _{макс}.: 3028, 2967, 2936, 1690 (С=О), 1636, 1605, 1570, 1489, 1416, 1342, 1312, 1238, 1184, 995, 837, 779, 748, 679. Вычислено для С₁₄Н₁₂ВгNО, %: C 57.95; H 4.17; N 4.83. Найдено, %: C 57.84; H 4.22; N 4.95.

Бромид 1-(4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b***]тиофен-5-ил)пиридиния (6d)**. *Синтез 4-оксо-4-(тиофен-2-ил)бутановой кислоты*. К раствору 37.50 г (0.38 моль) янтарного ангидрида в 300 мл 1,2-дихлорэтана

 $\sqrt[n]{S}$ OH

при перемешивании добавляли порциями при охлаждении льдом 115.20 г (0.86 моль) хлорида алюминия. После окончания экзотермической реакции прикапывали 31.53 г (30 мл, 0.38 моль) тиофена. Смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. Реакционную массу выливали на смесь 700 г льда и 150 мл концентрированной соляной кислоты. Осадок продукта отфильтровывали, промывали 1,2-дихлорэтаном, водой. Затем растворяли в 10%-ном водном растворе NaOH и полученный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой до рH=1. Кетокислоту отфильтровывали и промывали водой. Оставшуюся органическую фазу после синтеза экстрагировали 2×200 мл 10%-ным водным раствором NaOH. Щелочную вытяжку отделяли, фильтровали от примесей и подкисляли концентрированной HCl до рH=1. Полученное дополнительное количество кетокислоты отфильтровывали, сушили и объединяли с основным количеством продукта. Выход 42.65 г (61%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 116–117 °C (лит. т. пл. 117–119 °C [194]).

Синтез 4-(тиофен-2-ил)бутановой кислоты. К раствору 41.10 г (0.22 моль) 4-оксо-4-(тиофен-2-ил)бутановой кислоты в 250 мл $_{\rm S}$ ОН этиленгликоля добавляли 42.23 г (0.88 моль) гидроксида калия и перемешивали до полного растворения кислоты. Затем добавляли 44.32 г (43.56 мл, 0.75 моль) гидразин-гидрата и

кипятяли с воздушным холодильником в течение 17 ч. Охлажденный раствор выливали в воду, подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH=1 и продукт экстрагировали хлористым метиленом. Органический слой промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя получали продукт в виде светлокоричневой вязкой жидкости. Выход 35.16 г (94%).

Cинтез 4-(тиофен-2-uл)бутановой кислоты в 200 мл хлористого метилена моль) 4-(тиофен-2-uл)бутановой кислоты в 200 мл хлористого метилена добавляли 30 г (18.40 мл, 0.253 моль) тионилхлорида. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. Избыток тионилхлорида отгоняли в вакууме, остаток соупаривали с толуолом $(3\times70$ мл) для удаления следов $SOCl_2$. Продукт получали в виде вязкой маслянистой светло-желтой жидкости, которую использовали без дополнительной очистки. Выход 36.29 г (93%).

<u>Синтез 6,7-дигидробензо[b] тиофен-4(5H)-она.</u> К раствору 36.29 г (0.19 моль) хлорангидрида 4-(тиофен-2-ил)бутановой кислоты в 230 мл бензола при температуре 0–5 °C и перемешивании прикапывали 86.11 г (38.50 мл, 0.33 моль)

SnCl₄ и смесь выдерживали 30 мин при этой температуре. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры, перемешивали еще в течение 2 ч, выливали на смесь 700 г льда и 150 мл концентрированной соляной кислотыю Темно-коричневый органический слой отделяли, промывали разбавленной соляной кислотой, водным раствором NaHCO₃, водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Выход 22.53 г (78%). Коричневые кристаллы; т. пл. 40–41 °C (лит т. пл. 42–43 °C [195]). Масс-спектр, m/z (І_{отн}, %): 152 (М⁺, 64), 124 (68), 96 (96), 45 (100).

<u>Синтез 5-бром-6,7-дигидробензо[b] тиофен-4(5H)-она</u>. К суспензии 15.72 г (0.12 моль) бромида меди (II) в 20 мл ЕtOAc добавляли раствор 8.89 г (0.59 моль) 6,7-дигидробензо[b] тиофен-4(5H)-она в 50 мл хлороформа. Смесь кипятили в течение 5 ч, охлаждали и неорганические соли отфильтровывали. Фильтрат промывали водой, насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄ и растворитель отгоняли в вакууме. Выход 12.36 г (89%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 ($I_{\text{отн}}$, %): 232 ($I_{\text{отн}}$, %): 232 ($I_{\text{отн}}$, %): 230 ($I_{\text{отн}}$, 64), 124 (100), 96 (72), 45 (79).

Синтез бромида 1-(4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-5ил)пиридиния (6d). К раствору 12.36 г (0.19 моль) 5-бром-6,7дигидробензо[b]тиофен-4(5H)-она в 50 мл ацетонитрила добавляли 29.40 г (30.20 мл, 0.38 моль) пиридина. Раствор выдерживали в течение 5 суток при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход 14.06 г (78%). Светло-коричневые кристаллы; т. пл. 264–266 °C (ДМФА). 1 Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 9.13 (д, 2Н, J=6.6 Гц, α -Py), 8.71 (тт, 1Н, J=7.7, 1.2 Гц, γ -Py), 8.26 (дд, 2Н, J=7.7, 6.6 Гц, β -Py), 7.56 (д, 1Н, J=5.5 Гц), 7.34 (д, 1Н, J=5.5 Гц), 6.37 (дд, 1Н,

J=13.8, 4.4 Γ ц, H-5), 3.47 (ддд, 1H, J=17.4, 4.9, 2.2 Γ ц, CH₂), 3.36 (ддд, 1H, J=17.4, 11.8, 4.4 Γ ц, CH₂), 3.11–3.00 (м, 1H, CH₂), 2.79–2.73 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 185.8 (C=O), 157.3 (C), 147.3 (CH), 145.8 (2CH), 135.5 (C), 128.6 (2CH), 127.2 (CH), 124.7 (CH), 74.7 (CH), 31.2 (CH₂), 24.9 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3032, 2957, 1668 (C=O), 1630, 1518, 1487, 1404, 1244, 1223, 1190, 1061, 924, 901, 874, 827, 791, 779, 764, 735, 714, 677, 621. Вычислено для $C_{13}H_{12}BrNOS$, %: C 50.33; H 3.90; N 4.52; S 10.33. Найдено, %: C 50.22; H 3.96; N 4.40; S 10.42.

3.1.2. Получение прекурсоров о-хинонметидов

Синтез четвертичных солей фенольных оснований Манниха

Общая методика. К раствору 0.08 моль замещенного фенола в 40 мл ЕtOH добавляли последовательно 15 мл (12.2 г, 0.09 моль) диметиламина (33%-ный водный р-р) и 10 мл (7.30 г, 0.09 моль) формальдегида (37%-ный водный раствор). Полученную смесь

$$R^2$$
 R^1
 NMe_3I

выдерживали при комнатной температуре в течение 2-х суток, после чего растворитель отгоняли в вакууме, а остаток соупаривали с толуолом для удаления следов воды. Образовавшееся масло растворяли в 50 мл ацетонитрила, добавляли 25.6 г (0.18 моль) СН₃I и раствор оставляли на 48 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок четвертичной соли отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе.

Иодид 1-(4-гидрокси-[1,1'-бифенил]-3-ил)-N,N,N-триметилметанаммония. Выход 81%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 203–204 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6), δ : 10.43 (с, он 1H, OH), 7.74 (д, 1H, J=2.1 Γ ц, H-3), 7.64 (дд, 1H, J=8.5, 2.3 Γ ц, H-5), 7.59 (д, 2H, J=7.6 Γ ц, H-2',6'), 7.39 (дд, 2H, J=7.6, 7.3 Γ ц, H-3',5'), 7.37 (т, 1H, J=7.3 Γ ц, Ph H-4'), 7.05 (д, 1H, J=8.5 Γ ц, H-6), 4.54 (с, 2H, CH₂), 3.10 (с, 9H, 3CH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 157.5 (С-OH), 138.8 (С), 133.5 (СН), 131.9 (С), 130.8 (СН), 129.4 (2СН), 127.4 (СН), 126.7 (2СН), 117.2 (СН), 115.7 (С), 63.5 (СН₂), 52.7 (3СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3184 (O-H), 1612, 1516, 1489, 1473, 1450, 1410, 1296, 1263, 1234, 1111, 980, 920, 881, 835, 764, 700, 613. Вычислено для C_{16} H₂₀INO, %: C 52.05; H 5.46; N 3.79. Найдено, %: C 52.12; H 5.40; N 3.67.

2-[Ацетокси(фенил)метил]фенилацетат. Синтез 2-[гидрокси(фенил)метил]фенола. К смеси 9.5 г (60 ммоль) магния в 100 мл сухого диэтилового эфира добавляли по каплям 42.2 мл (63.01 г, 0.4 моль) бромбензола в 150 мл сухого диэтилового эфира и затем кипятили в течение 30 мин. Раствор охлаждали до 0 °С, добавляли раствор он 13 мл (15.19 г, 0.13 моль) салицилового альдегида в 100 мл тетрагидрофурана и кипятили 30 мин. Реакционную смесь охлаждали до 0 °С и по каплям добавляли насыщенный водный раствор хлорида аммония. Полученную смесь отфильтровывали, органическую фазу промывали водой, сушили над безводным Na₂SO₄ и растворитель упаривали в вакууме.

Продукт перекристаллизовывали из смеси толуола с петролейным эфиром (3:1). Выход 4.02 г (65%), т. пл. 137–139 °C (лит т. пл. 138–139 °C [196]).

Синтез 2-[ацетокси(фенил)метил]фенилацетата. К раствору 4 г (0.02 моль) 2-[гидрокси(фенил)метил]фенола в 10.1 г (9.6 мл, 0.1 моль) уксусного ангидрида добавляли 15.8 г (16 мл, 0.2 моль) пиридина и смесь выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Летучие компоненты отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в 50 мл хлороформа, промывали водой (3×50 мл), 10%-ной соляной кислотой (3×30 мл), раствором NaHCO₃, водой и сушили над безводным Na₂SO₄. После отгонки растворителя продукт получали в виде светло-желтого масла. Выход 7.16 г (84%).

Синтез оснований Манниха на основе 2-нафтола

Общая методика. К раствору 7.2 г (0.05 моль) 2-нафтола в 50 мл этанола или метанола прибавляли при комнатной температуре ... моль ароматического альдегида и 9 мл (6.82 г, 0.05 моль) 33%-ного водного раствора диметиламина. Реакционную смесь выдерживали при комнатной

$$R^1$$
 NMe_2 OH R^3

температуре в течение 1–10 суток до прекращения выпадения осадка. Если продукт начинал выпадать в виде масла, то добавляли дополнительное количество спирта до создания гомогенной среды. Затем смесь выдерживали еще 12 ч при –20 °C. Осадок отфильтровывали, промывали ледяным метанолом и перекристаллизовывали из этанола или смеси этанол–ДМФА.

3.1.3. Синтез других соединений

4-Гидроксибензо[f]кумарин (**19d**). Синтез 2-ацетоксинафталина. К 30 г (0.21 моль) β-нафтола в 300 мл CH₂Cl₂ при комнатной температуре добавляли 49.3 г (67.5 мл, 0.5 моль) триэтиламина и 19.8 г (18 мл, 0.25 моль) ацетилхлорида. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, после чего промывали 1М водным раствором HCl (200 мл) и насыщенным раствором NaCl. Органическую фазу сушили над безводным Na₂SO₄ и растворитель отгоняли в вакууме. Выход 37.95 г (95%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 66–67 °C (лит т. пл. 69–70 °C [197]). ИК спектр, см⁻¹: 2925, 2854, 1651 (С=О), 1513, 1468, 1463, 1454, 1367, 1201, 1154.

Синтез 1-ацетил-2-нафтола. К 37.95 г (0.2 моль) 2-ацетоксинафталина в 400 мл хлорбензола при комнатной температуре прибавляли 78.69 г (0.61 моль) AlCl₃. Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течение 12 ч при 110 °C, выливали в 1М раствор HCl (300 мл) и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Остаток перегоняли в вакууме (10 мм рт. ст.), собирая фракцию, кипящую при температуре 195–198 °C. Продукт получен в виде вязкой маслянистой светло-

желтой жидкости, выход 23.54 г (68%). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3329 (ОН), 1689 (С=О), 1632, 1523, 1451, 1321, 1250, 1200, 1029, 816, 764.

Синтез 4-гидроксибензо[f] кумарина (19d). К раствору 15 г (0.08 моль) 1-ацетил-2-нафтола в 240 мл безводного толуола добавляли 16.4 г (0.41 моль) NаH (в виде 50%-ной суспензии в парафине) и медленно при комнатной температуре прикапывали 10.1 мл (10.8 г, 0.12 моль) диметилкарбоната. Полученную смесь кипятили 12 ч, добавляли 700 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Водный слой отделяли, промывали толуолом и подкисляли конц. соляной кислотой до рН=2. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и этилацетатом. Выход 7.1 г (42%). Светло-желтые кристаллы, т. пл. 231−233 °C. (лит. т. пл. 238−241 °C [198]). ИК ν_{макс.}: 3063 (OH), 3011, 2969, 2937, 1683 (C=O), 1562, 1471, 1378, 1365, 1210, 1058, 838.

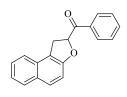
Фенилйодозодиацетат. К раствору 5.49 мл (10 г, 0.05 моль) йодбензола одас в 25 мл ледяной уксусной кислоты добавляли при комнатной температуре и перемешивании 5.96 мл (9.92 г, 0.07 моль) хлористого сульфурила и затем выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок фенилйодозодихлорида отфильтровывали, промывали петролейным эфиром. Затем к раствору 4.35 г (0.02 моль) фенилйодозодихлорида в 10 мл (0.12 моль) пиридина прикапывали при перемешивании последовательно 20 мл (0.35 моль) уксусной кислоты и 32 мл воды при температуре 0–5 °C. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 5–10 °C. Полученный осадок отфильтровывали и промывали петролейным эфиром. Продукт переосаждают из хлороформа петролейным эфиром. Выход 4.78 г (72%) Бесцветные кристаллы; т. пл. 162–164 °C (лит. т. пл. 161–164 °C [199]).

Тритилперхлорат. К раствору $8.00\ \Gamma$ ($7.68\ \text{ммоль}$) трифенилметанола в Ph Ph $80\ \text{мл}$ уксусного ангидрида прикапывали при перемешивании $3.01\ \Gamma$ ($5.30\ \text{мл}$, Ph $CIO_4^ 30\ \text{ммоль}$) 70%-ной хлорной кислоты, поддерживая температуру $0-20\ ^{\circ}\text{C}$. Полученный осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход $8.70\ \Gamma$ (83%). Светло-коричневые кристаллы; т. пл. $144-145\ ^{\circ}\text{C}$ (лит. т. пл. $144-145\ ^{\circ}\text{C}$ [200]).

3.2. Синтез 2-ацил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов и 2-ацил-2,3-дигидробензофуранов

Общая методика синтеза 1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуранов. Смесь соответствующего 2-нафтольного основания Манниха (3 ммоль), соли пиридиния (3 ммоль) и основания (3 ммоль, DBU или TMG, если необходимо) в 20 мл CH₃CN кипятили в атмосфере Ar в течение 3–15 ч. После указанного периода времени (Табл. 1) растворитель отгоняли в вакууме и остаток очищали перекристаллизацией или колоночной хроматографией на силикагеле (если указано).

(1,2-Дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(фенил)метанон (3а). Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 137–138 °C (ЕtOH) (лит. т. пл. 131–132 °C [201]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.10–8.07 (м, 2H), 7.82 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.71 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.65–7.61 (м, 1H), 7.58 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.54–7.50 (м, 2H), 7.47



(ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Гц), 7.33 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Гц), 7.20 (д, 1H, J=9.0 Гц), 6.11 (дд, 1H, J=10.5, 7.8 Гц, H-2), 3.86 (дд, 1H, J=15.6, 7.8 Гц, H-1), 3.80 (дд, 1H, J=15.6, 10.5 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 195.5 (C=O), 156.8 (C-3a), 134.6 (C), 133.8 (CH), 130.7 (C), 129.7 (C), 129.5 (CH), 129.3 (2CH), 128.9 (2CH), 128.8 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 122.8 (CH), 117.2 (C), 112.2 (CH), 83.5 (CH-2), 31.9 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3062, 2913, 2851, 1690 (C=O), 1632, 1597, 1582, 1520, 1466, 1447, 1366, 1246, 1227, 1053, 991, 968, 910, 810, 772, 745, 702. Вычислено для С₁₉Н₁₄О₂, %: С 83.19; Н 5.14. Найдено, %: С 83.23; Н 5.09.

(1,2-Дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(4-этилфенил)метанон (3d). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 128–129 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.01 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.81 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.71 (д, 1H, J=8.7 Гц), 7.58 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.47 (ддд, 1H, J=8.2, 6.8, 1.4 Гц), 7.34 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.32 (ддд, 1H, J=8.2, 6.8, 1.4 Гц), 7.20 (д, 1H, J=8.7 Гц), 6.12 (дд, 1H, J=10.1, 8.2 Гц, H-2), 3.85–3.82 (м, 2H, H-1), 2.74 (к, 2H, J=7.8 Гц, С \underline{H}_2 СH₃), 1.29 (т, 3H, J=7.8 Гц, С \underline{H}_2 С \underline{H}_3). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 195.1 (C=O), 156.8 (C-3a), 151.0 (C), 132.2 (C), 130.7 (C), 129.6 (C), 129.5 (3CH), 128.8 (CH), 128.4 (2CH), 126.9 (CH), 123.3 (CH), 122.8 (CH), 117.2 (C), 112.2 (CH), 83.5 (CH-2), 32.0 (CH₂-1), 29.2 (\underline{C} H₂CH₃), 15.3 (CH₂CH₃). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2967, 2932, 1686 (C=O), 1632, 1601, 1520, 1462, 1261, 1231, 1180, 1161, 1057, 972, 907, 853, 810. Вычислено для С₂₁H₁₈O₂, %: С 83.42; Н 6.00. Найдено, %: С 83.37; Н 5.95.

(1,2-Дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(4-хлорфенил)метанон
(3e). Выход 78%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 171–172 °C (ЕtOH). ¹Н
ЯМР (CDCl₃) *δ*: 8.04 (д, 2H, *J*=8.7 Гц), 7.82 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.71 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.60 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.51–7.46 (м, 1H), 7.50 (д, 2H, *J*=8.7 Гц)
7.34 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.8, 1.2 Гц), 7.17 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 6.06 (дд, 1H, *J*=10.8, 7.3 Гц, H-2), 3.90 (дд, 1H, *J*=15.6, 7.3 Гц, H-1), 3.81 (дд, 1H, *J*=15.6, 10.8 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) *δ*: 194.8 (C=O), 156.5 (C-3a), 140.4 (C), 132.9 (C), 130.8 (2CH), 130.6 (C), 129.7 (C), 129.6 (CH), 129.2 (2CH), 128.8 (CH), 127.1 (CH), 123.5 (CH), 122.8 (CH), 117.1 (C), 112.1 (CH), 83.6 (CH-2), 31.5 (CH₂). ИК *у*_{макс.}: 3062, 2940, 1690 (C=O), 1627, 1612, 1589, 1466, 1400, 1227, 1088, 1053, 968, 899, 802, 752, 517. Вычислено для С₁₉Н₁₃ClO₂, %: C 73.91; H 4.24. Найдено, %: C 73.85; H 4.19.

(1,2-Дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(4-метоксифенил)метанон (3f). Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 180–182 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 8.07 (д, 2H, *J*=8.9 Гц), 7.81 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.70 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.59 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.47 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.9, 0.9 Гц), 7.32 (ддд, 1H, *J*=8.2, 6.9, 1.1 Гц),

7.19 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 6.99 (д, 2H, J=8.9 Γ ц, H-2), 6.08 (дд, 1H, J=10.5, 7.8 Γ ц), 3.89 (с, 3H, OCH₃), 3.87 (дд, 1H, J=15.6, 7.8 Γ ц, H-1), 3.79 (дд, 1H, J=15.6, 10.5 Γ ц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.0 (C=O), 164.1 (\underline{C} -OCH₃), 156.7 (C-3a), 131.6 (2CH), 130.7 (C), 129.6 (C), 129.5 (CH), 128.8 (CH), 127.5 (C), 126.9 (CH), 123.3 (CH), 122.8 (CH), 117.3 (C), 114.1 (2CH), 112.2 (CH), 83.5 (CH-2), 55.7 (OCH₃), 31.9 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 3013, 2932, 2839, 1674 (C=O), 1628, 1597, 1574, 1508, 1466, 1420, 1315, 1261, 1234, 1177, 1115, 1026, 972, 907, 845, 814, 768, 752. Вычислено для $C_{20}H_{16}O_{3}$, %: C 78.93; H 5.30. Найдено, %: C 78.85; H 5.25.

(4-Гидроксифенил)(1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)метанон проводили в ДМФА при 90 °C, время реакции 15 ч. Раствор охлаждали, выливали в воду, отфильтровывали осадок, промывали водой и сушили на воздухе. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле

ОН

Синтез

(3g).

(элюент – CHCl₃/EtOAc, 3:1). Выход 50%. Светло-коричневые кристаллы; т. пл. 147–149 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 10.56 (c, 1H, OH), 7.95 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 7.85 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.75 (д, 1H, J=8.8 Γ ц), 7.61 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.45 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.4 Γ ц), 7.30 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Γ ц), 7.20 (д, 1H, J=8.8 Γ ц), 6.90 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 6.38 (дд, 1H, J=11.2, 6.9 Γ ц, H-2), 3.85 (дд, 1H, J=15.9, 11.2 Γ ц, H-1), 3.54 (дд, 1H, J=15.9, 6.9 Γ ц, H-1). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 194.0 (C=O), 163.4 (C-OH), 157.1 (C-3a), 132.1 (2CH), 130.7 (C), 129.6 (CH), 129.4 (C), 129.1 (CH), 127.4 (CH), 125.9 (C), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 117.9 (C), 116.1 (2CH), 112.4 (CH), 82.7 (CH-2), 32.1 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3206 (O-H), 1667 (C=O), 1632, 1601, 1578, 1516, 1466, 1369, 1285, 1242, 1173, 968, 810. Вычислено для C_{19} Н₁₄O₃, %: C 78.61; H 4.76. Найдено, %: C 78.55; H 4.72.

(1,2-Дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)(3-иодфенил)метанон (3h). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 70%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 121–123 °C (i-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.40 (τ , 1H, J=1.6 Γ ц, H-2'), 8.05–8.03 (м,

1Н), 7.96–7.94 (м, 1Н), 7.81 (д, 1Н, J=8.2 Ги), 7.71 (д, 1Н, J=8.9 Ги), 7.60 (д, 1Н, J=8.0 Ги), 7.49 (ддд, 1Н, J=8.0, 6.9, 1.2 Ги), 7.33 (ддд, 1Н, J=8.2, 6.9, 1.2 Ги), 7.26 (дд, 1Н, J=8.0, 7.8 Ги), 7.18 (д, 1Н, J=8.9 Ги), 6.05 (дд, 1Н, J=10.8, 7.3 Ги, H-2), 3.88 (дд, 1Н, J=15.7, 7.3 Ги, H-1), 3.80 (дд, 1Н, J=15.7, 10.8 Ги, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.4 (C=O), 156.5 (C-3a), 142.5 (CH), 138.2 (CH), 136.4 (C), 130.6 (C), 130.5 (CH), 129.7 (C), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 123.5 (CH), 122.8 (CH), 117.1 (C), 112.1 (CH), 94.6 (C–I), 83.4 (CH-2), 31.5 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2924, 1692 (C=O), 1634, 1562, 1520, 1464, 1416, 1310, 1206, 1163, 964, 810, 743, 727, 669. Вычислено для $C_{19}H_{13}IO_2$, %: C 57.02; H 3.27. Найдено, %: C 57.09; H 3.33.

4-(1,2-Дигидронафто[2,1-b]фуран-2-карбонил)бензонитрил

(3i). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃) Выход 72%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 202–204 $^{\circ}$ C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃, 50 $^{\circ}$ C) δ : 8.17 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 7.82–7.78

(м, 3H), 7.71 (д, 1H, J=9.0 Гц), 7.61 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.51–7.47 (м, 1H), 7.36–7.32 (м, 1H), 7.13 (д, 1H, J=9.0 Гц), 6.01 (дд, 1H, J=10.9, 7.0 Гц, H-2), 3.96 (дд, 1H, J=15.6, 7.0 Гц, H-1), 3.80 (дд, 1H, J=15.6, 10.9 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 50 °C) δ : 194.8 (C=O), 156.2 (C-3a), 138.0 (C), 132.5 (2CH), 130.6 (C), 129.9 (C), 129.8 (2CH), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 127.1 (CH), 123.6 (CH), 122.7 (CH), 117.8 (C), 117.1 (C), 117.0 (C), 111.9 (CH), 83.9 (CH-2), 31.1 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3067, 2945, 2228, 1692 (C=O), 1628, 1601, 1518, 1464, 1406, 1366, 1310, 1265, 1221, 1161, 966, 901, 856, 802, 766. Вычислено для $C_{20}H_{13}NO_{2}$, %: C 80.25; H 4.38; N 4.68. Найдено, %: C 80.19; H 4.34; N 4.77.

(3-Гидроксиадамантан-1-ил)(1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)метанон (3j). Выход 54%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 137–139 °C (ССІ₄). ¹Н ЯМР (СDСІ₃) δ: 7.80 (д, 1Н, *J*=8.2 Гц), 7.70 (д, 1Н, *J*=8.7 Гц), 7.55 (д, 1Н, *J*=8.2 Гц), 7.47 (ддд, 1Н, *J*=8.2, 6.9, 1.2 Гц), 7.32 (ддд, 1Н, *J*=8.2, 6.9, 1.2 Гц), 7.15 (д, 1Н, *J*=8.7 Гц), 5.64 (дд, 1Н, *J*=10.6, 7.8 Гц, H-2), 3.66 (дд, 1Н, *J*=15.6, 10.6 Гц, H-1), 3.58 (дд, 1Н, *J*=15.6, 7.8 Гц, H-1), 2.35–2.33 (м, 2Н), 1.98–1.55 (м, 13Н). ¹³С ЯМР (СDСІ₃) δ: 187.3 (С=O), 156.7 (С-3а), 130.5 (С), 129.6 (С), 129.5 (СН), 128.8 (СН), 127.0 (СН), 123.3 (СН), 122.7 (СН), 117.0 (С), 111.9 (СН), 82.4 (СН-2), 68.5 (Сад–ОН), 49.5 (Сад), 45.4 (СН₂ ад), 44.4 (2СН₂ ад), 36.8 (2СН₂), 35.1 (СН₂ ад), 32.2 (СН₂-1), 30.3 (2СН_{ад}). ИК *у*макс.: 3600–3200 (О–Н), 3059, 2920, 2855, 1705 (С=O), 1632, 1601, 1578, 1520, 1466, 1373, 1335, 1312, 1261, 1246, 1184, 1161, 1138, 1115, 1076, 1015, 976, 957, 907, 810, 745. Вычислено для С₂₃Н₂₄О₃, %: С 79.28; Н 6.94. Найдено, %: С 79.34; Н 6.88.

1-(1,2-Дигидронафто[2,1-*b***]фуран-2-ил)-2,2-диметилпропан-1-он (3k).**Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 64%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 54–55 °C (MeOH).

¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.70 (д, 1Н, *J*=8.7 Гц), 7.80 (д, 1Н, *J*=8.2 Гц), 7.57 (д, 1Н, *J*=8.3 Гц), 7.47 (ддд, 1Н, *J*=8.2, 6.9, 1.2 Гц), 7.32 (ддд, 1Н, *J*=8.3, 6.9, 1.2 Гц), 7.16 (д, 1Н, *J*=8.7 Гц), 5.65 (дд, 1Н, *J*=10.5, 7.9 Гц, H-2), 3.69 (дд, 1Н, *J*=15.4, 10.5 Гц, H-1), 3.59 (дд, 1Н, *J*=15.4, 7.9 Гц, H-1), 1.30 (с, 9H_{t-Bu}). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 212.0 (C=O), 156.8 (C-3a), 130.6 (C), 129.6 (C), 129.5 (CH), 128.8 (CH), 126.9 (CH), 123.3 (CH), 122.8 (CH), 117.1 (C), 111.9 (CH), 82.8 (CH-2), 43.8 (C_{t-Bu}), 32.6 (CH₂), 26.4 (3CH_{3 t-Bu}). ИК ν_{макс}.: 3057, 2968, 2932, 2871, 1721 (C=O), 1631, 1602, 1577, 1521, 1478, 1467, 1445, 1396, 1369, 1257, 1247, 1207, 1159, 1089, 1060, 968, 921, 815, 768, 742. Вычислено для С₁₇Н₁₈О₂, %: С 80.28; Н 7.13. Найдено, %: С 80.21; Н 7.16.

Получен из 6-(1-адамантил)-1-диметиламинометил-2-нафтола в отсутствие основания при кипячении в течение 12 ч в среде ДМФА— СН₃CN (1:2). Выпавший при охлаждении продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из i-PrOH. Выход 77%. Бесцветные

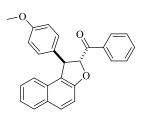
(31).

кристаллы; т. пл. 204–206 °С. 1 Н ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (д, 2H, J=7.1 Γ ц), 7.70–7.50 (м, 7H), 7.16

[7-(Адамантан-1-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил](фенил)метанон

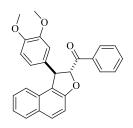
(д, 1Н J=8.9 Гц), 6.10 (дд, 1Н, J=9.6, 8.7 Гц, H-2), 3.84–3.82 (м, 2Н, H-1), 2.14 (уш. c, 3Н, СН_{Аd}), 2.00 (уш. c, 6H, СН_{2 Ad}), 1.84–1.77 (м, 6H, СН_{2 Ad}). ¹³С ЯМР (СDСl₃) δ : 195.7 (С=O), 156.4 (С-3a), 146.3 (С), 134.6 (С), 133.7 (СН), 129.7 (С), 129.5 (СН), 129.2 (2СН), 128.8 (2СН, С), 125.3 (СН), 123.8 (СН), 122.5 (СН), 116.8 (С), 111.9 (СН), 83.7 (СН-2), 43.2 (3СН_{2 Ad}), 32.0 (СН₂-1), 36.9 (3СН_{2 Ad}), 36.3 (С_{Ad}), 29.1 (3СН_{Ad}). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3062, 2905, 2847, 1701 (С=O), 1632, 1601, 1578, 1512, 1474, 1447, 1242, 1227, 1165, 1038, 968, 907, 814, 702. Вычислено для С₂₉Н₂₈О₂, %: С 85.26; Н 6.91. Найдено, %: С 85.19; Н 6.88.

мранс-[1-(4-Метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](фенил)метанон (3m). Выход 70%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 130–132 °C (ЕtOH) (лит. т. пл. 132–133 °C [202]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.01–7.98 (м, 2H), 7.81–7.78 (м, 2H), 7.62 (тт, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.51–7.47 (м, 2H), 7.37–7.31 (м, 2H), 7.29–7.23 (м, 2H), 7.19 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.86 (д,



2H, J=8.7 Гц), 5.92 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-2), 5.26 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-1), 3.78 (с, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.9 (C=O), 159.0 (<u>C</u>-OCH₃), 157.2 (C-3a), 134.5 (C), 134.4 (C), 133.9 (CH), 130.6 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 129.4 (2CH), 129.2 (2CH), 128.9 (CH), 128.9 (2CH), 126.9 (CH), 123.3 (CH), 122.9 (CH), 120.2 (C), 114.6 (2CH), 1102.2 (CH), 91.8 (CH-2), 55.4 (OCH₃), 50.3 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2918, 1699 (C=O), 1630, 1609, 1584, 1510, 1462, 1447, 1260, 1244, 1225, 1177, 1043, 1020, 962, 816, 762, 692. Вычислено для $C_{26}H_{20}O_3$, %: C 82.08; H 5.30. Найдено, %: C 82.13; H 5.33.

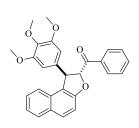
мранс-[1-(3,4-Диметоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](фенил)метанон (3n). Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 158–159 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.91 (д, 2H, J=7.8 Γ ц), 7.84 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.69 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.54 (т, 2H, J=7.8 Γ ц), 7.37–7.34 (м, 2H), 7.29–7.21 (м, 2H), 6.87–6.83 (м, 2H), 6.65 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 6.26 (д, 1H, J=4.2 Γ ц, H-2),



5.09 (д, 1H, J=4.2 Γ ц, H-1), 3.68 (с, 3H, OCH₃), 3.63 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 195.4 (C=O), 157.2 (C-3a), 149.4 (С=OCH₃), 148.5 (С=OCH₃), 135.1 (С), 134.5 (СH), 134.3 (С), 130.8 (СH), 130.4 (С), 130.0 (С), 129.6 (2CH), 129.4 (2CH), 129.2 (CH), 127.4 (CH), 123.7 (CH), 123.2 (CH), 120.9 (С), 120.2 (CH), 112.6 (2CH), 112.0 (CH), 91.0 (CH-2), 56.0 (2OCH₃), 50.3 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 2932, 2832, 1701 (C=O), 1628, 1593, 1516, 1462, 1447, 1420, 1373, 1234, 1165, 1138, 1026, 976, 849, 814, 760, 698. Вычислено для $C_{27}H_{22}O_4$, %: С 79.01; Н 5.40. Найдено, %: С 78.93; Н 5.38.

транс-[1-(3,4,5-Триметоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-

*b***]фуран-2-ил](фенил)метанон (3о).** Выход 75%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 189–190 °С (ЕtOH–ДМФА) (лит. т. пл. 207–209 °С [202]). ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.92 (д, 2H, J=7.3 Γ ц), 7.85 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.69 (дд, 1H, J=7.8, 7.3 Γ ц), 7.55 (дд, 2H, J=7.8, 7.3 Γ ц), 7.42 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.35 (д, 1H,

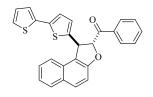


J=8.7 Гц), 7.31 (т, 1H, J=6.9 Гц), 7.24 (т, 1H, J=6.9 Гц), 6.51 (с, 2H), 6.31 (д, 1H, J=4.6 Гц, H-2), 5.11 (д, 1H, J=4.6 Гц, H-1), 3.62 (с, 6H, 2OCH₃), 3.60 (с, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 195.3 (С=O), 157.3 (С-3a), 153.6 (2 \underline{C} -OCH₃), 138.3 (\underline{C} -OCH₃), 137.1 (С), 134.5 (СН), 134.3 (С), 131.0 (СН), 130.4 (С), 130.0 (С), 129.6 (2СН), 129.4 (2СН), 129.3 (СН), 127.5 (СН), 123.7 (СН), 123.2 (СН), 120.6 (С), 112.7 (СН), 105.5 (2СН), 90.8 (СН-2), 60.5 (ОСН₃), 56.3 (2ОСН₃), 50.7 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3055, 2963, 2936, 2897, 2839, 1690 (С=O), 1628, 1593, 1508, 1462, 1423, 1339, 1323, 1231, 1184, 1134, 1011, 984, 853, 814, 752, 714, 698, 656. Вычислено для С₂₈Н₂₄О₅, %: С 76.35; Н 5.49. Найдено, %: С 76.28; Н 5.54.

мранс-[1-(Тиофен-2-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил] (фенил)метанон (3р). Выход 82%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 144–145 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (дд, 2H, J=8.5, 1.1 Γ ц), 7.81 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.80 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.66–7.62 (м, 1H), 7.54–7.50 (м, 2H), 7.46 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.35–7.26 (м, 3H), 7.22 (дд, 1H, J=4.7, 1.5 Γ ц), 6.97–6.94 (м, 2H), 6.00 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-2), 5.69 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-1). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 194.3 (C=O), 156.8 (C-3a), 145.9 (C), 134.3 (C), 134.0 (CH), 131.0 (CH), 130.5 (C), 130.2 (C), 129.6 (2CH), 128.9 (CH), 128.9 (2CH), 127.2

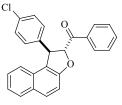
(СН), 127.1 (СН), 125.7 (СН), 125.3 (СН), 123.5 (СН), 122.8 (СН), 119.4 (С), 112.3 (СН), 91.4 (СН-2), 45.5 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3113, 3039, 2947, 1682 (С=О), 1632, 1612, 1578, 1520, 1462, 1447, 1377, 1354, 1308, 1231, 1177, 1057, 976, 860, 841, 810, 775, 745, 710. Вычислено для $C_{23}H_{16}O_{2}S$, %: С 77.50; Н 4.52; S 8.99. Найдено, %: С 77.58; Н 4.56; S 8.89.

транс-(1-([2,2'-Битиофен]-5-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(фенил)метанон (3q). Выход 70%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 154–155 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (д, 2H, J=7.3 Γ ц), 7.82–7.79 (м, 2H), 7.64 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.55–7.51 (м, 3H), 7.37–7.25 (м, 3H), 7.16



(д, 1H, J=5.0 Гц), 7.06 (д, 1H, J=3.6 Гц), 7.01 (д, 1H, J=3.6 Гц), 6.95 (дд, 1H, J=5.0, 3.6 Гц), 6.85 (д, 1H, J=3.6 Гц), 6.00 (д, 1H, J=5.5 Гц, H-2), 5.63 (д, 1H, J=5.5 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.2 (C=O), 156.9 (C-3a), 144.9 (C), 137.4 (C), 137.3 (C), 134.3 (C), 134.1 (CH), 131.1 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 129.6 (2CH), 128.9 (CH), 128.9 (2CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 126.3 (CH), 124.5 (CH), 123.7 (CH), 123.5 (2CH), 122.7 (CH), 119.0 (C), 112.2 (CH), 91.2 (CH-2), 45.7 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 1690 (C=O), 1632, 1578, 1520, 1447, 1377, 1354, 1227, 1184, 1057, 976, 837, 814, 775, 745, 694. Вычислено для $C_{27}H_{18}O_{2}S_{2}$, %: C 73.95; H 4.14; S 14.62. Найдено, %: C 74.01; H 4.11; S 14.74.

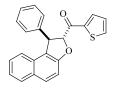
мранс-(Фенил)(1-(4-хлорфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)метанон (3r). Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 171–172 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.00–7.98 (м, 2H), 7.81–7.78 (м, 2H), 7.63 (тт, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.50 (т, 2H, J=8.0 Γ ц), 7.30–7.24 (м, 2H), 7.20 (д, 2H, J=8.5



 Γ ц), 5.84 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.33 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.5 (C=O),

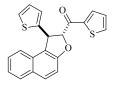
157.2 (С-3а), 140.9 (С), 134.3 (С), 134.0 (СН), 133.4 (С), 130.9 (СН), 130.3 (С), 130.2 (С), 129.5 (4СН), 129.4 (2СН), 129.0 (СН), 128.9 (2СН), 127.1 (СН), 123.5 (СН), 122.8 (СН), 119.4 (С), 112.2 (СН), 91.5 (СН-2), 50.0 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 1690 (С=О), 1632, 1597, 1578, 1520, 1489, 1462, 1377, 1234, 1092, 984, 814, 748, 694. Вычислено для $C_{25}H_{17}ClO_2$, %: С 78.02; Н 4.45. Найдено, %: С 78.10; Н 4.42.

транс-(Тиофен-2-ил)(1-фенил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)метанон (3s). Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 127–128 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.87 (дд, 1H, J=3.9, 1.1 Γ ц), 7.82–7.79 (м, 2H), 7.72 (дд, 1H, J=4.9, 1.1 Γ ц), 7.34–7.25 (м, 9H), 7.14 (дд, 1H, J=4.9, 3.9 Γ ц), 5.65 (д,



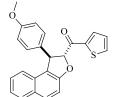
1H, J=5.5 Гц, H-2), 5.36 (д, 1H, J=5.5 Гц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 189.2 (C=O), 157.1 (C-3a), 142.6 (C), 140.7 (C), 135.3 (CH), 134.3 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 129.2 (2CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (2CH), 127.5 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 123.1 (CH), 119.9 (C), 112.1 (CH), 92.9 (CH-2), 51.7 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 1670 (C=O), 1628, 1578, 1520, 1458, 1412, 1354, 1238, 1200, 1053, 1022, 991, 941, 852, 814, 748, 729, 702. Вычислено для $C_{23}H_{16}O_{2}S$, %: C 77.50; H 4.52; S 8.99. Найдено, %: C 77.43; H 4.46; S 8.88.

мранс-(Тиофен-2-ил)[1-(тиофен-2-ил)-1,2-дигидронафто[2,1*b*]фуран-2-ил]метанон (3t). Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 146– 147 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.96 (дд, 1H, J=3.9, 0.9 Γ ц), 7.81 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.73 (дд, 1H, J=4.9, 0.9 Γ ц), 7.48–7.45 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.35–7.26 (м, 3H), 7.21 (дд, 1H, J=3.2 Γ ц), 7.17 (дд, 1H, J=4.2, 3.9 Γ ц), 6.95–6.94 (м, 2H), 5



 $(M, 3H), 7.21 (дд, 1H, J=3.2 \ \Gamma II), 7.17 (дд, 1H, J=4.2, 3.9 \ \Gamma II), 6.95-6.94 (M, 2H), 5.72-5.69 (M, 2H).$ 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 188.7 (C=O), 156.7 (C-3a), 145.8 (C), 140.7 (C), 135.5 (CH), 134.5 (CH), 131.0 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 127.2 (2CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 123.6 (CH), 122.9 (CH), 119.4 (C), 112.2 (CH), 92.6 (CH-2), 46.4 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3105, 1667 (C=O), 1628, 1578, 1516, 1462, 1412, 1377, 1358, 1234, 1173, 1053, 995, 976, 853, 818, 806, 772, 733, 694. Вычислено для $C_{21}H_{14}O_{2}S_{2}$, %: C 69.59; H 3.89; S 17.69. Найдено, %: C 69.64; H 3.86; S 17.80.

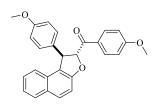
мранс-[1-(4-Метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](тиофен-2-ил)метанон (3u). Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 133–135 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.86 (дд, 1H, J=3.9, 1,1 Γ ц), 7.81–7.78 (м, 2H), 7.71 (дд, 1H, J=5.0, 1.1 Γ ц), 7.32–7.23 (м, 4H), 7.18 (д, 2H, J=8.7 Γ ц),



7.14 (дд, 1H, J=5.0, 3.9 Γ ц), 6.84 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.61 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.30 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1), 3.78 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 189.4 (C=O), 158.9 (\underline{C} -OCH₃), 157.0 (C-3a), 140.7 (C), 135.2 (CH), 134.5 (C), 134.3 (CH), 130.6 (CH), 130.4 (C), 130.3 (C), 129.1 (2CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 123.1 (CH), 120.0 (C), 114.5 (2CH), 112.1 (CH), 93.0 (CH-2), 55.4 (OCH₃), 51.2 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2959, 1667 (C=O), 1632, 1609, 1582, 1512, 1462, 1412, 1354, 1242, 1177, 1026, 949, 833, 810, 748. Вычислено для $C_{24}H_{18}O_{3}S$, %: C 74.59; H 4.69; S 8.30. Найдено, %: C 74.64; H 4.74; S 8.20.

транс-(4-Метоксифенил)[1-(4-метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-

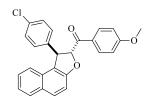
ил]метанон (**3v**). Выход 67%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 183–184 °C (ЕtOH) (лит. т. пл. 185–187 °C [202]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.97 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 7.80–7.77 (м, 2H), 7.31–7.29 (м, 2H), 7.28–7.23 (м, 2H), 7.19 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.95 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 6.85 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.87 (д, 1H,



J=5.5 Гц, H-2), 5.25 (д, 1H, J=5.5 Гц, H-1), 3.88 (с, 3H, OCH₃), 3.78 (с, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 164.2 (<u>C</u>-OCH₃), 158.9 (<u>C</u>-OCH₃), 157.2 (C-3a), 134.7 (C), 131.8 (2CH), 130.5 (CH), 130.5 (C), 130.2 (C), 129.2 (2CH), 128.9 (CH), 127.3 (C), 126.8 (CH), 123.2 (CH), 122.9 (CH), 120.2 (C), 114.5 (2CH), 114.1 (2CH), 112.2 (CH), 91.7 (CH-2), 55.7 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 50.4 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3007, 2837, 1680 (C=O), 1632, 1597, 1574, 1506, 1462, 1420, 1312, 1256, 1180, 1107, 1028, 982, 810, 745. Вычислено для $C_{27}H_{22}O_4$, %: C 79.01; H 5.40. Найдено, %: C 78.93; H 5.44.

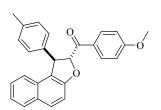
транс-(4-Метоксифенил)[1-(4-хлорфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-

ил]метанон (**3w**). Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 203–205 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.90–7.84 (м, 4H), 7.38–7.33 (м, 3H), 7.31–7.21 (м, 5H), 7.07 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 6.23 (д, 1H, J=4.2 Γ ц, H-2), 5.22 (д, 1H, J=4.2 Γ ц, H-1), 3.84 (c, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО- ∂_6) δ : 193.4 (C=O),



164.3 (С-ОСН₃), 157.4 (С-3а), 141.8 (С), 132.4 (С), 131.9 (2СН), 131.0 (СН), 130.2 (2СН), 130.1 (С), 130.0 (С), 129.4 (2СН), 129.3 (СН), 127.6 (СН), 127.0 (С), 123.7 (СН), 122.9 (СН), 120.8 (С), 114.8 (2СН), 112.7 (СН), 90.4 (СН-2), 56.2 (ОСН₃), 49.7 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2931, 1674 (С=О), 1628, 1597, 1574, 1508, 1487, 1320, 1315, 1261, 1234, 1177, 1026, 972, 907, 845, 832. Вычислено для С₂₃Н₁₆ОС, %: С 81.14; Н 4.74. Найдено, %: С 81.20; Н 4.79.

мранс-(**4-Метоксифенил**)[**1-**(*n*-толил)-**1,2**-дигидронафто[**2,1**-*b*]фуран-**2-ил**]метанон (**3x**). Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 189–191 °C (*i*-PrOH) ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.97 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 7.80–7.76 (м, 2H), 7.31–7.29 (м, 2H), 7.26–7.20 (м, 2H), 7.16 (д, 2H, J=8.1 Γ ц), 7.12



 $(д, 2H, J=8.1\ \Gamma ц), 6.95\ (д, 2H, J=8.9\ \Gamma ц), 5.87\ (д, 1H, J=5.3\ \Gamma ц, H-2), 5.26\ (д, 1H, J=5.3\ \Gamma ц, H-1), 3.88\ (c, 3H, OCH₃), 2.33\ (c, 3H, CH₃). <math>^{13}$ C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 164.1 (<u>C</u>-OCH₃), 157.3 (C-3a), 139.6 (C), 137.5 (C), 131.8 (2CH), 130.5 (C), 130.4 (CH), 130.1 (C), 129.8 (2CH), 128.8 (CH), 128.0 (2CH), 127.3 (C), 126.8 (CH), 123.2 (CH), 122.9 (CH), 120.2 (C), 114.1 (2CH), 112.2 (CH), 91.7 (CH-2), 55.6 (OCH₃), 50.7 (CH-1), 21.2 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2903, 1674 (C=O), 1630, 1595, 1510, 1460, 1314, 1234, 1169, 1028, 982, 847, 810, 779, 737, 611, 569, 509. Вычислено для $C_{27}H_{22}O_3$, %: C 82.21; H 5.62. Найдено, %: C 82.15; H 5.57.

транс-(4-Метоксифенил)[1-(тиофен-2-ил)-1,2-

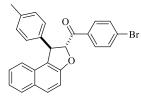
дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил]метанон (3у). Выход 81%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 174–176 °С (i-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6)

 δ : 7.95 (д, 2H, J=8.7 Гц), 7.87–7.85 (м, 2H), 7.45 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.39 (дд, 1H, J=5.3, 0.9 Гц), 7.34–7.31 (м, 1H), 7.32 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.28–7.24 (м, 1H), 7.09 (д, 2H, J=8.7 Гц), 7.04 (дд, 1H, J=3.6, 0.9 Гц), 6.96 (дд, 1H, J=5.3, 3.6 Гц), 6.24 (д, 1H, J=4.0 Гц, H-2), 5.56 (д, 1H, J=4.0 Гц, H-1), 3.84 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆) δ : 193.2 (С=O), 164.4 (С—ОСН₃), 157.0 (С-3а), 146.2 (С), 132.0 (2CH), 131.2 (CH), 130.3 (C), 130.0 (C), 129.3 (CH), 127.6 (2CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (C) 123.8 (CH), 123.0 (CH), 120.4 (C), 114.8 (2CH), 112.7 (CH), 90.5 (CH-2), 56.2 (OCH₃), 45.5 (CH-1). ИК ν _{макс.}: 2928, 1674 (C=O), 1628, 1597, 1571, 1508, 1460, 1263, 1229, 1169, 1117, 1028, 984, 812, 775, 694, 610. Вычислено для С₂₄H₁₈O₃S, %: С 74.59; H 4.69; S 8.30. Найдено, %: С 74.53; H 4.66, S 8.38.

мранс-(4-Бромфенил)[1-(тиофен-2-ил)-1,2-дигидронафто[2,1 *b*]фуран-2-ил]метанон (3z). Выход 77%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 188–189 °C (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.92 (д, 2H, *J*=8.7 Гц), 7.81–7.79 (м, 2H), 7.65 (д, 2H, *J*=8.7 Гц), 7.45 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.33 (ддд, 1H, *J*=8.2, 6.8, 1.4 Гц), 7.28 (ддд, 1H, *J*=8.1, 6.8, 1.3 Гц), 7.24 (д, 1H, *J*=9.1 Гц), 7.22 (дд, 1H, *J*=4.9, 1.5 Гц), 6.97–6.93 (м, 2H), 5.90 (д, 1H, *J*=5.2 Гц, H-2), 5.69 (д, 1H, *J*=5.2 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 193.5 (C=O), 156.6 (C-3a), 145.7 (C), 133.0 (C), 132.2 (2CH), 131.1 (3CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 129.4 (C), 129.0 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 123.6 (CH), 122.7 (CH), 119.3 (C), 112.2 (CH), 91.4 (CH-2), 45.2 (CH-1). ИК ν_{макс.}: 2901, 2849, 1697 (C=O), 1628, 1580, 1520, 1460, 1396, 1225, 1177, 1067, 984, 851, 812, 777, 698. Вычислено для С₂₃Н₁₅ВгО₂S, %: С 63.46; Н 3.47; S 7.36. Найдено, %: С 63.53; Н 3.51, S 7.45.

mpanc-(4-Бромфенил)[1-(n-толил)-1,2-дигидонафто[2,1-b]фуран-2-ил]метанон (3aa).

Выход 82%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 132–134 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.85 (д, 2H, J=8.4 Γ ц), 7.80–7.77 (м, 2H), 7.63 (д, 2H, J=8.4 Γ ц), 7.32–7.23 (м, 4H), 7.17–7.12 (м, 4H), 5.85 (д, 1H, J=5.4 Γ ц, H-2), 5.27 (д, 1H, J=5.4 Γ ц, H-1). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 194.0 (C=O), 157.0 (C-3a), 139.3



(C), 137.3 (C), 133.1 (C), 132.2 (2CH), 131.0 (2CH), 130.6 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 130.0 (2CH), 129.3 (C), 128.9 (CH), 128.0 (2CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 122.9 (CH), 120.0 (C), 112.1 (CH), 91.8 (CH-2), 50.4 (CH-1), 21.3 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2918, 1690 (C=O), 1632, 1580, 1513, 1464, 1396, 1379, 1238, 1223, 1067, 980, 808, 777, 746. Вычислено для $C_{26}H_{19}BrO_2$, %: С 70.44; Н 4.32. Найдено, %: С 70.49; Н 4.38.

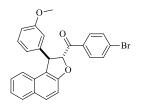
транс-(4-Бромфенил)[1-(пиридин-4-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил]метанон (3ab). Выход 84%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 162–164 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.56 (д, 2H, J=6.0 Γ ц), 7.90 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 7.82–7.79 (м, 2H), 7.65 (д,

2H, J=8.6 Γц), 7.33–7.19 (м, 6H), 5.75 (д, 1H, J=5.3 Γц, H-2), 5.46 (д, 1H, J=5.3 Γц, H-1). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.4 (C=O), 157.1 (C-3a), 150.9 (C), 150.7 (2CH), 133.1 (C), 132.3 (2CH), 131.2 (CH),

131.1 (2СН), 130.3 (С), 130.1 (С), 129.5 (С), 129.1 (СН), 127.4 (СН), 123.8 (СН), 123.2 (2СН), 122.7 (СН), 118.4 (С), 112.1 (СН), 91.1 (СН-2), 49.1 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2889, 1697 (С=О), 1626, 1597, 1584, 1518, 1460, 1396, 1223, 1069, 984, 808, 754, 723. Вычислено для $C_{24}H_{16}BrNO_{2}$ %: С 66.99; Н 3.75; N 3.26. Найдено, %: С 66.91; Н 3.70; N 3.35.

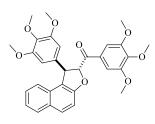
транс-(4-Бромфенил)[1-(3-метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-

ил]метанон (3ас). Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 136–138 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.87 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.80–7.77 (м, 2H), 7.63 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.35–7.23 (м, 5H), 6.86 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 6.82–6.81 (м, 2H), 5.86 (д, 1H, J=5.4 Γ ц, H-2), 5.31 (д, 1H, J=5.4 Γ ц, H-1), 3.74 (с, 3H, OCH₃).



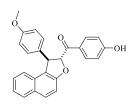
 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 193.9 (C=O), 160.3 (<u>C</u>-OCH₃), 157.0 (C-3a), 143.9 (C), 133.1 (C), 132.2 (2CH), 131.0 (2CH), 130.7 (CH), 130.4 (C), 130.3 (CH), 130.2 (C), 129.3 (C), 128.9 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 123.0 (CH), 120.4 (CH), 119.8 (C), 113.9 (CH), 112.7 (CH), 112.1 (CH), 91.6 (CH-2), 55.3 (OCH₃), 50.5 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2941, 1692 (C=O), 1626, 1582, 1483, 1458, 1439, 1283, 1223, 1161, 1049, 982, 859, 816, 777, 744, 700. Вычислено для $C_{26}H_{19}BrO_3$ %: C 67.99; H 4.17. Найдено, %: C 67.92; H 4.21.

мранс-(3,4,5-Триметоксифенил)[1-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил]метанон (3ad). Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 149–150 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.77 (м, 2H), 7.34–7.22 (м, 4H), 7.20 (с, 2H), 6.46 (с, 2H), 5.90 (д, 1H, J=6.0 Γ ц, H-2), 5.15 (д, 1H, J=6.0 Γ ц, H-1), 3.92 (с, 3H, OCH₃), 3.81 (с,



3H, OCH₃), 3.79 (c, 6H, 2OCH₃), 3.73 (c, 6H, 2OCH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 157.3 (C-3a), 153.8 (2C-OCH₃), 153.2 (2C-OCH₃), 143.3 (C-OCH₃), 138.2 (C-OCH₃), 137.3 (C), 130.8 (CH), 130.5 (C), 130.2 (C), 129.3 (C), 128.9 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 122.9 (CH), 119.4 (C), 112.2 (CH), 106.9 (2CH), 105.1 (2CH), 91.6 (CH-2), 61.1 (OCH₃), 60.9 (OCH₃), 56.3 (2OCH₃), 52.0 (2OCH₃), 34.9 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2997, 2940, 2839, 1692 (C=O), 1630, 1587, 1506, 1464, 1418, 1373, 1325, 1260, 1236, 1165, 1128, 1001, 810, 768, 746. Вычислено для $C_{31}H_{30}O_8$, %: C 70.18; H 5.70. Найдено, %: C 70.02; H 5.66.

пранс-(4-Гидроксифенил)[1-(4-метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил]метанон (3ае). Синтез проводили в ДМФА при 90 °С, время реакции 15 ч. Раствор охлаждали, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе.

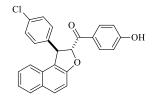


Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc, 3:1). Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 195–197 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.87 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.78–7.74 (м, 2H), 7.29–7.20 (м, 4H), 7.17 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.87 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 6.85 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 6.17 (с, 1H, OH), 5.86 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.18 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1), 3.78 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.8 (C=O), 161.0 (C), 158.9 (C), 157.2 (C-3a), 134.6 (C),

132.1 (2СН), 130.5 (СН), 130.4 (С), 130.2 (С), 129.2 (2СН), 128.9 (СН), 127.1 (С), 126.9 (СН), 123.3 (СН), 122.9 (СН), 120.1 (С), 115.7 (2СН), 114.5 (2СН), 112.2 (СН), 91.6 (СН-2), 55.4 (ОСН₃), 50.7 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059 (ОН), 1682 (С=О), 1636, 1601, 1512, 1493, 1443, 1342, 1277, 1223, 1187, 991, 841, 752, 679. Вычислено для $C_{26}H_{20}O_4$, %: С 78.77; Н 5.09. Найдено, %: С 78.85; Н 5.14.

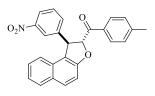
транс-(4-Гидроксифенил)[1-(4-хлорфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-

ил]метанон (**3af**). Синтез проводили аналогично **3ae**. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc, 3:1). Выход 56%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 205–207 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.89 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.79–7.76 (м, 2H), 7.30–7.23 (м,



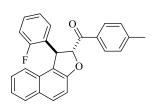
7H), 7.19 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 6.88 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.82 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.28 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 161.2 (<u>C</u>-OCH₃), 157.3 (C-3a), 141.0 (C), 133.4 (C), 132.1 (2CH), 130.8 (CH), 130.2 (C), 130.2 (C), 129.5 (2CH), 129.4 (2CH, C), 129.0 (CH), 127.1 (CH), 123.4 (CH), 122.8 (CH), 119.5 (C), 115.8 (2CH), 112.2 (CH), 91.3 (CH-2), 50.4 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3368, 1678 (C=O), 1632, 1601, 1582, 1516, 1489, 1462, 1377, 1234, 1173, 1092, 1057, 976, 810, 748, 610. Вычислено для $C_{25}H_{17}ClO_3$, %: C 74.91; H 4.27. Найдено, %: C 74.96; H 4.21.

транс-[1-(3-Нитрофенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](*п*-толил)метанон (3ад). Выход 74%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 204–206 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.15–8.12 (м, 2H), 7.93 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.83–7.80 (м, 2H), 7.61 (д, 1H, J=7.8 Гц), 7.49 (т, 1H, J=7.8



 Γ ц), 7.32–7.27 (м, 5H), 7.21–7.19 (м, 1H), 5.85 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-2), 5.55 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-1), 2.44 (с, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 157.3 (C-3a), 148.9 (C), 145.3 (C), 144.7 (C), 134.3 (CH), 131.8 (C), 131.3 (CH), 130.3 (C), 130.2 (CH), 130.1 (C), 129.7 (4CH), 129.2 (CH), 127.3 (CH), 123.6 (CH), 123.1 (CH), 122.7 (CH), 122.5 (CH), 118.8 (C), 112.3 (CH), 91.3 (CH-2), 49.8 (CH-1), 21.9 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 1690 (C=O), 1632, 1605, 1578, 1524, 1466, 1447, 1408, 1350, 1281, 1234, 1200, 1180, 1100, 1057, 1045, 964, 926, 810, 733, 671. Вычислено для $C_{26}H_{19}NO_4$, %: C 76.27; H 4.68; N 3.42. Найдено, %: C 76.20; H 4.63, N 3.50.

мранс-(*n*-Толил)[1-(2-фторфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил]метанон (3ah). Выход 81%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 119–120 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.92–7.89 (м, 2H), 7.81–7.77 (м, 2H), 7.37–7.22 (м, 7H), 7.15–7.09 (м, 2H), 7.05 (тд, 1H, *J*=7.3, 1.0 Γ ц), 5.97



(д, 1H, J=4.6 Гц, H-2), 5.70 (д, 1H, J=4.6 Гц, H-1), 2.43 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 193.6 (C=O), 160.1 (д, ${}^{1}J_{\text{C-F}}$ =245 Гц, C–F), 157.3 (C-3a), 144.9 (C), 131.7 (C), 130.7 (CH), 130.3 (C), 130.1 (C), 130.0 (д, $J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, CH), 129.5 (2CH), 129.5 (2CH), 129.2 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =15.3 Гц, С $_{o\text{-F}}$), 129.2 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, CH), 128.9 (CH), 127.1 (CH), 125.0 (д, $J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, CH), 123.4 (CH), 122.6 (CH), 119.4 (C), 115.8 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, CH $_{o\text{-F}}$), 112.2 (CH), 90.5 (CH-2), 43.0 (CH-1), 21.9 (CH₃).

ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2990, 1682 (C=O), 1630, 1603, 1578, 1487, 1464, 1364, 1229, 1180, 1096, 962, 843, 814, 762, 729. Вычислено для $C_{26}H_{19}FO_2$, %: C 81.66; H 5.01. Найдено, %: C 81.60; H 4.97.

транс-[1-(4-Метоксифенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](4-фторфенил)метанон (3ai). Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 175–177 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.05–8.00 (м, 2H), 7.81–7.77 (м, 2H), 7.31–7.22 (м, 4H), 7.18 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.14 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.85 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.83 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.27 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1), 3.78 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.4 (C=O), 166.2 (д, ¹J_{C-F}=255 Γ ц, C-F), 159.0 (С-OCH₃), 156.9 (C-3a), 134.4 (C), 132.2 (д, ³J_{C-F}=9.5 Γ ц, 2CH_{M-F}), 130.9 (д, ⁴J_{C-F}=2.9 Γ ц, C_{n-F}), 130.6 (CH), 130.4 (C), 130.2 (C), 129.1 (2CH), 128.9 (CH), 126.9 (CH), 123.3 (CH), 122.9 (CH),

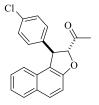
50.1 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2959, 1688 (C=O), 1593, 1504, 1462, 1306, 1229, 1155, 1036, 982, 851, 812, 785, 750, 611. Вычислено для $C_{26}H_{19}FO_3$, %: C 78.38; H 4.81. Найдено, %: C 78.30; H 4.76.

120.0 (С), 116.0 (д, ${}^{2}J_{C-F}$ =21.9 Гц, 2СН $_{o-F}$), 114.6 (2СН), 112.1 (СН), 91.9 (СН-2), 55.4 (ОСН₃),

транс-(1-Фенил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(4фторфенил)метанон (3ај). Выход 77%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 138–139 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 8.07–8.02 (м, 2H), 7.81–7.78 (м, 2H), 7.35–7.23 (м, 9H), 7.18–7.12 (м, 2H), 5.86 (д, 1H, *J*=5.5 Гц, H-2), 5.37 (д, 1H, *J*=5.5 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 193.3 (C=O), 166.2 (д, ¹*J*_{C-F}=255 Гц, C-F), 157.0 (С-3а), 142.4 (С), 132.2 (д, ³*J*_{C-F}=9.5 Гц, 2CH_{M-F}), 130.9 (С_{n-F}), 130.7 (СH), 130.4 (С), 130.2 (С), 129.2 (2CH), 128.9 (CH), 128.1 (2CH), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 123.4 (CH), 122.9 (CH), 119.9 (С), 116.0

(2СН), 128.9 (СН), 128.1 (2СН), 127.6 (СН), 127.0 (СН), 123.4 (СН), 122.9 (СН), 119.9 (С), 116.0 (д, $^2J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, 2СН $_{o\text{-F}}$), 112.1 (СН), 91.8 (СН-2), 50.6 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 1688 (С=О), 1632, 1595, 1504, 1464, 1410, 1379, 1229, 1155, 1059, 982, 843, 812, 748, 700, 606. Вычислено для $C_{25}H_{17}FO_2$, %: С 81.51; Н 4.65. Найдено, %: С 81.44; Н 4.69.

мранс-1-[1-(4-Хлорфенил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил]этан-1- он (3ак). Выход 56%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 88–90 °C (МеОН). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.83–7.81 (м, 2H), 7.32–7.24 (м, 6H), 7.14 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 5.10 (д, 1H, J=4.8 Γ ц, H-2), 4.92 (д, 1H, J=4.8 Γ ц, H-1), 2.33 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ :



208.2 (C=O), 157.0 (C-3a), 140.8 (C), 133.3 (C), 131.0 (CH), 130.2 (C), 130.2 (C), 129.3 (2CH), 129.2 (2CH), 129.0 (CH), 127.3 (CH), 123.7 (CH), 122.9 (CH), 119.3 (C), 112.1 (CH), 94.5 (CH-2), 50.5 (CH-1), 26.6 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2924, 1719 (C=O), 1630, 1580, 1520, 1489, 1464, 1375, 1354, 1233, 1155, 1090, 1015, 972, 808, 741. Вычислено для $C_{20}H_{15}ClO_2$, %: C 74.42; H 4.68. Найдено, %: C 74.35; H 4.63.

мранс-(Фенил)(3-фенил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5а).

DBU (6 ммоль) прибавляли к смеси 2[(ацетилокси)(фенил)метил]фенилацетата (3 ммоль) и бромида 2-фенил-2оксоэтилпиридиния (3 ммоль) в CH₃CN (20 мл). Полученный раствор кипятили 6 ч в

атмосфере аргона. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали колоночной CHCl₃/CCl₄, хроматографией на силикагеле (элюент 1:1) c последующей перекристаллизацией из этанола. Выход 54%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 123–124 °С (EtOH) (лит. т. пл. 125–126 °C [203]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.98–7.95 (м, 2H), 7.61–7.57 (м, 1H), 7.48–7.43 $(M, 2H), 7.37-7.19 (M, 6H), 7.00 (дд, 2H, <math>J=8.2, 7.6 \Gamma II), 6.90 (тд, 1H, <math>J=7.6, 1.2 \Gamma II), 5.82 (д, 1H, II)$ J=6.4 Гц, H-2), 5.00 (д, 1H, J=6.4 Гц, H-3). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 194.8 (C=O), 159.2 (C-7a), 142.3 (C), 134.5 (C), 133.9 (CH), 129.4 (2CH), 129.4 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (CH), 128.8 (2CH), 128.2 (2CH), 127.6 (CH), 125.5 (CH), 121.7 (CH), 110.1 (CH), 90.7 (CH-2), 51.0 (CH-3). ИК *у*макс.: 3028, 2970, 2905, 1701 (C=O), 1593, 1477, 1450, 1227, 1180, 1157, 1099, 1053, 995, 961, 934, 887, 841, 775, 752, 698, 671, 617. Вычислено для $C_{21}H_{16}O_2$, %: С 83.98; Н 5.37. Найдено, %: С 83.90; Н 5.38.

транс-(*п*-Толил)(3-фенил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5b). Получен аналогично 5а из бромида 2-(*п*-толил)-2-оксоэтилпиридиния. Выход 61%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 100–101 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.86 (д, 2H, J=8.3 Гц), 7.36–7.19 (м, 8H), 7.00 (дд, 2H, J=7.6, 6.9 Гц), 6.89 (тд, 1H, J=7.6, 0.9 Гц), 5.80 (д, 1H, J=6.4 Гц, H-2), 4.98 (д, 1H, J=6.4 Гц, H-3), 2.42 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 194.4 (C=O), 159.2 (C-7a), 144.9 (C), 142.5 (C), 132.0 (C), 129.5 (2CH), 129.5 (2CH), 129.4 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (CH), 128.3 (2CH), 127.5 (CH), 125.4 (CH), 121.7 (CH), 110.1 (CH), 90.6 (CH-2), 51.0 (CH-3), 21.9 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3028, 2951, 2920, 1694 (C=O), 1601, 1477, 1462, 1408, 1234, 1207, 1184, 1099, 1053, 1011, 984, 968, 953, 891, 814, 756, 702. Вычислено для С₂₂H₁₈O₂, %: C 84.05; H 5.77. Найдено, %: C 83.95; H 5.86.

транс-(3-Фенил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)(4-хлорфенил)метанон (5с). Получен аналогично **5а** из бромида 2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтилпиридиния. Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 109–110 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.90 (д, 2H, J=8.8 Γ ц), 7.43 (д, 2H, J=8.8 Γ ц), 7.36–7.19 (м, 6H), 7.01 (д, 1H, J=7.4 Γ ц), 6.96 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 6.90 (тд, 1H, J=7.6, 0.9 Γ ц), 5.73 (д, 1H, J=6.6 Γ ц, H-2), 5.01 (д, 1H, J=6.6 Γ ц, H-3). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 158.9 (C-7a), 142.1 (C), 140.4 (C), 132.9 (C), 130.9 (2CH), 129.2 (C), 129.1 (2CH), 129.1 (2CH), 129.0 (CH), 128.2 (2CH), 127.6 (CH), 125.5 (CH), 121.9 (CH), 110.1 (CH), 90.7 (CH-2), 50.7 (CH-3). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3024, 1690 (C=O), 1593, 1481, 1462, 1400, 1238, 1165, 1092, 1011, 968, 887, 841, 818, 756, 702. Вычислено для C_{21} H₁₅ClO₂, %: C 75.34; H 4.52. Найдено, %: C 75.25; H 4.48.

транс-(4-Метоксифенил)(3-фенил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5d). Получен аналогично 5a из бромида 2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтилпиридиния. Выход 67%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 151–152 °C (ЕtOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.94 (д, 2H, J=8.9

 $\Gamma\text{_{II}}\text{), }7.36-7.31\text{ (M}, 2\text{H}\text{), }7.30-7.18\text{ (M}, 4\text{H}\text{), }7.01-6.96\text{ (M}, 2\text{H}\text{), }6.92\text{ (д}, 2\text{H}, \textit{\textit{J}}=8.9\text{ }\Gamma\text{_{II}}\text{), }6.89\text{ (тд, }1\text{H}, \\3.25\text{ (д}, 2\text{H}, \textit{J}=8.9\text{ }\Gamma\text{_{II}}\text{), }6.89\text{ (тд, }1\text{H}, \\3.25\text{ (д}, 2\text{H}, \text{J}=8.9\text{ }\Gamma\text{_{II}}\text{), }6.89\text{ (Td, }1\text{H}, \\3.25\text{ (d}, 2\text{H}, 2$

J=7.4, 0.8 Γ ц), 5.77 (д, 1H, J=6.6 Γ ц, H-2), 5.00 (д, 1H, J=6.6 Γ ц, H-3), 3.87 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.2 (C=O), 164.1 (<u>C</u>-OCH₃), 159.2 (C-7a), 142.5 (C), 131.8 (2CH), 129.5 (C), 129.1 (2CH), 128.9 (CH), 128.3 (2CH), 127.6 (C), 127.5 (CH), 125.4 (CH), 121.6 (CH), 114.0 (2CH), 110.0 (CH), 90.6 (CH-2), 55.6 (OCH₃), 51.0 (CH-3). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1684 (C=O), 1597, 1574, 1477, 1462, 1423, 1256, 1231, 1213, 1180, 1049, 1015, 961, 837, 810, 756, 698. Вычислено для $C_{22}H_{18}O_3$, %: C 79.98; H 5.49. Найдено, %: C 79.92; H 5.43.

транс-(3,4,5-Триметоксифенил)(3-фенил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5е).

Получен аналогично **5а** из бромида 2-(3,4,5-триметоксифенил)-2-оксоэтилпиридиния. Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 122–124 °C (ЕtOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.36–7.19 (м, 6H), 7.12 (с, 2H, H-2',6'), 7.00 (д, 1H, J=8.0 Гц), 6.97 (д, 1H, J=7.6 Гц), 6.88 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Гц), 5.84 (д, 1H, J=6.7 Гц, H-2), 4.87 (д, 1H, J=6.7 Гц, H-3), 3.91 (с, 3H, OCH₃), 3.72 (с, 6H, 2OCH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 159.2 (C-7a), 153.2 (2C–OCH₃), 143.1 (C), 142.4 (C), 129.3 (C), 129.2 (C), 129.2 (2CH), 129.1 (CH), 128.3 (2CH), 127.7 (CH), 125.4 (CH), 121.7 (CH), 110.1 (CH), 106.6 (2CH-2',6'), 90.7 (CH-2), 61.1 (OCH₃), 56.1 (2OCH₃), 52.0 (CH-3). ИК $\nu_{\text{Marc.}}$: 2945, 1688 (C=O), 1584, 1506, 1481, 1456, 1418, 1323, 1248, 1161, 1125, 1036, 989, 860, 822, 762, 698.

Вычислено для С₂₄H₂₂O₅, %: С 73.83; Н 5.68. Найдено, %: С 73.78; Н 5.60.

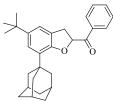
(Фенил)(5-хлор-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5f).
Получен аналогично 5а из 2-ацетокси-5-хлорбензилацетата и бромида 2-фенил-2-оксоэтилпиридиния. Время реакции 8 ч. ыход 52%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 139–140 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 8.02 (д, 2H, *J*=7.8 Гц, H-2′,6′), 7.62 (т, 1H, *J*=7.6 Гц, H-4′), 7.50 (дд, 2H, *J*=7.8, 7.6 Гц, H-3′,5′), 7.13 (д, 1H, *J*=2.3 Гц, H-4), 7.08 (дд, 1H, *J*=8.5, 2.3 Гц, H-6), 6.77 (д, 1H, *J*=8.5 Гц, H-7), 5.96 (дд, 1H, *J*=10.3, 7.3 Гц, H-2), 3.58 (дд, 1H, *J*=16.0, 7.3 Гц, H-3), 3.51 (дд, 1H, *J*=16.0, 10.3 Гц, H-3). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 195.0 (С=О), 157.8 (С-7а), 134.3 (С), 134.0 (СН), 129.2 (2СН), 128.9 (2СН), 128.3 (СН), 127.3 (С), 126.0 (С), 125.1 (СН), 110.8 (СН), 83.1 (СН-2), 32.4 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 1697 (С=О), 1595, 1476, 1447, 1379, 1298, 1279, 1240, 1227, 1173, 1115, 1003, 993, 918, 885, 825, 694. Вычислено для С₁₅Н₁₁СlO₂, %: С 69.64; Н 4.29. Найдено, %: С 69.72; Н 4.34.

(4-Метоксифенил)(5-Хлор-2,3-дигидробензофуран-2-ил)метанон (5g). Получен аналогично 5а из 2-ацетокси-5-хлорбензилацетата и бромида 2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтилпиридиния. Время реакции 8 ч. Выход 73%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 123–124 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 8.01 (д, 2H, *J*=9.0 Гц), 7.14 (с, 1H, H-4), 7.08 (дд, 1H, *J*=8.5, 2.3 Гц, H-6), 6.97 (д, 2H, *J*=9.0 Гц), 6.77 (д, 1H, *J*=8.5 Гц, H-7), 5.91 (дд, 1H, *J*=10.3, 7.3 Гц, H-2), 3.88 (с, 3H, OCH₃), 3.59 (дд, 1H, *J*=16.0, 7.3 Гц, H-3), 3.48 (дд, 1H, *J*=16.0, 10.3 Гц, H-3). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 193.4 (C=O), 164.2 (С—OCH₃), 157.8 (C-7a), 131.6 (2CH), 128.2 (CH), 127.5 (C), 127.3 (C), 125.9 (C), 125.1 (CH),

114.1 (2СН), 110.7 (СН), 83.0 (СН-2), 55.7 (ОСН₃), 32.4 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2943, 2847, 1670 (С=О), 1605, 1574, 1512, 1481, 1447, 1423, 1323, 1273, 1250, 1169, 1115, 1065, 1022, 988, 907, 853, 810, 679. Вычислено для С₁₆H₁₃ClO₃, %: С 66.56; Н 4.54. Найдено, %: С 66.47; Н 4.48.

[7-(Адамантан-1-ил)-5-(*тем*-бутил)-2,3-дигидробензофуран-2-ил](фенил)метанон (5h). Смесь 3 ммоль 6-(адамантан-1-ил)-4-(*тем*-

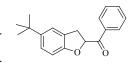
бутил)-2-((диметиламино)метил)фенола, 3 ммоль бромида 2-оксо-2-фенилэтилпиридиния и 3.5 ммоль основания Хёнига (DIPEA) в 10 мл



ДМФА кипятили 12 ч в атмосфере аргона. Реакционную массу охлаждали и выливали в 50 мл холодной воды. Продукт экстрагировали этилацетатом (50 мл), промывали водой, насыщенным водным раствором NaCl. Органическую фазу сушили над безводным Na₂SO₄ и отгоняли растворитель в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃). Выход 60%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 152–154 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 8.11 (д, 2H, *J*=7.8 Гц, H-2′,6′), 7.59 (т, 1H, *J*=7.3 Гц, H-4′), 7.49 (дд, 2H, *J*=7.8, 7.3 Гц, H-3′,5′), 7.10 (д, 1H, *J*=1.8 Гц), 7.06 (д, 1H, *J*=1.8 Гц), 5.87 (дд, 1H, *J*=10.6, 6.6 Гц, H-2), 3.67 (дд, 1H, *J*=15.6, 6.6 Гц, H-3), 3.47 (дд, 1H, *J*=15.6, 10.6 Гц, H-3), 2.01–1.97 (м, 9H, CH_{Ad}, CH₂ _{Ad}), 1.73 (уш. с, 6H, CH₂ _{Ad}), 1.30 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 196.7 (С=O), 154.5 (С-7а), 144.0 (С), 135.0 (С), 133.5 (СН), 132.7 (С), 129.5 (2СН), 128.6 (2СН), 125.3 (С), 121.8 (СН), 119.3 (СН), 83.0 (СН-2), 40.5 (3СН₂ _{Ad}), 37.1 (3СН₂ _{Ad}), 36.2 (С_{Ad}), 34.6 (С_{t-Bu}), 31.9 (3СН₃ _{t-Bu}), 31.8 (СН₂-3), 29.0 (3СН_{Ad}). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2965, 2903, 2847, 1694 (С=O), 1599, 1479, 1450, 1362, 1300, 1221, 1177, 1099, 1015, 978, 924, 872, 825, 748, 692. Вычислено для С₂₉Н₃₄О₂, %: С 84.02; Н 8.27. Найдено, %: С 83.94; Н 8.32.

[5-(трет-Бутил)-2,3-дигидробензофуран-2-ил](фенил)метанон

(5i). DBU 3 ммоль прибавляли к смеси йодида 1-(5-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-N,N,N-триметилметанаммония 3 ммоль и бромида 2-оксо-

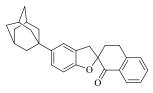


(5,6-Диметил-2,3-дигидробензофуран-2-ил)(фенил)метанон (5j).
получен аналогично 5i из йодида 1-(2-гидрокси-4,5-диметилфенил)-N,N,N-триметилметанаммония. Время реакции 12 ч. Выход 57%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 97–99 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 8.04–8.01 (м, 2H), 7.60 (тт, 1H, *J*=7.4, 1.4 Гц, H-4'), 7.52–7.47 (м, 2H), 6.94 (с, 1H, H-4), 6.70 (с, 1H, H-7), 5.89 (дд, 1H, *J*=9.4, 8.0 Гц, H-2), 3.51–3.49 (м, 2H, H-3), 2.21 (с, 3H, CH₃), 2.18 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 196.0 (С=О), 157.5 (C-7a), 136.7 (С), 134.6 (С), 133.7 (СН), 129.2 (2СН), 129.1 (С), 128.8 (2СН), 125.8 (СН), 122.2 (С), 111.0 (СН), 82.9 (СН-2), 32.8 (СН₂), 20.2 (СН₃), 19.4 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2899, 2845, 1674 (С=О), 1597, 1539, 1493, 1447, 1339, 1317, 1219, 1157, 1090, 1061, 914, 860, 806, 773, 692, 658. Вычислено для С₁₇Н₁₆О₂, %: С 80.93; H 6.39. Найдено, %: С 80.85; H 6.33.

3.3. Синтез спирозамещенных дигидробензо- и нафтофуранов

Смесь соответствующего иодметилата фенольного основания Манниха (3 ммоль), соли пиридиния **6a** или **6b** (3 ммоль) и DBU (3 ммоль) в 20 мл CH₃CN кипятили в атмосфере Ar в течение 8 ч. Охлаждали, растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 2:1) и перекристаллизацией.

5-(Адамантан-1-ил)-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-он (7а). Получен из иодида [5-(адамантан-1ил)-2-гидроксибензил]триметиламмония и соли пиридини 6а. Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 192–194 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ :



8.09 (дд, 1H, J=7.6, 1.2 Гц), 7.52 (тд, 1H, J=7.6, 1.4 Гц), 7.34 (т, 1H, J=7.6 Гц), 7.28 (д, 1H, J=7.8 Гц), 7.17 (с, 1H, H-4), 7.12 (дд, 1H, J=8.3, 2.1 Гц, H-6), 6.75 (д, 1H, J=8.3 Гц, H-7), 3.71 (д, 1H, J=15.7 Гц, H-3), 3.37–3.31 (м, 1H, CH₂), 3.11 (д, 1H, J=15.7 Гц, H-3), 3.07–3.00 (м, 1H, CH₂), 2.61–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.37–2.30 (м, 1H, CH₂), 2.07 (уш. с, 3H, CH_{Ad}), 1.91–1.71 (м, 12H, CH₂ Ad). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 156.4 (C), 144.5 (C), 143.5 (C), 133.9 (CH), 130.9 (C), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 127.1 (CH), 125.0 (C), 124.8 (CH), 121.7 (CH), 108.9 (CH), 88.1 (С_{Спиро}), 43.7 (3CH₂ Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 36.5 (CH₂), 35.9 (CAd), 34.6 (CH₂), 29.1 (3CH_{Ad}), 26.0 (CH₂). ИК ν _{Макс.}: 2905, 2843, 1689 (C=O), 1601, 1493, 1447, 1435, 1319, 1254, 1231, 1115, 1104, 1045, 945, 922, 880, 853, 826, 802, 756, 694, 644. Вычислено для C₂₇H₂₈O₂, %: C 84.34; H 7.34. Найдено, %: C 84.25; H 7.28.

5-Метокси-3',4'-дигидро-1'H,3H-спиро[бензофуран-2,2'- нафталин]-1'-он (**7b**). Получен из иодида [2-гидрокси-5-метоксибензил]триметиламмония и соли пиридини **6a**. Выход 67%.

Бесцветные кристаллы; т. пл. 97–98 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.51 (тд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.34 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.28 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 6.75 (с, 1H, H-4) 6.72–6.65 (м, 2H), 3.74 (с, 3H, CH₃O), 3.71 (д, 1H, J=15.8 Γ ц, H-3), 3.39–3.32 (м, 1H, CH₂), 3.09 (д, 1H,

J=15.8 Γ ц, H-3), 3.07–2.99 (м, 1H, CH₂), 2.62–2.55 (м, 1H, CH₂), 2.37–2.30 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.2 (C=O), 154.6 (C), 152.7 (C), 143.5 (C), 133.9 (CH), 130.9 (C), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.1 (CH), 126.6 (C), 113.3 (CH), 111.3 (CH), 109.6 (CH), 88.1 (С_{спиро}), 56.1 (CH₃O), 36.7 (CH₂), 34.4 (CH₂), 25.9 (CH₂). ИК ν _{макс.}: 2959, 2905, 2835, 1684 (C=O), 1599, 1485, 1435, 1319, 1263, 1223, 1206, 1184, 1136, 1030, 953, 891, 835, 806, 746, 735, 698. Вычислено для С₁₈H₁₆O₃, %: С 77.12; H 5.75. Найдено, %: С 77.20; H 5.78.

5-Хлор-3',4'-дигидро-1'Н,3Н-спиро[бензофуран-2,2'нафталин]-1'-он (7c). Получен ИЗ иодида [2-гидрокси-5хлорбензил]триметиламмония и соли пиридини 6а. Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 119–120 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.53 (тд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.35 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.29 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.12 (с, 1H, H-4), 7.09-7.06 (м, 1H), 6.72 (д, 1H, J=8.5 Гц), 3.71 (д, 1H, J=16.0 Гц, H-3), 3.39-3.31 (м, 1H, CH₂), 3.09 (д, 1H, J=16.0 Гц, H-3), 3.07–3.00 (м, 1H, CH₂), 2.62–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.38–2.31 (м, 1H, CH₂). 13 C 9MP (CDCl₃) δ : 192.7 (C=O), 157.3 (C), 143.4 (C), 134.1 (CH), 130.6 (C), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (C), 127.2 (CH), 125.7 (C), 125.2 (CH), 110.6 (CH), 88.8 (C_{спиро}), 36.3 (CH₂), 34.4 (CH₂), 25.8 (CH₂). ИК ν_{Make} : 2924, 1682 (C=O), 1597, 1470, 1454, 1423, 1319, 1250, 1227, 1169, 1115, 1065, 1042, 945, 922, 895, 829, 814, 741, 698, 679. Вычислено для С₁₇Н₁₃СІО₂, %: С 71.71; Н 4.60. Найдено, %: С 71.65; Н 4.55.

нафталин]-5-карбонитрил (7d). Получен из иодида [2-гидрокси-5-цианобензил]триметиламмония и соли пиридини 6a. Выход 58%.

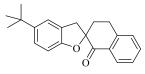
Бесцветные кристаллы; т. пл. 156–157 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 8.07 (дд, 1H, *J*=7.8, 1.2 Гц), 7.55 (тд, 1H, *J*=7.8, 1.4 Гц), 7.46 (дд, 1H, *J*=8.2, 1.6 Гц, H-6), 7.45 (с, 1H, H-4), 7.39–7.35 (м, 1H), 7.30 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 6.85 (д, 1H, *J*=8.2 Гц, H-7), 3.76 (д, 1H, *J*=16.0 Гц, H-3), 3.40–3.32 (м, 1H, CH₂), 3.13 (д, 1H, *J*=16.0 Гц, H-3), 3.09–3.02 (м, 1H), 2.65–2.59 (м, 1H, CH₂), 2.42–2.35 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 192.1 (C=O), 162.2 (C), 143.3 (C), 134.4 (CH), 133.9 (CH), 130.3 (C), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 127.4 (C), 127.4 (CH), 119.5 (C), 110.7 (CH), 104.4 (CN), 89.6 (С_{спиро}), 35.7 (CH₂), 34.4 (CH₂), 25.7 (CH₂). ИК ν_{макс.}: 2228 (C≡N), 1682 (C=O), 1595, 1483, 1452, 1427, 1323, 1292, 1265, 1252, 1231, 1177, 1111, 1042, 951, 943, 895, 880, 826, 746, 714, 698, 638. Вычислено для С₁₈Н₁₃NO₂, %: С 78.53; H 4.76; N 5.09. Найдено, %: С 78.58; H 4.80; N 4.95.

1'-Оксо-3',4'-дигидро-1'Н,3Н-спиро[бензофуран-2,2'-

5-Фтор-3',4'-дигидро-1'*H***,3***H***-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]1'-он (7е).** Получен из иодида [2-гидрокси-5-фторбензил]триметиламмония и соли пиридини **6а**. Выход 69%.
Бесцветные кристаллы; т. пл. 118–120 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 8.08 (дд, 1H, *J*=7.8, 0.9 Гц), 7.53 (тд, 1H, *J*=7.6, 1.4 Гц), 7.37–7.33 (м, 1H), 7.29 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 6.89–6.86 (м, 1H), 6.83–6.78 (м, 1H), 6.70 (дд, 1H, *J*=8.7, 4.1 Гц), 3.73 (д, 1H, *J*=16.0 Гц, H-3), 3.40–3.32 (м, 1H,

СН₂), 3.09 (д, 1H, J=16.0 Гц, H-3), 3.07–2.99 (м, 1H, CH₂), 2.62–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.38–2.31 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 192.9 (C=O), 157.9 (д, ${}^{1}J_{\text{C-F}}$ =235.5 Гц, C–F), 154.5 (С), 143.5 (С), 134.1 (СН), 130.7 (С), 128.8 (СН), 128.8 (СН), 127.0 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =8.6 Гц, С_{м-F}), 114.5 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =23.8 Гц, СН_{σ -F}), 112.2 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =24.8 Гц, СН_{σ -F}), 109.8 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =8.6 Гц, СН_{σ -F}), 88.6 (С_{спиро}), 36.6 (СН₂), 34.4 (СН₂), 25.8 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1684 (С=O), 1599, 1479, 1454, 1427, 1227, 1206, 1169, 1125, 1098, 1045, 949, 920, 895, 864, 843, 818, 741, 700, 637. Вычислено для С₁₇Н₁₃FO₂, %: С 76.11; Н 4.88. Найдено, %: С 76.18; Н 4.90.

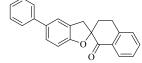
5-(*Трет***-бутил)-3',4'-дигидро-1'***H***,3***H***-спиро**[**бензофуран-2,2'- нафталин**]**-1'-он** (**7f**)**.** Получен из иодида [2-гидрокси-5-*трет*-бутилбензил]триметиламмония и соли пиридини **6a**. Выход 63%.



Бесцветные кристаллы; т. пл. 146–148 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.08 (дд, 1H, J=7.8, 1.2 Γ ц), 7.51 (тд, 1H, J=7.6, 1.4 Γ ц), 7.34 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.28 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.19 (с, 1H, H-4), 7.15 (дд, 1H, J=8.5, 2.1 Γ ц, H-6), 6.73 (д, 1H, J=8.5 Γ ц, H-7), 3.72 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 3.39–3.31 (м, 1H, CH₂), 3.11 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 3.07–3.00 (м, 1H, CH₂), 2.62–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.37–2.30 (м, 1H, CH₂), 1.28 (с, 9H, t-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 156.3 (C), 144.1 (C), 143.5 (C), 133.9 (CH), 130.9 (C), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 127.1 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (C), 122.1 (CH), 108.9 (CH), 88.0 (С_{Спиро}), 36.5 (CH₂), 34.5 (CH₂), 34.4 (C_{t-Bu}), 31.8 (3CH₃ t-Bu), 26.0 (CH₂). ИК v_{макс.}: 2959, 1686 (C=O), 1601, 1487, 1454, 1435, 1321, 1263, 1230, 1206, 1030, 953, 895, 829, 806, 741, 698, 631. Вычислено для C₂₁H₂₂O₂, %: C 82.32; H 7.24. Найдено, %: C 82.39; H 7.27.

5-Фенил-3',4'-дигидро-1'H,3H-спиро[бензофуран-2,2'-

нафталин]-1'-он (**7g**). Получен из иодида [2-гидрокси-5-фенилбензил]триметиламмония и соли пиридини **6a**. Выход 67%.



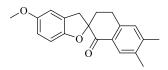
Бесцветные кристаллы; т. пл. 149–151 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.11 (дд, 1H, J=7.8, 1.2 Гц), 7.54–7.51 (м, 3H), 7.42–7.35 (м, 5H), 7.31–7.27 (м, 2H), 6.89 (д, 1H, J=8.2 Гц), 3.78 (д, 1H, J=15.7 Гц, H-3), 3.41–3.34 (м, 1H, CH₂), 3.19 (д, 1H, J=15.7 Гц, H-3), 3.11–3.04 (м, 1H, CH₂), 2.67–2.61 (м, 1H, CH₂), 2.42–2.36 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.2 (C=O), 158.3 (C), 143.5 (C), 134.8 (C), 134.1 (CH), 130.8 (C), 128.9 (CH), 128.8 (3CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (2CH), 126.7 (CH), 126.2 (C), 124.0 (CH), 109.9 (CH), 88.5 (С_{спиро}), 36.4 (CH₂), 34.5 (CH₂), 26.0 (CH₂). ИК ν _{макс.}: 1684 (C=O), 1597, 1477, 1454, 1321, 1304, 1229, 1155, 1116, 1047, 1036, 951, 895, 837, 824, 762, 741, 698, 633, 611. Вычислено для С₂₃H₁₈O₂, %: C 84.64; H 5.56. Найдено, %: C 84.70; H 5.59.

5,6-Диметил-3',4'-дигидро-1'H,3H-спиро[бензофуран-2,2'- нафталин]-1'-он 7h. Получен из иодида [2-гидрокси-4,5- диметилбензил]триметиламмония и соли пиридини **6a**. Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 107–109 °C (EtOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (дд, 1H, J=7.8, 1.2 Γ ц), 7.51 (тд, 1H, J=7.6, 1.4

 Γ ц), 7.34 (тд, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.28 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 6.93 (с, 1H, H-4), 6.63 (с, 1H, H-7), 3.63 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 3.37–3.29 (м, 1H, CH₂), 3.10–3.00 (м, 1H, CH₂), 3.08 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 2.61–2.55 (м, 1H, CH₂), 2.36–2.30 (м, 1H, CH₂), 2.20 (с, 3H, CH₃), 2.18 (с, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.4 (C=O), 157.0 (C), 143.5 (C), 136.6 (C), 133.9 (CH), 130.9 (C), 128.8 (C), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.1 (CH), 126.0 (CH), 122.5 (C), 110.8 (CH), 88.1 (С_{спиро}), 36.3 (CH₂), 34.4 (CH₂), 26.0 (CH₂), 20.2 (CH₃), 19.4 (CH₃). ИК ν _{макс}: 2918, 1690 (C=O), 1601, 1493, 1454, 1425, 1364, 1321, 1267, 1231, 1202, 1189, 1161, 1038, 995, 949, 928, 893, 851, 822, 781, 739, 692, 660. Вычислено для Γ ₁₉H₁₈O₂, %: C 81.99; H 6.52. Найдено, %: C 81.91; H 6.58.

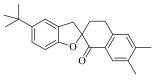
5-Метокси-6',7'-диметил-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*-**спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-он (7i).** Получен из иодида [2-

гидрокси-5-метоксибензил]триметиламмония и соли пиридини 6b.



Выход 63% (ЕtOH). Бесцветные кристаллы; т. пл. 113–115 °C. ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.82 (c, 1H, H-8'), 7.04 (c, 1H, H-5'), 6.75–6.74 (м, 1H, H-4), 6.71 (д, 1H, J=8.7 Гц, H-7), 6.66 (дд, 1H, J=8.7, 2.5 Гц, H-6), 3.74 (c, 3H, CH₃O), 3.67 (д, 1H, J=15.8 Гц, H-3), 2.29–3.21 (м, 1H, CH₂), 3.08 (д, 1H, J=15.8 Гц, H-3), 2.99–2.91 (м, 1H, CH₂), 2.57–2.51 (м, 1H, CH₂), 2.33–2.26 (м, 1H, CH₂), 2.30 (с, 3H, CH₃), 2.27 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.3 (C=O), 154.5 (C), 152.8 (C), 141.1 (C), 135.8 (C), 129.8 (CH), 129.3 (CH), 128.7 (C), 126.6 (C), 113.3 (CH), 111.3 (CH), 109.6 (CH), 88.3 (C_{CПИРО}), 56.1 (CH₃O), 36.8 (CH₂), 34.6 (CH₂), 25.5 (CH₂), 20.3 (CH₃), 19.4 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3039, 2940, 2835, 1682 (C=O), 1609, 1485, 1431, 1366, 1331, 1250, 1204,1180, 1138, 1030, 988, 835. Вычислено для $C_{20}H_{20}O_{3}$, %: C 77.90; H 6.54. Найдено, %: C 77.97; H 6.59.

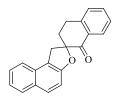
5-(*Трет***-бутил)-6',7'-диметил-3',4'-дигидро-1'***H***,3***H***-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-он (7j).** Получен из иодида [2-гидрокси-5-*трет*-бутилбензил]триметиламмония и соли пиридини



6b. Выход 75%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 183–185 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.83 (с, 1H, H-8'), 7.18 (с, 1H, H-4), 7.14 (дд, 1H, J=8.5, 2.3 Γ ц, H-6), 7.05 (с, 1H, H-5'), 6.73 (д, 1H, J=8.5 Γ ц, H-7), 3.68 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 3.21–3.29 (м, 1H, CH₂), 3.10 (д, 1H, J=15.6 Γ ц, H-3), 2.93–3.00 (м, 1H, CH₂), 2.52–2.58 (м, 1H, CH₂), 2.33–2.27 (м, 1H, CH₂), 2.31 (с, 3H, CH₃), 2.28 (с, 3H, CH₃), 1.28 (с, 9H, t-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.5 (C=O), 156.5 (C), 143.9 (2C), 141.1 (C), 128.8 (C), 125.1 (CH), 125.1 (C), 122.1 (CH), 108.9 (CH), 88.2 (С_{спиро}), 36.6 (CH₂), 34.7 (CH₂), 34.4 (C_{t-Bu}), 31.9 (3CH_{3 t-Bu}), 25.5 (CH₂), 20.3 (CH₃), 19.4 (CH₃). ИК ν _{макс.}: 3013, 2951, 2912, 2862, 1682 (C=O), 1609, 1562, 1493, 1454, 1408, 1362, 1254, 1180, 1123, 1045, 991, 903, 829, 729. Вычислено для C₂₃H₂₆O₂, %: C 82.60; H 7.84. Найдено, %: C 82.66; H 7.79.

3,4-Дигидро-1H,1'H-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-b]фуран]-1-он

7k. Смесь 2-гидрокси-1-(диметиламинометил)нафталина (3 ммоль), соли пиридиния **6a** (3 ммоль) и DBU (3 ммоль) в 20 мл CH₃CN кипятили в атмосфере Ar в течение 8 ч. Охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали



и очищали перекристаллизацией. Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 148–150 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.11 (дд, 1H, J=7.8, 1.1 Гц), 7.8 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.70 (д, 1H, J=8.7 Гц), 7.53–7.59 (м, 2H), 7.44–7.48 (м, 1H), 7.37 (т, 1H, J=7.6 Гц), 7.29–7.33 (м, 2H), 7.14 (д, 1H, J=9.0 Гц), 4.01 (д, 1H, J=15.6 Гц, CH₂-1'), 3.45–3.37 (м, 1H, CH₂), 3.39 (д, 1H, J=15.6 Гц, CH₂-1'), 3.16–3.01 (м, 1H, CH₂), 2.71–2.65 (м, 1H, CH₂), 2.47–2.40 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.0 (C=O), 156.0 (C), 143.5 (C), 134.0 (CH), 130.9 (2C), 129.6 (C), 129.4 (CH), 128.8 (3CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 123.1 (CH), 122.7 (CH), 117.1 (C), 112.2 (CH), 89.0 (С_{спиро}), 35.3 (CH₂), 34.7 (CH₂), 25.9 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2924, 1697 (C=O), 1632, 1601, 1520, 1462, 1315, 1258, 1227, 1161, 1049, 980, 941, 907, 806, 748. Вычислено для $C_{21}H_{16}O_{2}$, %: C 83.98; H 5.37. Найдено, %: C 83.90; H 5.33.

7'-(Трет-бутил)-3,4-дигидро-1H,1'H-спиро[нафталин-2,2'нафто[2,1-b]фуран]-1-он 7l. Получен аналогично 7k из 2-гидрокси-6трет-бутил-1-(диметиламинометил)нафталина и соли пиридиния 6а.
Выход 73%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 142–143 °C (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР

(СDCl₃) δ: 8.11 (дд, 1H, *J*=8.0, 1.1 Гц), 7.75 (д, 1H, *J*=1.6 Гц), 7.67 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.59–7.52

(м, 3H), 7.37 (дд, 1H, *J*=7.4, 6.9 Гц), 7.32 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.12 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 3.99 (д, 1H, *J*=15.4 Гц, СH₂-1'), 3.44–3.36 (м, 1H, CH₂), 3.38 (д, 1H, *J*=15.6 Гц, СH₂-1'), 3.15–3.08 (м, 1H, CH₂), 2.70–2.63 (м, 1H, CH₂), 2.45–2.39 (м, 1H, CH₂), 1.41 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³С ЯМР (СDCl₃) δ:193.1

(С=O), 155.7 (С), 145.7 (С), 143.5 (С), 134.0 (СН), 131.0 (С), 129.6 (С), 129.4 (СН), 128.9 (С), 128.9 (СН), 128.8 (СН), 127.1 (СН), 125.8 (СН), 123.8 (СН), 122.5 (СН), 116.8 (С), 112.0 (СН), 88.9 (С_{пиро}), 35.3 (СН₂), 34.8 (С_{t-Ви}), 34.6 (СН₂), 31.4 (3CH_{3 t-Ви}), 26.0 (СН₂). ИК у_{макс}.: 2959, 2866, 1699 (С=O), 1682, 1634, 1605, 1578, 1472, 1425, 1472, 1425, 1360, 1321, 1256, 1233, 1173, 1042, 978, 899, 820, 739, 677. Вычислено для С₂₅Н₂₄О₂, %: С 84.24; Н 6.79. Найдено, %: С 84.32; Н 6.74.

b]фуран]-1-он (7m). Получен аналогично 7k из 2-гидрокси-1- (диметиламинометил)нафталина и соли пиридиния 6b. Выход 80%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 165–166 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.86 (с, 1H), 7.80 (д, 1H, *J*=8.3 Гц), 7.69 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.56 (д, 1H, *J*=8.3 Гц), 7.45 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.8, 1.1 Гц), 7.30 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.9, 1.1 Гц), 7.14 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.09 (с, 1H), 3.96 (д, 1H, *J*=15.4 Гц, H-1'), 3.39 (д, 1H, *J*=15.4 Гц, H-1'), 3.35–3.27 (м, 1H, CH₂), 3.09–3.02 (м, 1H, CH₂), 2.67–2.61 (м, 1H, CH₂), 2.43–2.37 (м, 1H, CH₂), 2.33 (с, 3H, CH₃), 2.29 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 193.2 (C=O), 156.2 (C), 144.1 (C), 141.1 (C), 135.9 (C), 130.9 (C), 129.9 (CH), 129.6 (C), 129.4 (2CH), 128.9 (CH), 128.8 (C), 126.8 (CH), 123.1 (CH), 122.7 (CH), 117.2 (C), 112.3 (CH), 89.1 (С_{спиро}), 35.4 (CH₂), 34.8 (CH₂), 25.5 (CH₂), 20.3 (CH₃), 19.5 (CH₃). ИК ν_{макс.}: 3059, 2918, 1682 (C=O), 1630, 1609, 1520, 1445, 1406, 1377, 1364, 1331, 1250, 1219, 1206, 1182, 1167,

6,7-Диметил-3,4-дигидро-1*H*,1'*H*-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-

1078, 1042, 974, 916, 903, 804, 764, 746, 710. Вычислено для $C_{23}H_{20}O_2$, %: С 84.12; Н 6.14. Найдено, %: С 84.19; Н 6.17.

4',7'-Ди-*трет*-бутил-3,4-дигидро-1*H*,1'*H*-спиро[нафталин-2,2'нафто[2,1-*b*]фуран]-1-он (7n). Получен аналогично 7k из 2-гидрокси-3,6ди-(*трет*-бутил)-1-(диметиламинометил)нафталина и соли пиридиния 6a.
Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 157–158 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР

(CDCl₃) δ: 8.10 (дд, 1H, *J*=7.8, 0.9 Гц), 7.74 (с, 1H), 7.56–7.49 (м, 4H), 7.37 (дд, 1H, *J*=7.8, 7.3 Гц), 7.33 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 3.98 (д, 1H, *J*=15.3 Гц, H-1'), 3.45–3.35 (м, 1H, CH₂), 3.34 (д, 1H, *J*=15.3 Гц, H-1'), 3.16–3.09 (м, 1H, CH₂), 2.71–2.65 (м, 1H, CH₂), 2.45–2.38 (м, 1H, CH₂), 1.42 (с, 9H, *t*-Bu), 1.40 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 193.1 (C=O), 154.6 (C), 145.7 (C), 143.5 (C), 135.5 (C), 133.8 (CH), 131.1 (C), 129.6 (C), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.5 (C), 127.1 (CH), 124.9 (CH), 124.6 (CH), 123.7 (CH), 122.0 (CH), 117.4 (C), 88.4 (С_{спиро}), 35.0 (CH₂), 34.8 (CH₂), 34.8 (C_{t-Bu}), 34.6 (C_{t-Bu}), 31.5 (3CH_{3 t-Bu}), 29.5 (3CH_{3 t-Bu}), 26.2 (CH₂). ИК ν_{макс.}: 3065, 2955, 2904, 1686 (С=O), 1603, 1481, 1454, 1414, 1362, 1231, 1173, 1047, 1003, 949, 897, 815, 737. Вычислено для С₂₉H₃₂O₂, %: C 84.43; H 7.82. Найдено, %: C 84.33; H 7.87.

1'*H*-Спиро[инден-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1(3*H*)-он (7°). Получен из 2-гидрокси-1-(диметиламинометил)нафталина и соли пиридиния **6c** без основания при кипячении в CH₃CN в течение 10 часов. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 59%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 169–170 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) *δ*: 7.89 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.83 (д, 2H, *J*=8.2 Гц), 7.73 (д, 1H, *J*=8.9 Гц) 7.71–7.67 (м, 1H), 7.57 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.51–7.44 (м, 3H), 7.33 (ддд, 1H, *J*=8.2, 6.9, 1.1 Гц), 7.14 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 3.90 (д, 1H, *J*=15.4 Гц), 3.66 (д, 1H, *J*=17.2 Гц), 3.44–3.52 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) *δ*: 202.2 (C=O), 156.6 (С), 150.9 (С), 136.2 (СН), 134.3 (С), 130.7 (С), 129.7 (С), 129.6 (СН), 128.9 (СН), 128.4 (СН), 127.0 (СН), 126.8 (СН), 125.3 (СН), 123.3 (СН), 122.8 (СН), 117.4 (С), 112.1 (СН), 90.5 (С_{спиро}), 42.9 (СН₂), 38.3 (СН₂). ИК *у*_{макс.}: 3026, 1720 (С=O), 1633, 1602, 1521, 1464, 1419, 1373, 1365, 1294, 1267, 1207, 1161, 1062, 975, 903, 807, 745. Вычислено для С₂₀Н₁₄О₂, %: С 83.90; Н 4.93. Найдено, %: С 83.98; Н 4.98.

6,7-Дигидро-1′*H*,4*H*-спиро[бензо[*b*]тиофен-5,2′-нафто[2,1-*b*]фуран]-**4-он** (**7р**). Получен аналогично **7о** из 2-гидрокси-1- (диметиламинометил)нафталина и соли пиридиния **6d**. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 156–157 °C (*i*-PrOH/ДМФА). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.81 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.70 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.60 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 7.50–7.46 (м, 1H), 7.46 (д, 1H, *J*=5.3 Гц), 7.16 (д, 1H, *J*=5.3 Гц), 7.12 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 4.09 (д, 1H, *J*=15.3 Гц, H-1'), 3.49–3.41 (м, 1H, CH₂),

3.32 (д, 1H, J=15.3 Γ ц, H-1′), 3.16 (дт, 1H, J=17.4, 5.5 Γ ц), 2.70 (ддд, 1H, J=14.0, 5.5, 5.3 Γ ц), 2.47–2.40 (м, 1H, Γ). ¹³ Γ ЯМР (CDCl₃) δ : 187.5 (C=O), 155.7 (C), 155.5 (C), 135.3 (C), 130.9 (C), 129.6 (C), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 126.9 (CH), 125.9 (CH), 124.5 (CH), 123.2 (CH), 122.8 (CH), 117.4 (C), 112.2 (CH), 88.6 (Γ), 36.0 (CH₂), 34.9 (CH₂), 22.5 (CH₂). ИК ν _{Макс.}: 2899, 1678 (C=O), 1630, 1581, 1514, 1464, 1404, 1381, 1355, 1258, 1236, 1113, 1074, 1038, 968, 905, 827, 808, 797, 768, 750, 716. Вычислено для Γ ₁₉H₁₄O₂S, %: Γ 74.49; H 4.61; S 10.46. Найдено, %: Γ 74.40; H 4.65; S 10.38.

3.4. Синтез 1H-бензо[f]хроменов и **2**-арил-4H-хроменов

Метод А. К смеси соответствующего 2,3-дигидробензо- **3** или 1,2-дигидронафтофурана **5** (1 ммоль) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли цинковую пыль (5 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 2–5 ч при перемешивании в атмосфере аргона (контроль методом ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1, если не оговорено). После прохождения реакции смесь охлаждали и выливали в 70 мл воды. Продукт экстрагировали этилацетатом 2х20 мл и при необходимости отфильтровывали. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaHCO₃, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме, продукт очищали перекристаллизацией или колоночной хроматографией на силикагеле.

Метод В. К интенсивно перемешиваемой смеси цинковой пыли (4 ммоль) и TiCl₃ (2 ммоль) в 15 мл безводного диоксана добавляли соответствующий 1,2-дигидронафтофуран (1 ммоль). Реакционную смесь кипятили 4 ч в атмосфере аргона (контроль методом ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1, если не оговорено), после чего раствор охлаждали и выливали в воду. Продукт экстрагировали этилацетатом 2х20 мл и при необходимости смесь отфильтровывали. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме, продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле.

Метод С. К смеси соответствующего 1,2-дигидронафтофурана (1 ммоль) и цинковой пыли (5 ммоль) в 15 мл диоксана добавляли триметилхлорсилан (5 ммоль) и 10 моль. % H₂O. Реакционную массу кипятили при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона в течение 4 ч (контроль хода реакции методом ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1), затем смесь охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в методе В.

Метод D. К смеси соответствующего 1,2-дигидронафтофурана (1 ммоль) и цинковой пыли (5 ммоль) в 15 мл диоксана добавляли эфират трехфтористого бора (5 ммоль). Реакционную массу кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 4 ч. После завершения реакции, раствор охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в метоле В.

Метод Е. К смеси соответствующего 1,2-дигидробензофурана (1 ммоль) и мелкодисперсного самария (4 ммоль) в 15 мл диоксана добавляли триметилхлорсилан (4 ммоль). Реакционную массу кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 4 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ (элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1), затем раствор охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в методе В.

Метод F. Интенсивно перемешиваемую смесь соответствующего 1,2-дигидронафтофурана (1 ммоль) и металлического галлия (5 ммоль) или индия (5 ммоль) в 10 мл ледяной уксусной кислоты в атмосфере аргона кипятили 8 ч (в случае галлия) или 15 ч (в случае индия) (контроль по ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1, время реакции сильно зависит от интенсивности перемешивания). После завершения реакции раствор охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в методе А.

Метод G. К интенсивно перемешиваемой смеси соответствующего 1,2-дигидронафтофурана (1 ммоль) и цинковой пыли (6 ммоль) в 15 мл диоксана добавляли ZrCl₄ (3 ммоль) и кипятили в атмосфере аргона в течение 5–12 часов. Завершение реакции определяли методом TCX (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:2). Затем смесь охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в методе В.

3-Фенил-1*H***-бензо**[*f*]**хромен (8а).** Получен методами А–G. Продукт

очищали перекристаллизацией (методы A, B, F) или колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1 (в случае C–E, G).
Выход: 85% (метод A), 76% (метод B), 72% (метод C), 70% (метод D), 81% (метод E), 82% (метод F), 41% (метод G). Бесцветные кристаллы; т. пл. 188–189 °C (*i*-PrOH/EtOAc, 3:1) (лит. т. пл. 186–187 °C [24]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.83 (дд, 1Н, J=8.5, 1.2 Гц), 7.77–7.72 (м, 4Н), 7.56 (ддд, 1Н, J=8.2, 6.9, 1.4 Гц), 7.46–7.34 (м, 4Н), 7.27 (д, 1Н, J=9.0 Гц), 5.71 (т, 1Н, J=3.9 Гц, Н-2), 3.88 (д, 2Н, J=3.9 Гц, Н-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 149.1 (С-4а), 148.6 (С-3), 134.5 (С), 132.1 (С), 130.5 (С), 128.5 (2СН), 128.4 (СН), 128.2 (СН), 126.7 (СН), 126.4 (СН), 124.6 (2СН), 124.2 (СН), 122.6 (СН), 118.2 (СН), 111.3 (С), 96.6 (СН-2), 22.3 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3059, 2905, 2855, 1674 (С=Спиран.), 1624, 1601, 1516, 1497, 1470, 1443, 1400, 1362, 1327, 1281, 1231, 1177, 1108, 1026, 1011, 941, 818, 748, 687. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отп.}}$, %): 258 (М⁺, 65), 257 (М⁺—Н, 100), 228 (13), 226 (13), 181 (М⁺—Рh, 25), 152 (11), 128 (15). Вычислено для С₁₉Н₁₄О, %: С 88.34; Н 5.46. Найдено, %: С 88.29; Н 5.39.

3-(4-Бромфенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен (**8b**). Получен методами В и F. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент − СНСl₃/ССl₄, 1:1. Выход: 72% (метод В), 81% (метод F). Бесцветные кристаллы; т. пл. 157–159 °С (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (СDСl₃) δ: 7.83 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.74 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.61 (д, 2H, *J*=8.6 Гц), 7.56 (ддд, 1H, *J*=8.0, 7.1, 1.1 Гц), 7.53 (д, 2H, *J*=8.6 Гц), 7.44 (ддд, 1H, *J*=8.0, 7.1, 0.9 Гц), 7.24 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 5.70 (т, 1H, *J*=3.9 Гц, H-2), 3.86 (д, 2H, *J*=3.9

 Γ ц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 148.8 (C-4a), 147.7 (C), 133.3 (C), 132.0 (C), 131.6 (2CH), 130.5 (C), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 126.7 (CH), 126.1 (2CH), 124.4 (CH), 122.6 (CH), 122.4 (C), 118.0 (CH), 111.2 (C), 97.1 (CH-2), 22.2 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 1674 (C=С $_{\text{пиран.}}$), 1624, 1597, 1516, 1487, 1400, 1315, 1269, 1231, 1173, 1076, 1003, 818, 791, 763, 748. Вычислено для $C_{19}H_{13}$ BrO, %: C 67.67; H 3.89. Найдено, %: C 67.60; H 3.84.

3-(Адамантан-1-ил)-1*Н***-бензо[/]хромен (8с).** Получен методом С и G. Выход 79% (метод G), 34% (метод С). Бесцветные кристаллы; т. пл. 111– 113 °С (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.78 (д, 1Н, *J*=8.0 Гц), 7.69 (д, 1Н, *J*=8.4 Гц), 7.66 (д, 1Н, *J*=9.0 Гц), 7.51 (дд, 1Н, *J*=7.6, 7.3 Гц), 7.39 (дд, 1Н, *J*=7.4, 7.3 Гц), 7.12 (д, 1Н, *J*=9.0 Гц), 4.84 (т, 1Н, *J*=3.2 Гц, Н-2), 3.44 (д, 2Н, *J*=3.4 Гц, Н-1), 2.05 (уш. с, 3Н, СН_{ад}), 1.71– 1.87 (м, 12H, CH₂ Ad). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 158.5 (С), 149.5 (С-4а), 132.2 (С), 130.2 (С), 128.2 (СН), 127.8 (СН), 126.4 (СН), 123.8 (СН), 122.5 (СН), 118.1 (СН), 111.6 (С), 91.8 (СН-2), 39.7 (3СН₂ Ad), 37.0 (3СН₂ Ad), 36.5 (С_{Ad}), 28.4 (3СН_{Ad}), 21.8 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2905, 2851, 1690 (С=С_{пиран.}), 1624, 1597, 1516, 1465, 1400, 1304, 1261, 1238, 1200, 1084, 1027, 814, 764, 744. Вычислено для С₂₃Н₂₄О, %: С 87.30; Н 7.64. Найдено, %: С 87.39; Н 7.59.

3-(и-Толил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8d). Получен методом А. Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 160–162 °С (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.89 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.81 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.78 (д, 1H, J=8.4 Γ ц), 7.64 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 7.57 (ддд, 1H, J=8.4, 6.9, 1.4 Γ ц), 7.45 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Γ ц), 7.29 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.22 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 5.85 (т, 1H, J=3.9 Γ ц, H-2), 3.81 (д, 2H, J=3.9 Γ ц, H-1), 2.31 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 148.8 (С-4а), 147.8 (С), 138.4 (С), 132.0 (С), 131.3 (С), 130.6 (С), 129.6 (2CH), 128.8 (СH), 128.7 (СH), 127.4 (СH), 124.9 (СH), 124.5 (2CH), 123.2 (СH), 118.3 (СH), 111.7 (С), 96.5 (СH-2), 21.9 (СH₂), 21.4 (СH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3028, 2916, 2859, 1674 (С=Спиран.), 1624, 1601, 1512, 1470, 1404, 1312, 1281, 1234, 1173, 1088, 1026, 1011, 818, 787, 764, 745. Вычислено для С₂₀Н₁₆О, %: С 88.20; H 5.92. Найдено, %: С 88.10; H 5.86.

3-(4-Фторфенил)-1*H*-бензо[*f*] хромен (8e). Получен методом А. Выход 77%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 173–174 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.83 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 7.76–7.70 (м, 4H), 7.56 (ддд, 1H, *J*=8.2, 6.9, 1.2 Гц), 7.44 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.9, 1.2 Гц), 7.25 (д, 2H, *J*=8.7 Гц), 7.10 (т, 2H, *J*=8.8 Гц), 5.62 (т, 1H, *J*=3.9 Гц, H-2), 3.87 (д, 2H, *J*=3.9 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 162.9 (д, ¹*J*_{C-F}=247.0 Гц, C-F), 148.9 (C-4a), 147.8 (C), 132.1 (C), 130.7 (д, ⁴*J*_{C-F}=2.9 Гц, С_{*n*-F}), 130.5 (C), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (д, ³*J*_{C-F}=7.6 Гц, 2CH_{*м*-F}), 124.3 (CH), 122.6 (CH), 118.0 (CH), 115.3 (д, ²*J*_{C-F}=21.9 Гц, 2CH_{*o*-F}), 111.3 (C), 96.3 (CH-2), 22.2 (CH₂). ИК ν_{макс}.: 3059, 2832, 1674 (C=С_{пиран}.), 1624, 1601, 1508, 1470, 1435, 1404, 1362, 1323, 1281, 1227, 1088, 1030, 1011, 941, 841, 814, 787, 764, 745. Вычислено для С₁₉H₁₃FO, %: C 82.59; H 4.74. Найдено, %: C 82.50; H 4.67.

3-(4-Хлорфенил)-1*Н***-бензо[***f***] хромен (8***f***). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 75%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 152–154 °C (***i***-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.83 (д, 1H,** *J***=7.8 Гц), 7.72 (д, 1H,** *J***=9.2 Гц), 7.71 (д, 1H,** *J***=8.3 Гц), 7.65 (д, 2H,** *J***=8.7 Гц), 7.55 (ддд, 1H,** *J***=8.3, 6.9, 1.4 Гц), 7.45 (ддд, 1H,** *J***=7.8, 6.9, 0.9 Гц), 7.37 (д, 2H,** *J***=8.7 Гц), 7.24 (д, 1H,** *J***=9.2 Гц) 5.65 (т, 1H,** *J***=3.7 Гц, H-2), 3.83 (д, 2H,** *J***=3.7 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 148.8 (C-4a), 147.6 (C), 131.2 (C), 132.9 (C), 132.1 (C), 130.5 (C), 128.6 (2CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 126.7 (CH), 125.8 (2CH), 124.4 (CH), 122.6 (CH), 118.0 (CH), 111.2 (C), 97.0 (CH-2), 22.2 (CH₂). ИК** *v***_{макс}.: 3061, 1674 (C=С_{пиран}.), 1622, 1593, 1489, 1400, 1225, 1173, 1088, 1005, 837, 816, 789, 764, 746. Вычислено для С₁₉Н₁₃СlО, %: С 77.95; H 4.48. Найдено, %: С 77.85; H 4.54.**

Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 113–115 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.09 (c, 1H), 7.83 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.74–7.72 (м, 2H), 7.69–7.66 (м, 2H), 7.55 (дд, 1H, J=7.8, 7.3 Гц), 7.44 (дд, 1H, J=8.0, 6.8 Гц), 7.26 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.13 (т, 1H, J=7.8 Гц), 5.69 (т, 1H, J=3.7 Гц, H-2), 3.86 (д, 2H, J=3.7 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 148.8 (C), 147.1 (C), 137.3 (CH), 136.5 (C), 133.5 (CH), 132.0 (C), 130.5 (C), 130.1 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 126.7 (CH), 124.4 (CH), 123.8 (CH), 122.6 (CH), 118.0 (CH), 111.1 (C), 97.7 (CH-2), 94.4 (C–I), 22.2 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3057, 1672 (C=C_{пиран.}), 1622, 1599, 1585, 1557, 1514, 1468, 1400, 1310, 1223, 1173, 1088, 1013, 943, 895, 812, 779, 762, 748, 685. Вычислено для С₁₉Н₁₃IO, %: C 59,40; H 3.41. Найдено, %: C 59,32; H 3.37.

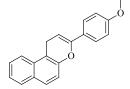
3-(3-Иодфенил)-1*H***-бензо**[f]хромен (8g). Получен методом F.

4-(1*H***-Бензо[***f***]хромен-3-ил)бензонитрил (8h).** Получен методом F. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 174–176 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.84–7.82 (м, 1H), 7.81 (д, 2H, *J*=8.3 Гц), 7.45 (дд, 1H, *J*=7.6, 7.2 Гц), 7.75–7.73 (м, 2H), 7.67 (д, 2H, *J*=8.3 Гц), 7.56 (дд, 1H, *J*=8.0, 7.2 Гц), 7.45 (дд, 1H, *J*=7.6, 7.2 Гц), 7.24 (д, 1H, *J*=9.2 Гц), 5.84 (т, 1H, *J*=3.8 Гц, H-2) 3.89 (д, 2H, *J*=3.8 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 148.6 (C-4a), 147.0 (C), 138.4 (C), 132.4 (2CH), 131.9 (C), 130.6 (C), 128.5 (2CH), 126.9 (CH), 124.9 (2CH), 124.5 (CH), 122.6 (CH), 118.9 (C), 117.8 (CH), 111.7 (C), 110.9 (C), 99.9 (CH-2), 22.3 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3061, 2230, 1674 (C=С_{пиран.}), 1622, 1599, 1510, 1467, 1402, 1360, 1285, 1227, 1175, 1088, 1011, 856, 808, 785, 762, 741. Вычислено для С₂₀H₁₃NO, %: C 84.78; H 4.62; N 4.94. Найдено, %: C 84.69; H 4.67; N 4.84.

3-(4-Этилфенил)-1*H***-бензо[***f***]хромен (8i)**. Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 152–154 °C (i-

РгОН). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.83 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.77–7.72 (м, 2H), 7.67 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.56 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.4 Гц), 7.44 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Гц), 7.28–7.24 (м, 3H), 5.65 (т, 1H, J=3.7 Гц, H-2), 3.87 (д, 2H, J=3.7 Гц, H-1), 2.69 (к, 2H, J=7.6 Гц, CH₂CH₃), 1.38 (т, 3H, J=7.6 Гц, CH₂CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 149.1 (C-4a), 148.6 (C), 144.7 (C), 132.1 (C), 132.0 (C), 130.5 (C), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (2CH), 126.6 (CH), 124.6 (2CH), 124.2 (CH), 122.6 (CH), 118.2 (CH), 111.4 (C), 95.8 (CH-2), 28.8 (CH₂), 22.2 (CH₂-1), 15.7 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3055, 2967, 2928, 2870, 1674 (C= $C_{\text{пиран.}}$), 1624, 1601, 1512, 1466, 1439, 1404, 1362, 1319, 1285, 1234, 1173, 1088, 1022, 1011, 841, 814, 791, 764, 745. Вычислено для C_{21} H₁₈O, %: C 88.08; H 6.34. Найдено, %: C 87.96; H 6.28.

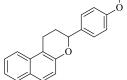
3-(4-Метоксифенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8*j*). Получен методом А и F. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход: 58% (метод A), 74% (метод F). Бесцветные кристаллы; т. пл. 144–146 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.82 (д, 1H, J=8.0



 Γ П), 7.75 (д, 1H, J=8.9 Γ П), 7.72 (д, 1H, J=8.9 Γ П), 7.67 (д, 2H, J=8.9 Γ П), 7.55 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.2 Γ П), 7.43 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.1 Γ П), 7.25 (д, 1H, J=8.7 Γ П), 6.93 (д, 2H, J=8.9 Γ П), 5.57 (т, 1H, J=3.9 Γ П, H-2), 3.87 (д, 2H, J=3.9 Γ П, H-1), 3.85 (с, 3H, OCH₃). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 159.8 (C), 149.1 (C-4a), 148.4 (C), 132.1 (C), 130.4 (C), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.2 (C), 126.6 (CH), 126.0 (2CH), 124.2 (CH), 122.6 (CH), 118.2 (CH), 113.8 (2CH), 111.4 (C), 94.8 (CH-2), 55.4 (OCH₃), 22.2 (CH₂). ИК ν Макс.: 3059, 2835, 1674 (С=Спиран.), 1601, 1512, 1466, 1400, 1292, 1250, 1231, 1177, 1088, 1038, 1018, 833, 814, 787, 764, 745. Вычислено для C20H16O2, %: C 83.31; H 5.59. Найдено, %: C 83.40; H 5.53.

3-(4-Метоксифенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (9a).

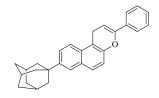
Получен методом А вместе с **8j** при кипячении в течение 5 ч. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 28%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 139–141 °C



(ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.83 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.78 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.64 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.50 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.1 Γ ц), 7.41 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.36 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 0.9 Γ ц), 7.14 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 6.95 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.07 (дд, 1H, J=10.3, 2.3 Γ ц, H-3), 3.83 (с, 3H, OCH₃), 3.17 (дд, 2H, J=8.5, 4.8 Γ ц, H-1), 2.41–2.34 (м, 1H, CH₂), 2.29–2.19 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 159.5 (C), 152.9 (C-4a), 133.8 (C), 133.1 (C), 129.1 (C), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (2CH), 126.4 (CH), 123.3 (CH), 122.0 (CH), 119.3 (CH), 114.1 (2CH), 113.6 (C), 77.3 (CH-3), 55.4 (OCH₃), 29.7 (CH₂), 22.0 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3051, 3001, 2951, 2932, 2839, 1616, 1593, 1512, 1466, 1439, 1393, 1342, 1308, 1292, 1234, 1180, 1065, 1030, 976, 818, 768, 756. Вычислено для С₂₀Н₁₈О₂, %: C 82.73; H 6.25. Найдено, %: C 82.65; H 6.29.

3-(Нафталин-1-ил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8k). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 138–140 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) *δ*: 8.15–8.13 (м, 1H), 7.99–7.95 (м, 2H), 7.91 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.83 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 7.81 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.65 (дд, 1H, *J*=7.0, 1.2 Гц), 7.60 (ддд, 1H, *J*=8.2, 7.0, 1.2 Гц), 7.56–7.52 (м, 3H), 7.48 (ддд, 1H, *J*=8.0, 7.1, 0.9 Гц), 7.16 (д, 1H, *J*=9.0 Гц), 5.51 (т, 1H, *J*=3.7 Гц, H-2), 3.91 (д, 2H, *J*=3.7 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆) *δ*: 149.3 (С-4а), 149.1 (С), 133.8 (С), 133.4 (С), 132.1 (С), 131.2 (С), 130.7 (С), 129.9 (СН), 128.9 (СН), 128.9 (СН), 128.8 (СН), 127.5 (2СН), 127.2 (СН), 126.7 (СН), 126.0 (СН), 125.8 (СН), 125.0 (СН), 123.3 (СН), 118.2 (СН), 111.8 (С), 102.1 (СН-2), 22.3 (СН₂). ИК *у*макс.: 3055 (СН), 2832, 1690 (С=Спиран.), 1624, 1597, 1512, 1466, 1400, 1296, 1231, 1180, 1115, 1076, 1018, 984, 799, 775, 745. Масс-спектр, *m/z* (*I*отн., %): 308 (М⁺, 75), 307 (М⁺—H, 100), 276 (13), 221 (6), 206 (8). Вычислено для С₂₃Н₁₆О, %: С 89.58; Н 5.23. Найдено, %: С 89.49; Н 5.19.

8-(Адамантан-1-ил)-3-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромен (8l). Получен методом А. Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 208–210 °C (с разл.) (ДМФА). 1 Н ЯМР (ДМСО- d_{6} , при 140 °C) δ : 7.79–7.71 (м, 5H), 7.65 (д, 1H, J=8.7 Гц), 7.43–7.33 (м, 3H), 7.23 (д, 1H, J=8.7 Гц), 5.81 (уш. с,



1H, H-2), 3.82 (уш. c, 2H, H-1), 2.11 (уш. c, 3H, CH_{Ad}), 2.00 (уш. c, 6H, CH_{2 Ad}), 1.80 (уш. c, 6H, CH_{2 Ad}). 13 C ЯМР (ДМСО- 13 С , при 140 °C) δ : 148.9 (С-4a), 148.8 (С), 147.5 (С), 134.6 (С), 131.0 (С), 130.5 (С), 128.8 (3CH), 128.7 (СН), 125.1 (СН), 124.9 (2CH), 123.7 (СН), 122.8 (СН), 117.8 (СН), 111.6 (С), 97.5 (СН-2), 43.5 (3CH_{2 Ad}), 37.0 (3CH_{2 Ad}), 36.5 (С_{Ad}), 29.2 (3CH_{Ad}), 22.0 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 2901, 2847, 1674 (С=С_{пиран.}), 1601, 1497, 1474, 1447, 1396, 1369, 1331, 1281, 1227, 1173, 1153, 1092, 1045, 1026, 1011, 887, 814, 752, 687. Вычислено для С₂₉H₂₈O, %: С 88.73; Н 7.19. Найдено, %: С 88.66; Н 7.24.

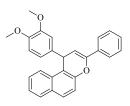
1,3-Дифенил-1*H***-бензо[/]хромен (8m).** Получен методом А. Выход 90%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 199–201 °C (*i*-PrOH) (лит. 200–203 °C [99]).

¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.80–7.71 (м, 5H), 7.42–7.23 (м, 10H), 7.14 (тт, 1H, *J*=6.8, 1.8

Гц), 5.80 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-2), 5.36 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-1).

¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 149.7 (C-4a), 146.7 (C), 146.4 (C), 134.1 (C), 131.8 (C), 131.1 (C), 129.0 (CH), 128.9 (2CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (2CH), 127.8 (2CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 124.8 (2CH), 124.2 (CH), 123.7 (CH), 118.2 (CH), 114.4 (C), 102.3 (CH-2), 39.2 (CH-1). ИК *ν*_{макс.}: 3059, 3021, 2928, 1667 (С=С_{пиран.}), 1620, 1597, 1512, 1493, 1450, 1396, 1227, 1099, 1018, 841, 822, 752, 698. Вычислено для С₂₅Н₁₈О, %: С 89.79; Н 5.43. Найдено, %: С 89.82; Н 5.38.

1-(3,4-Диметоксифенил)-3-фенил-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8n). Получен методом А. Выход 83%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 151–152 °C (*i*-PrOH).
¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.73 (м, 5H), 7.41–7.31 (м, 6H), 6.82–6.79 (м, 2H),



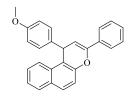
6.75 (д, 1H, J=8.0 Гц), 5.80 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-2), 5.31 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-1), 3.80 (с, 3H, OCH₃), 3.77 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 149.6 (С), 149.3 (С), 147.6 (С), 146.6 (С), 139.3 (С), 134.1 (С), 131.9 (С), 131.1 (С), 129.0 (СН), 128.6 (СН), 128.5 (СН), 128.4 (2СН), 126.6 (СН), 124.8 (2СН), 124.2 (СН), 123.8 (СН), 119.8 (СН), 118.2 (СН), 114.5 (С), 111.4 (СН), 110.9 (СН), 102.4 (СН-2), 55.9 (2ОСН₃), 38.9 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 3009, 2932, 2835, 1670 (С=Спиран.), 1620, 1597, 1512, 1462, 1400, 1327, 1265, 1231, 1177, 1138, 1099, 1022, 810, 748, 691. Вычислено для С₂₇Н₂₂О₃, %: С 82.21; Н 5.62. Найдено, %: С 82.15; Н 5.70.

(3,4,5-Триметоксифенил)-3-фенил-1-1*H*-бензо[*f*]хромен (80).
Получен методом А. Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 199–201 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.82–7.74 (м, 5H), 7.41–7.32 (м, 6H), 6.47 (с, 2H), 5.80 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-2), 5.28 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-1), 3.77 (с, 3H, OCH₃), 3.74 (с, 6H, 2OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 153.6 (2C), 149.6 (C), 146.8 (C), 142.3 (C), 136.6 (C), 134.0 (C), 131.9 (C), 131.2 (C), 129.2 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (2CH), 126.7 (CH), 124.8 (2CH), 124.3 (CH), 123.8 (CH), 118.2 (CH), 114.2 (C), 104.8 (2CH), 102.1 (CH-2), 60.9 (OCH₃), 56.2 (2OCH₃), 39.6 (CH-1). ИК *у*макс.: 3071, 2932, 2832, 1667 (C=Спиран.), 1589, 1504,

1458, 1420, 1327, 1227, 1126, 1011, 826, 772, 748, 702. Вычислено для С₂₈H₂₄O₄, %: С 79.22; Н

1-(**4-Метоксифенил**)**-3-фенил-1***H***-бензо**[*f*]хромен (**8р**). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 201—202 °C (*i*-PrOH) (лит. 198–200 °C [99]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.72 (м, 5H),

5.70. Найдено, %: С 79.18; Н 5.71.



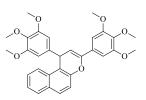
7.41–7.31 (м, 6H), 7.19 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.79 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.79 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.32 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-1), 3.72 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 158.1 (С), 149.6 (С-4а), 146.5 (С), 138.8 (С), 134.1 (С), 131.8 (С), 131.1 (С), 128.9 (СН), 128.8 (2СН), 128.5 (СН), 128.5 (СН), 128.4 (2СН), 126.6 (СН), 124.8 (2СН), 124.1 (СН), 123.7 (СН), 118.2 (СН), 114.7 (С), 114.3 (2СН), 102.5 (СН-2), 55.3 (ОСН₃), 38.3 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3059, 2947, 2831, 1663 (С=С $_{\text{пиран}}$), 1622, 1599, 1504, 1458, 1448, 1400, 1325, 1244, 1229, 1190, 1173, 1107, 1096, 1030, 1018, 945, 831, 818, 764, 743, 687. Вычислено для С₂₆Н₂₀О₂, %: С 85.69; Н 5.53. Найдено, %: С 85.61; Н 5.57.

1,3-Бис(4-метоксифенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8q). Получен методом А. Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 190–191 °C (*i*-PrOH) (лит. 193–194 °C [61]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.74 (м, 3H), 7.67 (д, 2H, J=8.8 Γ ц), 7.40–7.32 (м, 3H), 7.19 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 6.91 (д, 2H,

J=8.8 Гц), 6.79 (д, 2H, *J*=8.6 Гц), 5.66 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-2), 5.30 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-1), 3.83 (с, 3H, OCH₃), 3.72 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 159.9 (С), 158.1 (С), 149.6 (С-4a), 146.4 (С), 139.1 (С), 131.9 (С), 131.1 (С), 128.9 (СН), 128.7 (2СН), 128.5 (СН), 126.8 (С), 126.5 (СН), 126.1 (2СН), 124.1 (СН), 123.8 (СН), 118.2 (СН), 114.8 (С), 114.2 (2СН), 113.8 (2СН), 100.9 (СН-2),

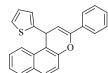
55.4 (ОСН₃), 55.3 (ОСН₃), 38.3 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3051, 2953, 2833, 1667 (С=Спиран.), 1607, 1597, 1506, 1464, 1321, 1304, 1250, 1227, 1173, 1105, 1096, 1030, 1020, 804, 745. Вычислено для С₂₇Н₂₂О₃, %: С 82.21; Н 5.62. Найдено, %: С 82.15; Н 5.70.

1,3-Бис(**3,4,5-триметоксифенил**)-**1***H*-**бензо**[*f*]хромен (8r). Получен методом А. Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 198–200 °C (ЕtOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.81–7.74 (м, 3H), 7.42–7.35 (м, 3H), 6.47 (с, 2H), 6.96 (с, 2H), 5.70 (д, 1H, J=5.1 Γ ц, H-2), 5.27 (д, 1H, J=5.1 Γ ц), 3.93 (с,



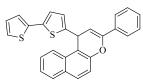
6H, 2OCH₃), 3.87 (c, 3H, OCH₃), 3.77 (c, 3H, OCH₃), 3.75 (c, 6H, 2OCH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 153.6 (2C), 153.3 (2C), 149.5 (C-4a), 146.6 (C), 142.3 (C), 138.7 (C), 136.6 (C), 131.9 (C), 131.1 (C), 129.7 (C), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 126.7 (CH), 124.3 (CH), 123.8 (CH), 118.1 (CH), 114.2 (C), 104.8 (2CH), 102.3 (2CH), 102.0 (CH-2), 61.1 (OCH₃), 60.9 (OCH₃), 56.4 (2OCH₃), 56.2 (2OCH₃), 39.7 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 2974, 2936, 2839, 1670 (C=C_{пиран.}), 1624, 1589, 1504, 1462, 1420, 1350, 1327, 1234, 1215, 1184, 1165, 1126, 1042, 1007, 961, 841, 818, 775, 748. Вычислено для С₃₁Н₃₀О₇, %: C 72.36; H 5.88. Найдено, %: C 72.28; H 5.94.

1-(Тиофен-2-ил)-3-фенил-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8s). Получен методом А. Выход 88%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 163–164 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.91 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.83–7.76 (м, 4H), 7.47–7.34 (м, 6H), 7.10 (дд,



1H, J=3.7, 2.7 Гц), 6.88–6.84 (м, 2H), 5.89 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-2), 5.68 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 150.9 (С), 149.2 (C-4a), 147.6 (С), 133.9 (С), 131.7 (С), 131.1 (С), 129.2 (СН), 128.8 (СН), 128.6 (СН), 128.5 (2СН), 126.9 (СН), 126.8 (СН), 124.9 (2СН), 124.4 (СН), 124.3 (СН), 124.0 (СН), 123.3 (СН), 118.2 (СН), 114.5 (С), 101.6 (СН-2), 33.6 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 2901, 1663 (С=С_{пиран.}), 1620, 1597, 1512, 1493, 1443, 1396, 1350, 1323, 1277, 1261, 1227, 1177, 1096, 1015, 945, 814, 764, 745, 691. Вычислено для $C_{23}H_{16}OS$, %: С 81.15; Н 4.74; S 9.42. Найдено, %: С 81.20; Н 4.79; S 9.33.

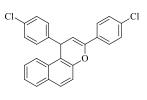
1-([**2,2'-Битиофен**]-**5-ил**)-**3-фенил-1***H*-**бензо**[*f*]хромен (**8t**). Получен методом А. Выход 81%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 174–176 $^{\circ}$ С (с разл.) (EtOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.94 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.83–7.76



(м, 4H), 7.49–7.34 (м, 6H), 7.11 (дд, 1H, *J*=5.3, 1.2 Гц), 7.00 (дд, 1H, *J*=3.7, 1.2 Гц), 6.92–6.90 (м, 2H), 6.77 (д, 1H, *J*=3.6 Гц), 5.89 (д, 1H, *J*=5.3 Гц, H-2), 5.63 (д, 1H, *J*=5.3 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 150.1 (С), 149.2 (С-4а), 147.9 (С), 137.7 (С), 136.4 (С), 133.8 (С), 131.7 (С), 131.1 (С), 129.4 (СН), 128.8 (СН), 128.6 (СН), 128.5 (2СН), 127.7 (СН), 126.9 (СН), 125.0 (2СН), 124.6 (СН), 124.4 (СН), 124.1 (СН), 123.4 (СН), 123.4 (СН), 123.3 (СН), 118.2 (СН), 114.1 (С), 101.2 (СН-2), 33.9 (СН-1). ИК *ν*_{макс.}: 3071, 2916, 2851, 1667 (С=С_{пиран.}), 1624, 1597, 1512, 1447, 1400, 1323, 1231, 1096, 1018, 818, 802, 764, 745, 694. Вычислено для С₂₇Н₁₈ОS₂, %: С 76.75; Н 4.29; S 15.17. Найдено, %: С 76.72; Н 4.20; S 14.98.

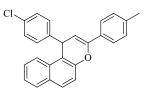
1,3-Бис(**4-хлорфенил**)-**1***H*-**бензо**[f]**хромен** (**8u**). Получен методом

А. Выход 83%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 165–167 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.81 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.65 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.40–7.34 (м, 5H), 7.25–7.16 (м, 4H), 5.72 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.33 (д, 1H, J=5.2



 Γ ц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 149.5 (C-4a), 146.1 (C), 144.7 (C), 134.5 (C), 132.3 (2C), 131.5 (C), 131.2 (C), 129.4 (CH), 129.14 (2CH), 129.08 (2CH), 128.6 (2CH), 126.8 (2CH), 126.1 (2CH), 124.4 (CH), 123.5 (CH), 118.0 (CH), 113.7 (C), 102.1 (CH-2), 38.6 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3067, 1667 (C= $C_{\text{пиран.}}$), 1622, 1595, 1514, 1489, 1466, 1400, 1354, 1319, 1302, 1275, 1263, 1227, 1186, 1094, 1011, 945, 829, 795, 746, 725. Вычислено для $C_{25}H_{16}Cl_2O$, %: C 74.45; H 4.00. Найдено, %: C 74.38; H 3.97.

3-(*n***-Толил)-1-(4-хлорфенил)-1***H***-бензо**[*f*]хромен (**8v**). Получен съметодом А. Выход 88%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 160–161 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80 (д, 2H, J=8.9 Гц), 7.68–7.65 (м, 1H), 7.62 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.41 (д, 1H, J=9.0 Гц), 7.38–7.35 (м, 2H), 7.23–7.18 (м,



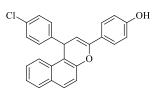
6H), 5.70 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.33 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-1), 2.38 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 149.7 (C-4a), 147.0 (C), 145.1 (C), 138.7 (C), 132.1 (C), 131.6 (C), 131.1 (2C), 129.3 (CH), 129.2 (2CH), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 128.6 (CH), 126.7 (CH), 124.7 (2CH), 124.3 (CH), 123.5 (CH), 118.2 (CH), 113.9 (C), 100.9 (CH-2), 38.6 (CH-1), 21.4 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3067, 3036, 2918, 1667 (C=Спиран.), 1624, 1599, 1514, 1487, 1400, 1321, 1306, 1229, 1190, 1096, 1015, 839, 824, 792, 746. Вычислено для $C_{26}H_{19}ClO$, %: C 81.56; H 5.00. Найдено, %: C 81.49; H 4.96.

3-(Тиофен-2-ил)-1-фенил-1*H***-бензо[/]хромен (8w).** Получен методом А. Выход 77%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 132–134 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.81–7.79 (м, 2H), 7.74–7.71 (м, 1H), 7.41–7.34 (м, 4H), 7.28–7.24 (м, 5H), 7.19–7.14 (м, 1H), 7.04 (дд, 1H, *J*=5.0, 3.7 Гц), 5.72 (д, 1H, *J*=5.1 Гц, H-2), 5.33 (д, 1H, *J*=5.1 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 149.4 (C-4a), 146.1 (C), 143.0 (C), 137.9 (C), 131.8 (C), 131.2 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 128.5 (CH), 127.4 (2CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 125.1 (CH), 124.3 (CH), 123.8 (CH), 123.8 (CH), 118.1 (CH), 114.4 (C), 101.6 (CH-2), 39.1 (CH-1). ИК *ν*_{макс.}: 3059, 1667 (C=С_{пиран.}), 1624, 1597, 1516, 1493, 1450, 1431, 1400, 1362, 1323, 1296, 1234, 1906, 100, 833, 748, 698. Вычислено для С₂₃H₁₆OS, %: С 81.15; H 4.74; S 9.42. Найдено, %: С 81.20; H 4.79; S 9.33.

1,3-Ди(тиофен-2-ил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8х). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 89%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 155–157 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.88 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.82–7.78 (м, 2H), 7.88 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.44 (ддд, 1H, J=8.5, 6.8, 1.6 Γ ц), 7.40 (дд, 1H, J=3.6, 1.2 Γ ц), 7.38 (ддд, 1H, J=8.4, 6.8, 1.2 Γ ц), 7.36 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.28 (дд, 1H, J=5.0, 1.2 Γ ц), 7.10–7.09 (м, 1H), 7.05 (дд, 1H, J=5.0, 3.7 Γ ц),

6.86–6.84 (м, 2H), 5.78 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-2), 5.63 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 150.5 (С), 149.0 (С), 134.8 (С), 137.6 (С), 131.6 (С), 131.1 (С), 129.3 (СН), 128.6 (СН), 127.5 (СН), 126.9 (СН), 126.8 (СН), 125.3 (СН), 124.4 (СН), 124.3 (СН), 124.1 (2СН), 123.3 (СН), 118.1 (СН), 114.4 (С), 100.8 (СН-2), 33.5 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 1667 (С=С $_{\text{пиран.}}$), 1624, 1597, 1516, 1431, 1400, 1362, 1296, 1231, 1096, 810, 748, 698. Вычислено для С $_{21}$ Н $_{14}$ ОS $_{2}$, %: С 72.80; Н 4.07; S 18.51. Найдено, %: С 72.86; Н 4.03; S 18.41.

4-[1-(4-Хлорфенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен-3-ил]фенол (8у). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/EtOAc, 4:1. Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 202–204 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (ДМСО- d_{6}) δ : 9.69 (c,



1H, OH), 7.90–7.85 (м, 2H), 7.72 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.56 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 7.45 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.39 (ддд, 1H, J=8.2, 6.8, 1.4 Γ ц), 7.35 (ддд, 1H, J=7.8, 6.8, 1.2 Γ ц), 7.29–7.22 (м, 4H), 6.78 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 5.78 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-2), 5.43 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-1). ¹³C ЯМР (ДМСО-d6) δ : 158.6 (С), 149.5 (С-4а), 146.8 (С), 146.0 (С), 131.4 (С), 131.3 (С), 131.2 (С), 129.8 (2СН), 129.7 (СН), 129.2 (2СН), 129.0 (СН), 127.3 (СН), 126.4 (2СН), 124.8 (СН), 124.4 (С), 123.8 (СН), 118.5 (СН), 115.8 (2СН), 114.7 (С), 99.9 (СН-2), 37.4 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3391 (О–Н), 1670 (С=С $_{\text{пиран.}}$), 1597, 1512, 1485, 1400, 1323, 1288, 1265, 1227, 1177, 1096, 1015, 945, 833, 748. Вычислено для С $_{25}$ Н $_{17}$ С $_{102}$, %: С 78.02; Н 4.45. Найдено, %: С С 78.09; Н 4.48.

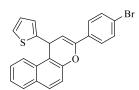
4-[1-(4-Метоксифенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен-3-ил]фенол (8z). Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/EtOAc, 4:1. Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 178–180 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 9.68 (c,

1H, OH), 7.86 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.85 (д, 1H, J=7.4 Γ ц), 7.78 (д, 1H, J=8.3 Γ ц), 7.55 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 7.43 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.38 (ддд, 1H, J=8.0, 6.8, 1.1 Γ ц), 7.34 (ддд, 1H, J=7.6, 6.8, 0.9 Γ ц), 7.13 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 6.77 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 6.77 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 5.75 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.32 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-1), 3.61 (с, 3H, CH₃O). ¹³C Π P (Π CO- Π CO- Π CO- Π CO) (2CH), 128.9 (CH), 127.1 (CH), 126.3 (2CH), 124.7 (CH), 124.6 (C), 124.0 (CH), 118.5 (CH), 115.8 (2CH), 115.5 (C), 114.6 (2CH), 100.6 (CH-2), 55.5 (OCH₃), 37.2 (CH-1). Π K ν Makc.: 3410 (O-H), 1670 (C= Γ CILIPPAH.), 1609, 1512, 1462, 1439, 1396, 1319, 1258, 1228, 1177, 1099, 1030, 833, 745. Вычислено для Γ C₂₆H₂₀O₃, %: Γ C 82.08; H 5.30. Найдено, %: Γ C 82.15; H 5.33.

N-[3-(3-(*n***-Толил)-1***H***-бензо[***f***]хромен-1-ил)фенил]ацетамид 8аа.** Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/EtOAc, 4:1. Выход 74%. Светло-коричневые кристаллы; т. пл. 145–147 °C (CCl₄ – гексан). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.78 (д, 2H, J=8.9 Гц), 7.72–7.70 (м, 1H), 7.6 (д, 2H, J=8.0 Гц), 7.46 (д, 1H, J=8.0

 Γ ц), 7.38 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.35–7.32 (м, 2H), 7.21–7.17 (м, 4H), 7.12 (с, 1H), 7.03 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 5.73 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-2), 5.32 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-1), 2.36 (с, 3H, C<u>H</u>₃-Ar), 2.06 (с, 3H, CH₃-C=O). 13 C MMP (CDCl₃) δ : 168.3 (C=O), 149.7 (C-4a), 147.5 (C), 146.8 (C), 138.6 (C), 138.5 (C), 131.8 (C), 131.1 (2C), 129.6 (CH), 129.1 (2CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 126.7 (CH), 124.7 (2CH), 124.6 (CH), 123.8 (CH), 123.6 (CH), 118.8 (CH), 118.2 (CH), 118.1 (CH), 114.2 (C), 101.2 (CH-2), 39.1 (CH-1), 24.7 (CH₃-C=O), 21.4 (CH₃-Ar). V_{Makc} : 3302 (N-H), 3059, 1670 $(C=C_{\Pi \mu p a H.})$, 1601, 1551, 1516, 1485, 1435, 1400, 1323, 1231, 1184, 1099, 1030, 1015, 818, 787, 748. Вычислено для С₂₈Н₂₃NO₂, %: С 82.94; Н 5.72; N 3.45. Найдено, %: С 82.88; Н 5.78; N 3.35.

3-(4-Бромфенил)-1-(тиофен-2-ил)-1*H*-бензо[*f*]хроменПолучен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – СНСІ3/ССІ4, 1:1. Выход 73%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 161–162 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.89 (д, 1H,



 $J=8.5 \Gamma II$), 7.82-7.80 (м, 1H), 7.80 (д, 1H, $J=8.9 \Gamma II$), 7.62 (д, 2H, $J=8.7 \Gamma II$), 7.52 (д, 2H, $J=8.7 \Gamma II$), 7.44 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.4 Γ ц), 7.38 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.2 Γ ц) 7.36 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.10 $(дд, 1H, J=4.6, 1.5 \Gamma \mu), 6.86-6.83 (м, 2H), 5.87 (д, 1H, J=5.4 \Gamma \mu, H-2), 5.66 (д, 1H, J=5.4 \Gamma \mu, H-1).$ ¹³C 9MP (CDCl₃) δ : 150.5 (C), 149.0 (C-4a), 146.8 (C), 132.8 (C), 131.6 (2CH), 131.1 (C), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 126.5 (2CH), 124.5 (CH), 124.4 (CH), 124.4 (C), 124.1 (CH), 123.3 (CH), 122.8 (C), 118.1 (CH), 114.3 (C), 102.0 (CH-2), 33.6 (CH-1). V_{MAKC} : 2922, 2853, 1674 (C=Спиран.), 1622, 1599, 1478, 1319, 1229, 1072, 1005, 812, 804, 748, 704, 691. Вычислено для C₂₃H₁₅BrOS, %: С 65.88; Н 3.61; S 7.65. Найдено, %: С 65.82; Н 3.55; S 7.74.

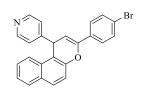
3-(4-Бромфенил)-1-(n-толил)-1H-бензо[f]хромен (8ac). Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – СНСІ₃/ССІ₄, 1:1. Выход 70%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 132–134 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.78 (м,

2H), 7.59 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.50 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.40–7.31 (м, 3H), 7.16 (д, 2H, J=8.0 Γ ц), 7.07 $(д, 2H, J=8.0 \Gamma ц), 5.78 (д, 1H, J=5.3 \Gamma ц, H-2), 5.31 (д, 1H, J=5.3 \Gamma ц, H-1), 2.27 (с, 3H, CH₃). ¹³C$ MMP (CDCl₃) δ: 151.3 (C), 149.4 (C), 143.3 (C), 136.2 (C), 133.0 (C), 131.8 (C), 131.5 (2CH), 131.2 (C), 129.7 (2CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (2CH), 126.7 (CH), 126.3 (2CH), 124.3 (CH), 123.7 (CH), 122.5 (C), 118.0 (CH), 114.5 (C), 102.9 (CH-2), 38.8 (CH-1), 21.1 (CH₃). VK ν_{Makc} : 2909, 2899, 2847, 1668 (С=Спиран.), 1587, 1499, 1447, 1325, 1281, 1227, 1125, 1049, 1036, 989, 833, 810, 752, 689. Вычислено для C₂₆H₁₉BrO, %: С 73.08; Н 4.48. Найдено, %: С 73.01; Н 4.41.

3-(4-Бромфенил)-1-(3-метоксифенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен(8ad). Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – СНСІ₃/ССІ₄, 1:1. Выход 67%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 151–152 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.80–7.78 (м, 2H), 7.73–7.71 (м, 1H), 7.59 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 7.50 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 7.38–7.34 (м, 3H), 7.18 (дд, 1H, J=8.0, 7.8

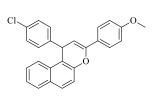
 Γ ц), 6.85 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 6.80 (дд, 1H, J=2.3, 1.6 Γ ц), 6.69 (ддд, 1H, J=8.3, 2.5, 0.9 Γ ц), 5.78 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.31 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-1), 3.71 (с, 3H, CH₃O). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 160.1 (С), 149.5 (С-4а), 147.8 (С), 145.9 (С), 133.0 (С), 131.8 (С), 131.5 (2СH), 131.2 (С), 130.0 (СН), 129.2 (СН), 128.5 (СН), 126.7 (СН), 126.4 (2СН), 124.3 (СН), 123.7 (СН), 122.6 (С), 120.2 (СН), 118.0 (СН), 114.1 (СН), 114.1 (С), 111.3 (СН), 102.6 (СН-2), 55.2 (ОСН₃), 39.2 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2949, 2832, 1676 (С=С $_{\text{пиран.}}$), 1622, 1585, 1435, 1396, 1314, 1258, 1225, 1140, 1047, 1007, 831, 812, 742. Вычислено для Γ 26H₁₉BrO₂, %: С 70.44; Н 4.32. Найдено, %: С 70.50; Н 4.27.

4-[3-(4-Бромфенил)-1*H***-бензо[***f***]хромен-1-ил]пиридин 8ае.** Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/EtOAc, 5:1. Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 179–181 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.48 (д, 2H, J=6.2



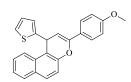
 Γ ц), 7.84–7.81 (м, 2H), 7.58 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 7.58–7.53 (м, 1H), 7.51 (д, 2H, J=8.9 Γ ц) 7.40–7.35 (м, 3H), 7.15 (д, 2H, J=6.2 Γ ц), 5.71 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-2), 5.34 (д, 1H, J=5.3 Γ ц, H-1). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 154.3 (C), 150.5 (2CH), 149.6 (C-4a), 147.0 (C), 132.5 (C), 131.7 (2CH), 131.3 (C), 131.2 (C), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 127.0 (CH), 126.4 (2CH), 124.6 (CH), 123.3 (CH), 123.0 (C), 122.9 (2CH), 118.0 (CH), 112.5 (C), 100.9 (CH-2), 38.7 (CH-1). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3076, 1670 (C= $\Gamma_{\text{пиран.}}$), 1622, 1597, 1589, 1487, 1416, 1395, 1225, 1101, 1072, 1001, 833, 806, 746. Вычислено для Γ_{24} Н $_{16}$ ВгNО, %: С 69.58; Н 3.89, N 3.38. Найдено, %: С 69.53; Н 3.83, N 3.46.

(4-Метоксифенил)-1-(4-хлорфенил)-3-1H-бензо[f]хромен (8f). Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 187–189 °C (i-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.91–7.86



 $(M, 2H), 7.73 (д, 1H, J=8.3 \, \Gamma \text{ц}), 7.68 (д, 2H, J=8.9 \, \Gamma \text{ц}), 7.47 (д, 1H, J=9.0 \, \Gamma \text{ц}), 7.40 (ддд, 1H, J=8.2, 6.8, 1.4 \, \Gamma \text{ц}), 7.36 (ддд, 1H, J=7.8, 6.8, 1.2 \, \Gamma \text{ц}), 7.29–7.23 (м, 4H), 6.95 (д, 2H, J=8.9 \, \Gamma \text{ц}), 5.87 (д, 1H, J=5.4 \, \Gamma \text{ц}, H-2), 5.45 (д, 1H, J=5.4 \, \Gamma \text{ц}, H-1), 3.75 (с, 3H, CH₃O). <math>^{13}$ C 13 C 13 C 13 C 13 C 13 C 14 C

3-(4-Метоксифенил)-1-(тиофен-2-ил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен (8g). Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 71%. Бесцветные кристаллы;

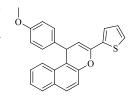


т. пл. 171–172 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.98 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.89–7.87 (м, 2H), 7.71 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 7.47 (ддд, 1H, J=8.5, 7.0, 1.1 Γ ц), 7.44 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.39 (ддд, 1H, J=8.0, 7.0, 0.9 Γ ц), 7.23 (дд, 1H, J=5.0, 0.9 Γ ц), 7.01 (д, 1H, J=2.8 Γ ц), 6.97 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 6.85 (дд,

1H, J=5.0, 3.4 Γ ц), 5.95 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-2), 5.77 (д, 1H, J=5.5 Γ ц, H-1), 3.76 (с, 3H, CH₃O). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆) δ : 160.3 (С), 151.5 (С), 148.9 (С-4а), 147.1 (С), 131.5 (С), 131.1 (С), 129.7 (СН), 129.0 (СН), 127.3 (СН), 127.2 (СН), 126.4 (2СН), 126.0 (С), 125.3 (СН), 124.9 (СН), 124.5 (СН), 123.7 (СН), 118.5 (СН), 115.4 (С), 114.5 (2СН), 100.6 (СН-2), 55.8 (ОСН₃), 32.9 (СН-1). ИК ν _{макс.}: 3071, 2957, 1667 (С=С_{пиран.}), 1607, 1510, 1460, 1252, 1227, 1179, 1094, 1017, 816, 799, 743, 694. Вычислено для С₂4H₁₈O₂S, %: С 77.81; Н 4.90; S 8.65. Найдено, %: С 77.89; Н 4.96; S 8.57.

3-Фенил-1-(4-хлорфенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (3ah). Получен съметодом С. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент − CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 68% (метод С). Бесцветные кристаллы; т. пл. 166−168 °C (*i*-PrOH) (лит. 170.6−171.1 °C [65]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.82−7.80 (м, 2H), 7.75−7.72 (м, 2H), 7.68−7.65 (м, 1H), 7.42−7.33 (м, 6H), 7.24−7.19 (м, 4H), 5.76 (д, 1H, *J*=5.2 Гц, H-2), 5.35 (д, 1H, *J*=5.2 Гц, H-1). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 150.0 (C-4a), 147.0 (С), 144.9 (С), 138.9 (С), 132.2 (С), 131.6 (С), 131.2 (С), 129.3 (СН), 129.1 (2СН), 129.1 (2СН), 128.8 (СН), 128.6 (СН), 128.5 (2СН), 126.8 (СН), 124.8 (2СН), 124.3 (СН), 123.5 (СН), 118.2 (СН), 113.9 (С), 101.7 (СН-2), 38.7 (СН-1). ИК *у*макс.: 3059, 1670 (С=Спиран.), 1624, 1597, 1512, 1489, 146, 1443, 1400, 1323, 1281, 1227, 1092, 1018, 814, 748, 694. Вычислено для С₂₅Н₁₇СlО, %: С 81.41; Н 4.65. Найдено, %: С 81.49; Н 4.68.

1-(4-Метоксифенил)-3-(тиофен-2-ил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен **3аі.** Получен методом С. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 135–136 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.79–7.72 (м, 2H), 7.77 (д, 1H,



J=8.9 Гц), 7.38–7.31 (м, 3H), 7.25 (дд, 1H, J=5.0, 1.1 Гц), 7.18 (д, 1H, J=8.7 Гц), 7.03 (дд, 1H, J=5.0, 3.6 Гц), 6.79 (д, 1H, J=8.7 Гц), 5.69 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-2), 5.27 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-1), 3.72 (с, 3H, CH₃O). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 158.2 (С), 149.3 (С-4а), 142.8 (С), 138.5 (С), 138.0 (С), 131.7 (С), 131.2 (С), 129.0 (СН), 128.8 (2СН), 128.5 (СН), 127.4 (СН), 126.6 (СН), 125.0 (СН), 124.2 (СН), 123.7 (2СН), 118.1 (СН), 114.7 (С), 114.3 (2СН), 101.8 (СН-2), 55.3 (ОСН₃), 38.1 (СН-1). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2955, 1670 (С=С $_{\text{пиран}}$), 1624, 1601, 1508, 1462, 1435, 1400, 1354, 1323, 1300, 1234, 1177, 1096, 1034, 1007, 818, 748, 710. Вычислено для С $_{24}$ Н $_{18}$ О $_{2}$ S, %: С 77.81; Н 4.90; S 8.65. Найдено, %: С 77.86; Н 4.86; S 8.73.

3-(4-Метоксифенил)-1-(*n***-толил)-1***H***-бензо**[*f*]хромен (3аj). Получен методом С. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 193–195 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.79–7.73 (м,

3H), 7.66 (д, 2H, J=8.8 Γ ц), 7.39 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.37–7.30 (м, 2H), 7.16 (д, 2H, J=8.1 Γ ц), 7.05 (д, 2H, J=8.1 Γ ц), 6.90 (д, 2H, J=8.8 Γ ц), 5.66 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-2), 5.30 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-1), 3.83 (с, 3H, CH₃O), 2.26 (с, 3H, Γ <u>H</u>₃-Ar). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 159.9 (С), 149.6 (С-4a), 146.5 (С),

143.8 (С), 135.9 (С), 131.9 (С), 131.1 (С), 129.6 (2СН), 128.9 (СН), 128.4 (СН), 127.7 (2СН), 126.8 (С), 126.6 (СН), 126.1 (2СН), 124.1 (СН), 123.7 (СН), 118.2 (СН), 114.7 (С), 113.7 (2СН), 100.8 (СН-2), 55.4 (ОСН₃), 38.8 (СН-1), 21.1 (СН₃-Ar). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3017, 2953, 1665 (С=С_{пиран.}), 1595, 1508, 1464, 1447, 1400, 1325, 1252, 1229, 1180, 1117, 1098, 1020, 943, 841, 814, 797, 746, 723. Вычислено для $C_{27}H_{22}O_2$, %: С 85.69; Н 5.86. Найдено, %: С 85.60; Н 5.83.

1-Фенил-3-(4-фторфенил)-1*Н***-бензо[/]хромен** (**8ак**). Получен методом D. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент − CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 63%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 194—196 °C (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.80 (д, 2H, *J*=8.3 Гц), 7.73–7.68 (м, 3H), 7.39 (д, 1H, *J*=9.0 Гц), 7.36–7.32 (м, 2H), 7.28–7.23 (м, 4H), 7.18–7.12 (м, 1H), 7.09–7.04 (м, 2H), 5.73 (д, 1H, *J*=5.0 Гц), 5.35 (д, 1H, *J*=5.0 Гц). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 163.0 (д, ¹*J*_{C-F}=247.0 Гц, C–F), 149.5 (C-4a), 146.3 (C), 146.0 (C), 131.8 (C), 131.1 (C), 130.2 (д, ⁴*J*_{C-F}=3.8 Гц, С_{n-F}), 129.1 (CH), 128.9 (2CH), 128.5 (CH), 127.8 (2CH), 126.7 (2CH), 126.6 (д, ³*J*_{C-F}=5.7 Гц, 2CH_{м-F}), 124.3 (CH), 123.7 (CH), 118.0 (CH), 115.3 (д, ²*J*_{C-F}=21.9 Гц, 2CH_{o-F}), 114.3 (C), 102.0 (CH-2), 39.2 (CH-1). ИК *у*_{макс.}: 3022, 1668 (С=С_{пиран.}), 1622, 1597, 1506, 1455, 1400, 1317, 1283, 1223, 1161, 1099, 1074, 1024, 945, 835, 797, 746, 696. Вычислено для С₂₅Н₁₇FO, %: С 85.21; Н 4.86. Найдено, %: С 85.30; Н 4.82.

3-(*n*-Толил)-1-(2-фторфенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8al). Получен методом D. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 180— 181 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.81—7.79 (м, 2H), 7.68 (д, 1H, *J*=8.0 Γ ц),

F

7.63 (д, 2H, J=8.0 Гц), 7.40 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.40–7.33 (м, 2H), 7.19 (д, 2H, J=8.0 Гц), 7.12–7.06 (м, 2H), 6.91–6.87 (м, 2H), 5.79 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-2), 5.75 (д, 1H, J=5.0 Гц, H-1), 2.37 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 159.3 (д, ¹J_{C-F}=243 Гц, C-F), 150.2 (C-4a), 147.8 (C), 138.6 (C), 132.8 (д, ²J_{C-F}=14.3 Гц, C_{o-F}), 131.6 (C), 131.2 (C), 131.0 (C), 130.4 (д, ³J_{C-F}=3.8 Гц, CH_{M-F}), 129.1 (3CH), 128.5 (CH), 128.0 (д, ³J_{C-F}=7.6 Гц, CH_{M-F}), 126.9 (CH), 124.8 (д, ⁴J_{C-F}=2.9 Гц. CH_{n-F}), 124.7 (2CH), 124.3 (CH), 123.1 (CH), 118.2 (CH), 115.3 (д, ²J_{C-F}=22.9 Гц, CH_{o-F}), 113.4 (C), 99.6 (CH-2), 31.3 (CH-1), 21.4 (CH₃). ИК ν _{Макс.}: 3036, 1668 (C=C_{пиран.}), 1622, 1597, 1514, 1485, 1456, 1400, 1321, 1285, 1221, 1190, 1090, 1026, 1015, 943, 837, 818, 792, 748. Вычислено для C₂₆H₁₉FO, %: C 85.22; H 5.23. Найдено, %: C 85.29; H 5.27.

1-(4-Метоксифенил)-3-(4-фторфенил)-1H-бензо[f]хромен

(8аm). Получен методом D. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 163–165 °C (*i*-PrOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ :

7.80–7.77 (м, 2H), 7.75–7.68 (м, 3H), 7.39–7.32 (м, 3H), 7.18 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.10–7.04 (м, 2H), 7.79 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 5.71 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-2), 5.30 (д, 1H, J=5.2 Γ ц, H-1), 3.72 (с, 3H, CH₃O).

¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 163.0 (д, ${}^{1}J_{\text{C-F}}$ =246.0 Гц, C–F), 158.2 (С), 149.5 (С-4а), 145.8 (С), 138.7 (С), 131.8 (С), 131.2 (С), 130.3 (д, ${}^{4}J_{\text{C-F}}$ =2.9 Гц, С_{*n*-F}), 129.0 (СН), 128.7 (2СН), 128.5 (СН), 126.6 (СН), 126.6 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, 2СН_{*м*-F}), 124.2 (СН), 123.8 (СН), 118.1 (СН), 115.3 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, 2СН_{*o*-F}), 114.6 (С), 114.3 (2СН), 102.3 (СН-2), 55.3 (ОСН₃), 38.3 (СН-1). ИК $v_{\text{макс.}}$: 3067, 1668 (С=С_{пиран.}), 1597, 1506, 1460, 1248, 1223, 1174, 1159, 1094, 1024, 1012, 835, 814, 750. Вычислено для С₂₆Н₁₉FO₂, %: С 81.66; Н 5.01. Найдено, %: С 81.60; Н 5.05.

3-(*трет*-Бутил)-1*Н*-бензо[*f*]хромен (8an). Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент − CCl₄. Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 68–69 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.79 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.70 (д, 1H, *J*=8.3 Гц), 7.67 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 7.51 (ддд, 1H, *J*=8.3, 6.9, 1.4 Гц), 7.39 (ддд, 1H, *J*=8.0, 6.9, 0.9 Гц), 7.12 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 4.94 (т, 1H, *J*=3.7 Гц, H-2) 3.68 (д, 2H, *J*=3.7 Гц, H-1), 1.21 (с, 9H, *t*-Вu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 158.2 (C), 149.5 (C-4a), 132.2 (C), 130.2 (C), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 126.4 (CH), 123.9 (CH), 122.5 (CH), 118.1 (CH), 111.4 (C), 91.8 (CH-2), 34.8 (C_{*t*-Вu}), 27.9 (3CH_{3 *t*-Вu}), 21.8 (CH₂). ИК *v*_{макс}.: 2970, 1690 (C=С_{пиран.}), 1626, 1595, 1514, 1479, 1466, 1396, 1368, 1233, 1207, 1092, 957, 937, 804, 743. Вычислено для С₁₇Н₁₈О, %: C 85.67; H 7.61. Найдено, %: C 85.75; H 7.58.

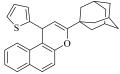
3-(мрет-Бутил)-1-фенил-1*H***-бензо[f]хромен (8ао).** Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CCl₄. Выход 61%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 139–140 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.76–7.68 (м, 3H), 7.34–7.29 (м, 2H), 7.27–7.21 (м, 5H), 7.14–7.10 (м, 1H), 5.17 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-2), 5.06 (д, 1H, *J*=5.0 Гц, H-1), 1.20 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 156.6 (C), 150.0 (C-4a), 147.4 (C), 131.9 (C), 130.8 (C), 128.7 (2CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (2CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 123.8 (CH), 123.6 (CH), 118.1 (CH), 114.6 (C), 98.5 (CH-2), 39.0 (CH-1), 34.7 (C_{t-Bu}), 27.8 (3CH_{3 t-Bu}). ИК ν_{макс}.: 3059, 2965, 1682 (C=С_{пиран}.), 1622, 1599, 1514, 1452, 1393, 1360, 1300, 1263, 1236, 1190, 1111, 1069, 1028, 951, 922, 837, 820, 745, 696. Вычислено для С₂₃Н₂₂О, %: C 87.86; H 7.05. Найдено, %: C 87.93; H 7.00.

3-(*трет*-Бутил)-1-(4-хлорфенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8ар). Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CCl₄. Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 127–129 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.77–7.73 (м, 3H), 7.63–7.61 (м, 1H), 7.36–7.29 (м, 2H), 7.26 (л, 1H, J=9.0 Гп), 7.20 (л, 2H, J=8.6 Гп), 7.13 (л, 2H, J=8.

CI

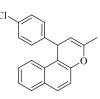
3-(Адамантан-1-ил)-1-(тиофен-2-ил)-1H-бензо[f]хромен (8aq).

Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CCl₄. Выход 77%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 175–



177 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.85 (д, 1H, J=8.5 Гц), 7.76 (д, 1H, J=7.8 Гц), 7.71 (д, 1H, J=8.8 Гц), 7.41 (ддд, 1H, J=8.5, 6.8, 1.4 Гц), 7.34 (ддд, 1H, J=8.0, 6.8, 1.1 Гц), 7.23 (д, 1H, J=8.8 Гц), 7.06 (дд, 1H, J=4.6, 1.8 Гц), 6.84–6.82 (м, 2H), 5.49 (д, 1H, J=5.3 Гц, H-2), 5.09 (д, 1H, J=5.3 Гц, H-1), 2.05 (с, 3H, CH_{Ad}), 1.89–1.70 (м, 12H, CH₂ Ad). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 157.9 (C), 152.1 (C), 149.6 (C), 131.8 (C), 130.8 (C), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.5 (CH), 123.1 (CH), 118.2 (CH), 114.9 (C), 98.1 (CH-2), 39.6 (3CH₂ Ad), 37.0 (3CH₂ Ad), 36.5 (C_{Ad}), 33.2 (CH-1), 28.4 (3CH_{Ad}). ИК ν _{Макс.}: 2903, 2886, 1682 (C=С_{пиран.}), 1620, 1597, 1514, 1398, 1236, 1211, 1198, 1092, 1028, 804, 743, 687. Вычислено для С₂₇H₂₆OS, %: C 81.37; H 6.58; S 8.04. Найдено, %: C 81.45; H 6.54; S 7.95.

3-Метил-1-(4-хлорфенил)-1*H***-бензо**[*f*]хромен **8аг.** Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CCl₄. Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 136–138 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.78–7.75 (м, 1H), 7.74 (д, 1H, *J*=9.2 Γ ц), 7.59–7.55 (м, 1H), 7.34–



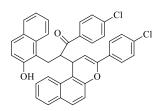
7.30 (м, 2H), 7.22 (д, 1H, J=9.2 Γ ц), 7.20 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 7.12 (д, 2H, J=8.6 Γ ц), 5.14 (д, 1H, J=4.3 Γ ц, H-2), 4.95 (д, 1H, J=4.3 Γ ц, H-1), 1.96 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 149.8 (С), 146.2 (С), 145.6 (С), 132.0 (С), 131.7 (С), 131.0 (С), 129.1 (СН), 129.0 (2СН), 128.9 (2СН), 128.5 (СН), 126.6 (СН), 124.1 (СН), 123.6 (СН), 118.0 (СН), 113.6 (С), 101.7 (СН-2), 38.5 (СН-1), 19.2 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 2909, 1705 (С=С $_{\text{пиран.}}$), 1624, 1600, 1514, 1487, 1464, 1400, 1379, 1311, 1231, 1213, 1194, 1173, 1086, 1013, 934, 843, 816, 802, 741, 723. Вычислено для С $_{20}$ Н $_{15}$ СІО, %: С 78.30; Н 4.93. Найдено, %: С 78.22; Н 4.90.

1-Фенил-3-(3-хлорпропил)-1*H***-бензо**[*f*]**хромен (8аs).** Получен методом G. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CCl₄. Выход 57%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 50–52 °C (MeOH). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.77–7.74 (м, 1H), 7.74 (д, 1H, J=9.0

 Γ ц), 7.66–7.64 (м, 1H), 7.34–7.29 (м, 2H), 7.26–7.18 (м, 5H), 7.13 (ддд, 1H, J=8.5, 7.1, 1.4 Γ ц), 5.17 (д, 1H, J=4.8 Γ ц, H-2), 5.07 (д, 1H, J=4.8 Γ ц, H-1), 3.57 (дд, 2H, J=6.6, 6.4 Γ ц, CH₂-3'), 2.40 (дд, 2H, J=7.4, 7.0 Γ ц, CH₂-1'), 2.11–2.04 (м, 2H, CH₂-2'). 13 C 13 C 13 C 14 9. (C), 147.6 (C), 146.9 (C), 131.9 (C), 131.0 (C), 128.9 (CH), 128.8 (2CH), 128.4 (CH), 127.6 (2CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 124.1 (CH), 123.7 (CH), 117.9 (CH), 114.3 (C), 102.9 (CH-2), 44.3 (CH₂-3'), 38.9 (CH-1), 30.4 (CH₂-2'), 29.7 (CH₂-1'). 13 1 14 2 14 3 14 4 14 3 14 4 14 5 14 5 14 9, 1516, 1489, 1464, 1402, 1312, 1231, 1211, 1194, 1175, 1088, 934, 843, 808, 750, 698. Вычислено для 14 6 14 9 14 9 15 9. 15 9 15 9. 15 9 15 9. 15 9 15 9. 15 9. 15 9. 15 9. 15 9.

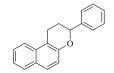
3-(2-Гидроксинафталин-1-ил)1-(4-хлорфенил)-2-[3-(4-

хлорфенил)-1*H***-бензо**[*f*]**хромен-1-ил]-пропан-1-он (8at**). К суспензии 1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил(4-хлорфенил)метанона **3e** (0.5 г, 1.62 ммоль) в 15 мл уксусной кислоты добавляли цинковую пыль (0.53



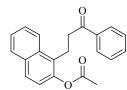
г, 8.1 ммоль), полученную смесь кипятили 10 ч в присутствии кислорода воздуха, выдерживали при комнатной температуре в течение 10 суток, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в горячем хлороформе и пропускали в хлороформе через слой силикагеля. После отгонки растворителя и последующей перекристаллизации из хлороформа получили 0.17 г (36%) продукта в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 214–216 °C. ¹H SMP (ДМСО- d_6) δ : 9.93 (c, 1H, OH), 8.04 (д, 1H, J=8.7 Γ μ), 7.84 (д, 1H, J=7.8 Γ μ), 7.76 (τ , 2H, J=9.1 Γ ц), 7.70 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.58 (д, 1H, J=9.0 Γ ц), 7.52 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.43 (ддд, 1H, J=8.2, 6.6, 0.9 Γ ц), 7.31–7.27 (м, 2H), 7.24 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 6.90–6.87 (м, 4H), 6.79 (д, 1H, J=9.0 Гц), 6.75 (д, 2H, J=8.7 Гц), 6.21 (д, 1H, J=5.5 Гц, CH=COC), 4.51–4.47 (м, 1H, CHCHCH₂), 4.40 (дд, 1H, J=5.5, 2.5 Гц, СНСНСН₂), 3.75 (дд, 1H, J=14.0, 8.9 Гц, СН₂), 3.38 (дд, 1H, J=14.0, 5.3 Γ ц, CH_2). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 201.7 (C=O), 154.1 (C), 149.9 (C-4a), 148.4 (C), 137.6 (C), 136.9 (C), 134.0 (C), 133.9 (C), 132.7 (C), 131.0 (C), 130.7 (C), 129.2 (5CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (C), 128.8 (CH), 128.0 (2CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (2CH), 124.7 (CH), 123.4 (CH), 123.0 (CH), 122.0 (CH), 118.4 (CH), 117.4 (C), 117.3 (CH), 114.2 (C), 99.3 (CH=COC), 51.4 (CHCHCH₂), 33.9 (CHCHCH₂), 24.6 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3500–3200 (OH), 3059, 2920, 1667 $(C=C_{\Pi UDBH})$, 1624, 1589, 1512, 1489, 1466, 1439, 1400, 1358, 1300, 1269, 1231, 1092, 1011, 837, 810, 748. Вычислено для C₃₈H₂₆Cl₂O₃, %: С 75.88; Н 4.36. Найдено, %: С 75.81; Н 4.30.

3-Фенил-2,3-дигидро-1*H***-бензо**[*f*]хромен (9b). К интенсивно перемешиваемой смеси 2-бензоил-1,2-дигидронафтофурана **3a** (1 ммоль) и мелкодисперсного Sm (4 ммоль) в 15 мл диоксана добавляли последовательно



NaI (4 ммоль) и TMSCl (4 ммоль). Реакционную массу кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 6 ч (ход реакции контролировали методом ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1), раствор охлаждали и выливали в воду. Далее проводили обработку как в методе В. Выход 61%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 87–88 °C (EtOH) (лит. 84–86 °C [204]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.84 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 7.80 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.67 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 7.53–7.49 (м, 3H), 7.44–7.34 (м, 4H), 7.17 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 5.14 (дд, 1H, *J*=10.3, 2.3 Гц), 3.20–3.16 (м, 2H), 2.45–2.38 (м, 1H), 2.30–2.18 (м, 1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 152.8 (С), 141.6 (С), 133.1 (С), 129.1 (С), 128.7 (2CH), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (2CH), 123.4 (CH), 122.1 (CH), 119.3 (CH), 113.7 (С), 77.6 (CH-3), 29.8 (CH₂), 21.8 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.:}}$ 3049, 2952, 1612, 1591, 1510, 1468, 1439, 1393, 1341, 1298, 1222, 1170, 976, 825, 768. Вычислено для С₁₉Н₁₆О, %: С 87.66; H 6.20. Найдено, %: С 87.58; H 6.24.

1-(3-Оксо-3-фенилпропил)нафталин-2-ил ацетат (16а). К смеси (1,2-дигидронафто[2,1-b]фуран-2-ил)(фенил)метанона **3а** (1 ммоль) в 10 мл уксусного ангидрида при перемешивании добавляли цинковую пыль (5 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 40 мин при



перемешивании в атмосфере аргона. Летучие компоненты отгоняли в вакууме, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:2). Выход 74%. Светло-желтое масло. 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.00 (д, 1H, J=8.5 Гц), 7.97–7.94 (м, 2H), 7.88–7.86 (м, 1H) 7.77 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.57–7.52 (м, 2H), 7.48 (ддд, 1H, J=8.0, 6.6, 1.4 Гц), 7.46–7.42 (м, 2H), 7.20 (д, 1H, J=8.7 Гц), 3.46–3.42 (м, 2H, CH₂), 3.32–3.28 (м, 2H, CH₂), 2.36 (с, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 190.3 (C=O), 170.2 ($\underline{\text{CO}}_{2}$ CH₃), 146.3 (C), 136.7 (C), 133.3 (CH), 132.5 (C), 132.2 (C), 129.0 (CH), 128.7 (2CH), 128.2 (3CH), 127.7 (C), 126.9 (CH), 125.6 (CH), 123.7 (CH), 121.7 (CH), 38.8 (CH₂), 21.1 (CH₃), 20.4 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2897, 1759 (C=O), 1682 (C=O), 1597, 1449, 1200, 1169, 1065, 1016, 972, 810, 762, 741, 689. Вычислено для C_{21} H₁₈O₃, %: C 79.23; H 5.70. Найдено, %: C 79.29; H 5.74.

2,4-Дифенил-4*Н***-хромен** (**10a**). Получен методом А. Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 110–111 °C (ЕtOH) (лит. 108–109 °C [118]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.76–7.73 (м, 2H), 7.43–7.31 (м, 7H), 7.26–7.14 (м, 3H), 7.01–6.96 (м, 2H), 5.62 (д, 1H, *J*=4.2 Гц, H-3), 4.86 (д, 1H, *J*=4.2 Гц, H-4). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 151.0 (C-8a), 147.9 (C), 146.8 (C), 134.3 (C), 129.9 (CH), 128.8 (2CH), 128.6 (CH), 128.5 (2CH), 128.4 (2CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 124.8 (2CH), 123.6 (CH), 123.3 (C), 116.8 (CH), 101.0 (CH-3), 41.2 (CH-4). ИК *ν*_{макс.}: 3082, 3061, 3024, 1665 (C=С_{пиран.}), 1582, 1485, 1454, 1329, 1285, 1233, 1221, 1113, 1076, 1059, 1030, 1005, 922, 787, 762, 754, 698, 689. Вычислено для С₂₁Н₁₆О, %: С 88.70; Н 5.67. Найдено, %: С 88.76; Н 5.62.

2-(*n***-Толил**)-**4-фенил-4***H***-хромен (10b).** Получен методом А. Выход 76%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 137–138 °C (ЕtOH) (лит. 137 °C [88]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.64 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.35–7.30 (м, 4H), 7.25–7.17 (м, 4H), 7.14 (д, 1H, J=7.8 Гц), 6.99–6.96 (м, 2H), 5.56 (д, 1H, J=4.1 Гц, H-3), 4.85 (д, 1H, J=4.1 Гц, H-4), 2.39 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 151.1 (C-8a), 147.9 (C), 146.9 (C), 138.5 (C), 131.5 (C), 129.8 (CH), 129.1 (2CH), 128.8 (2CH), 128.5 (2CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 124.8 (2CH), 123.5 (CH), 123.4 (C), 116.8 (CH), 100.2 (CH-3), 41.2 (CH-4), 21.4 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3028, 1667 (C=C_{пиран.}), 1585, 1512, 1489, 1455, 1323, 1277, 1234, 1115, 1061, 999, 822, 765, 756, 698. Вычислено для С₂₂Н₁₈О, %: С 88.56; Н 6.08. Найдено, %: С 88.47; Н 6.03.

4-Фенил-2-(4-хлорфенил)-4*H***-хромен** (**10c**). Получен методом А. Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 91–93 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.65 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.36 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.33–7.18 (м, 6H), 7.12 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 6.98–6.97 (м, 2H), 5.58 (д, 1H, J=4.2 Γ ц, H-3), 4.84 (д, 1H, J=4.2 Γ ц,

H-4). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 150.9 (C), 146.9 (C), 146.5 (C), 134.4 (C), 132.8 (C), 129.9 (CH), 128.8 (2CH), 128.6 (2CH), 128.5 (2CH), 127.9 (CH), 126.9 (CH), 126.1 (2CH), 123.8 (CH), 123.1 (C), 116.7 (CH), 101.4 (CH-3), 41.2 (CH-4). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 3028, 1667 (C=С_{пиран.}), 1582, 1489, 1454, 1400, 1323, 1269, 1231, 1177, 1111, 1092, 1061, 1038, 1003, 926, 829, 787, 756, 702. Вычислено для С₂₁H₁₅ClO, %: С 79.12; H 4.74. Найдено, %: С 79.20; H 4.70.

2-(4-Метоксифенил)-4-фенил-4*Н***-хромен (10d).** Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 115–116 °C (ЕtOH) (лит. 118–119 °C [21]). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.67 (д, 2H, *J*=9.0 Гц), 7.34–7.29 (м, 4H), 7.25–7.16 (м, 2H), 7.13–7.11 (м, 1H), 6.99–6.95 (м, 2H), 6.92 (д, 2H, *J*=9.0 Гц), 5.48 (д, 1H, *J*=4.0 Гц, H-3), 4.83 (д, 1H, *J*=4.0 Гц, H-4), 3.84 (с, 3H, CH₃O). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 160.0 (С), 151.1 (С-8а), 147.7 (С), 147.0 (С), 129.8 (СН), 128.8 (2СН), 128.5 (2СН), 127.7 (СН), 127.0 (С), 126.7 (СН), 126.2 (2СН), 123.5 (СН), 123.5 (С), 116.8 (СН), 113.8 (2СН), 99.3 (СН-3), 55.4 (ОСН₃), 41.2 (СН-4). ИК ν_{макс.}: 3024, 2967, 1665 (С=С_{пиран.}), 1609, 1582, 1512, 1485, 1454, 1290, 1252, 1231, 1175, 1111, 1028, 997, 831, 785, 760, 692. Вычислено для С₂₂Н₁₈О₂, %: С 24.05; Н 5.77. Найдено, %: С 24.12; Н 5.71.

2-(3,4,5-Триметоксифенил)-4-фенил-4*H***-хромен (10e).** Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 167–168 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.34–7.29 (м, 4H), 7.25–7.12 (м, 3H), 6.96 (д, 2H, *J*=3.9 Гц), 6.94 (с, 2H), 5.51 (д, 1H, *J*=4.1 Гц, H-3), 4.84 (д, 1H, *J*=4.1 Гц, H-4), 3.90 (с, 6H, 2CH₃O), 3.87 (с, 3H, CH₃O). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 153.2 (2C), 150.9 (C-8a), 147.7 (C), 146.7 (C), 138.7 (C), 130.0 (C), 129.8 (CH), 128.8 (2CH), 128.5 (2CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 123.7 (CH), 123.3 (C), 116.7 (CH), 102.3 (2CH), 100.8 (CH-3), 61.0 (OCH₃), 56.3 (2OCH₃), 41.3 (CH-4). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2938, 1663 (C=C_{пиран.}), 1582, 1506, 1485, 1455, 1414, 1341, 1225, 1126, 993, 932, 841, 792, 756, 696. Вычислено для С₂₄Н₂₂О₄, %: C 76.99; H 5.92. Найдено, %: C 76.90; H 5.96.

Получен методом А. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 147–149 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.82–7.79 (м, 2H), 7.43–7.31 (м, 3H), 7.19 (д, 1H, *J*=2.3 Гц), 6.95 (д, 1H, *J*=2.3 Гц), 5.56 (т, 1H, *J*=3.9 Гц, H-3), 3.61 (д, 2H, *J*=3.9 Гц, H-4), 2.23 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.13 (уш. с, 3H, CH_{Ad}), 1.88–1.80 (м, 6H, CH₂ Ad), 1.33 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 149.3 (C-8a), 148.7 (C), 145.2 (C), 137.1 (C), 135.1 (C), 128.3 (2CH), 128.1 (CH), 124.9 (2CH), 123.7 (CH), 122.3 (CH), 118.9 (C), 97.0 (CH-3), 40.9 (3CH₂ Ad), 37.4 (C_{Ad}), 37.2 (3CH₂ Ad), 34.5 (C_{t-Bu}), 31.6 (3CH₃ t-Bu), 29.2 (3CH_{Ad}), 25.6 (CH₂-4). ИК ν_{макс}.: 2959, 2905, 2851, 1674 (C=С_{пиран}.), 1597, 1497, 1470, 1450, 1362, 1342, 1323, 1285, 1196, 1126, 1045,

(10f).

8-(Адамантан-1-ил)-6-(*тет*-бутил)-2-фенил-4*H*-хромен

999, 872, 756, 737, 687. Вычислено для С₂₉Н₃₄О, %: С 87.39; Н 8.60. Найдено, %: С 87.25; Н 8.59.

6,7-Диметил-2-фенил-4*H***-хромен (10g).** Получен методом Е. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CCl₄. Выход 61%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 81–83 °C (MeOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.68–7.66 (м, 2H), 7.40–7.30 (м, 3H), 6.83 (с, 2H, H-5,8), 5.48 (т, 1H, *J*=3.9 Гц, H-3), 3.51 (д, 2H, *J*=3.9 Гц, H-4), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 149.9 (C-8a), 149.1 (С), 135.8 (С), 134.9 (С), 131.4 (С), 129.7 (СН), 128.3 (2СН), 128.2 (СН), 124.6 (2СН), 117.5 (СН), 116.6 (С), 96.4 (СН-3), 24.2 (СН₂-4), 19.6 (СН₃), 19.0 (СН₃). ИК *v*_{макс.}: 2922, 1667 (С=С_{пиран.}), 1624, 1580, 1503, 1447, 1265, 1202, 1179, 1099, 1001, 868, 754, 689, 625. Вычислено для С₁₇Н₁₆О, %: С 86.40; Н 6.82. Найдено, %: С 86.48; Н 6.86.

6-(*трет*-Бутил)-2-фенил-4*H*-хромен (10h). Получен методом Е. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CCl₄. Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 71–72 °C (МеОН). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.68–7.66 (м, 2H), 7.39–7.36 (м, 3H), 7.19 (дд, 1H, *J*=8.5, 2.3 Гц), 7.08 (д, 1H, *J*=2.3 Гц), 6.96 (д, 1H, *J*= 8.5 Гц), 5.50 (т, 1H, *J*=3.9 Гц, H-3), 3.58 (д, 2H, *J*=3.9 Гц, H-4), 1.31 (с, 9H, *t*-Вu). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 149.8 (C-8a), 149.2 (C), 146.2 (C), 134.8 (C), 128.3 (2CH), 128.3 (CH), 125.7 (CH), 124.6 (2CH), 124.6 (CH), 118.9 (C), 116.2 (CH), 96.4 (CH-3), 34.3 (С_{*t*-Вu}), 31.6 (3CH₃ *t*-Вu), 24.9 (CH₂-4). ИК *ν*_{макс}.: 2955, 1670 (С=С_{пиран}.), 1503, 1449, 1236, 1130, 1043, 880, 826, 754, 689. Вычислено для С₁₉Н₂₀О, %: C 86.32; H 7.63. Найдено, %: C 86.40; H 7.58.

3-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-1-фенилпропан-1-он (11a).(5-хлор-2,3-дигидро-1-бензофуран-2раствору (1 ммоль) ил)(фенил)метанона 5f в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли (5 ммоль) цинковой пыли и кипятили 5 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, экстрагировали 30 мл ЕtOAc, промывали водным раствором NaHCO₃, водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент - CHCl₃/CCl₄, 1:1). Получали 59% продукта в виде светло-желтого масла, которое постепенно затвердевает. Т. пл. 48-50 °C. ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 8.19 (c, 1H, OH), 7.97 (дд, 2H, J=8.0, 0.9 Гц, H-2',6'), 7.58 (тт, 1H, J=7.6, 0.9 Γ ц, H-4'), 7.45 (дд, 2H, J=8.0, 7.6 Γ ц, H-3',5'), 7.09 (д, 1H, J=2.5 Γ ц, H-3), 7.05 (дд, 1H, J=8.5 Γ ц), 6.85 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 3.44 (т, 2H, *J*=6.0 Гц, CH₂), 2.99 (т, 2H, *J*=6.0 Гц, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 202.1 (C=O), 153.4 (C-OH), 135.9 (C), 134.1 (CH), 130.2 (CH), 129.6 (C), 128.8 (2CH), 128.5 (2CH), 127.9 (CH), 125.2 (C), 119.1 (CH), 40.3 (CH₂), 23.3 (CH₂). V_{Makc} : 3322 (O–H), 2832, 1663 (С=О), 1597, 1501, 1450, 1420, 1292, 1269, 1169, 1115, 994, 814, 663. Вычислено для C₁₅H₁₃ClO₂, %: С 69.10; Н 5.03. Найдено, %: С 69.17; Н 5.08.

3-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-1-(4-метоксифенил)пропан-1-он

(11b). получен аналогично соединению 11a. Выход 78%. Светло-желтое масло, которое постепенно затвердевает. Т. пл. 65–67 °C. ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 8.54 (c, 1H, OH), 7.93 (д, 2H, J=8.9 Гц, H-2′,6′), 7.07 (д, 1H, J=2.5 Гц, H-3), 7.04 (дд, 1H, J=8.5, 2.5 Гц, H-5), 6.90 (д, 2H, J=8.9 Гц, H-3′,5′), 6.84 (д, 1H, J=8.5 Гц, H-6), 3.85 (с, 3H, CH₃O), 3.38 (т, 2H, J=6.0 Гц, CH₂), 2.96 (т, 2H, J=6.0 Гц, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 200.5 (C=O), 164.3 (C), 153.5 (C), 130.9 (2CH), 130.2 (CH), 129.9 (C), 128.9 (C), 127.9 (CH), 125.1 (C), 119.1 (CH), 114.0 (2CH-2′,6′), 55.7 (CH₃O), 40.0 (CH₂), 23.4 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3307 (OH), 3193, 1663 (C=O), 1593, 1512, 1427, 1327, 1300, 1261, 1177, 1119, 1028, 829, 570. Вычислено для C₁₆H₁₅ClO₃, %: C 66.10; H 5.20. Найдено, %: C 66.03; H 5.26.

3-[5-(трет-Бутил)-2-гидроксифенил]-1-фенилпропан-1-он (11с).

К раствору (1 ммоль) [5-(*трет*-бутил)-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-ил](фенил)метанона **5i** в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли (5 ммоль) цинковой пыли и кипятили 5 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, экстрагировали 30 мл ЕtOAc, промывали водным раствором NaHCO₃, водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1). Получен вместе с **11e**. Выход 41%. Светло-желтое масло. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.99—7.97 (м, 2H), 7.56 (тт, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц, H-4′), 7.44 (дд, 2H, J=8.0, 7.4 Γ ц, H-3′,5′), 7.14—7.11 (м, 2H), 6.84 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 3.45 (т, 2H, J=6.2 Γ ц, CH₂), 3.03 (т, 2H, J=6.2 Γ ц, CH₂), 3.28 (с, 9H, t-Ви). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 202.1 (C=O), 152.2 (С=OH), 143.5 (С), 136.3 (С), 133.8 (СH), 128.7 (2CH), 128.4 (2CH), 127.4 (CH), 127.0 (С), 125.0 (СН), 116.9 (СН), 40.6 (СН₂), 34.1 (Сt-Ви), 31.7 (3CH₃ t-Ви), 23.9 (СН₂). ИК t t-Макс.: 3354 (О-H), 2959, 1663 (С=O), 1597, 1580, 1504, 1449, 1364, 1271, 1236, 1206, 1182, 1155, 1125, 1098, 976, 826, 741, 687. Вычислено для С₁₉Н₂₂О₂, %: С 80.82; H 7.85. Найдено, %: С 80.75; H 7.80.

Комплекс 3-[5-(*трет*-бутил)-2-гидроксифенил]-1-фенилпропан-1-она с 6-(*трет*-

бутил)-2-фенил-4*H***-хроменом** (**1:1**) (**11e**). Получен вместе с **11c** из [5-(*трет*-бутил)-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-ил](фенил)метанона. Выход 78%.

Бесцветные кристаллы; т. пл. 93–95 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.00–7.97 (м, 2H), 7.68–7.66 (м, 2H), 7.57 (тт, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц), 7.45 (дд, 2H, J=8.0, 7.3 Γ ц), 7.37 (дд, 2H, J=7.8, 7.0 Γ ц), 7.31 (тт, 1H, J=7.0, 1.4 Γ ц), 7.20 (дд, 1H, J=8.5, 2.5 Γ ц), 7.14–7.07 (м, 3H), 6.96 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 6.83 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 5.49 (т, 1H, J=3.7 Γ ц), 3.58 (д, 2H, J=3.7 Γ ц), 3.44 (т, 2H, J=6.0 Γ ц), 3.03 (т, 2H, J=6.0 Γ ц), 1.31 (с, 9H, t-Bu), 1.28 (с, 9H, t-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 202.0 (C=O), 152.2 (C), 149.9 (C), 149.2 (C), 146.2 (C), 143.5 (C), 136.3 (C), 134.8 (C), 133.7 (CH), 128.7 (2CH), 128.4 (2CH), 128.3 (2CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 127.0 (C), 125.7 (CH), 125.0 (CH), 124.6 (2CH), 124.5

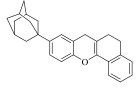
(СН), 118.9 (С), 117.0 (СН), 116.1 (СН), 96.3 (СН), 40.6 (СН₂), 34.3 (С), 34.1 (С), 31.7 (ЗСН₃), 31.6 (ЗСН₃), 24.9 (СН₂), 23.9 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3307 (О–Н), 2955, 1670 (С=О), 1587, 1503, 1447, 1364, 1341, 1321, 1306, 1269, 1234, 1182, 1128, 1043, 989, 880, 826, 754, 721, 689. Вычислено для С₃₈Н₄₂О₃, %: С 83.48; Н 7.74. Найдено, %: С 83.55; Н 7.80.

3-(2-Гидрокси-4,5-диметилфенил)-1-фенилпропан-1-он (11d).
получен аналогично соединению 11a. Выход 63%. Светло-желтое масло. ¹H
ЯМР (CDCl₃) δ: 7.98–7.95 (м, 2H), 7.58–7.54 (м, 1H), 7.46–7.42 (м, 2H), 6.87
(с, 1H), 6.72 (с, 1H), 3.41 (т, 2H, *J*=6.1 Гц, CH₂), 2.97 (т, 2H, *J*=6.1 Гц, CH₂), 2.17 (с, 3H, CH₃), 2.16 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 202.0 (C=O), 152.3 (C), 136.4 (C), 136.2 (C), 133.7 (CH), 131.6 (CH), 128.7 (2CH), 128.5 (C), 128.4 (2CH), 124.9 (C), 118.7 (CH), 40.7 (CH₂), 23.1 (CH₂), 19.4 (CH₃), 18.8 (CH₃). ИК ν_{макс.}: 3454 (O–H), 2944, 1670 (C=O), 1597, 1580, 1518, 1450, 1412, 1368, 1290, 1204, 1179, 1084, 999, 905, 847, 784, 685. Вычислено для С₁₇H₁₈O₂, %: С 80.28; Н 7.13. Найдено, %: С 80.21; Н 7.09.

3.5. Получение 5,7-дигидро-6H-бензо[c] ксантенов, 12,14-дигидро-13H-дибензо[a,h] ксантенов и их структурных аналогов

К смеси соответствующего спирозамещенного дигидробензо- **7а**—**j** (1ммоль) или дигидронафтофурана **7k**—**o** (1 ммоль) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли цинковую пыль (5 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 1.5 ч при перемешивании в атмосфере аргона (контроль методом ТСХ, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). После прохождения реакции смесь охлаждали и выливали в 70 мл воды. Продукт экстрагировали этилацетатом 2х20 мл и при необходимости отфильтровывали. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaHCO₃, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме, продукт очищали перекристаллизацией или колоночной хроматографией на силикагеле

9-(Адамантан-1-ил)-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*] ксантен (12а). Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 175–177 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °С) δ : 7.51 (д, 1H, J=7.6 Гц), 7.23–7.13 (м, 4H), 7.09 (с, 1H), 6.96 (д, 1H, J=8.7 Гц), 3.46 (с, 2H, CH₂), 2.83 (т, 2H, J=8.2 Гц, CH₂), 2.32 (т, 2H, J=8.2 Гц, CH₂), 2.05 (уш. c, 3H, CH_{Ad}), 1.95–1.71 (м, 12H, CH_{2 Ad}). ¹



(т, 2H, J=8.2 Гц, CH₂), 2.05 (уш. c, 3H, CH_{Ad}), 1.95–1.71 (м, 12H, CH_{2 Ad}). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 149.1 (С), 145.8 (С), 141.4 (С), 135.2 (С), 129.6 (С), 127.0 (2CH), 126.0 (СН), 124.8 (СН), 123.6 (СН), 120.1 (СН), 118.9 (С), 115.4 (СН), 107.4 (С), 42.9 (3CH_{2 Ad}), 36.2 (3CH_{2 Ad}), 35.3 (С_{Ad}), 28.6 (СН₂), 28.4 (3CH_{Ad}), 26.8 (СН₂), 26.2 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2897, 2847, 1678 (С=С_{пиран}), 1587, 1499, 1450, 1375, 1342, 1263, 1227, 1157, 1123, 1080, 1040, 974, 874, 833, 808, 758, 735, 708. Вычислено для С₂₇Н₂₈О, %: С 88.00; Н 7.66. Найдено, %: С 88.11; Н 7.63.

9-Метокси-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*]ксантен (12b). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 91–92 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.63 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.26–7.12 (м, 3H), 6.99 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 6.74 (дд, 1H, *J*=8.7, 3.0 Гц), 6.61 (д, 1H, *J*=3.0 Гц), 3.78 (с, 3H, CH₃O), 3.48 (с, 2H, CH₂), 2.88 (т, 2H, *J*=8.3 Гц, CH₂), 2.33 (т, 2H, *J*=8.3 Гц, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 155.2 (С), 145.9 (С), 142.2 (С), 135.7 (С), 130.4 (С), 127.2 (2CH), 126.4 (СH), 120.9 (СH), 120.5 (С), 117.3 (СH), 113.4 (СН), 113.2 (СН), 106.1 (С), 55.8 (СН₃O), 29.6 (СН₂), 27.8 (СН₂), 27.0 (СН₂). ИК *ν*_{макс}.: 2922, 2832, 1682 (С=С_{пиран}), 1642, 1599, 1495, 1468, 1454, 1425, 1371, 1325, 1252, 1215, 1152, 1132, 1078, 1032, 991, 970, 880, 847, 818, 804, 754, 746, 731. Вычислено для С₁₈H₁₆O₂, %: С 81.79; Н 6.10. Найдено, %: С 81.72; Н 6.15.

9-Хлор-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*] ксантен (12*c*). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 67%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 68–69 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.60 (д, 1H, *J*=7.3 Гц), 7.27–7.23 (м, 1H), 7.18 (тд, 1H, *J*=7.4, 1.4 Гц), 7.14–7.11 (м, 2H), 7.07–7.06 (м, 1H), 6.97 (д, 1H, *J*=8.7 Гц), 3.43 (с, 2H, CH₂), 2.88 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂), 2.33 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 150.4 (С), 142.1 (С), 135.6 (С), 129.9 (С), 128.6 (СН), 127.6 (СН), 127.5 (СН), 127.5 (С), 127.3 (СН), 121.5 (С), 120.8 (СН), 118.0 (СН), 106.6 (С), 29.0 (СН₂), 27.6 (СН₂), 26.9 (СН₂). ИК *ν*макс.: 1684 (С=Спиран), 1578, 1476, 1439, 1418, 1371, 1331, 1300, 1252, 1184, 1132, 1117, 1076, 870, 860, 810, 758, 733, 696. Вычислено для С₁₇Н₁₃СlO, %: С 75.98; Н 4.88. Найдено, %: С 75.90; Н 4.81.

5,7-Дигидро-6*H***-бензо**[*c*]ксантен-9-карбонитрил (12d). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент — CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 63%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 131–132 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.58 (д, 1H, J=6.9 Гц), 7.46 (дд, 1H, J=8.5, 1.8 Гц), 7.41 (с, 1H), 7.27–7.23 (м, 1H), 7.20 (тд, 1H, J=7.6, 1.4 Гц), 7.14 (д, 1H, J=7.3 Гц), 7.09 (д, 1H, J=8.5 Гц), 3.52 (с, 2H, CH₂), 2.89 (т, 2H, J=8.2 Гц, CH₂), 2.35 (т, 2H, J=8.2 Гц, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 155.2 (C), 142.1 (C), 135.6 (C), 133.5 (CH), 131.9 (CH), 129.4 (C), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (CH), 121.3 (C), 120.8 (CH), 119.0 (C), 117.7 (CH), 107.2 (C), 106.3 (C), 28.6 (CH₂), 27.5 (CH₂), 26.8 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2905, 2824, 2224 (C \equiv N), 1686 (C \equiv C_{пиран}), 1614, 1584, 1497, 1489, 1435, 1423, 1373, 1312, 1256, 1223, 1202, 1126, 1078, 1040, 932, 901, 878, 826, 756, 733, 706. Вычислено для С₁₈Н₁₃NO, %: C 83.37; H 5.05; N 5.40. Найдено, %: C 83.30; H 5.11; N 5.30.

9-Фтор-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*]ксантен (12e). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент − CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 58%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 68–70 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.61 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.27–7.23 (м, 1H), 7.20–7.12 (м, 2H), 7.00 (дд, 1H, *J*=9.0, 4.8 Гц),

6.89–6.84 (м, 1H), 6.81–6.78 (м, 1H), 3.49 (с, 2H, CH₂), 2.90–2.86 (м, 2H, CH₂), 2.35–2.31 (м, 2H, CH₂). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 158.3 (д, 1 $J_{\text{C-F}}$ =239.3 Гц, C–F), 147.9 (С), 142.2 (С), 135.7 (С), 130.1 (С), 127.4 (СН), 127.3 (СН), 126.4 (СН), 121.2 (д, 3 $J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, С_{м-F}), 120.8 (СН), 117.7 (д, 3 $J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, СН_{м-F}), 114.8 (д, 2 $J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, СН_{о-F}), 114.3 (д, 2 $J_{\text{C-F}}$ =22.9 Гц, СН_{о-F}), 106.0 (С), 29.4 (СН₂), 27.7 (СН₂), 26.9 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3057, 1605, 1679 (С=С_{пиран}), 1576, 1491, 1466, 1435, 1396, 1381, 1306, 1269, 1246, 1207, 1138, 1084, 978, 953, 881, 862, 810, 787, 772, 743. Вычислено для С₁₇H₁₃FO, %: С 80.93; Н 5.19. Найдено, %: С 80.99; Н 5.23.

9-(Трет-бутил)-5,7-дигидро-6*H***-бензо**[*c*] ксантен (12f). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 98–99 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.63 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.26–7.09 (м, 5H), 6.98 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 3.50 (с, 2H, CH₂), 2.87 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂), 2.34 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂), 1.31 (с, 9H, *t*-Bu). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 149.7 (С), 145.7 (С), 142.2 (С), 135.7 (С), 130.5 (С), 127.2 (2CH), 126.4 (СH), 125.6 (CH), 124.5 (CH), 120.9 (CH), 119.0 (С), 116.1 (СH), 107.1 (С), 34.3 (С_{*t*-Ви}), 31.6 (3CH_{3 *t*-Ви}), 29.5 (CH₂), 27.8 (CH₂), 27.1 (CH₂). ИК ν_{макс.}: 2953, 1680 (С=С_{пиран}), 1589, 1500, 1373, 1310, 1260, 1240, 1184, 1126, 1078, 1026, 972, 874, 827, 756, 737, 704. Вычислено для С₂₁Н₂₂О, %: С 86.85; Н 7.64. Найдено, %: С 86.80; Н 7.59.

9-Фенил-5,7-дигидро-6*H***-бензо**[*c*]ксантен (12g). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 136–138 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.62–7.60 (м, 2H), 7.53–7.39 (м, 5H), 7.30 (тд, 1H, J=8.2, 1.2

 Γ ц), 7.26–7.20 (м, 1H), 7.19–7.16 (м, 2H), 7.13 (д, 1H, 8.5 Γ ц), 3.53 (с, 2H, CH₂), 2.82 (т, 2H, J=8.2 Γ ц, CH₂), 2.31 (т, 2H, J=8.2 Γ ц, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-d6) δ : 151.2 (С), 141.5 (С), 140.1 (С), 135.9 (С), 135.6 (С), 129.9 (С), 129.4 (2CH), 128.0 (СН), 127.9 (СН), 127.9 (СН), 127.6 (СН), 126.9 (СН), 126.8 (2CH), 126.5 (СН), 120.7 (СН), 120.5 (С), 117.2 (СН), 108.4 (С), 28.8 (СН₂), 27.3 (СН₂), 26.7 (СН₂). ИК ν _{макс.}: 2932, 1680 (С=С_{пиран}), 1589, 1510, 1483, 1452, 1310, 1258, 1242, 1171, 1123, 1078, 1036, 874, 826, 758, 737, 696. Вычислено для Γ 23H₁₈O, %: С 89.00; Н 5.85. Найдено, %: С 89.07; Н 5.81.

9,10-Диметил-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*] ксантен (12h). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 59%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 114–116 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.63 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.25 (тд, 1H, *J*=7.6, 1.4 Гц), 7.19–7.12 (м, 2H), 6.86 (с, 1H), 6.84 (с, 1H), 3.43 (с, 2H, CH₂), 2.87 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂), 2.33 (т, 2H, *J*=8.2 Гц, CH₂), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 149.7 (С), 142.1 (С), 135.8 (С), 135.7 (С), 130.9 (С), 130.5 (С), 129.7 (СН), 127.2 (СН), 127.1 (СН), 126.4 (СН), 120.9 (СН), 117.4 (СН), 116.7 (С), 107.1 (С), 28.8 (СН₂), 27.8 (СН₂), 27.1 (СН₂), 19.6 (СН₃), 19.1 (СН₃). ИК *у*макс.:

2855, 1686 (С=С_{пиран}), 1580, 1503, 1493, 1450, 1410, 1333, 1302, 1275, 1206, 1179, 1136, 1098, 1065, 1022, 1001, 972, 868, 758, 725. Вычислено для $C_{19}H_{18}O$, %: C 86.99; H 6.92. Найдено, %: C 86.90; H 6.86.

9-Метокси-2,3-диметил-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*] ксантен (12i).
Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 57%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 133–135 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.40 (c, 1H), 7.01 (д, 1 H, *J*=9.0 Гц), 6.91 (c, 1H), 6.74 (дд, 1H, *J*=9.0, 3.0 Гц), 6.61 (д, 1H, *J*=3.0 Гц), 3.78 (c, 3H, CH₃O), 3.47 (c, 2H, CH₂), 2.80 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.29 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.28 (c, 3H, CH₃), 2.24 (c, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 155.1 (C), 146.0 (C), 142.3 (C), 135.5 (C), 134.3 (C), 133.2 (C), 128.8 (CH), 128.0 (C), 122.2 (CH), 120.7 (C), 117.3 (CH), 113.3 (CH), 113.3 (CH), 105.0 (C), 55.8 (CH₃O), 29.7 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.3 (CH₂), 19.7 (2CH₃). ИК *ν*_{макс.}: 2920, 1678 (C=С_{пиран}), 1612, 1501, 1454, 1427, 1373, 1261, 1215, 1153, 1123, 1037, 945, 845, 818, 795, 741. Вычислено для С₂₀H₂₀O₂, %: C 82.16; H 6.90. Найдено, %: C 82.10; H 6.95.

9-(*мрет*-Бутил)-**2,3-**диметил-**5,7-**дигидро-6*H*-бензо[*c*] ксантен (**12j**). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 116–118 °C (EtOH). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 7.25 (c, 1H), 7.18 (дд, 1H, *J*=8.5, 2.3 Гц), 7.10 (д, 1H, *J*=2.3 Гц), 6.95 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 6.91 (c, 1H), 3 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.22 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.18 (c, 3H, CH₃), 2.16

12,14-Дигидро-13H-дибензо[a,h] ксантен

J=8.5, 2.3 Гц), 7.10 (д, 1H, J=2.3 Гц), 6.95 (д, 1H, J=8.5 Гц), 6.91 (с, 1H), 3.41 (с, 2H, CH₂), 2.73 (т, 2H, J=8.0 Гц, CH₂), 2.22 (т, 2H, J=8.0 Гц, CH₂), 2.18 (с, 3H, CH₃), 2.16 (с, 3H, CH₃), 1.23 (с, 9H, t-Bu). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆) δ : 149.3 (С), 145.8 (С), 141.7 (С), 135.5 (С), 134.1 (С), 133.1 (С), 129.2 (СН), 127.6 (С), 126.0 (СН), 124.8 (СН), 122.0 (СН), 119.3 (С), 116.1 (СН), 106.7 (С), 34.4 (Сt-Bu), 31.7 (3CH₃ t-Bu), 29.0 (СН₂), 26.9 (СН₂), 26.9 (СН₂), 19.7 (СН₃), 19.6 (СН₃). ИК v-Макс.: 2956, 2866, 2832, 1678 (С=Спиран), 1612, 1589, 1501, 1454, 1427, 1369, 1308, 1269, 1242, 1188, 1126, 1022, 949, 876, 822. Вычислено для Сt-23H₂₆O, %: С 86.75; Н 8.23. Найдено, %: С 86.83; Н 8.28.

(12k).

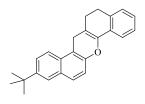
Выход

77%.

Бесцветные кристаллы; т. пл. 132–133 °C (*i*-PrOH/ДМФА, 3:1). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.83 (д, 1Н, *J*=8.1 Гц), 7.77 (д, 1Н, *J*=8.1 Гц), 7.73 (д, 1Н, *J*=9.0 Гц), 7.72 (д, 1Н, *J*=7.3 Гц), 7.56 (ддд, 1Н, *J*=8.2, 6.9, 1.1 Гц), 7.44 (ддд, 1Н, *J*=8.0, 6.9, 0.9 Гц), 7.31–7.27 (м, 2Н), 7.24–7.16 (м, 2Н), 3.76 (с, 2Н, СН₂), 2.95 (т, 2Н, *J*=8.2 Гц, СН₂), 2.47 (т, 2Н, *J*=8.2 Гц, СН₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 148.9 (С), 141.8 (С), 135.7 (С), 132.2 (С), 130.3 (С), 130.2 (С), 128.4 (СН), 128.1 (СН), 127.4 (СН), 127.3 (СН), 126.6 (СН), 126.5 (СН), 124.1 (СН), 122.5 (СН), 120.9 (СН), 118.2 (СН), 111.4 (С), 107.2 (С), 27.7 (СН₂), 27.3 (СН₂), 26.9 (СН₂). ИК *ν*_{макс.}: 2827, 1667 (С=С_{пиран.}), 1624, 1601, 1512, 1467, 1400, 1242, 1177, 1134, 1084, 1011, 810, 767, 748. Вычислено для С₂₁Н₁₆О, %: С 88.70; Н 5.67. Найдено, %: С 88.62; Н 5.72.

3-(*тем*-Бутил)-12,14-дигидро-13*H*-дибензо[*a*,*h*] ксантен (121).

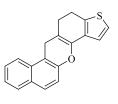
Выход 75%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 176–177 °С (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.78–7.65 (м, 5H), 7.32–7.27 (м, 1H), 7.28 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.22 (тд, 1H, J=7.6, 1.4 Γ ц), 7.20–7.16 (м, 1H), 3.76 (с, 2H, CH₂), 2.95 (т, 2H,



9,10-Диметил-12,14-дигидро-13*H*-дибензо[*a,h*] ксантен (12m).
Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 151–153 °C (*i*-PrOH). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*6, 120 °C) δ: 7.86 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.81–7.77 (м, 2H), 7.55 (дд, 1H, *J*=7.6, 7.3 Гц), 7.43 (дд, 1H, *J*=7.6, 7.3 Гц), 7.37 (с, 1H), 7.30 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 6.93 (с, 1H), 3.71 (с, 2H, CH₂), 2.81 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.40 (т, 2H, *J*=8.0 Гц, CH₂), 2.25 (с, 3H, CH₃), 2.21 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*6, 120 °C) δ: 148.3 (С), 141.1 (С), 135.0 (С), 133.4 (С), 132.6 (С), 131.6 (С), 129.9 (С), 128.5 (СН), 127.9 (СН), 127.8 (СН), 127.0 (С), 126.4 (СН), 123.9 (СН), 122.2 (СН), 121.4 (СН), 117.4 (СН), 111.2 (С), 106.2 (С), 26.6 (СН₂), 26.3 (СН₂), 25.8 (СН₂), 18.7 (СН₃), 18.6 (СН₃). ИК *ν*макс.: 2916, 1684 (С=Спиран), 1622, 1622, 1599, 1516, 1503, 1466, 1452, 1398, 1238, 1175, 1125, 1076, 1020, 986, 968, 889, 816, 770, 745, 687. Вычислено для С₂₃Н₂₀О, %: С 88.43; Н 6.45. Найдено, %: С 88.53; Н 6.40.

12,13-Дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]хромен (12n). Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 150–152 °С (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.86–7.83 (м, 2H), 7.76 (д, 1H, J=9.0 Гц), 7.58 (ддд, 1H, J=8.2, 7.3, 0.9 Гц), 7.52 (д, 1H, J=7.6 Гц), 7.48–7.45 (м, 2H), 7.37–7.34 (м, 2H), 7.25–7.22 (м, 1H), 4.09 (с, 2H, CH₂), 3.41 (с, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 149.3 (С), 148.1 (С), 141.2 (С), 138.1 (С), 132.7 (С), 130.6 (С), 128.4 (СН), 128.3 (СН), 126.7 (СН), 125.2 (СН), 124.4 (СН), 124.0 (СН), 122.8 (СН), 118.6 (СН), 117.3 (СН), 112.5 (С), 111.8 (С), 36.8 (СН₂), 24.2 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3048, 2820, 1670 (С=Спиран.), 1620, 1597, 1516, 1466, 1404, 1285, 1234, 1184, 1003, 814, 760, 745, 718. Вычислено для С₂₀Н₁₄О, %: С 88.86; Н 5.22. Найдено, %: С 88.80; Н 5.25.

4,6-Дигидро-5*H***-бензо**[*a*]**тиено**[**3,2-***h*]**ксантен** (**120**). Получен методом В. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 162–164 °C (*i*-PrOH/CHCl₃, 3:1). 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.82 (д, 1H, J=8.3 Γ ц), 7.77 (д,



1H, *J*=8.5 Гц), 7.71 (д, 1H, *J*=8.9 Гц), 7.57–7.53 (м, 1H), 7.45–7.41 (м, 1H), 7.25–7.23 (м, 2H), 7.11 (д, 1H, *J*=5.3 Гц), 3.72 (с, 2H, CH₂), 3.02 (т, 2H, *J*=8.7 Гц, CH₂), 2.59 (т, 2H, *J*=8.7 Гц, CH₂).

¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 148.8 (C), 140.8 (C), 135.7 (C), 132.3 (C), 131.7 (C), 130.3 (C), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 126.6 (CH), 124.1 (CH), 122.6 (CH), 122.2 (CH), 122.1 (CH), 118.2 (CH), 111.6 (C), 101.7 (C), 28.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 23.2 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2830, 1686 (C=C_{пиран}), 1624, 1597, 1514, 1466, 1435, 1402, 1317, 1238, 1192, 1171, 1136, 1074, 957, 897, 862, 808, 770, 745, 718, 669. Вычислено для C₁₉H₁₄OS, %: C 78.59; H 4.86; S 11.04. Найдено, %: C 78.51; H 4.96; S 11.15.

3.6. Синтез производных 1,1'-этан-1,2-диилдинафталин-2-ола

1,2-Дигидро-2'*H***-спиро**[бензо[*f*]хромен-3,1'-нафталин]-2'-он (13). 2- Гидрокси-1-(диметиламинометил)нафталин (1.5 г, 7.46 ммоль) кипятили в 45 мл *о*-ксилола в атмосфере аргона в течение 24 ч. Растворитель отгоняли в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃). Выход 0.7 г (...%). Желтые кристаллы; т. пл. 146–148 °C (лит. 142–143 °C [205]).

205]).

OSiMe₃
OSiMe₃

1,2-Бис{2-[(триметилсилил)окси]нафталин-1-ил}этан (**15a).** К раствору 0.27 г (0.87 ммоль) димера **13** и 0.48 г (4.35 ммоль) триметилхлорсилана в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 0.28 г (4.35 ммоль) цинковой пыли. Реакционную смесь в атмосфере аргона

г (4.35 ммоль) цинковой пыли. Реакционную смесь в атмосфере аргона нагревали до кипения, раствор охлаждали, выливали в воду, отфильтровывали и промывали водой. Продукт очищали перекристаллизацией из изопропанола. Выход 0.27 г (70%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 210–212 °C. ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 8.33 (д, 2H, J=8.5 Гц), 7.83 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.67 (д, 2H, J=8.7 Гц), 7.55 (ддд, 2H, J=8.2, 6.8, 1.2 Гц), 7.39 (ддд, 2H, J=8.0, 6.8, 0.9 Гц), 7.17 (д, 2H, J=8.7 Гц), 3.32 (с, 4H, 2CH₂), 0.36 (с, 18H, 2SiMe₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 150.5 (2C), 133.7 (2C), 129.8 (2C), 128.5 (2CH), 127.4 (2CH), 126.3 (2CH), 125.9 (2C), 124.1 (2CH), 123.5 (2CH), 120.7 (2CH), 26.5 (2CH₂), 0.89 (6CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2965, 1624, 1566, 1512, 1490, 1381, 1281, 1246, 1039, 974, 988, 847, 816, 743. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 458 (M⁺, 2), 229 (34), 154 (10), 73 (100, Me₃Si⁺). Вычислено для $C_{28}H_{34}O_{2}Si_{2}$, %: C 73.31; H 7.47. Найдено, %: C 73.41; H 7.52.

Комплекс 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ола) с хлоридом тетрабутиламмония (1:1) (15b). Бис(триметилсилил)-1,1'-этан-1,2-диилдинафталин-2-ол 15a (0.15 г, 0.33 ммоль) растворяли в 7 мл тетрагидрофурана и добавляли 0.7 г (1.32 ммоль) тригидрата

тетрабутиламмонийфторида. Раствор выдерживали 1 ч при комнатной температуре и разбавляли 5 мл 40% уксусной кислоты и добавляли насыщенный водный раствор NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 0.17 г (89%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 236–238 °C (i-PrOH). 1 H ЯМР (ДМСО- d_{6}) δ : 9.78 (c, 2H, OH), 8.21 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.77 (д, 2H, J=7.8 Γ ц), 7.63 (д, 2H, J=8.7 Γ ц), 7.45 (ддд, 2H, J=8.5, 6.8, 1.4 Γ ц), 7.26 (ддд, 2H, J=7.8, 6.8, 0.9 Γ ц), 7.23

(д, 2H, J=8.7 Гц), 3.15–3.10 (м, 8H, 4CH₂N), 1.57–1.49 (м, 8H, 4CH₂), 1.31–1.23 (м, 8H, 4CH), 0.90 (т, 12H, J=7.4 Гц, 4CH₃). ¹³С ЯМР (ДМСО-d₆) δ : 152.9 (2C), 133.8 (2C), 128.9 (2CH), 128.8 (2C), 127.6 (2CH), 126.5 (2CH), 123.1 (2CH), 122.7 (2CH), 120.2 (2C), 118.6 (2CH), 58.0 (2CH₂), 25.6 (4CH₂), 23.6 (4CH₂), 19.8 (4CH₂), 14.0 (4CH₃). ИК ν _{макс}.: 3167 (О–H), 1670, 1628, 1512, 1485, 1439, 1368, 1312, 1273, 1242, 941, 813, 748. Вычислено для C₃₈H₅₄ClNO₂, %: C 77.06; H 9.19; N 2.36. Найдено, %: C 77.17; H 9.25; N 2.25.

1,1'-(Этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ол) (15с). *Метод 1.* К раствору 0.3 г (0.96 ммоль) димера 1,2-нафтохинон-1-метида **13** и 0.33 г (4.8 ммоль) эфирата трехфтористого бора в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 0.31 г (4.8 ммоль) цинковой пыли. Реакционную смесь кипятили 6 ч при перемешивании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из *о*-ксилола. Выход 67%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 247–249 °C (лит. 252 °C [206]). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 9.74 (c, 2H, OH), 8.21 (д, 2H, *J*=8.6 Гц), 7.77 (д, 2H, *J*=7.8 Гц), 7.64 (д, 2H, *J*=8.6 Гц), 7.48–7.44 (м, 2H), 7.28–7.20 (м, 4H), 3.17 (с, 4H, 2CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 152.9 (2C), 133.8 (2C), 128.9 (2CH), 128.8 (2C), 127.7 (2CH), 126.6 (2CH), 123.1 (2CH), 122.7 (2CH), 120.2 (2C), 118.5 (2CH), 25.6 (4CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3297 (O–H), 1632, 1516, 1439, 1368, 1273, 1231, 1177, 1061, 941, 806, 745. Вычислено для $C_{22}H_{18}O_2$, %: C 84.05; H 5.77. Найдено, %: C 84.11; H 5.83.

<u>Метод 2.</u> Комплекс **15b** (0.09 г, 0.15 ммоль) растворяли в 5 мл этилацетата, насыщенного сухим хлороводородом, и полученный раствор выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Реакционную массу промывали водой, растворитель отгоняли в вакууме. Выход ... г (94%).

Рентгеноструктурное исследование аддукта 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(нафталин-2-ола) с хлоридом тетрабутиламмония (1:1) (15b) проведено при температуре 295(2) К с использованием дифрактометра Stoe STADI-VARI Pilatus-100К. Кристаллы выращены из смеси растворителей метанол—диэтиловый эфир (1:1) путем насыщения метанола парами эфира. Для исследования был выбран монокристалл с линейными размерами $0.10\times0.10\times0.10$ мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: a = 8.3641(5) Å, b = 22.8828(10) Å, c = 19.5137(12) Å, $a = 90^{\circ}$, $\beta = 108.931(5)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, V = 3532.8(3) Å³, M = 592.27, $\partial_{\text{выч}} = 1.114$ г/см³, Z = 4, $\mu(\text{Си}K\alpha) = 1.186$ мм⁻¹, F(000) = 1288. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $3.86^{\circ} \le \theta \le 72.59^{\circ}$; сегмент сферы $-10 \le h \le 6$, $-28 \le k \le 26$, $-23 \le l \le 24$. Зарегистрировано 6933 независимых отражений. Структура решена прямыми методами и уточнена (все атомы водорода рассчитаны, исходя из геометрических соображений, и уточнены по модели "наездник") полноматричным МНК в анизотропном приближении до $R_1 = 0.2042$ (w $R_2 = 0.4661$) по 1532 отражениям с $I \ge 2\sigma(I)$. Расчеты проводили с использованием комплекса программ SHELXL-97.

1-Виниладамантан (**17**). Смесь 1 г (5.62 ммоль) адамантан-1-илметилкетона, 1.42 г (22.5 ммоль) цинковой пыли и 2.6 г (11.2 ммоль) ZrCl₄ в 13 мл диоксана кипятили при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного исчезновения кетона (~4 ч). Растворитель отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали CH₂Cl₂, экстракт промывали 5%-ным водным раствором NaHCO₃, водой и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент − CCl₄). Выход 72%. Бесцветное масло. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 5.69 (дд, 1H, *J*=16.8, 10.4 Гц), 4.85 (дд, 1H, *J*=16.8, 2.0 Гц), 4.82 (дд, 10.4, 1.6 Гц), 1.98 (уш. с, 3H, CH_{Ad}), 1.73−1.57 (м, 12H, CH_{2 Ad}). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 150.1 (CH), 109.0 (CH), 41.9 (3CH_{2 Ad}), 37.8 (C_{Ad}), 37.0 (3CH_{2 Ad}), 28.5 (3CH_{Ad}). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 162 (М⁺, 100), 147 (10), 135 (10), 119

(25), 105 (67), 93 (55), 91 (70), 79 (93), 67 (20).

3,3-Бис-(4-фторфенил)бутан-2-он (18b). Смесь 1 г (7.25 ммоль)
4-фторацетофенона, 1.38 г (21.9 ммоль) цинковой пыли и 2.0 г (8.58 ммоль) ZrCl₄ в 15 мл диоксана кипятили при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. Через 3 ч по данным ГХ-МС соотношение пинаколина 18a к пинакону 18b составило 78.4/19.9. Смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали CH₂Cl₂, экстракт промывали 5%-ным водным раствором NaHCO₃, водой и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – CCl₄). Выход 53%. Бесцветное масло. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.13–7.08 (м, 4H, Ar), 7.03–6.98 (м, 4H, Ar), 2.08 (с, 3H, CH₃), 1.83 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 208.8 (C=O), 161.8 (д, ¹J_{C-F}=245 Гц, 2C-F), 139.1 (д, ⁴J_{C-F}=2.9 Гц, 2C_{n-F}), 130.0 (д, ³J_{C-F}=7.6 Гц, 4CH_{м-F}), 115.4 (д, ²J_{C-F}=21.9 Гц, 4CH_{o-F}), 61.2 (С), 27.4 (СН₃), 26.6 (СН₃). Массспектр 18a, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 162 (Ar-C⁺(OH)CH₃, 100), 123 (17), 95 (20), 75 (15). Масс-спектр 18b,

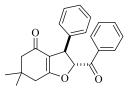
3.7. Трехкомпонентный синтез гетеро- и карбоаннелированных 2-ароил-3-арил-2,3-дигидрофуранов

m/z ($I_{\text{OTH.}}$, %): 217 (M⁺–CH₃CO, 100), 201 (25), 121 (50), 101 (53), 75 (22), 43 (27).

Синтез *транс*-2-ароил-3-арил-6,6-диметил-3,5,6,7-тетрагидробензофуран-4(2*H*)-онов. Общая методика. Смесь 0.41 г (2.9 ммоль) димедона, 2.9 ммоль ароматического альдегида, 2.9 ммоль соли пиридиния и 0.49 г (0.42 мл, 5.8 ммоль) пиперидина в 20 мл ацетонитрила выдерживали при температуре 60–70 °C в течение 8 ч в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, продукт экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc 4:1) с последующей перекристаллизацией из смеси петролейного эфира и этилацетата.

транс-2-Бензоил-6,6-диметил-3-фенил-3,5,6,7-

тетрагидробензофуран-4(2*H***)-он (20а).** Выход 64%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 118–119 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.81 (дд, 2H, J=8.5, 1.2 Γ ц), 7.60 (тт, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.44 (дд, 2H, J=8.0, 7.6 Γ ц), 7.36–7.32 (м,



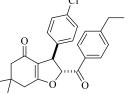
2H), 7.29–7.27 (м, 1H), 7.26–7.22 (м, 2H), 5.88 (д, 1H, J=4.6 Гц, H-2), 4.38 (д, 1H, J=4.6 Гц, H-3), 2.62 (д, 1H, J=17.9 Гц, CH₂), 2.53 (д, 1H, J=17.9 Гц, CH₂), 2.24 (д, 1H, J=16.2 Гц, CH₂), 2.17 (д, 1H, J=16.2 Гц, CH₂), 1.16 (с, 6H, 2CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.6 (C=O), 192.9 (C=O), 176.4 (C-7a), 141.3 (C), 134.3 (CH), 133.3 (C), 129.2 (2CH), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 127.7 (CH), 127.4 (2CH), 115.2 (C), 91.9 (CH-2), 51.2 (CH₂-7), 49.1 (CH-3), 37.7 (CH₂-5), 34.4 (C-6), 29.2 (CH₃), 28.5 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2953, 1699 (C=O), 1651 (C=O), 1634, 1595, 1395, 1221, 957, 710, 657. Вычислено для $C_{23}H_{22}O_{3}$, %: C 79.74; H 6.40. Найдено, %: C 79.79; H 6.43.

тетрагидробензофуран-4(2H)-он (20b). Выход 55%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 86–87 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.78 (д, 2H, J=9.0 Γ ц, H-

кристанны, т. ны. 80–87 ° С. 11 Яюнг (CDC13) *б.* 7.78 (д, 211, *J*=9.0 Гц, 11-2′,6′); 7.34 (дд, 2H, *J*=7.3, 6.9 Гц, H_{Ph}-3,5), 7.27 (тт, 1H, *J*=7.3, 1.4 Гц, H_{Ph}-4), 7.23 (д, 2H, *J*=6.9 Гц, H_{Ph}-2,6), 6.90 (д, 2H, *J*=9.0 Гц, H-2′,6′), 5.84 (д, 1H, *J*=4.6 Гц, H-2), 4.38

(д, 1H, J=4.6 Гц, H-3), 3.85 (с, 3H, CH₃O), 2.62 (д, 1H, J=17.6 Гц, CH₂), 2.52 (д, 1H, J=17.6 Гц, CH₂), 2.24 (д, 1H, J=16.3 Гц, CH₂), 2.16 (д, 1H, J=16.3 Гц, CH₂), 1.15 (с, 6H, 2CH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 191.5 (C=O), 176.6 (C-7a), 164.4 (С–ОСН₃), 141.5 (С), 131.4 (2CH), 129.1 (2CH), 127.7 (CH), 127.4 (2CH), 126.1 (С), 115.3 (С), 114.2 (2CH), 91.8 (CH-2), 55.7 (CH₃O), 51.2 (CH₂-7), 49.3 (CH-3), 37.7 (CH₂-5), 34.4 (C-6), 29.2 (CH₃), 28.5 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2955, 2930, 2868, 1682 (C=O), 1653 (C=O), 1631, 1597, 1265, 1169, 833, 611. Вычислено для С₂₄H₂₄O₄, %: С 76.57; H 6.43. Найдено, %: С 76.50; H 6.38.

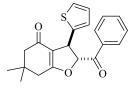
мранс-6,6-Диметил-3-(4-хлорфенил)-2-(4-этилбензоил)-3,5,6,7- **тетрагидробензофуран-4**(2*H*)-он (20c). Выход 51%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 113–114 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.72 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 7.32 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.27 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 7.17 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 5.80



7.32 (д, 2H, *J*=8.5 Гц), 7.27 (д, 2H, *J*=8.2 Гц), 7.17 (д, 2H, *J*=8.5 Гц), 5.80 (д, 1H, *J*=4.8 Гц, H-2), 4.37 (д, 1H, *J*=4.8 Гц, H-3), 2.72 (к, 2H, *J*=7.6 Гц, С<u>Н</u>₂СН₃), 2.61 (д, 1H, *J*=17.9 Гц, СН₂), 2.51 (д, 1H, *J*=17.9 Гц, СН₂), 2.24 (д, 1H, *J*=16.5 Гц, СН₂), 2.16 (д, 1H, *J*=16.5 Гц, СН₂), 1.25 (т, 3H, *J*=7.6 Гц, СН₂С<u>Н</u>₃), 1.15 (с, 3H, СН₃), 1.14 (с, 3H, СН₃). ¹³С ЯМР (СDСІ₃) δ: 193.6 (С=О), 192.3 (С=О), 176.6 (С-7а), 151.6 (С), 139.9 (С), 133.5 (С), 130.1 (С), 129.3 (2СН), 129.2 (2СН), 128.8 (2СН), 128.7 (2СН), 114.9 (С), 91.6 (СН-2), 51.2 (СН₂-7), 48.5 (СН-3), 37.7 (СН₂-5), 34.4 (С-6), 29.1 (<u>С</u>Н₂СН₃), 29.1 (СН₃), 28.4 (СН₃), 15.1 (СН₂<u>С</u>H₃). ИК *v*_{макс.}: 1959, 1934, 1697 (С=О), 1659 (С=О), 1640, 1603, 1585, 1531, 1480, 1422, 1393, 1330, 1276, 1223, 1131, 989, 532. Вычислено для С₂₅Н₂₅СІО₃, %: С 73.43; H 6.16. Найдено, %: С 73.37; H 6.20.

*транс-*2-Бензоил-6,6-диметил-3-(тиофен-2-ил)-3,5,6,7-

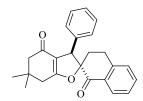
тетрагидробензофуран-4(2*H***)-он (20d).** Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 173–174 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.93–7.90 (м, 2H, H_{Ph}-2,6), 7.63 (тт, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц, H_{Ph}-4), 7.49 (дд, 1H, J=8.2, 7.3, Γ ц, H_{Ph}-3,5), 7.21



(дд, 1H, J=5.0, 1.2 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -4), 6.96 (дд, 1H, J=5.0, 3.4 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -3), 6.93 (дд, 1H, J=3.4, 1.2 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -2), 5.99 (д, 1H, J=4.4 Гц, H-2), 4.76 (д, 1H, J=4.4 Гц, H-3), 2.60 (д, 1H, J=17.9 Гц, CH_2), 2.50 (д, 1H, J=17.9 Гц, CH_2), 2.27 (д, 1H, J=16.3 Гц, CH_2), 2.24 (д, 1H, J=16.3 Гц, CH_2), 1.19 (с, 3H, CH_3), 1.15 (с, 3H, CH_3). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.5 (C=O), 192.5 (C=O), 176.7 (C-7a), 144.9 (C), 134.4 (CH), 133.3 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 127.3 (CH), 125.2 (CH), 124.8 (CH), 114.6 (C), 91.6 (CH-2), 51.2 (CH₂-7), 44.0 (CH-3), 37.7 (CH₂-5), 34.3 (C-6), 29.3 (CH₃), 28.2 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2955, 1697 (C=O), 1658 (C=O), 1634, 1597, 1580, 1396, 1223, 1199, 1164, 1125, 978, 911, 877, 855, 823, 791, 738, 691. Вычислено для $C_{21}H_{20}O_3S$, %: C 71.57; H 5.72; S 9.10. Найдено, %: C 71.51; H 5.68; S 9.20.

Синтез 3-арил-6,6-диметил-3,3а,3',4',5,6,7,7а-октагидро-1'*H*,4*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дионов (20e-i). Смесь 0.41 г (2.9 ммоль) димедона, 2.9 ммоль ароматического альдегида, 0.88 г (2.9 ммоль) бромида 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния 6а и 0.49 г (0.42 мл, 5.8 ммоль) пиперидина в 20 мл ацетонитрила нагревали при температуре 60–70 °С в течение 8 ч в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, продукт экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄ и отгоняли растворитель в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc, 7:1) с последующей перекристаллизацией из смеси петролейного эфира и этилацетата.

(2R*,3R*)-6,6-Диметил-3-фенил-3,3',4',5,6,7-гексагидро-1'*H*,4*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (20e). Выход 58%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 164–165 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (дд, 1H J=7.8, 0.9 Γ ц, H-8'), 7.50 (ддд, J=7.6, 7.3, 1.4 Γ ц), 7.35 (дд, 1H, J=7.6, 7.3

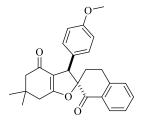


 Γ ц), 7.31–7.23 (м, 3H), 7.15 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.13–7.11 (м, 2H), 4.58 (с, 1H, H-3), 2.88–2.81 (м, 1H, CH₂), 2.70–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.56 (д, 1H, J=17.9 Γ ц, CH₂), 2.47 (д, 1H, J=17.9 Γ ц, CH₂), 2.27 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH₂), 2.25–2.18 (м, 1H, CH₂), 2.18 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH₂), 2.06–2.00 (м, 1H, CH₂), 1.18 (с, 3H, CH₃), 1.17 (с, 3H, CH₃). 13 C 13 C 13 C 13 C 13 C 13 C (C=O), 192.1 (C=O), 175.7 (C-7a), 143.1 (C), 138.0 (C), 134.2 (CH), 130.1 (C), 129.0 (CH), 128.9 (2CH), 128.7 (CH), 128.6 (2CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 116.0 (C), 93.2 (С_{СПИРО}), 51.2 (CH₂-7), 49.1 (CH-3), 37.7 (CH₂-5), 34.2 (C-6), 29.8 (CH₂), 29.2 (CH₃), 28.7 (CH₃), 25.4 (CH₂). 13 C 13 C

(2R*,3R*)-3-(6,6-Диметил)-4-метоксифенил-3,3',4',5,6,7-

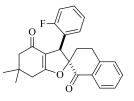
гексагидро-1'H,4H-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (20f).

Выход 60%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 141–142 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.06 (дд, 1H J=8.0, 0.9 Γ ц, H-8′), 7.48 (ддд, 1H, J=7.6, 7.4, 1.2 Γ ц), 7.34 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.15 (д, 1H, J=7.8 Γ ц, H-5′), 7.03 (д, 2H, J=8.7 Γ ц, H-2″,6″),



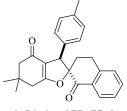
6.82 (д, 2H, J=8.7 Гц, H-3″,5″), 4.50 (с, 1H, H-3), 3.77 (с, 3H, CH₃O), 2.86–2.79 (м, 1H, CH₂), 2.72–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.56 (д, 1H, J=17.6 Гц, CH₂), 2.46 (д, 1H, J=17.6 Гц, CH₂), 2.27 (д, 1H, J=16.0 Гц, CH₂), 2.29–2.19 (м, 1H, CH₂), 2.17 (д, 1H, J=16.0 Гц, CH₂), 2.08–2.02 (м, 1H, CH₂), 1.17 (с, 3H, CH₃), 1.17 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 193.7 (C=O), 192.3 (C=O), 175.6 (C-7a), 159.1 (С=OCH₃), 143.0 (C), 134.2 (CH), 130.1 (C), 130.0 (C), 129.9 (2CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 116.1 (C), 114.0 (2CH), 93.2 (С_{спиро}), 55.3 (CH₃O), 51.3 (CH₂-7), 48.5 (CH-3), 37.7 (CH₂-5), 34.2 (C-6), 29.7 (CH₂), 29.2 (CH₃), 28.7 (CH₃), 25.4 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2959, 2833, 1688 (C=O), 1649 (C=O), 1634, 1608, 1512, 1213, 1177, 1144, 904, 837, 752, 656. Вычислено для С₂₆H₂₆O₄, %: C 77.59; H 6.51. Найдено, %: C 77.49; H 6.57.

(2R*,3R*)-3-(6,6-Диметил)-2-фторфенил-3,3',4',5,6,7-гексагидро-1'H,4H-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (20g). Выход 79%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 204—205 °C. 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.10 (уш. д, 1H, J=8.0 Гц, H-8'), 7.50 (ддд, 1H, J=7.6, 7.3, 1.2 Гц), 7.35 (дд, 1H, J=7.8, 7.4



 Γ ц), 7.24–7.15 (м, 2H), 7.10 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.05–6.98 (м, 2H), 5.23 (с, 1H, H-3), 3.06–2.96 (м, 1H, CH₂), 2.74–2.69 (м, 1H, CH₂), 2.48 (д, 1H, J=17.2 Γ ц, CH₂), 2.43 (д, 1H, J=17.2 Γ ц, CH₂), 2.30 (д, 1H, J=16.2 Γ ц, CH₂), 2.24 (д, 1H, J=16.2 Γ ц, CH₂), 2.09–2.03 (м, 1H, CH₂), 1.97–1.89 (м, 1H, CH₂), 1.20 (с, 3H, CH₃), 1.16 (с, 3H, CH₃). 13 C 13 C 13 C 13 C 13 C 13 C (C=O), 190.8 (C=O), 175.6 (C-7), 160.6 (д, 1 1 1 C=245.0 Γ ц, C=F), 143.3 (C), 134.2 (CH), 130.2 (C), 129.9 (д, 1 1 C=2.9 Γ ц, CH), 129.2 (д, 3 1 C=8.6 Γ ц, CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 125.0 (д, 2 1 C=14.3 Γ ц, C-1"), 124.1 (д, 1 C=2.9 Γ ц, CH), 115.6 (д, 2 1 C=5.19 Γ ц, CH-3"), 114.2 (C), 92.6 (Сепиро), 51.3 (CH₂-7), 40.4 (CH-3), 37.9 (CH₂-5), 34.2 (C-6), 30.2 (CH₂), 29.1 (CH₃), 28.8 (CH₃), 25.2 (CH₂). ИК ν Макс.: 2938, 1688 (C=O), 1655 (C=O), 1634, 1599, 1487, 1393, 1229, 1165, 1020, 899, 756, 743, 640. Вычислено для Γ C₂₅H₂₃FO₃, %: C 76.90; H 5.94. Найдено, %: C 76.97; H 5.89.

(2R*,3R*)-6,6-Диметил-3-(n-толил)-3,3',4',5,6,7-гексагидро-1'H,4H-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (20h). Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 130–131 °C. ^{1}H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.07 (дд, 1H, J=7.8, 0.9 Гц, H-8'), 7.50 (ддд, 1H, J=7.6, 7.3, 1.4 Гц), 7.35 (дд, 1H, J=7.6, 7.3



 Γ ц), 7.15 (д, 1H, J=7.8 Γ ц, H-5′), 7.09 (д, 2H, J=8.0 Γ ц), 7.00 (д, 2H, J=8.0 Γ ц), 4.51 (с, 1H, H-3), 2.86–2.79 (м, 1H, CH₂), 2.72–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.56 (д, 1H, J=17.6 Γ ц, CH₂), 2.46 (д, 1H, J=17.6 Γ ц, CH₂), 2.31 (с, 3H, Ar– \underline{C} H₃), 2.27 (д, 1H, J=16.0 Γ ц, CH₂), 2.27–2.18 (м, 1H, CH₂), 2.16 (д, 1H,

J=16.0 Гц, СН₂), 2.09–2.03 (м, 1H, СН₂), 1.18 (с, 3H, СН₃), 1.17 (с, 3H, СН₃). ¹³С ЯМР (СDCl₃) δ : 193.7 (С=O), 192.3 (С=O), 175.7 (С-7а), 143.1 (С), 137.3 (С), 134.9 (СН), 134.2 (С), 130.1 (С), 129.3 (2СН), 128.9 (СН), 128.8 (2СН), 128.7 (СН), 127.1 (СН), 116.2 (С), 93.2 (С_{спиро}), 51.2 (СН₂-7), 48.8 (СН-3), 37.7 (СН₂-5), 34.2 (С-6), 29.7 (СН₂), 29.2 (СН₃), 28.7 (СН₃), 25.4 (СН₂), 21.2 (Аг-СH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2940, 2870, 1691 (С=O), 1625, 1601, 1393, 1223, 1163, 920, 902, 761. Вычислено для С₂₆Н₂₆О₃, %: С 80.80; Н 6.78. Найдено, %: С 80.89; Н 6.74.

(2*R**,3*R**)-3-(6,6-Диметил)-4-хлорфенил-3,3',4',5,6,7-гексагидро1'*H*,4*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (20i). Выход 61%.
Бесцветные кристаллы; т. пл. 145–146 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*6) δ: 7.94 (дд, 1H, *J*=7.8, 0.9 Гц, H-8'), 7.57 (ддд, 1H, *J*=7.6, 7.4, 1.4 Гц), 7.40–7.36 (м, 1H),
7.35 (д, 2H, *J*=8.5 Гц), 7.27 (д, 1H, *J*=7.8 Гц, H-5'), 7.13 (д, 2H, *J*=8.5 Гц),
4.56 (с, 1H, H-3), 2.90–2.83 (м, 1H, CH₂), 2.65–2.58 (м, 1H, CH₂), 2.55–2.51 (м, 1H, CH₂), 2.42–2.37 (м, 1H, CH₂), 2.16–2.11 (м, 2H, CH₂), 2.05–1.95 (м, 1H, CH₂), 1.87–1.81 (м, 1H, CH₂), 1.08 (с, 3H, CH₃), 1.03 (с, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*6) δ: 193.2 (С=О), 191.3 (С=О), 175.9 (С-7а), 143.8 (С), 137.6 (С), 134.9 (СH), 132.5 (С), 131.2 (2CH), 130.1 (С), 129.6 (СH), 128.8 (2CH), 128.6 (СH), 127.6 (CH), 115.4 (С), 92.8 (С_{спиро}), 51.1 (СH₂-7), 47.8 (CH-3), 37.1 (CH₂-5), 34.4 (С-6), 30.0 (CH₂), 28.8 (CH₃), 28.6 (CH₃), 25.1 (CH₂). ИК *ν*_{макс}.: 2955, 1688 (С=О), 1659 (С=О), 1635, 1599, 1492, 1456, 1385, 1367, 1256, 1232, 1163, 1141, 1119, 1014, 912, 898, 852, 740, 696. Вычислено для С₂₅H₂₃ClO₃, %: С 73.79; H 5.70. Найдено, %: С 73.71; H 5.73.

Синтез 3-арил-6-метил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дионов (22а-е). Смесь 0.44 г (3.5 ммоль) 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, 3.5 ммоль ароматического альдегида, 1.6 г (3.5 ммоль) бромида 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния 6а и 0.6 г (0.52 мл, 7.0 ммоль) пиперидина в 20 мл ацетонитрила нагревали при температуре 60–70 °С в течение 8 ч в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc, 7:1) с последующей перекристаллизацией из смеси петролейного эфира и этилацетата.

 $(2R^*,3R^*)$ -3-(6-Метил)-4-хлорфенил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (22a). Выход 59%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 215—216 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.94 (дд, 1H, J=7.8, 1.1 Γ ц, H-8'), 7.59 (тд, 1H, J=7.8, 1.4 Γ ц), 7.41—7.36 (м, 3H), 7.30 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.16 (м, 2H), 6.42 (с, 1H, H-7), 4.84 (с, 1H, H-3), 2.94—2.87 (м. 1H, CH₂), 2.71—2.64 (м. 1H, CH₂), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.04—1.98 (м. 1H, CH₂)

(м, 1H, CH₂), 2.71–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.04–1.98 (м, 1H, CH₂), 1.93–1.87 (м, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.9 (C=O), 170.6 (C), 167.4 (C), 160.4 (C), 143.9 (C), 136.3 (C),

135.1 (СН), 132.9 (С), 131.4 (2СН), 130.0 (С), 129.6 (СН), 129.0 (2СН), 128.6 (СН), 127.7 (СН), 102.8 (С-3а), 95.7 (СН-7), 93.8 (С_{спиро}), 47.3 (СН-3), 30.0 (СН₂), 25.1 (СН₂), 20.5 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2955, 1724 (С=О), 1692 (С=О), 1636, 1584, 1451, 1238, 914, 829, 772, 735. Вычислено для С₂₃H₁₇ClO₄, %: С 70.32; Н 4.36. Найдено, %: С 70.37; Н 4.39.

(2*R**,3*R**)-6-Метил-3-(*n*-толил)-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*,4*H*-спиро[фуро[3,2-*c*]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (22b). Выход 52%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 240–241 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 7.93 (д, 1H, *J*=7.8 Гц, H-8'), 7.59 (дд, 1H, *J*=7.6, 7.3 Гц), 7.40 (т, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.29 (д, 1H, *J*=7.8 Гц, H-5'), 7.12 (д, 2H, *J*=8.0 Гц), 6.99–6.97 (м, 2H), 6.42 (с, 1H, H-7), 4.68 (с, 1H, H-3), 2.90–2.82 (м, 1H, CH₂), 2.70–2.62 (м, 1H, CH₂), 2.26 (с, 3H, CH₃), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.08–2.02 (м, 1H, CH₂), 1.95–1.86 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 191.4 (С=О), 170.5 (С), 167.1 (С), 160.5 (С), 143.9 (С), 137.5 (С), 135.1 (СН), 134.3 (С), 129.8 (С), 129.7 (2СН), 129.6 (СН), 129.3 (2СН), 128.6 (СН), 127.7 (СН), 103.1 (С-3а), 95.7 (СН-7), 93.9 (С_{спиро}), 47.9 (СН-3), 29.9 (СН₂), 25.1 (СН₂), 21.2 (СН₃), 20.5 (СН₃). ИК *ν*_{макс}: 3084, 2922, 1720 (С=О), 1694 (С=О), 1635, 1583, 1450, 1159, 977, 924, 750. Вычислено для С₂₄Н₂₀О₄, %: С 77.40; Н 5.41. Найдено, %: С 77.50; Н 5.36.

Рентгеноструктурное транс-6-метил-3-(п-толил)-3',4'-дигидроисследование 1'Н,3Н,4Н-спиро[фуро[3,2-с]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион *22b* проведено при температуре 295(2) К с использованием дифрактометра Stoe STADI-VARI Pilatus-100K. Кристаллы выращены из смеси растворителей этанол-хлористый метилен 1:1 путем насыщения метанола парами эфира. Для исследования был выбран монокристалл с линейными размерами 0.479×0.116×0.068 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: a = 25.036(6) Å, b = 10.138(2) Å, c = 15.177(3) Å, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 90^{\circ}$ 3852.2(14) Å³, M = 371.39, $\partial_{\text{BM}} = 1.281 \text{ г/cm}^3$, Z = 8, $\mu(\text{Cu}K\alpha) = 0.703 \text{ mm}^{-1}$, F(000) = 1560. C6op дифракционных данных осуществлен в пределах $3.531^{\circ} \le \theta \le 72.943^{\circ}$; сегмент сферы $-28 \le$ $h \le 30, -12 \le k \le 12, -18 \le l \le 12$. Зарегистрировано 3776 независимых отражений. Структура решена прямыми методами и уточнена (все атомы водорода рассчитаны, исходя из геометрических соображений, и уточнены по модели "наездник") полноматричным МНК в анизотропном приближении до $R_1 = 0.0415$ (w $R_2 = 0.0873$) по 2080 отражениям с $I > 2/\sigma$ (I). Расчеты проводили с использованием комплекса программ SHELX-97.

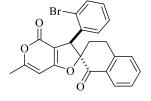
(2R*,3R*)-3-(6-Метил)-3-хлорфенил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (22c). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 128–129 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.95 (д, 1H, J=7.6 Гц, H-8'), 7.60 (т, 1H, J=7.6 Гц), 7.40 (т, 1H, J=7.6), 7.35–7.34

(м, 2H), 7.30 (д, 1H, J=7.6, H-5′), 7.24 (с, 1H), 7.09 (с, 1H), 6.41 (с, 1H, H-7), 4.89 (с, 1H, H-3), 2.97–2.90 (м, 1H, CH₂), 2.73–2.66 (м, 1H, CH₂), 2.24 (с, 3H, CH₃), 2.05–1.88 (м, 2H, CH₂). 13 C

ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.7 (C=O), 170.6 (C), 167.5 (C), 160.5 (C), 143.9 (C), 139.9 (C), 135.1 (СН), 133.8 (C), 130.9 (СН), 130.1 (С), 129.6 (СН), 129.4 (СН), 128.6 (СН), 128.3 (2СН), 127.7 (СН), 102.6 (С-3а), 95.8 (СН-7), 93.8 (С $_{\text{спиро}}$), 47.5 (СН-3), 30.1 (СН $_2$), 25.0 (СН $_2$), 20.5 (СН $_3$). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1715 (С=O), 1684 (С=O), 1639, 1600, 1574, 1453, 1259, 1163, 978, 768, 737, 691. Вычислено для С $_{23}$ Н $_{17}$ СІО $_4$, %: С 70.32; Н 4.36. Найдено, %: С 70.42; Н 4.32.

(2*R**,3*R**)-3-(6-Метил)-2-фторфенил-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*,4*H*-спиро[фуро[3,2-*c*]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (22d). Выход 68%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 168–169 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 7.96 (д, 1H, *J*=6.8 Гц), 7.62 (тд, 1H, *J*=7.6, 1.1 Гц), 7.43–7.32 (м, 3H), 7.22–7.17 (м, 2H), 7.05 (ддд, 1H, *J*=8.2, 7.8, 1.1 Гц), 6.42 (с, 1H-7), 5.20 (с, 1H, H-3), 3.03–2.96 (м, 1H, CH₂), 2.75–2.69 (м, 1H, CH₂), 2.24 (с, 3H, CH₃), 2.07–2.01 (м, 1H, CH₂), 1.83–1.76 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 190.4 (С=О), 170.6 (С), 167.6 (С), 160.6 (д, ¹*J*_{C-F}=243.1 Гц, С-F), 160.4 (С), 144.0 (С), 135.4 (СH), 130.7 (СH), 130.5 (д, ³*J*_{C-F}=8.6 Гц, СН_{м-F}), 129.7 (С), 129.7 (СН), 128.7 (СН), 127.8 (СН), 125.3 (СН), 123.7 (д, ²*J*_{C-F}=14.3 Гц, С_{0-F}), 116.0 (д, ²*J*_{C-F}=21.9 Гц, СН_{0-F}), 100.9 (С-3а), 95.7 (СH-7), 93.2 (С_{спиро}), 40.0 (СН-3), 30.1 (СН₂), 24.8 (СН₂), 20.5 (СН₃). ИК *ν*_{макс.}: 3082, 2957, 1724 (С=О), 1692 (С=О), 1634, 1601, 1580, 1449, 1230, 978, 961, 766, 750. Вычислено для С₂₃Н₁₇FО₄, %: С 73.40; H 4.55. Найдено, %: С 73.45; H 4.58.

 $(2R^*,3R^*)$ -3-(2-Бромфенил)-6-метил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]пиран-2,2'-нафталин]-1',4-дион (22e). Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 173–174 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.98 (д.д, 1H, J=8.0, 1.2 Γ ц, H-8'), 7.64–7.60 (м, 2H), 7.41 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.38



(т.д, 1H, J=7.6, 1.2 Гц), 7.33 (д, 1H, J=7.8 Гц), 7.25 (т.д, 1H, J=7.8, 1.6 Гц), 7.07 (д.д, 1H, J=7.6, 1.6 Гц), 6.41 (с, 1H, CH-7), 5.37 (с, 1H, CH-3), 3.05–2.97 (м, 1H, CH₂), 2.79–2.73 (м, 1H, CH₂), 2.24 (с, 3H, CH₃), 1.95–1.89 (м, 1H, CH₂), 1.81–1.73 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.1 (С=O), 170.4 (С), 167.6 (С), 160.4 (С), 144.2 (С), 136.4 (С), 135.4 (СН), 133.5 (СН), 131.1 (СН), 130.4 (СН), 129.8 (С), 129.7 (СН), 128.7 (2СН), 127.9 (СН), 125.2 (С), 101.9 (С-3а), 95.7 (СН-7), 93.1 (С_{спиро}), 47.2 (СН-3), 30.5 (СН₂), 24.9 (СН₂), 20.5 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3096, 1726 (С=O), 1680 (С=O), 1641, 1589, 1447, 1438, 1261, 1238, 1020, 976, 934, 897, 839, 823, 736. Вычислено для С₂₃H₁₇BrO₄, %: С 63.17; Н 3.92. Найдено, %: С 63.10; Н 3.96.

Синтез 3-арил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дионов (24а-е). Смесь 0.38 г (2.5 ммоль) 4-гидроксикумарина, 0.76 г (2.5 ммоль) ароматического альдегида, 2.5 ммоль бромида 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния 6а и 0.43 г (0.37 мл, 5.0 ммоль) пиперидина в 20 мл ацетонитрила нагревали при температуре 60–70 °С в течение 8 ч в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали

методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/EtOAc, 7:1) с последующей перекристаллизацией из метанола.

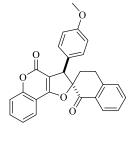
(2R*,3R*)-3-Фенил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2с]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24а). Выход 71%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 223–224 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆) δ: 7.96 (дд, 1Н, J=7.8, 1.1 Гц, H-8'), 7.75–7.68 (м, 2Н), 7.62 (тд, 1Н, J=7.3, 1.1 Гц), 7.49 (д, 1Н, J=8.3 Гц), 7.43–7.29 (м, 6Н), 7.20–7.19 (м, 2Н), 4.96 (с, 1Н, H-3), 3.04–2.97 (м, 1Н, СН₂), 2.75–2.67 (м, 1Н, СН₂), 2.23–2.17 (м, 1Н, СН₂), 2.02–1.96 (м, 1Н, СН₂). ¹³С ЯМР (ДМСО-d₆) δ: 191.2 (С=O), 165.5 (О-С=O), 158.7 (С), 155.4 (С), 144.1 (С), 136.8 (С), 135.1 (СН), 133.6 (СН), 130.2 (С), 129.6 (2СН), 129.5 (СН), 129.0 (2СН), 128.7 (СН), 128.4 (СН), 127.6 (СН), 124.9 (СН), 123.4 (СН), 117.2 (СН), 112.3 (С), 106.0 (С-3а), 94.8 (С_{спиро}), 49.7 (СН-3), 30.3 (СН₂), 25.1 (СН₂). ИК ν_{макс.}: 1709 (С=O), 1695 (С=O), 1598, 1568, 1495, 1454, 1397, 1234, 1041, 1030, 882, 758, 736, 667. Вычислено для С₂₆Н₁₈О₄, %: С 79.17; Н 4.60. Найдено, %: С 79.24; Н 4.63.

(2R*,3R*)-3-(4-Хлорфенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24b). Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 187–188 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.96 (д.д, 1H, J=8.0, 1.2 Γ Π , Π -8'), 7.73–7.68 (м, 2 Π), 7.62 (тд, 1 Π , Π -7.6, 1.4 Γ Π), 7.48 (д., 1 Π , Π -8.0 Γ Π), 7.42 (дд, 1 Π , Π -8.0, 7.3 Γ Π), 7.39–7.33 (м, 4 Π), 7.27–7.25 (ж. 2 Π), 5.04 (с. 1 Π , Π -8), 2.07, 2.01 (ж. 1 Π -6 Π -7), 2.76, 2.60 (ж. 1 Π -6 Π -7), 2.27

1–2.14 (M, 1H, CH₂),

 $(M, 2H), 5.04 (c, 1H, H-3), 3.07-3.01 (M, 1H, CH₂), 2.76-2.69 (M, 1H, CH₂), 2.21-2.14 (M, 1H, CH₂), 2.02-1.95 (M, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-<math>d_6$) δ : 190.9 (C=O), 165.8 (O-C=O), 158.9 (C), 155.2 (C), 144.1 (C), 136.0 (C), 135.2 (CH), 133.9 (CH), 133.1 (C), 131.6 (2CH), 129.9 (C), 129.7 (CH), 129.1 (2CH), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 125.1 (CH), 123.6 (CH), 117.3 (CH), 112.1 (C), 105.9 (C-3a), 94.6 (C_{СПИРО}), 48.5 (CH-3), 30.3 (CH₂), 25.1 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2957, 2926, 1719 (C=O), 1697 (C=O), 1645, 1602, 1570, 1404, 1362, 1328, 1296, 1254, 1169, 1121, 1014, 906, 754, 736, 729. Вычислено для $C_{26}H_{17}CIO_4$, %: C 72.82; H 4.00. Найдено, %: C 72.75; H 4.07.

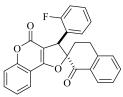
(2R*,3R*)-3-(4-Метоксифенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24c). Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 154–155 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.94 (д, 1H, J=7.1 Γ Π , H-8'), 7.74–7.67 (м, 2H), 7.61 (тд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ Π), 7.47 (д, 1H, J=8.2 Γ Π), 7.42–7.32 (м, 3H), 7.11–7.10 (м, 2H), 6.86 (д, 2H, J=8.9 Γ Π),



4.87 (c, 1H, H-3), 3.71 (c, 3H, OCH₃), 3.02–2.95 (м, 1H, CH₂), 2.75–2.69 (м, 1H, CH₂), 2.26–2.19 (м, 1H, CH₂), 2.05–1.97 (м, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 191.4 (C=O), 165.5 (O–C=O), 159.4 (C), 158.8 (C), 155.1 (C), 144.1 (C), 135.2 (CH), 133.8 (CH), 130.7 (2CH), 129.8 (C), 129.6 (CH), 128.7 (C), 128.6 (CH), 127.7 (CH), 125.0 (CH), 123.5 (CH), 117.3 (CH), 114.5 (2CH), 112.1 (C), 106.3 (C-3a), 94.7 (С_{спиро}), 55.6 (ОСН₃), 48.7 (CH-3), 30.1 (CH₂), 25.1 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3067, 2934,

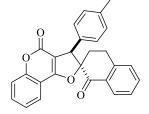
1711 (C=O), 1690 (C=O), 1649, 1604, 1584, 1566, 1512, 1402, 1375, 1315, 1258, 1230, 1152, 1028, 910, 754. Вычислено для С₂₇H₂₀O₅, %: С 76.40; Н 4.75. Найдено, %: С 76.33; Н 4.80.

(2R*,3R*)-3-(2-Фторфенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24d). Выход 70%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 202–203 °C. 1 H ЯМР (ДМСО- d_{6}) δ : 7.98 (д, 1H, J=7.1 Гц, H-8'), 7.73–7.62 (м, 3H), 7.51–7.34 (м, 5H), 7.24–7.15 (м, 3H), 5.38 (с, 1H, H-3), 3.20–3.12 (м, 1H, CH₂), 2.80–2.73 (м, 1H, CH₂), 2.23–2.



5.38 (с, 1H, H-3), 3.20–3.12 (м, 1H, CH₂), 2.80–2.73 (м, 1H, CH₂), 2.23–2.16 (м, 1H, CH₂), 1.90–1.85 (м, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 190.4 (C=O), 165.8 (O–C=O), 160.6 (д, 1 $J_{\text{C-F}}$ =243.6 Гц, C-F), 158.9 (С), 155.3 (С), 144.3 (С), 135.5 (СН), 134.0 (СН), 131.0 (СН), 130.6 (д, 3 $J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, СН_{м-F}), 129.8 (СН), 129.7 (С), 128.8 (СН), 127.9 (СН), 125.4 (СН), 125.1 (СН), 123.5 (СН), 123.3 (д, 2 $J_{\text{C-F}}$ =19.1 Гц, С_{o-F), 117.3 (СН), 116.0 (д, 2 $J_{\text{C-F}}$ =21.0 Гц, СН $_o$ -F), 112.0 (С), 104.1 (С-3а), 94.0 (С $_{\text{Спиро}}$), 41.3 (СН-3), 30.4 (СН₂), 24.8 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3063, 2926, 1722 (С=O), 1686 (С=O), 1651, 1598, 1568, 1489, 1454, 1398, 1231, 1030, 754, 741. Вычислено для С $_{26}$ Н₁₇FO₄, %: С 75.72; Н 4.17. Найдено, %: С 75.65; Н 4.20.}

(2R*,3R*)-3-(n-Толил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24e). Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 208–209 °C. 1 H ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 7.97 (д, 1H, J=8.0, H-8'), 7.72–7.65 (м, 2H), 7.60 (тд, 1H, J=7.6, 1.4 Γ II), 7.45–7.31 (м, 4H), 7.13 (д, 2H, J=8.0 Γ II), 7.05 (д, 2H, J=8.0 Γ II), 4.93 (c, 1H-3), 3.08–3.01

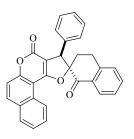


(м, 1H, CH₂), 2.77–2.70 (м, 1H, CH₂), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.26–2.21 (м, 1H, CH₂), 2.05–1.98 (м, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 191.3 (C=O), 165.5 (O–C=O), 158.7 (C), 155.3 (C), 144.1 (C), 137.7 (C), 135.0 (CH), 133.7 (C), 133.5 (CH), 130.2 (C), 129.7 (2CH), 129.5 (CH), 129.4 (2CH), 128.7 (CH), 127.6 (CH), 124.8 (CH), 123.4 (CH), 117.2 (CH), 112.3 (C), 106.1 (C-3a), 94.8 (С_{спиро}), 49.4 (CH-3), 30.3 (CH₂), 25.1 (CH₂), 21.1 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2924, 2359, 2342, 1717 (C=O), 1701 (C=O), 1645, 1602, 1570, 1497, 1451, 1406, 1020, 907, 752, 727. Вычислено для С₂₇H₂₀O₄, %: С 79.40; H 4.94. Найдено, %: С 79.48; H 4.90.

Синтез 3-арил-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*,4*H*-спиро[бензо[*f*]фуро[3,2-*c*]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дионов (24f-j). Общая методика. Смесь 0.38 г (1.9 ммоль) 4-гидроксибензо[f]кумарина, 1.9 ммоль ароматического альдегида, 0.58 г (1.9 ммоль) бромида 1-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-ил)пиридиния 6а и 0.32 г (0.28 мл, 3.8 ммоль) пиперидина в 20 мл ацетонитрила нагревали при температуре 60–70 °C в течение 8 ч в атмосфере аргона. Охлаждали, осадок продукта отфильтровывали, промывали метанолом и перекристаллизовывали из смеси *i*-PrOH/ДМФА 2:1.

$(2R^*,3R^*)$ -3-Фенил-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[бензо[f]фуро[3,2-c]хромен-2,2'-

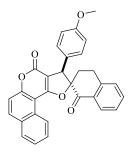
нафталин]-1',4-дион (**24f**). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 266–267 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 8.73 (д, 1H, J=8.0 Гц, H-8'), 8.27 (д, 1H, J=9.2 Гц), 8.08 (д, 1H, J=7.8 Гц), 7.96 (д, 1H, J=7.1 Гц), 7.68–7.58 (м, 4H), 7.47–7.25 (м, 7H), 4.93 (с, 1H-3), 3.12–2.97 (м, 1H, CH₂), 2.81–2.75 (м, 1H, CH₂), 2.41–2.32 (м, 1H, CH₂), 2.14–2.08 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6)



 δ : 191.5 (C=O), 167.6 (O-C=O), 158.7 (C), 156.1 (C), 144.0 (C), 137.1 (C), 135.3 (CH), 135.0 (CH), 130.5 (C), 129.8 (C), 129.7 (2CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (3CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (C), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 125.6 (CH), 117.7 (CH), 106.9 (C), 106.3 (C), 94.9 (С_{спиро}), 48.6 (CH-3), 30.1 (CH₂), 25.3 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3024, 2970, 1723 (C=O), 1686 (C=O), 1631, 1599, 1566, 1464, 1452, 1421, 1233, 986, 831, 754, 739, 729, 702. Вычислено для $C_{30}H_{20}O_4$, %: С 81.07; Н 4.54. Найдено, %: С 81.00; Н 4.50.

(2R*,3R*)-3-(4-Метоксифенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-

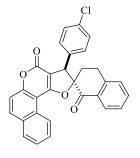
спиро[бензо[*f***]фуро[3,2-***c***]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24g).** Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 231–232 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 8.74 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 8.25 (д, 1H, J=9.2 Γ ц), 8.06 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.94 (дд, 1H, J=8.0, 0.9 Γ ц), 7.67–7.57 (м, 4H), 7.45–7.36 (м, 2H), 7.17–7.14 (м, 2H), 6.87 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 4.85 (с, 1H, H-3), 3.71 (с, 3H, OCH₃), 3.06–2.94 (м, 1H,



CH₂), 2.82–2.69 (м, 1H, CH₂), 2.44–2.34 (м, 1H, CH₂), 2.16–2.07 (м, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 191.8 (C=O), 167.5 (O–C=O), 159.4 (C), 158.7 (C), 156.0 (C), 144.0 (C), 135.2 (CH), 134.9 (CH), 130.8 (2CH), 130.5 (C), 129.8 (C), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (C), 128.7 (CH), 128.2 (C), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 125.6 (CH), 117.6 (CH), 114.5 (2CH), 107.1 (C), 106.4 (C), 94.6 (С_{спиро}), 55.6 (ОСН₃), 48.1 (CH-3), 30.0 (CH₂), 25.3 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2951, 2932, 2835, 1713 (C=O), 1684 (C=O), 1630, 1609, 1566, 1508, 1467, 1450, 1441, 1422, 1228, 1219, 1096, 1005, 783, 743. Вычислено для $C_{31}H_{22}O_{5}$, %: C 78.47; H 4.67. Найдено, %: C 78.40; H 4.62.

(2R*,3R*)-3-(4-Хлорфенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-

спиро[бензо[*f***]фуро[3,2-***c***]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24h).** Выход 69%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 288–289 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.69 (д, 1H, J=8.2 Гц), 8.19 (д, 1H, J=8.2 Гц), 8.02–7.97 (м, 2H), 7.64–7.55 (м, 4H), 7.42–7.35 (м, 4H), 7.29–7.27 (м, 2H), 5.06 (с, 1H, H-3), 3.18–3.09 (м, 1H, CH₂), 2.89–2.79 (м, 1H, CH₂), 2.40–2.33 (м, 1H, CH₂), 2.13–2.07 (м, 1H,

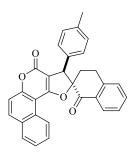


CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 120 °C) δ: 191.2 (C=O), 167.3 (O–C=O), 158.5 (C), 156.3 (C), 143.9 (C), 135.9 (C), 135.1 (CH), 134.8 (CH), 133.3 (C), 131.5 (2CH), 130.6 (C), 130.3 (C), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (2CH), 128.7 (CH), 128.4 (C), 127.7 (CH), 126.5 (CH), 125.5 (CH), 117.5 (CH), 106.5 (C), 106.4 (C), 94.9 (С_{СПИРО}), 48.3 (CH-3), 30.4 (CH₂), 25.4 (CH₂). ИК ν_{макс.}: 2967,

1717 (C=O), 1686 (C=O), 1631, 1616, 1597, 1564, 1516, 1487, 1464, 1422, 1233, 1009, 991, 829, 748, 735. Вычислено для С₃₀H₁₉ClO₄, %: С 75.24; Н 4.00. Найдено, %: С 75.18; Н 4.07.

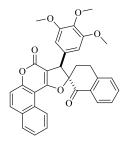
(2R*,3R*)-3-(n-Толил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-

спиро[бензо[*f***]фуро[**3,2-*c***]хромен-2,2'-нафталин**]-1',4-дион (24i). Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 280–281 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.72 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 8.20 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 8.02 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.97 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.64–7.55 (м, 4H), 7.42–7.36 (м, 2H), 7.15–7.09 (м, 4H), 4.93 (с, 1H, H-3), 3.14–3.07 (м, 1H, CH₂), 2.86–2.79 (м, 1H, CH₂), 2.44–2.37



(м, 1H, CH₂), 2.29 (с, 3H, CH₃), 2.15–2.08 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 191.6 (C=O), 167.2 (O–C=O), 158.5 (C), 156.2 (C), 143.9 (C), 137.7 (C), 135.0 (CH), 134.7 (CH), 133.9 (C), 130.6 (C), 130.3 (C), 129.7 (2CH), 129.5 (3CH), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (C), 127.6 (CH), 126.5 (CH), 125.5 (CH), 117.5 (CH), 106.8 (C), 106.6 (C), 95.1 (С_{спиро}), 48.8 (CH-3), 30.3 (CH₂), 25.4 (CH₂), 21.1 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3022, 1721 (C=O), 1688 (C=O), 1632, 1614, 1597, 1566, 1512, 1464, 1422, 1254, 1231, 988, 885, 829, 748, 735. Вычислено для $C_{31}H_{22}O_4$, %: C 81.21; H 4.84. Найдено, %: C 81.31; H 4.78.

(2R*,3R*)-3-(3,4,5-Триметоксифенил)-3',4'-дигидро-1'H,3H,4H-спиро[бензо[f]фуро[3,2-c]хромен-2,2'-нафталин]-1',4-дион (24j). Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 259–260 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 8.67 (д, 1H, J=8.2 Γ μ), 8.24 (д, 1H, J=9.0 Γ μ), 8.05 (д, 1H, J=7.8 Γ μ), 7.97 (д, 1H, J=7.4 Γ μ), 7.67–7.55 (м, 4H), 7.43–7.40 (м, 2H), 6.53 (c, 2H), 5.01 (c, 1H, H-3), 3.64 (c, 3H, OCH3), 3.63 (c, 6H, 2OCH3), 3.18–3.12 (м, 1H, CH2), 2.91–2.84 (м,



1H, CH₂), 2.38–2.31 (м, 1H, CH₂), 2.24–2.18 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ: 191.3 (C=O), 167.3 (O–C=O), 158.8 (C), 156.1 (C), 153.4 (2C), 144.3 (C), 137.6 (C), 135.2 (CH), 134.9 (CH), 132.6 (C), 130.5 (C), 130.0 (C), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (2CH), 128.7 (CH), 128.2 (C), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 125.5 (CH), 117.7 (2CH), 114.5 (2CH), 106.5 (C), 106.4 (C), 94.8 (С_{спиро}), 60.5 (ОСН₃), 56.5 (2ОСН₃), 48.7 (CH-3), 30.1 (CH₂), 25.5 (CH₂). ИК *ν*_{макс}.: 2932, 2828, 1717 (C=O), 1697 (C=O), 1633, 1587, 1568, 1506, 1464, 1424, 1327, 1244, 1228, 1126, 1003, 820, 748. Вычислено для С₃₃H₂₆O₇, %: C 74.15; H 4.90. Найдено, %: C 74.10; H 4.85.

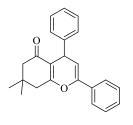
3.8. Синтез гетеро- и карбоаннелированных 4*H*-пиранов

Синтез 7,7-диметил-2,4-диарил-4,6,7,8-тетрагидро-5*H*-хромен-5-онов (21а-с). Смесь 0.9 ммоль соответствующего 3-арил-2-ароил-2,3-дигидробензофурана 20а-с, 0.55 г (3.6 ммоль) порошкообразного самария, 0.36 г (0.31 мл, 3.6 ммоль) триметилхлорсилана в 15 мл безводного диоксана кипятили в течение 12 ч при перемешивании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду продукт, экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄.

Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl₃) с последующей перекристаллизацией из гексана.

7,7-Диметил-2,4-дифенил-4,6,7,8-тетрагидро-5*H*-хромен-5-он

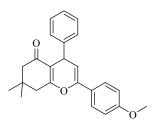
(21а). Выход 36%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 126–127 °C. ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.58 (дд, 2H, J=6.4, 1.6 Γ ц), 7.38–7.27 (м, 7H), 7.17 (тт, 1H, J=6.4, 1.6 Γ ц), 5.70 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-3), 4.49 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-4), 2.55 (с, 2H, CH₂), 2.27 (д, 1H, J=16.2 Γ ц, CH₂), 2.21 (д, 1H, J=16.2 Γ ц, CH₂), 1.13 (с, 3H,



CH₃), 1.06 (c, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 197.3 (C=O), 164.7 (C-8a), 146.8 (C), 145.3 (C), 133.1 (C), 129.6 (CH), 128.5 (4CH), 128.2 (2CH), 126.6 (CH), 124.6 (2CH), 112.6 (C), 104.5 (CH-3), 51.0 (CH₂-8), 41.5 (CH₂-6), 35.4 (CH-4), 32.2 (C), 29.1 (CH₃), 27.8 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2957, 2862, 1678, 1657, 1624, 1491, 1452, 1391, 1381, 1273, 1211, 1057, 1045, 1030, 976, 756, 700. Вычислено для $C_{23}H_{22}O_2$, %: C 83.60; H 6.71. Найдено, %: C 83.68; H 6.66.

2-(7,7-Диметил)-4-метоксифенил-4-фенил-4,6,7,8-тетрагидро-

5*H***-хромен-5-он (21b).** Выход 54%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 73–74 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.51 (д, 2H, J=9.0 Γ ц, H-2′,6′), 7.33–7.25 (м, 4H), 7.16 (тт, 1H, J=7.1, 1.4 Γ ц), 6.88 (д, 2H, J=9.0 Γ ц, H-3′,5′), 5.57 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-3), 4.47 (д, 1H, J=5.0 Γ ц, H-4), 3.82 (с, 3H, OCH₃), 2.54 (уш.



c, 2H, CH₂), 2.27 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH₂), 2.20 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH₂), 1.13 (c, 3H, CH₃), 1.05 (c, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 197.4 (C=O), 164.7 (C-8a), 160.1 (\underline{C} -OCH₃), 146.7 (C), 145.5 (C), 128.5 (2CH), 128.2 (2CH), 126.5 (CH), 125.9 (2CH), 125.7 (C), 113.8 (2CH), 112.7 (C), 102.8 (CH-3), 55.4 (OCH₃), 51.0 (CH₂-8), 41.5 (CH₂-6), 35.4 (CH-4), 32.2 (C-7), 29.2 (CH₃), 27.7 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3065, 1676, 1584, 1476, 1433, 1308, 1198, 1178, 1157, 1119, 1088, 1069, 1026, 997, 918, 853, 741, 721, 691. Вычислено для $C_{24}H_{24}O_{3}$, %: C 79.97; H 6.71. Найдено, %: C 79.91; H 6.65.

4-(4-Хлорфенил)-2-(4-этилфенил)-7,7-диметил-4,6,7,8-

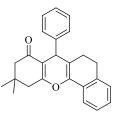
тетрагидро-5*H***-хромен-5-он (21c).** Выход 64%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 123–124 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.49 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 7.27–7.23 (м, 4H), 7.20 (д, 2H, J=8.2 Γ ц), 5.61 (д, 1H, J=4.8 Γ ц), 4.46 (д, 1H, J=4.8 Γ ц), 2.66 (к, 2H, J=7.6 Γ ц, С $\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$), 2.53 (c, 2H, CH₂), 2.27 (д, 1H, J=16.2 Γ ц,

СН₂), 2.20 (д, 1H, J=16.2 Гц, СН₂), 1.23 (т, 3H, J=7.6 Гц, СН₂С \underline{H} ₃), 1.12 (с, 3H, СН₃), 1.04 (с, 3H, СН₃). ¹³С ЯМР (СDСl₃) δ : 197.2 (С=O), 164.8 (С-8a), 147.4 (С), 145.4 (С), 143.9 (С), 132.2 (С), 130.3 (С), 129.7 (2СН), 128.5 (2СН), 128.0 (2СН), 124.6 (2СН), 112.4 (С), 103.1 (СН-3), 50.9 (СН₂-8), 41.5 (СН₂-6), 34.9 (СН-4), 32.2 (С-7), 29.2 (СН₃), 28.7 (\underline{C} H₂CH₃), 27.7 (СН₃), 15.5 (СН₂ \underline{C} H₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2959, 2943, 2874, 1678, 1657, 1628 (С=O), 1510, 1489, 1454, 1431, 1410, 1377, 1310, 1277, 1248, 1213, 1123, 1055, 819. Вычислено для С₂₅H₂₅ClO₂, %: С 76.42; H 6.41. Найдено, %: С 76.48; H 6.46.

Синтез 10,10-диметил-7-арил-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8*H*-бензо[*c*]ксантен-8-онов (21d-h). Смесь 0.8 ммоль 3-арил-2-ароил-2,3-дигидробензофурана 20e-i, 0,49 г (3.2 ммоль) порошкообразного самария, 0.35 г (0.30 мл, 3.2 ммоль) триметилхлорсилана в 15 мл безводного диоксана кипятили в течение 12 ч при перемешивании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, продукт экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃) с последующей перекристаллизацией из смеси гексана и этилацета.

10,10-Диметил-7-фенил-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8Н-

бензо[*c*]**ксантен-8-он (21d).** Выход 86%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 165–166 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.54 (д, 1H, J=7.5 Γ ц), 7.33 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 7.27–7.13 (м, 5H), 7.10 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 4.31 (с, 1H, H-7), 2.83–2.75 (м, 1H, CH₂), 2.72–2.64 (м, 1H, CH₂), 2.59 (д, 1H, J=17.4 Γ ц, CH₂), 2.53 (д, 1H, J=17.4



 Γ ц, CH_2), 2.28–2.19 (м, H, CH_2), 2.26 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH_2), 2.19 (д, 1H, J=16.3 Γ ц, CH_2), 2.17–2.08 (м, 1H, CH_2), 1.13 (с, 3H, CH_3), 1.04 (с, 3H, CH_3). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 197.4 (C=O), 164.2 (C-11a), 144.2 (C), 141.2 (C), 135.6 (C), 129.3 (C), 128.6 (2CH), 128.3 (2CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 120.9 (CH), 114.9 (C), 112.9 (C), 50.9 (CH₂-11), 41.5 (CH₂-9), 39.7 (CH-7), 32.3 (C-10), 29.3 (CH₃), 27.7 (CH₂), 27.6 (CH₃), 25.4 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3028, 2953, 2832, 1684, 1657, 1624, 1491, 1454, 1437, 1379, 1360, 1323, 1221, 1169, 1142, 764, 698. Вычислено для $C_{25}H_{24}O_2$, %: C 84.24; H 6.79. Найдено, %: C 84.30; H 6.73.

10,10-Диметил-7-(4-метоксифенил)-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8*H***- бензо**[*c*]**ксантен-8-он (21e).** Выход 65%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 125–126 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.53 (дд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.25–7.21 (м, 3H), 7.23 (д, 2H, J=8.9 Γ ц, H-2′,6′), 7.18 (тд, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц), 7.08 (дд, 1H, J=7.1,

0.9 Γ ц), 6.77 (д, 2H, J=8.9 Γ ц, H-3',5'), 4.24 (с, 1H, H-7), 3.74 (с, 3H, OCH₃),

2.82-2.63 (м, 2H, CH₂), 2.56 (д, 1H, J=17.4 Γ II, CH₂), 2.51 (д, 1H, J=17.4 Γ II, CH₂), 2.26-2.11 (м, 2H, CH₂), 2.24 (д, 1H, J=16.2 Γ II, CH₂), 2.17 (д, 1H, J=16.2 Γ II, CH₂), 1.11 (с, 3H, CH₃), 1.02 (с, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 197.5 (C=O), 164.1 (C-11a), 158.3 (C-4'), 141.1 (C), 136.4 (C), 135.6 (C), 129.5 (2CH), 129.3 (C), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 126.5 (CH), 120.8 (CH), 115.1 (C), 113.7 (2CH), 113.1 (C), 55.3 (OCH₃), 50.1 (CH₂-11), 41.4 (CH₂-9), 38.8 (CH-7), 32.2 (C-10), 29.2 (CH₃), 27.7 (CH₂), 27.6 (CH₃), 25.3 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2934, 1686, 1659, 1626, 1605, 1582, 1508, 1452, 1377, 1252, 1219, 1053, 1030, 833, 768, 650. Вычислено для $C_{26}H_{26}O_3$, %: C 80.80; H 6.78. Найдено, %: C 80.87; H 6.73.

10,10-Диметил-7-(2-фторфенил)-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8Н-

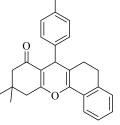
бензо[*c*]**ксантен-8-он (21f).** Выход 52%. Бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.53 (дд, 1H, *J*=7.8, 1.2 Гц), 7.25–7.21 (м, 2H), 7.18 (тд, 1H, *J*=7.3, 1.4 Гц), 7.15–7.07 (м, 2H), 7.04–6.95 (м, 2H), 4.65 (с, 1H, H-7), 2.83–2.75 (м, 1H, CH₂), 2.69–2.61 (м, 1H, CH₂), 2.59 (д, 1H,

O F

J=17.6 Гц, СН₂), 2.54 (д, 1H, J=17.6 Гц, СН₂), 2.31–2.23 (м, 1H, СН₂), 2.27 (д, 1H, J=16.3 Гц, СН₂), 2.19 (д, 1H, J=16.3 Гц, СН₂), 2.15–2.06 (м, 1H, СН₂), 1.14 (с, 3H, СН₃), 1.08 (с, 3H, СН₃). 13 С ЯМР (СDСІ₃) δ : 197.1 (С=O), 165.2 (С-11а), 160.9 (д, $^{1}J_{\text{C-F}}$ =245.0 Гц, $\underline{\text{C}}$ —F), 141.3 (С), 135.6 (С), 130.9 (д, $^{2}J_{\text{C-F}}$ =13.4 Гц, С-1′), 130.3 (д, $^{3}J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, СН_{м-F}), 129.2 (С), 128.3 (д, $J_{\text{C-F}}$ =7.6 Гц, СН), 127.9 (СН), 127.5 (СН), 126.5 (СН), 124.2 (д, $^{3}J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, СН_{м-F} H), 120.9 (СН), 115.4 (д, $^{2}J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, СН-3′), 113.6 (С), 111.6 (С), 50.9 (СН₂-11), 41.4 (СН₂-9), 32.9 (СН-7), 32.2 (С-10), 29.3 (СН₃), 27.6 (СН₂), 27.6 (СН₃), 25.0 (СН₂). ИК $\nu_{\text{Макс.}}$: 2951, 2830, 1688, 1657, 1628, 1587, 1485, 1454, 1379, 1361, 1223, 1055, 760, 733. Вычислено для С₂₅H₂₃FO₂, %: С 80.19; Н 6.19. Найдено, %: С 80.11; Н 6.24.

10,10-Диметил-7-(*n*-толил)-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8*H*-

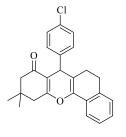
бензо[*c*]ксантен-8-он (21g). Выход 82%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 127–128 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.54 (дд, 1H, J=7.6, 0.9 Γ ц), 7.26–7.16 (м, 4H), 7.09 (д, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.05 (д, 2H, J=7.8 Γ ц), 4.26 (с, 1H, H-7), 2.82–2.63 (м, 2H, CH₂), 2.57 (д, 1H, J=17.4 Γ ц, CH₂), 2.52 (д, 1H, J=17.4 Γ ц, CH₂), 2.27



(c, 3H, CH₃), 2.27–2.10 (м, 4H, 2CH₂), 1.12 (с, 3H, CH₃), 1.04 (с, 3H, CH₃). 13 C ЯМР (CDCl₃) δ : 197.4 (C=O), 164.1 (C-11a), 141.2 (C), 141.1 (C), 136.1 (C), 135.5 (C), 129.3 (C), 129.0 (2CH), 128.4 (2CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 126.4 (CH), 120.8 (CH), 115.0 (C), 113.0 (C), 50.1 (CH₂-11), 41.5 (CH₂-9), 39.3 (CH-7), 32.5 (C-10), 29.3 (CH₃), 27.8 (CH₂), 27.7 (CH₃), 25.3 (CH₂), 21.2 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2932, 1690, 1663, 1628, 1607, 1510, 1493, 1451, 1377, 1223, 1053, 1035, 1012, 831, 767. Вычислено для $C_{26}H_{26}O_{2}$, %: C 84.29; H 7.07. Найдено, %: C 84.36; H 6.99.

10,10-Диметил-7-(4-хлорфенил)-5,6,7,9,10,11-гексагидро-8Н-

бензо[*c*]ксантен-8-он (21h). Выход 72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 151–152 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.45 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 7.29 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.25–7.21 (м, 1H), 7.23 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.19 (тд, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц), 7.11 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 4.21 (с, 1H, H-7), 2.76–2.67 (м, 1H, CH₂), 2.59–2.52 (м, 3H,



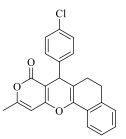
CH₂), 2.27–2.15 (м, 1H, CH₂), 2.22 (д, 1H, J=16.0 Γ ц, CH₂), 2.05 (д, 1H, J=16.0 Γ ц, CH₂), 1.95–1.84 (м, 1H, CH₂), 1.02 (с, 3H, CH₃), 0.94 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 196.8 (C=O), 164.9 (С-11a), 143.6 (С), 140.9 (С), 135.6 (С), 131.5 (С), 130.4 (2СH), 128.9 (С), 128.7 (2СH), 128.6 (СH), 128.0 (CH), 127.0 (CH), 121.1 (CH), 114.7 (С), 111.9 (С), 50.7 (CH₂-11), 40.7 (CH₂-9), 38.9 (CH-7), 32.3 (C-10), 29.1 (CH₃), 27.3 (CH₃), 27.3 (CH₂), 25.1 (CH₂). ИК ν_{MAKC} : 2955, 2878, 1680, 1653

(C=O), 1622, 1489, 1470, 1379, 1362, 1219, 1055, 839, 768, 656. Вычислено для С₂₅H₂₃ClO₂, %: С 76.81; Н 5.93. Найдено, %: С 76.86; Н 5.86.

Синтез 10-метил-7-арил-5,7-дигидро-6*H*,8*H*-бензо[*h*]пирано[4,3-*b*]хромен-8-онов (23a-d). Смесь 0.8 ммоль соответствующего 3-арил-2-ароил-2,3-дигидробензофурана 22a-e, 0.49 г (3.2 ммоль) порошкообразного самария, 0.35 г (0.30 мл, 3.2 ммоль) триметилхлорсилана в 15 мл безводного диоксана кипятили в течение 12 ч при перемешивании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, продукт экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — CHCl₃) с последующей перекристаллизацией из смеси гексана и этилацетата.

10-Метил-7-(4-хлорфенил)-5,7-дигидро-6*H*,8*H*-бензо[*h*]пирано[4,3-*b*]хромен-8-он

(23а). Выход 44%. Бесцветные кристаллы, т. пл. 209–210 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.50 (д, 1H, J=6.6 Гц), 7.33–7.20 (м, 6H), 7.4 (д, 1H, J=6.7 Гц), 6.40 (с, 1H, H-11), 4.32 (с, 1H, H-7), 2.78–2.71 (м, 1H, CH₂), 2.63–2.55 (м, 1H, CH₂), 2.29–2.21 (м, 1H, CH₂), 2.18 (с, 3H, CH₃), 1.94–1.85 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 162.7 (С), 162.6 (С), 160.4 (С), 142.4 (С), 140.8 (С), 135.9



(C), 132.1 (C), 130.7 (2CH), 128.9 (CH), 128.8 (2CH), 128.5 (C), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 121.2 (CH), 113.9 (C), 100.1 (C), 99.2 (CH-11), 39.3 (CH-7), 27.1 (CH₂), 25.1 (CH₂), 19.8 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3069, 2853, 1697 (C=O), 1647, 1589, 1483, 1451, 1404, 1387, 1364, 1319, 1256, 1225, 1086, 1072, 1043, 1011, 980, 831, 810, 758, 729. Вычислено для $C_{23}H_{17}ClO_3$, %: C 73.31; H 4.55. Найдено, %: C 73.38; H 4.50.

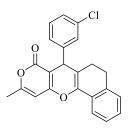
10-Метил-7-(n-толил)-5,7-дигидро-6H,8H-бензо[h]пирано[4,3-b]хромен-8-он (23b).

Выход 47%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 203–204 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.49 (дд, 1H, J=7.6, 1.1 Γ ц), 7.26 (тд, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.21 (тд, 1H, J=7.3, 1.4 Γ ц), 7.15–7.11 (м, 1H), 7.12 (д, 2H, J=8.0 Γ ц), 7.05 (д, 2H, J=8.0 Γ ц), 6.39 (с, 1H, H-11), 4.22 (с, 1H, H-7), 2.78–2.70 (м, 1H, CH₂), 2.61–2.53 (м, 1H, CH₂), 2.28–2.20 (м, 1H, CH₂), 2.21 (с, 3H, CH₃), 2.18 (с, 3H, CH₃), 1.96–1.90

(м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 162.7 (С), 162.3 (С), 160.2 (С), 140.5 (С), 140.4 (С), 136.5 (С), 135.7 (С), 129.5 (2СН), 128.7 (ЗСН), 128.7 (С), 128.1 (СН), 127.1 (СН), 121.1 (СН), 114.6 (С), 100.6 (С), 99.2 (СН-11), 39.5 (СН-7), 27.2 (СН₂), 25.2 (СН₂), 21.2 (С₆H₄-<u>С</u>H₃), 19.9 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3071, 3019, 2859, 1699 (С=О), 1647, 1589, 1510, 1491, 1449, 1402, 1364, 1323, 1256, 1224, 1044, 980, 808, 781, 758, 729. Вычислено для С₂₄H₂₀O₃, %: С 80.88; Н 5.66. Найдено, %: С 80.81; Н 5.72.

10-Метил-7-(3-хлорфенил)-5,7-дигидро-6H,8H-бензо[h]пирано[4,3-b]хромен-8-он

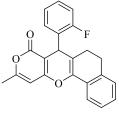
(23c). Выход 43%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 217–218 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 7.51 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 7.31–7.20 (м, 6H), 7.15 (д, 1H, J=7.1 Γ ц), 6.42 (c, 1H, H-11), 4.35 (c, 1H, H-7), 2.80–2.71 (м, 1H, CH₂), 2.64–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.31–2.23 (м, 1H, CH₂), 2.19 (c, 1H, CH₃), 1.95–1.87 (м, 1H, CH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 162.7 (C), 160.5 (C), 145.9 (C), 140.8 (C), 135.8 (C), 133.4



(C), 130.8 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (C), 128.2 (CH), 127.6 (2CH), 127.1 (CH), 121.2 (CH), 113.8 (C), 99.8 (C), 99.3 (CH-11), 39.6 (CH-7), 27.2 (CH₂), 25.1 (CH₂), 19.9 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1697 (C=O), 1643, 1587, 1402, 1323, 1256, 1221, 1136, 1047, 1009, 982, 939, 823, 795, 779, 759, 733, 679. Вычислено для $C_{23}H_{17}ClO_3$, %: C 73.31; H 4.55. Найдено, %: C 73.22; H 4.62.

10-Метил-7-(2-фторфенил)-5,7-дигидро-6Н,8Н-

бензо[*h*]пирано[4,3-*b*]хромен-8-он (23d). Выход 60%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 262–263 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 7.51 (д, 1H, J=7.4 Гп), 7.27–7.19 (м, 4H), 7.14–7.04 (м, 3H), 6.32 (с, 1H, H-11), 4.61 (с, 1H, H-7), 2.83–2.75 (м, 1H, CH₂), 2.64–2.56 (м, 1H, CH₂), 2.33–2.25 (м, 1H,



СН₂), 2.21 (с, 3H, CH₃), 2.01–1.93 (м, 1H, CH₂), ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 162.5 (С), 162.4 (С), 161.0 (С), 161.1 (д, ${}^{1}J_{\text{C-F}}$ =245.0 Гц, С–F), 141.1 (С), 135.8 (С), 131.0 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, СН), 130.1 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =13.4 Гц, С_{o-F}), 129.4 (д, ${}^{3}J_{\text{C-F}}$ =8.6 Гц, СН_{m-F}), 128.7 (СН), 128.7 (С), 128.0 (СН), 127.0 (СН), 125.0 (д, ${}^{4}J_{\text{C-F}}$ =2.9 Гц, СН_{n-F}), 121.2 (СН), 115.7 (д, ${}^{2}J_{\text{C-F}}$ =21.9 Гц, СН_{o-F}), 113.1 (С), 99.3 (С), 99.1 (СН-11), 33.9 (СН-7), 27.2 (СН₂), 25.1 (СН₂), 19.8 (СН₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2936, 2832, 1703 (С=O), 1649, 1587, 1487, 1450, 1404, 1387, 1362, 1258, 1234, 1188, 1136, 1047, 1001, 982, 821, 760. Вычислено для С₂₃Н₁₇FO₃, %: С 76.66; H 4.75. Найдено, %: С 76.75; H 4.79.

Синтез 7-арил-8,9-дигидро-6*H*,7*H*-бензо[*h*]хромено[4,3-*b*]хромен-6-онов (25а-f). Смесь 0.8 ммоль 3-арил-2-ароил-2,3-дигидрофурана 24а—e, 0.42 г (6.4 ммоль) цинковой пыли, 0.75 г (3.2 ммоль) хлорида циркония (IV) в 15 мл безводного диоксана кипятили в течение 12 ч при перемешивании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали, выливали в воду, продукт экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃) с последующей перекристаллизацией из метанола.

7-Фенил-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-b]хромен-6-он

(25а). Выход 66%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 232–233 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 8.13 (дд, 1H, J=7.8, 1.2 Γ ц), 7.78 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.68–7.64 (м, 1H), 7.46 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Γ ц), 7.37 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.35–7.31 (м, 3H), 7.29–7.16 (м, 5H), 4.47 (с, 1H, H-7), 2.87–2.79 (м, 1H, CH₂),

2.71–2.62 (м, 1H, CH₂), 2.40–2.32 (м, 1H, CH₂), 2.10–2.01 (м. 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО-d₆, 100 °C) δ : 160.7 (C=O), 155.5 (C), 152.8 (C), 143.2 (C), 140.9 (C), 135.8 (C), 132.9 (CH), 128.9 (4CH), 128.9 (C), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 125.1 (CH), 123.3 (CH), 121.5 (CH), 116.9 (CH), 114.6 (2C), 103.8 (C), 40.8 (CH-7), 27.3 (CH₂), 25.5 (CH₂). V_{MAKC} : 1713 (C=O), 1688, 1632, 1612, 1576, 1491, 1452, 1387, 1173, 1109, 1041, 833, 772, 764. Вычислено для С₂₆Н₁₈О₃, %: С 82.52; Н 4.79. Найдено, %: С 82.41; Н 4.73.

7-(4-Хлорфенил)-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-

b|**хромен-6-он (25b).** Выход 55%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 255–256 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 8.11 (д, 1H, J=7.3 Гц), 7.78 (д, 1H, J=7.6 Гц), 7.65 (дд, 1H, J=7.9, 6.9 Γ ц), 7.45 (т, 1H, J=7.4 Γ ц), 7.37–7.23 (м, 7H), 7.78 (д, 1H, J=7.4 Гц), 4.50 (c, 1H, CH-7), 2.86–2.79 (м, 1H, CH₂), 2.73–2.65 (м, 1H, CH₂), 2.39–2.29 (M, 1H, CH₂), 2.10–2.02 (M, 1H, CH₂). 13 C MMP (ДМСО- d_6 , 100 °C) δ : 160.7 (C=O), 155.6 (C), 152.9 (C), 142.1 (C), 141.2 (C), 135.9 (C), 132.9 (CH), 132.4 (C), 130.7 (2CH), 128.9 (CH), 128.8 (2CH), 128.7 (C), 128.0 (CH), 127.1 (CH), 125.1 (CH), 123.3 (CH), 121.5 (CH),

7-(4-Метоксифенил)-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-b]хромен-6-он (25c).

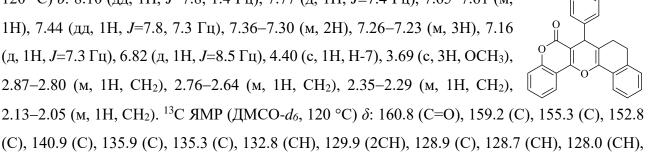
116.9 (CH), 114.6 (C), 114.0 (C), 103.5 (C), 40.3 (CH-7), 27.3 (CH₂), 25.2 (CH₂). ИК *у*макс.: 3049,

2832, 1711 (C=O), 1630, 1609, 1574, 1485, 1454, 1439, 1389, 1256, 1171, 1109, 1090, 1049, 1013,

998, 833, 752, 746, 725. Вычислено для C₂₆H₁₇ClO₃, %: С 75.64; Н 4.15. Найдено, %: С 75.70; Н

Выход 48%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 222–223 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.10 (дд, 1H, J=7.8, 1.4 Γ ц), 7.77 (д, 1H, J=7.4 Γ ц), 7.65–7.61 (м, 1Н), 7.44 (дд, 1Н, Ј=7.8, 7.3 Гц), 7.36–7.30 (м, 2Н), 7.26–7.23 (м, 3Н), 7.16 $(д, 1H, J=7.3 \Gamma ц), 6.82 (д, 1H, J=8.5 \Gamma ц), 4.40 (с, 1H, H-7), 3.69 (с, 3H, OCH₃),$ 2.87–2.80 (M, 1H, CH₂), 2.76–2.64 (M, 1H, CH₂), 2.35–2.29 (M, 1H, CH₂),

4.20.



(C), 140.9 (C), 135.9 (C), 135.3 (C), 132.8 (CH), 129.9 (2CH), 128.9 (C), 128.7 (CH), 128.0 (CH), 127.1 (CH), 125.0 (CH), 123.2 (CH), 121.4 (CH), 116.9 (CH), 114.8 (C), 114.7 (2CH), 114.7 (C), 104.1 (C), 55.7 (OCH₃), 40.0 (CH-7), 27.4 (CH₂), 25.3 (CH₂). V_{Makc} : 2926, 2833, 1707 (C=O), 1682, 1628, 1609, 1576, 1510, 1493, 1387, 1252, 1173, 1107, 1028, 827, 746. Вычислено для С27Н20О4, %: С 79.40; Н 4.94. Найдено, %: С 79.51; Н 4.88.

 $7-(2-\Phi$ торфенил)-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-b]хромен-6-он (25d).

Выход 62%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 209–210 °С. 1 Н ЯМР (ДМСО- d_{6}) δ : 8.14 (дд, 1H, J=8.0, 1.6 Γ ц), 7.77 (д, 1H, J=6.6 Γ ц), 7.70–7.66 (м, 1H), 7.50–7.44 $(M, 1H), 7.41 (Д, 1H, J=8.4), 7.33-7.23 (M, 4H), 7.15 (Д, 1H, J=8.4 <math>\Gamma$ Ц), 7.11-7.07 (M, 2H), 4.74 (c, 1H, H-7), 2.84–2.76 (M, 1H, CH₂), 2.64–2.57 (M, 1H, CH₂),

2.35–2.26 (м, 1H, CH₂), 2.01–1.93 (м, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 160.9 (д, ${}^{1}J_{C-F}$ =244.1 Гц, C–F), 160.7 (C=O), 156.1 (C), 152.6 (C), 140.8 (C), 135.7 (C), 133.2 (СН), 131.1 (д, ${}^{4}J_{\text{C-F}}$ =3.8 Гц, CH_{n-F}), 129.8 (д, ${}^{3}J_{C-F}$ =8.6 Гц, CH_{M-F}), 129.7 (д, ${}^{2}J_{C-F}$ =19.1 Гц, C_{o-F}), 129.0 (СН), 128.5 (С), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 125.3 (μ , $J_{C-F}=5.7 \Gamma \mu$, CH_{M-F}), 125.2 (CH), 123.5 (CH), 121.5 (CH), 117.1 (CH), 115.8 (д, ${}^{2}J_{C-F}$ =21.9 Гц, CH_{g-F}), 114.2 (С), 113.1 (С), 102.2 (С), 34.1 (СН-7), 27.1 (СН₂), 24.9 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3071, 2929, 1717 (C=O), 1630, 1609, 1574, 1489, 1454, 1387, 1364, 1252, 1233, 1198, 1177, 1096, 1045, 754, 729, 680. Вычислено для С₂₆Н₁₇FO₃, %: С 78.78; Н 4.32. Найдено, %: С 78.88; H 4.26.

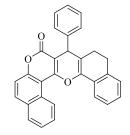
7-(n-Tолил)-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-b]хромен-6-он (25e).72%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 221–222 °С. 1 Н ЯМР (ДМСО- d_{6}) δ : 8.15 (д, 1H, J=7.4 Γ ц), 7.78 (д, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.69–7.64 (м, 1H), 7.46 (дд, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.40 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 7.32 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.25 (т, 1H, J=7.3 Γ ц), 7.20-7.17 (м, 3H), 7.06 (д, 2H, J=8.2 Гц), 4.39 (с, 1H, H-7), 2.79-2.74 (м, 1H, CH₂), 2.66–2.60 (M, 1H, CH₂), 2.36–2.28 (M, 1H, CH₂), 2.21 (c, 3H, CH₃), 2.02–1.97 (M, 1H, CH₂). 13 C ЯМР (ДМСО- d_6) δ : 160.9 (C=O), 155.3 (C), 152.6 (C), 140.5 (C), 140.2 (C), 136.7 (C), 135.7 (C), 133.1 (CH), 129.6 (2CH), 128.9 (3CH), 128.7 (C), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 125.2 (CH), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 117.0 (CH), 114.7 (C), 114.4 (C), 103.7 (C), 40.1 (CH-7), 27.2 (CH₂), 25.1 (CH₂), 21.1 (CH₃). MK ν_{Make} : 2924, 2361, 2342, 1713 (C=O), 1632, 1611, 1576, 1495,

1454, 1385, 1364, 1325, 1256, 1173, 1107, 1044, 998, 887, 758, 727, 691. Вычислено для С₂₇Н₂₀О₃,

9-Фенил-10,11-дигидро-8*H*,9*H*-бензо[*f*|бензо[7,8]хромено[3,2-

%: С 82.63; Н 5.14. Найдено, %: С 82.68; Н 5.10.

с|хромен-8-он (25f). Получен аналогично 25а-е. Выход 51%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 250–251 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.17 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 8.06 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.85–7.79 (м, 2H), 7.67–7.62 (м, 2H), 7.48 (д, 1H, $J=8.9 \Gamma II$), 7.42–7.40 (M, 3H), 7.30–7.26 (M, 3H), 7.23–7.17 (M, 2H), 4.57 (c, 1H,



Выход

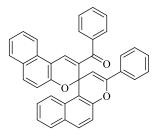
H-9), 2.86–2.80 (M, 1H, CH₂), 2.78–2.71 (M, 1H, CH₂), 2.41–2.35 (M, 1H, CH₂), 2.17–2.11 (M, 1H, CH₂). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 160.6 (C=O), 159.0 (C), 153.6 (C), 143.4 (C), 142.2 (C), 136.3 (C), 134.4 (CH), 131.3 (C), 129.8 (CH), 129.1 (C), 128.9 (2CH), 128.8 (3CH), 128.8 (CH), 128.7 (C), 128.3 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 121.5 (CH), 117.5 (CH), 115.5 (C), 108.3 (C), 104.2 (C), 41.0 (CH-9), 27.5 (CH₂), 25.5 (CH₂). V_{Makc} : 2833, 1713 (C=O), 1682, 1624, 1352, 1258, 1233, 1053, 1038, 1011, 829, 750, 700. Вычислено для С₃₀Н₂₀О₃, %: С 84.09; Н 4.70. Найдено, %: С 83,98; Н 4.75.

3.9. Синтез производных 1,3'-спироби(бензо[f]хромена)

Общая методика синтеза спиро-(би[бензо[f]хромен]-2-ил)метанонов **26а**—**е**. Смесь 1.55 ммоль соответствующего 1H-бензо[f]хромена **8а,с,f,i,l** и 0.17 г (1.55 ммоль) диоксида селена в 8 мл сухого диоксана кипятили в течение 8 ч. Раствор охлаждали, выпавший селен отфильтровывали. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1), с последующей перекристаллизацией из смеси MeOH/TГФ (7:1).

Фенил(3-фенил-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2-ил)метанон

(**26а**). Выход 74%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 253–254 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 80 °C) δ : 8.75 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 8.01–7.82 (м, 8H), 7.64 (д, 2H, J=7.1 Γ ц), 7.57–7.33 (м, 11H), 7.10 (д, 1H, J=9.0 Γ ц), 6.39 (с, 1H). ¹³C ЯМР (ДМСО- d_6 , 80 °C) δ : 192.5 (C=O), 151.5 (C), 150.1 (C), 146.8

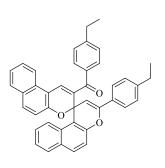


(C), 138.0 (C), 134.5 (C), 134.5 (CH), 132.9 (C), 132.6 (CH), 131.7 (2C), 131.3 (CH), 130.8 (C), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (2CH), 129.8 (C), 129.3 (2CH), 129.1 (2CH), 128.8 (2CH), 128.5 (CH), 127.2 (CH), 126.5 (CH), 125.7 (2CH), 124.9 (CH), 124.8 (CH), 121.8 (CH), 118.7 (CH), 118.0 (CH), 112.8 (C), 112.6 (C), 98.8 (CH), 77.4 ($C_{\text{спиро}}$). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3059, 1667 (C=O), 1641, 1622, 1599, 1562, 1447, 1435, 1337, 1298, 1276, 1236, 1211, 1194, 1080, 1026, 949, 866, 839, 812, 745, 723, 689. Вычислено для $C_{38}H_{24}O_3$, %: C 86.34; H 4.58. Найдено, %: C 86.23; H 4.52.

Рентгеноструктурное исследование фенил(3-фенил-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2-ил)метанона 26a проведено при температуре 100 К с использованием дифрактометра Stoe STRADI-VARI Pilatus-100K. Кристаллы выращены из смеси этанол—хлористый метилен 1:1 путем насыщения этанола парами дихлорметана. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: a = 9.2106(3) Å, b = 9.5117(3) Å, c = 16.4585(6) Å, $\alpha = 104.307(3)^{\circ}$, $\beta = 98.682(3)^{\circ}$, $\gamma = 94.909^{\circ}$, V = 1369.76(8) Å³, M = 528.57, $\partial_{\text{выч}} = 1.282$ г/см³, Z = 2, μ (Си $K\alpha$) = 0.634 мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах $4.8080^{\circ} \le 0.634$ мм⁻¹, F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах F(000) = 552. Сбор дифракционных F(000) = 552. Сбор

(4-Этилфенил)[3-(4-этилфенил)-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-

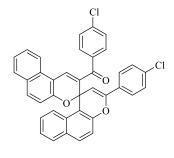
2'-ил]метанон (**26b**). Выход 68%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 228–230 °C. ¹H ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.74 (д, 1H, J=8.7 Гц), 8.01–7.83 (м, 6H), 7.70 (д, 1H, J=7.4 Гц), 7.57–7.53 (м, 1H), 7.56 (д, 2H, J=7.3 Гц), 7.47–7.41 (м, 3H), 7.33 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Гц), 7.23 (д, 2H, J=8.7 Гц), 7.20 (д, 2H, J=8.5 Гц), 7.08 (д, 1H, J=8.9 Гц), 6.28 (с, 1H),



2.65-2.60 (м, 4H, 2CH₂), 2.19-2.14 (м, 6H, 2CH₃). 13 С ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 192.1 (C=O), 151.4 (C), 150.1 (C), 148.9 (C), 147.1 (C), 146.2 (C), 135.8 (C), 135.1 (C), 134.2 (CH), 131.9 (C), 131.8 (C), 131.2 (CH), 130.9 (C), 130.6 (C), 130.0 (2CH), 130.0 (C), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (2CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (2CH), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 125.8 (2CH), 124.8 (CH), 124.7 (CH), 121.8 (CH), 118.7 (CH), 117.9 (CH), 112.8 (C), 98.4 (CH), 77.7 (С_{спиро}), 28.5 (CH₂), 28.4 (CH₂), 15.4 (CH₃), 15.1 (CH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2965, 1665 (C=O), 1641, 1624, 1605, 1564, 1514, 1458, 1410, 1339, 1298, 1256, 1237, 1126, 1018, 1001, 947, 922, 866, 835, 816, 744. Вычислено для $C_{42}H_{32}O_3$, %: C 86.27; H 5.52. Найдено, %: C 86.37; H 5.47.

(4-Хлорфенил)[3-(4-хлорфенил)-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2'-ил]метанон (26c).

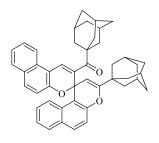
Выход 71%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 250–251 °C. ¹Н ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 8.72 (д, 1H, J=8.7 Гц), 8.06 (д, 1H, J=8.5 Гц), 7.98–7.93 (м, 3H), 7.90–7.82 (м, 4H), 7.64 (д, 2H, J=8.2 Гц), 7.57 (дд, 1H, J=7.3, 7.1 Гц), 7.49–7.40 (м, 7H), 7.35 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Гц), 7.09 (д, 1H, J=8.9 Гц), 6.40 (с, 1H). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 120 °C) δ : 191.3 (C=O), 151.5 (C), 150.0 (C), 146.1 (C), 137.7 (C), 136.8 (C), 135.0 (C),



134.6 (СН), 134.3 (С), 131.9 (С), 131.9 (С), 131.8 (С), 131.5 (2СН), 131.4 (СН), 130.9 (С), 130.1 (СН), 129.9 (С), 129.3 (СН), 129.3 (СН), 129.2 (2СН), 128.9 (2СН), 128.5 (СН), 127.6 (2СН), 127.2 (СН), 126.4 (СН), 124.9 (СН), 124.9 (СН), 122.0 (СН), 118.7 (СН), 117.8 (СН), 112.8 (С), 112.6 (С), 99.4 (СН), 77.3 (С_{спиро}). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1667 (С=O), 1643, 1622, 1582, 1562, 1516, 1493, 1456, 1346, 1327, 1298, 1238, 1126, 1084, 1015, 947, 920, 866, 854, 814, 802, 745, 698. Вычислено для С₃₈Н₂₂Сl₂O₃, %: С 76.39; Н 3.71. Найдено, %: С 76.32; Н 3.75.

(Адамантан-1-ил)[3-(адамантан-1-ил)-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2'-ил]метанон

(26d). Выход 65%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 238–240 °C. 1 H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.62 (д, 1H, J=8.2 Γ ц), 8.04 (д, 1H, J=8.4 Γ ц), 7.84–7.82 (м, 1H), 7.80 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.76 (д, 2H, J=8.5 Γ ц), 7.62 (ддд, 1H, J=8.2, 7.1, 1.2 Γ ц), 7.43 (ддд, 1H, J=7.8, 6.6, 0.7 Γ ц), 7.38–7.30 (м, 2H), 7.26 (д, 1H, J=8.4 Γ ц), 7.07 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 5.44 (с, 1H), 2.00 (уш. c, 3H, CH_{Ad}),

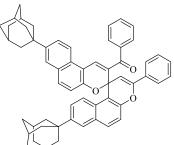


1.91–1.50 (M, 27H, CHAd, CH₂ Ad). ¹³C β MP (CDCl₃) δ : 204.5 (C=O), 156.7 (C), 150.5 (C), 150.3 (C), 135.9 (C), 132.4 (CH), 131.7 (C), 131.4 (C), 130.4 (CH), 130.3 (C), 129.5 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 126.0 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 121.5 (CH), 120.9 (CH), 119.2

(СН), 117.9 (СН), 112.3 (С), 111.7 (С), 95.4 (СН), 77.8 (С_{спиро}), 47.3 (С_{Ad}), 39.9 (ЗСН_{2 Ad}), 39.5 (ЗСН_{2 Ad}), 36.9 (ЗСН_{2 Ad}), 36.5 (ЗСН_{2 Ad}), 36.4 (С_{Ad}), 28.3 (ЗСН_{Ad}), 28.3 (ЗСН_{Ad}). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2983 (СН_{Ad}), 1689 (С=О), 1647, 1619, 1580, 1550, 1525, 1493, 1456, 1343, 1320, 1270, 1222, 1196, 1099, 1015, 947, 915, 879, 860, 832, 814, 755, 690. Вычислено для С₄₆Н₄₄О₃, %: С 85.68; Н 6.88. Найдено, %: С 85.77; Н 6.95.

[8'-(Адамантан-1-ил)-8-(адамантан-1-ил)-3-фенил-1,3'-спироби[бензо[f]хромен]-2'-ил](фенил)метанон (26e). Выход 79%. Светло-желтые кристаллы;

т. пл. 275–277 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.72 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.88–7.78 (м, 5H), 7.72–7.61 (м, 6H), 7.50–7.32 (м, 8H), 7.10 (д, 1H, J=8.7 Гц), 6.26 (с, 1H), 2.16–1.72 (м, 30H, CH_{Ad}, CH₂ Ad). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 192.7 (C=O), 151.3 (C), 150.0 (C), 147.5 (C), 147.4 (C), 147.0 (C), 138.1 (C), 135.0 (C), 134.0 (CH), 133.3 (C), 131.9 (CH),



131.8 (C), 131.0 (CH), 129.9 (2CH), 129.8 (CH), 129.7 (C), 129.6 (C), 129.3 (CH), 128.7 (C), 128.4 (2CH), 128.1 (2CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (2CH), 124.5 (CH), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 120.9 (CH), 118.9 (CH), 117.5 (CH), 117.4 (C), 111.7 (C), 97.7 (CH), 77.7 (С_{спиро}), 43.2 (3CH₂ Ad), 43.1 (3CH₂ Ad), 36.9 (6CH₂ Ad), 36.2 (CAd), 36.1 (CAd), 29.0 (6CH_{Ad}). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3051, 2980 (CH_{Ad}), 1667 (C=O), 1643, 1630, 1598, 1552, 1495, 1459, 1326, 1298, 1256, 1221, 1146, 1020, 992, 950, 922, 840, 811, 754. Вычислено для $C_{58}H_{52}O_3$, %: C 87.40; H 6.58. Найдено, %: C 87.52; H 6.66.

5,7,8-Триметокси-2-фенил-4*H***-хромен (28і).** Получен по известной методике [33] из 5,7,8-триметоксифлавон **28h** [169–171]. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1. Выход 74%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 125–126 °C

(ЕtOH). 1 Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.73–7.71 (м, 2H), 7.40–7.38 (м, 2H), 7.34–7.29 (м, 1H), 6.20 (с, 1H, H-6), 5.56 (т, 1H, J=3.9 Γ ц, H-3), 3.89 (с, 3H, CH₃O), 3.88 (с, 3H, CH₃O), 3.80 (с, 3H, CH₃O), 3.38 (д, 2H, J=3.9 Γ ц, CH₂). 13 С ЯМР (CDCl₃) δ : 152.9 (С), 151.9 (С), 148.2 (С), 146.2 (С), 134.5 (С), 131.6 (С), 128.4 (2CH), 128.3 (СН), 124.5 (2CH), 102.4 (С), 96.7 (СН), 91.2 (СН), 61.5 (ОСН₃), 56.6 (ОСН₃), 55.8 (ОСН₃), 19.7 (СH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2953, 1665 (С=С $_{\text{пиран.}}$), 1589, 152, 1489, 1435, 1417, 1342, 1231, 1130, 982, 937, 841, 785, 758, 696. Вычислено для С₂₄Н₂₂О₄, %: С 72.47; Н 6.08. Найдено, %: С 72.40; Н 6.04.

Окисление 5,7,8-триметокси-2-фенил-4*H*-хромена (28i). Раствор 1.2 ммоль 5,7,8-триметокси-2-фенил-4*H*-хромена 28i и 0.2 г (1.8 ммоль) диоксида селена в 8 мл сухого диоксана кипятили в течение 4 ч. Реакционную смесь охлаждали, и выпавший селен отфильтровывали. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl₃).

2-Бензоил-4,6,7-триметоксибензофуран (29b). Выход 15%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 132–134 °C (МеОН). ¹Н ЯМР (СDСІ₃) δ: 8.00–7.98 (м, 2H), 7.60 (тт, 1H, *J*=7.3, 1.4 Гц, H-4'), 7.54 (с, 1H, H-3), 6.40 °C (т, 1H, H-5), 4.08 (с, 3H, OCH₃), 3.97 (с, 3H, OCH₃), 3.92 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (СDСІ₃) δ: 183.5 (С=О), 152.9 (С), 151.4 (С), 150.2 (С), 149.6 (С), 137.7 (С), 132.6 (СН), 129.4 (2СН), 129.2 (С), 128.5 (2СН), 115.3 (СН), 113.4 (С), 93.1 (СН), 61.4 (ОСН₃), 57.5 (ОСН₃), 56.0 (ОСН₃). ИК *у*макс.: 2856, 1638 (С=О), 1591, 1552, 1514, 1479, 1412, 1375, 1318, 1256, 1228, 1180, 1152, 1032, 1014, 995, 941, 872, 853, 736, 694. Вычислено для С₂₂Н₁6О₃, %: С 69.22; Н 5.16. Найдено, %: С 69.29; Н 5.13.

<u>2-Бензоил-4,6,7-триметоксибензофуран</u> (**29а**). Выход 58%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 142–143 °C (MeOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 8.22 (д, 1H, *J*=15.8 Гц), 8.03–8.01 (м, 2H), 7.97 (д, 1H, *J*=15.8 Гц), 7.54–7.44 (м, 3H), 6.65 (с, 1H, OH), 6.07 (с, 1H, H-5), 3.91 (с, 3H, OCH₃), 3.87 (с, 3H, OCH₃), 3.85 (с, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 192.0 (C=O), 157.0 (C), 154.1 (C), 150.7 (C), 139.2 (C), 135.9 (CH), 132.2 (CH), 129.8 (C), 128.6 (2CH), 128.6 (2CH), 122.6 (CH), 105.3 (C), 88.3 (CH), 61.4 (OCH₃), 56.0 (OCH₃), 56.0 (OCH₃). Вычислено для С₂₂H₁₆O₃, %: С 68.78; Н 5.77. Найдено, %: С 68.70; Н 5.81.

3.10. Синтез 2-ароилнафто[2,1-b]фуранов и 2-ароилбензофуранов

Общая методика синтеза 2-ароилбензофуранов **30а-b и** 2-ароилнафто[2,1-*b*]фуранов **30с-g**. Раствор 1.2 ммоль соответствующего 2,4-диарил-4*H*-хромена и 0.2 г (1.8 ммоль) диоксида селена в 8 мл сухого диоксана кипятили в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали, и выпавший селен отфильтровывали. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси *i*-PrOH/TГФ (7:1) или колоночной хроматографией на силикагеле с последующей перекристаллизацией.

(4-Метоксифенил)(3-фенилбензофуран-2-ил)метанон (30а).
Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl₃). Выход 57%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 133–135 °C (МеОН/Н₂О, 5:1). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ: 7.94 (д, 2H, *J*=9.0 Гц), 7.71 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 7.64 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 7.54–7.49 (м, 3H), 7.42–7.32 (м, 4H), 6.85 (д, 2H, *J* = 9.0 Гц), 3.83 (с, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ: 184.3 (C=O), 163.5 (С—ОСН₃), 154.6 (С), 147.6 (С), 132.5 (2CH), 131.2 (С), 130.1 (2CH), 130.0 (С), 128.5 (С), 125.5 (2CH), 128.3 (CH), 128.2 (С), 128.0 (СН), 123.9 (СН), 122.3 (СН), 113.6 (2CH), 112.4 (СН), 55.6 (ОСН₃). ИК ν_{макс.}: 2841, 1634 (С=О), 1589, 1549, 1506, 1489, 1443, 1368, 1312, 1290, 1254, 1233, 1177, 1161, 1030, 1013, 991, 955, 880, 843, 748, 694. Масс-спектр, *m/z* (*I_{omus}*, %): 328 [М]⁺ (36), 327 [М-Н]⁺ (60), 326 (12), 297 (4), 284

(6), 255 (8), 226 (10), 193 (6), 165 (78), 164 (74), 163 (62), 139 (40), 135 (82), 115 (14), 107 (24),

92 (66), 77 (100), 64 (28), 50 (10). Вычислено для C₂₂H₁₆O₃, %: С 80.47; Н 4.91. Найдено, %: С 80.40; Н 4.95.

(*n*-Толил)(3-фенилбензофуран-2-ил) метанон (30b). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1). Выход 37%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 75–76 °C (MeOH/H₂O, 5:1). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 7.82 (д, 2H, *J*=8.2 Гц), 7.71 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 7.64 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 7.54–7.50 (м, 3H), 7.41–7.33 (м, 4H), 7.16 (д, 2H, *J*=8.0 Гц), 2.38 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 185.5 (C=O), 154.6 (C), 147.5 (C), 143.7 (C), 134.7 (C), 131.1 (C), 130.2 (2CH), 130.1 (2CH), 129.0 (C), 128.9 (2CH), 128.5 (2CH), 128.3 (CH), 128.2 (C), 128.1 (CH), 124.0 (CH), 122.4 (CH), 112.4 (CH), 21.8 (CH₃). ИК *v*_{макс.}: 3028, 1645 (C=O), 1605, 1557, 1491, 1445, 1368, 1337, 1314, 1288, 1260, 1180, 1163, 1013, 988, 953, 878, 743, 696. Масс-спектр, *m/z* (*I_{omu}*, %): 312 [M]⁺

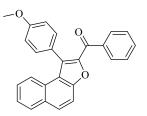
(58), 311 [M–H]⁺ (100), 268 (4), 255 (6), 221 (4), 165 (28), 164 (20), 139 (10), 119 (28), 91 (46), 65

Фенил(1-фенилнафто[2,1-*b***]фуран-2-ил)метанон (30с).** Выход 80%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 143–144 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.96–7.92 (м, 4H), 7.75 (д, 1H, J=9.2 Γ ц), 7.70 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.52–7.44 (м, 7H), 7.41–7.33 (м, 3H). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 184.9 (C=O), 153.1 (C), 147.9 (C),

(14). Вычислено для С₂₂H₁₆O₂, %: С 84.59; Н 5.16. Найдено, %: С 84.52; Н 5.13.

137.6 (С), 132.9 (С), 132.5 (СН), 131.6 (С), 131.2 (С), 130.5 (СН), 130.0 (2СН), 129.8 (2СН), 129.4 (СН), 128.9 (С), 128.7 (2СН), 128.5 (СН), 128.2 (2СН), 127.1 (СН), 125.3 (СН), 123.4 (СН), 122.1 (С), 112.8 (СН). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3057, 1643 (С=О), 1597, 1578, 541, 1487, 1443, 1385, 1331, 1273, 1233, 1074, 1040, 1013, 935, 917, 860, 816, 752, 739, 703. Вычислено для $C_{25}H_{16}O_2$, %: С 86.19; Н 4.63. Найдено, %: С 86.25; Н 4.67.

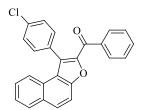
(1-(4-Метоксифенил)нафто[2,1-b]фуран-2-ил)(фенил)метанон (30d). Выход 71%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 146–148 °C (i-PrOH) (лит. т. пл. 146–148 °C [60]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.96–7.92 (м, 4H), 7.82–7.80 (м, 1H), 7.73 (д, 1H, J=8.9 Гп), 7.52–7.35 (м, 7H), 7.00 (д, 2H,



J=8.9 Гц), 3.89 (c, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 184.9 (C=O), 159.7 (<u>C</u>-OCH₃), 153.1 (C), 148.0 (C), 137.7 (C), 132.4 (CH), 131.5 (C), 131.3 (2CH), 131.2 (C), 130.4 (CH), 129.8 (2CH), 129.4 (CH), 129.0 (C), 128.2 (2CH), 127.1 (CH), 125.3 (CH), 124.8 (C), 123.4 (CH), 122.2 (C), 114.2 (2CH), 112.8 (CH), 55.4 (OCH₃). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 2988, 1634 (C=O), 1597, 1585, 1543, 1499, 1445, 1387, 1339, 1273, 1233, 1186, 1175, 1163, 1036, 1028, 1011, 995, 937, 926, 864, 835, 806, 789, 754, 694. Вычислено для $C_{26}H_{18}O_3$, %: C 82.52; H 4.79. Найдено, %: C 82.58; H 4.75.

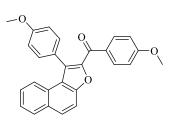
[1-(4-Хлорфенил)нафто[2,1-b]фуран-2-ил](фенил)метанон (30е).

Выход 84%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 143–144 °C (*i*-PrOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.11–8.07 (м, 2H), 7.91 (д, 1H, J = 8.9 Гц), 7.85–7.82 (м, 2H), 7.60–7.56 (м, 1H), 7.53–7.40 (м, 9H). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 184.5 (C=O),



152.0 (С), 147.8 (С), 137.6 (С), 133.8 (С), 133.2 (СН), 132.2 (2СН), 131.9 (С), 131.3 (С), 131.2 (СН), 130.1 (СН), 129.9 (С), 129.8 (2СН), 129.1 (2СН), 128.8 (2СН), 128.4 (С), 127.9 (СН), 126.0 (СН), 122.7 (СН), 121.6 (С). 113.4 (СН). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3084, 1638 (С=О), 1599, 1541, 1479, 1445, 1387, 1346, 1298, 1263, 1180, 1167, 1157, 1040, 1011, 989, 921, 816, 752, 741, 692. Вычислено для $C_{25}H_{15}ClO_2$, %: С 78.43; Н 3.95. Найдено, %: С 78.48; Н 3.98.

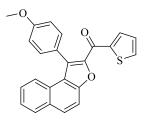
(4-Метоксифенил)[1-(4-метоксифенил)нафто[2,1-b]фуран-2-ил](фенил)метанон (30f). Выход 75%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 163–164 °C (i-PrOH) (лит. т. пл. 165–167°C [55]). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.01 (д, 2H, J=8.9 Гц), 7.94 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.91 (д, 1H, J=8.9 Гц, H-5), 7.8 (д, 1H, J=8.5 Гц), 7.73 (д, 1H, J=8.9 Гц, H-4),



7.48–7.43 (м, 3H), 7.36 (ддд, 1H, J=8.5, 7.1, 1.4 Γ ц), 7.02 (д, 2H, J=9.0 Γ ц), 6.90 (д, 2H, J=8.9 Γ ц), 3.89 (с, 3H, OCH₃), 3.86 (с, 3H, OCH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ : 183.3 (C=O), 163.2 (С-OCH₃), 159.6 (С-OCH₃), 152.7 (С), 148.3 (С), 132.4 (2CH), 131.2 (2CH), 131.1 (С), 130.7 (С), 130.3 (С), 130.0 (СН), 129,3 (СН), 129.0 (СН), 127.0 (СН), 125.2 (СН), 125.5 (С), 123.4 (СН), 122.3 (С), 114.2 (2CH), 113.5 (2CH), 112.8 (СН), 55.5 (ОСH₃), 55.4 (ОСH₃). ИК $\nu_{\text{Marc.}}$: 2839, 1632 (С=O), 1601, 1547, 1499, 1452, 1443, 1422, 1385, 1335, 1317, 1258, 1238, 1177, 1163, 1105, 1026, 1009, 926, 866, 853, 800, 692, 610. Вычислено для $C_{27}H_{20}O_4$, %: С 79.40; Н 4.94. Найдено, %: С 79.33; Н 4.89.

[1-(4-Метоксифенил)нафто[2,1-b]фуран-2-ил](тиофен-2-

ил)метанон (30g). Выход 72%. Светло-желтые кристаллы; т. пл. 138–140 °C (*i*-PrOH) ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 8.21 (д, 1H, J=3.7 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -2), 8.08–8.04 (м, 2H), 7.99 (д, 1H, J=4.8 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -3), 7.90 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.64 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.51–7.36 (м, 4H), 7.26 (дд, 1H, J=4.8, 3.7 Гц, $H_{\text{тиен.}}$ -4), 7.09 (д,



2H, J = 8.5 Гц), 3.88 (c, 3H, OCH₃). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 174.9 (C=O), 160.2 (<u>C</u>-OCH₃), 152.9 (C), 147.3 (C), 143.4 (C), 135.6 (CH), 135.0 (CH), 131.5 (C), 131.5 (2CH), 130.9 (CH), 130.7 (C), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (C), 127.5 (CH), 125.8 (CH), 124.9 (C), 123.1 (CH), 122.2 (C), 114.8 (2CH), 113.2 (CH), 55.9 (OCH₃). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2842, 1634 (C=O), 1584, 1549, 1501, 1452, 1410, 1389, 1344, 1287, 1233, 1173, 1105, 1080, 1008, 986, 831, 812, 756, 723, 656. Вычислено для С₂₄H₁₆O₃S, %: C 74.98; H 4.20; S 8.34. Найдено, %: C 74.88; H 4.25; S 8.45.

3.11. Синтез 3,3'-дифенил-1*H*,1*H*'-1,2'-бибензо[*f*]хромена

3,3'-Дифенил-1*H***,1***H'***-1,2'-бибензо**[*f*]хромен (**31**). Раствор 0.3 г (1.55 ммоль) 3-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромена **8a** и 0.46 г (1.55 ммоль) фенилйодозодиацетата в 8 мл сухого диоксана кипятили в течение 10 ч. Растворитель охлаждали и отгоняли в вакууме. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄), с последующей перекристаллизацией из смеси изопропилового спирта и хлороформа.

Выход 0.12 г (40%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 250–251 °C (*i*-PrOH/CHCl₃, 5:1). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.89–7.85 (м, 4H), 7.78–7.75 (м, 2H), 7.71 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.67–7.55 (м, 5H), 7.49–7.45 (м, 3H), 7.42–7.30 (м, 6H), 7.13 (д, 1H, J=9.0 Гц), 5.72 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-2), 5.27 (д, 1H, J=5.2 Гц, H-1), 3.86 (д, 1H, J=19.9, CH₂-1'), 3.06 (д, 1H, J=19.9 Гц, CH₂-1'). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 150.7 (C), 150.5 (C), 148.0 (C), 144.4 (C), 135.2 (C), 133.9 (C), 132.0 (C), 131.9 (C), 130.9 (C), 130.2 (C), 129.4 (CH), 129.1 (3CH), 128.9 (2CH), 128.9 (CH), 128.6 (2CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 124.9 (2CH), 124.4 (CH), 124.1 (CH), 123.4 (CH), 122.6 (CH), 117.8 (CH), 117.5 (CH), 112.6 (C), 111.4 (C), 111.1 (C), 98.6 (CH-2), 35.0 (CH-1), 21.6 (CH₂-1'). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2922, 1670, 1624, 1599, 1516, 1466, 1400, 1354, 1325, 1283, 1227, 1173, 1159, 1085, 1003, 1016, 808, 769, 752, 700, 692. Вычислено для $C_{38}H_{26}O_{2}$, %: C 88.69; H 5.09. Найдено, %: C 88.79; H 5.15.

3.12. Синтез замещенных солей дигидробензоксантилия

Общая методика синтеза замещенных солей бензокстантилия **32a–g**, **34**. В ацетонитриле растворяли 0.54 ммоль соответствующего 5*H*-бензо[*f*]ксантена и добавляли 0,18 г (0.54 ммоль) тритилперхлората. Полученную смесь нагревали до растворения веществ. Раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли диэтиловый эфир для осаждения перхлората. Полученный осадок отфильтровывали и промывали ледяным хлороформом.

Перхлорат 9-метокси-5,6-дигидробензо[*c*] ксантения (32a).
Выход 78%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 208–210 °C (с разл.). ¹H ЯМР (CD₃CN) δ: 9.01 (с, 1H, H-7), 8.44 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 8.21 (д, 1H, *J*=9.0 Гц), 7.84–7.78 (м, 2H), 7.62 (т, 1H, *J*=7.8 Гц), 7.56–7.54 (м, 2H), 3.99 (с, 3H, ОСН₃), 3.35–3.31 (м, 2H, СН₂), 3.22–3.19 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CD₃CN) δ: 170.8 (C-12a), 160.3 (C-9), 152.4 (CH-7), 151.5 (C), 145.7 (C), 137.8 (CH), 131.4 (C), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 120.6 (CH), 126.7 (C), 126.0 (C), 107.7 (CH), 56.5 (ОСН₃), 26.2 (CH₂), 25.9 (CH₂). ИК *v*_{макс}.: 3032, 1616, 1600, 1591, 1479, 1337, 1233, 1031 (ClO₄⁻), 954, 837, 806, 746. Вычислено для С₁₈H₁₅ClO₆, %: C 59.60; H 4.17. Найдено, %: C 59.70; H 4.23.

75%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 239–240 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (СD₃CN)
δ: 9.03 (с, 1H, H-7), 8.50 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 8.27 (д, 1H, *J*=9.2 Гц, H-11),
8.25 (д, 1H, *J*=2.5 Гц, H-8), 8.17 (дд, 1H, *J*=9.2, 2.5 Гц, H-10), 7.86 (дт, 1H, *J*=7.6, 1.2 Гц), 7.64 (т, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.58 (д, 1H, *J*=7.6 Гц), 3.36–3.33 (м, 2H, CH₂), 3.24–3.21 (м, 2H, CH₂). ¹³С ЯМР (CD₃CN) δ: 173.7 (C-12a), 153.9 (C), 152 (CH-7), 147.2 (C), 139.1 (CH), 138.4 (CH), 135.5 (C), 132.5 (C), 130.0 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 125.8 (C), 125.6 (C), 120.1 (CH), 26.2 (CH₂), 26.1 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3033, 2902, 1614, 1577, 1500, 1485, 1348, 1274, 1186, 1103, 1074 (ClO₄⁻), 962, 836, 746. Вычислено для С₁₇H₁₂Cl₂O₅, %: C 55.61; H 3.29. Найдено, %: C 55.69; H

Перхлорат 9-хлор-5,6-дигидробензо[с]ксантения (32b). Выход

3.22.

Перхлорат 9-фтор-5,6-дигидробензо[*c*]ксантения (32*c*). Выход 71%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 248–250 °C (*c* разл.). ¹H ЯМР (CD₃CN) δ : 9.08 (*c*, 1H, H-7), 8.50 (дд, 1H, *J*=8.0, 1.2 Гц), 8.34 (дд, 1H *J*=9.4, 4.4 Гц), 8.04–7.99 (м, 1H), 7.93 (дд, 1H, *J*=7.8, 3.0 Гц), 7.86 (дт, 1H, *J*=7.6, 1.4 Гц), 7.65 (т, 1H *J*=7.8 Гц), 7.58 (д, 1H, *J*=9.0 Гц), 3.35–3.33 (м, 2H, CH₂), 3.25–3.22 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CD₃CN) δ : 173.4 (C-12a), 161.6 (д, ¹*J*_{C-F}=250.8 Гц, C–F), 153.1 (C-11a), 153.0 (CH-7), 152.1 (C), 147.0 (C), 138.9 (CH), 132.3 (C), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 127.4 (д, ²*J*_{C-F}=26.7 Гц, CH_{0-F}), 125.8 (д, ³*J*_{C-F}=18.1 Гц, С_{M-F}), 122.0 (д, ³*J*_{C-F}=9.5 Гц, CH_{M-F}), 113.9 (д, ²*J*_{C-F}=23.8 Гц, CH_{0-F}), 26.2 (CH₂), 26.0 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3068, 1612, 1570, 1504, 1411, 1344, 1273, 1190, 1064 (CIO₄⁻), 1022, 943, 842, 763, 746. Вычислено для C_{17} H₁₂CIFO₅, %: C 58.22; H 3.45. Найдено, %: C 58.30; H 3.50.

Перхлорат 9-(адамантан-1-ил)-5,6-дигидробензо[с] ксантения

(32d). Выход 76%. Желтые кристаллы; т. пл. 213–214 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (СD₃CN) δ : 9.10 (с, 1H, H-7), 8.47 (дд, 1H, J=7.8, 0.7 Γ ц), 8.37 (дд, 1H, J=9.2, 2.3 Γ ц, H-10), 8.23 (д, 1H, J=9.2 Γ ц, H-11), 8.11 (д, 1H, J= 2.3 Γ ц, H-8), 7.82 (дт, 1H, J=7.6, 1.4 Γ ц), 7.63 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.56 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 3.36–3.32 (м, 2H, CH₂), 3.24–3.20 (м, 2H, CH₂), 2.11 (с, 3H, CH_{Ad}), 2.03–2.03 (м, 6H, CH₂ Ad), 1.87–1.80 (м, 6H, CH₂ Ad). Γ 3C ЯМР (CD₃CN) δ : 172.1 (C-12a), 154.2 (C), 154.2 (C), 154.0 (CH-7), 146.2 (C), 138.2 (CH), 137.2 (CH), 131.0 (C), 129.8 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 126.0 (C), 125.5 (CH), 125.0 (C), 118.8 (CH), 42.4 (3CH₂ Ad), 37.0 (C_{Ad}), 36.1 (3CH₂ Ad), 28.8 (3CH_{Ad}), 26.2 (CH₂), 25.9 (CH₂). ИК ν Макс.: 3033, 3047, 2959, 1614, 1590, 1500, 1402, 1348, 1186, 1103 (CIO₄⁻), 962, 836, 746. Вычислено для Γ 27H₂₇CIO₅, %: C 69.45; H 5.83. Найдено, %: C 69.55; H 5.89.

Перхлорат 9-(*трет*-бутил)-5,6-дигидробензо[*c*]ксантения (32e). Выход 73%. Желтые кристаллы; т. пл. 226–228 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (CD₃CN) δ : 9.10 (с, 1H, H-7), 8.47 (дд, 1H, J=7.8, 0.9 Γ ц), 8.37 (дд, 1H, J=0.2, 2.3 Γ ц, H-10), 8.22 (д, 1H, J=9.2 Γ ц, H-11), 8.18 (д, 1H, J=2.3 Γ ц, H-8), 7.82 (дт, 1H, J=7.6, 1.2 Γ ц), 7.63 (т, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.56 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 3.36–3.32 (м, 2H, CH₂), 3.23–3.20 (м, 2H,

СН₂), 1.43 (с, 9H, 3СН_{3 t-Ви). ¹³С ЯМР (СD₃CN) δ : 172.2 (С-12a), 154,2 (С), 154.1 (С), 154.0 (СН-7), 146.2 (С), 138.2 (СН), 137.7 (СН), 131.1 (С), 129.8 (СН), 128.9 (СН), 128.4 (СН), 126.0 (С), 125.6 (СН), 124.9 (С), 118.8 (СН), 35.3 (С $_{t$ -Ви), 30.2 (3СН_{3 t-Ви), 26.2 (СН₂), 25.9 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс}}$: 3053, 2958, 1621, 1599, 1560, 1508, 1463, 1188, 1091, 1070 (СІО $_{4}$ ⁻), 833, 792, 750. Вычислено для С $_{21}$ Н $_{21}$ СІО $_{5}$, %: С 64.87; Н 5.44. Найдено, %: С 64.93; Н 5.38.}}

Перхлорат 9-фенил-5,6-дигидробензо[c]ксантения (32f). Выход 86%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 228–230 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (CD₃CN) δ : 9.14 (c, 1H, H-7), 8.50–8.48 (м, 2H), 8.40 (д, 1H, J=2.1 Γ ц, H-8), 8.32 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.83 (т, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.79 (д, 2H, J=7.6 Γ ц),

ClO₄

7.64 (т, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.58–7.53 (м, 3H), 7.49–7.45 (м, 1H), 3.38–3.34 (м, 2H, CH₂), 3.25–3.21 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CD₃CN) δ : 172.7 (C-12a), 155.0 (C), 153.8 (CH-7), 146.6 (C), 142.7 (C), 138.5 (CH), 137.8 (CH), 137.6 (C), 131.6 (C), 129.9 (CH), 129.5 (2CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 127.6 (2CH), 127.1 (CH), 125.9 (C), 125.3 (C), 119.7 (CH), 26.2 (CH₂), 25.9 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3067, 1618, 1593, 1574, 1564, 1516, 1497, 1464, 1437, 1406, 1375, 1348, 1180, 1163, 1084 (CIO₄⁻), 889, 853, 789, 764, 748, 727, 716, 667. Вычислено для $C_{23}H_{17}ClO_5$, %: C 67.57; H 4.19. Найдено, %: C 67.50; H 4.15.

Перхлорат 9,10-диметил-5,6-дигидробензо[c] ксантения (32g). Выход 79%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 225–226 °C (с разл.). ¹Н ЯМР (CD₃CN) δ : 9.01 (c, 1H), 8.40 (д, 1H, J=7.8 Γ п), 8.07 (c, 1H), 7.95 (c, 1H), 7.79

† O ClO₄

(дт, 1H, J=7.6, 1.4 Γ ц), 7.61 (т, 1H, J=7.8 Γ ц), 7.53 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 3.30–3.28 (м, 2H, CH₂), 3.21–3.19 (м, 2H, CH₂), 2.61 (с, 3H, CH₃), 2.51 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN) δ : 170.1 (C-12a), 154.7 (C), 153.2 (CH-7), 152.5 (C), 145.6 (C), 141.6 (C), 137.6 (CH), 130.0 (C), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 126.1 (C), 123.6 (C), 118.6 (CH), 117.4 (CH), 26.3 (CH₂), 25.7 (CH₂), 20.8 (CH₃), 19.1 (CH₃). ИК ν_{MARC} : 3053, 1628, 1601, 1576, 1560, 1501, 1470, 1437, 1348, 1277, 1263, 1194, 1159, 1078 (CIO₄ Γ), 1024, 997, 951, 887, 799, 750, 739, 698. Вычислено для C19H₁₇CIO₅, %: C63.25; CH 4.75. Найдено, %: C63.18; CH 4.69.

Перхлорат дибензо[*a*,*h*]ксантения **34.** <u>Синтез</u> <u>14H-</u> <u>дибензо[а,h]ксантена</u> (**33**). К раствору 0,28 г (1 ммоль) дибензоксантена (**12k**) в 7 мл *о*-ксилола добавляли 0,03 г Pd/С и смесь кипятили в атмосфере аргона 10 ч. Катализатор отфильтровывали, растворитель упаривали в

вакууме, остаток перекристаллизовывали из толуола. Выход 0.29 г (75%). Бесцветные кристаллы; т. пл. 99–101 °C. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ : 8.43 (д, 1H, J=8.2 Гц), 7.90 (д, 1H, J=8.5 Гц), 7.86 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.83 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.78 (д, 1H, J=8.9 Гц), 7.62–7.55 (м, 3H), 7.53–7.42 (м, 3H), 7.37 (д, 1H, J=8.3 Гц), 4.49 (с, 2H, CH₂). ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ : 148.7 (С), 145.7 (С), 133.0 (С), 132.2 (С), 134.4 (С), 128.6 (СН), 128.4 (СН), 127.7 (СН), 127.1 (СН), 126.8 (СН), 126.2 (СН), 126.1 (СН), 124.3 (СН), 124.2 (С), 122.7 (СН), 122.5 (СН), 121.5 (СН), 118.1 (СН), 113.6 (С),

111.8 (С), 25.4 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 3053, 2922, 1620, 1597, 1514, 1462, 1389, 1350, 1221, 1070, 972, 864, 812, 739, 633. Вычислено для С₂₁H₁₄O, %: С 89.34; Н 5.00. Найдено, %: С 89.44; Н 5.05.

<u>Перхлорат дибензо[а,h]ксантения (34).</u> Выход 70%. Красные кристаллы; т. пл. 275–277 °C (с разл.). ¹H ЯМР (CD₃CN, 70 °C) δ: 10.72 (с, 1H, H-14), 9.23 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 9.06 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 9.98 (д, 1H, *J*=9.2 Гц), 8.47 (д, 1H, *J*=9.2 Гц), 8.36 (д, 1H, *J*=8.0 Гц), 8.34–8.32 (м, 4H), 8.31 (д, 1H, *J*=8.2 Гц), 8.21–8.15 (м, 2H), 8.09 (ддд, 1H, *J*=8.2, 7.1, 1.1 Гц), 8.04 (ддд, 1H, *J*=8.0, 7.1, 0.9 Гц). ¹³С ЯМР (CD₃CN, 70 °C) δ: 160.1 (C-7a), 158.0 (C), 152.1 (CH-14), 146.9 (CH), 138.8 (C), 135.4 (CH), 132.0 (CH), 131.3 (C), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.6 (CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 128.5 (C), 125.5 (CH), 124.4 (CH), 124.1 (CH), 123.5 (C), 123.3 (C), 122.4 (C), 117.6 (CH). ИК ν_{макс.}: 3059, 1618, 1601, 1587, 1553, 1526, 1497, 1450, 1408, 1368, 1348, 1335, 1306, 1256, 1240, 1188, 1049 (ClO₄[¬]), 822, 806, 781, 762. Вычислено для С₂₁H₁₃ClO₅, %: C 66.24; H 3.44. Найдено, %: C 66.35; H 3.37.

3.13. Диспропорционирование бензаннелированных нафтопиранов

Общая методика синтеза. К раствору 1 ммоль конденсированного бензохромена **12n** или **12k** в 10 мл хлороформа добавляли 3.7 мл (4.3 г, 3 ммоль) эфирата трехфтористого бора и 0.2 мл (0.02 г, 0.5 ммоль) воды и выдерживали смесь 3 ч. Выпавший осадок тетрафторбората отфильтровывали после охлаждения реакционной массы и промывали ледяным хлороформом. Фильтрат упаривали и продукт восстановления выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃/CCl₄, 1:1) с последующей перекристаллизацией из этанола.

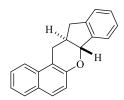
Тетрафторборат 12*H*-бензо[*f*]индено[1,2-*b*]хроменилия (35а).
Выход 81%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 269–271 °C (CH₃CN/Et₂O) (с разл.). ¹H ЯМР (CD₃CN, 70 °C) δ: 10.06 (с, 1H, H-13), 8.86 (д, 1H, *J*=8.5 Гц), 8.70 (д, 1H, *J*=9.2 Гц), 8.41 (д, 1H, *J*=7.8 Гц), 8.26–8.24 (м, 2H), 8.03 (дд, 1H, *J*=8.2, 7.6 Гц), 8.00–7.99 (м, 2H), 7.93 (т, 1H, *J*=7.6 Гц), 7.83–7.79 (м, 1H), 4.44 (с, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CD₃CN, 70 °C) δ: 175.7 (C-7а), 156.9 (С), 151.6 (С), 145.0 (CH-13), 141.1 (СH), 137.8 (СН), 135.8 (С), 132.0 (С), 131.5 (С), 130.8 (СН), 130.1 (СН), 29.9 (СН), 129.9 (СН), 128.5 (С), 127.2 (СН), 124.8 (СН), 123.6 (СН), 122.1 (С), 117.2 (СН), 33.7 (СН₂). ИК *ν*_{макс.}: 1614, 1601, 1570, 1504, 1481, 1462, 1437, 1406, 1371, 1341, 1221, 1194, 1157, 1030 (ВF₄¯), 968, 818, 793, 779, 739, 608. Вычислено для С₂₀Н₁₃ВF₄О, %: С 67.45; Н 3.68. Найдено, %: С 67.37; Н 3.72.

Тетрафторборат 12,13-дигидродибензо[*a,h*]ксантилия (35b). Выход 83%. Оранжевые кристаллы; т. пл. 233–235 °C (CH₃CN/Et₂O). ¹H ЯМР (CD₃CN) δ : 9.86 (c, 1H, H-14). 8.81 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 8.68 (д, 1H, J=9.4 Γ ц), 8.47 (д, 1H, J=7.8 Γ ц), 8.24 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 8.20 (д, 1H, J=9.4 Γ ц), 8.02

(дд, 1H, J=7.8, 7.3 Γ ц), 7.93 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Γ ц), 7.8 (дд, 1H, J=7.6, 7.3 Γ ц), 7.64 (т, 1H, J=7.6

 Γ ц), 7.57 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 3.45 (т, 2H, J=7.3 Γ ц), 3.26 (т, 2H, J=7.3 Γ ц). 13 С ЯМР (CD₃CN) δ : 169.5 (C-7a), 157.5 (C-6a), 149.1 (C), 145.1 (C), 141.9 (CH-14), 137.4 (CH), 131.8 (C), 131.1 (C), 130.9 (CH), 130.2 (2CH), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 127.7 (C), 127.7 (CH), 125.8 (C), 123.7 (CH), 123.3 (C), 117.1 (CH), 26.2 (CH₂), 25.8 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1607, 1591, 1574, 1566, 1503, 1489, 1439, 1406, 1385, 1342, 1227, 1188, 1163, 1047 (BF₄ $^-$), 1030, 931, 831, 781, 752, 733, 681. Вычислено для $C_{21}H_{15}BF_{4}O$, %: C 68.14; H 4.08. Найдено, %: C 68.19; H 4.02.

мранс-7а,12,12а,13-Тетрагидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]хромен (36а). Выход 85%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 142–144 °C (ЕtOH). ¹Н ЯМР (CDCl₃) δ : 7.90 (д, 1H, J=8.5 Γ ц), 7.80 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.70 (д, 1H, J=9.0 Γ ц), 7.59 (д, 1H, J=6.8 Γ ц), 7.52 (ддд, 1H, J=8.2, 6.9, 1.4 Γ ц), 7.38 (ддд, 1H, J=8.0, 6.9, 1.1 Γ ц), 7.35–7.29 (м. 3H), 7.25 (д. 1H, J=8.9 Γ ц), 5.01 (д. 1H, J=10.3 Γ ц Н



6.9, 1.1 Гц), 7.35–7.29 (м, 3H), 7.25 (д, 1H, J=8.9 Гц), 5.01 (д, 1H, J=10.3 Гц, H_{mpanc} -7а), 3.42 (дд, 1H, J=15.6, 5.0 Гц), 3.26 (дд, 1H, J=14.4, 6.6 Гц), 3.20 (дд, 1H, J=15.6, 12.1 Гц), 2.73 (дд, 1H, J=14.4, 11.4 Гц), 2.62–2.51 (м, 1H, H-12a). ¹³С ЯМР (СDCl₃) δ : 153.2 (С), 141.9 (С), 141.3 (С), 133.7 (С), 129.4 (С), 128.5 (СН), 128.2 (СН), 128.0 (СН), 126.8 (СН), 126.5 (СН), 125.2 (СН), 123.7 (СН), 122.8 (СН), 122.3 (СН), 119.8 (СН), 115.5 (С), 83.9 (СН-7а), 44.0 (СН-13а), 34,6 (СН₂), 28.7 (СН₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 1620, 1597, 1514, 1462, 1389, 1350, 1221, 1123, 1070, 972, 864, 812, 739. Вычислено для $C_{20}H_{16}O$, %: С 88.20; Н 5.92. Найдено, %: С 88.28; Н 5.97.

мранс-7а,12,13а,14-Тетрагидро-13*H*-дибензо[*a,h*] ксантен (36b). Выход 92%. Бесцветные кристаллы; т. пл. 152–153 °C (ЕtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃) δ : 7.86 (д, 1H, J=8.7 Γ ц), 7.83 (д, 1H, J=7.6 Γ ц), 7.79 (д, 1H, J=8.0 Γ ц), 7.68 (д, 1H, J=8.9 Γ ц), 7.51 (ддд, 1H, J=8.4, 6.8, 1.4 Γ ц), 7.37 (ддд, 1H, J=8.0,

6.8, 1.2 Гц), 7.32 (т, 1H, J=7.3 Гц), 7.29–7.23 (м, 2H), 7.18 (д, 1H, J=7.6 Гц), 4.87 (д, 1H, J=10.3 Гц, H_{mpanc} -7а), 3.29 (дд, 1H, J=16.3, 5.3 Гц, CH_2 -14), 3.12–3.02 (м, 1H), 2.97–2.92 (м, 1H), 2.83 (дд, 1H, J=16.3, 11.4 Гц, CH_2 -14), 2.28–2.17 (м, 2H), 1.83–1.71 (м, 1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ : 153.0 (C), 136.6 (C), 135.7 (C), 133.2 (C), 129.2 (C), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 123.4 (CH), 122.1 (CH), 119.4 (CH), 114.3 (C), 77.8 (CH-7a), 34.5 (CH-13a), 29.6 (CH₂), 29.0 (CH₂), 28.0 (CH₂). ИК $\nu_{\text{макс.}}$: 2924, 2909, 2847, 1620, 1597, 1510, 1464, 1454, 1433, 1391, 1315, 1233, 1157, 1113, 1059, 1030, 993, 982, 953, 866, 826, 808, 770, 746, 702. Вычислено для $C_{21}H_{18}O$, %: C 88.08; H 6.34. Найдено, %: C 88.16; H 6.40.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1. Определены оптимальные условия перегруппировки 2-ацилдигидрофуранов в 4*Н*-хромены и их бензаналоги с использованием различных восстановительных систем. Установлено, что в реакции не участвуют комбинации на основе металлов и галогенидов элементов с низкой оксофильностью (ZnCl₂, CdCl₂, InCl₃). Предложены новые новые восстановительные системы для органического синтеза: Ga в AcOH, In в AcOH, Zn с ZrCl₄ в диоксане. Показано, что наиболее мягкими редокс-системами являются комбинации Ga или In в AcOH, а также Zn и TiCl₃, а комбинации Zn с ZrCl₄ или AlCl₃ наиболее активными.
- 2. Синтезирован широкий ряд 3-арил-4H-хроменов, 1H-бензо[f]хроменов, а также 5,7-дигидро-6H-бензо[c]ксантенов и их бензаналогов восстановительной перегруппировкой соответствующих конденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов.
- 3. Разработан двухстадийный метод синтеза карбо- и гетероаннелированных 4*H*-пирановых систем трехкомпонентной конденсацией активированных карбонильных соединений, альдегидов и солей пиридиния с последующей перегруппировкой 2-ацил-2,3-дигидрофуранов в 2,4-диарилхроменоны, 7-арилтетрагидробензоксантеноны, 7-арилбензопиранохроменоны и 7-арилбензохроменохроменоны.
- 4. Впервые осуществлен синтез спирозамещенных аналогов бифлавоноидов вельвичинов окислительной димеризацией незамещенных по 1-ому положению 3-арил(алкил)-1*H*-бензохроменов под действием SeO₂, I₂O₅ и MnO₂. Установлено, что окисление 3-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромена PhI(OAc)₂ приводит к 3,3'-дифенил-1*H*,1*H*'-1,2'-бибензо[*f*]хромену. Показано, что при окислении 1,3-диарил-1*H*-бензо[*f*]хроменов и 2,4-диарил-4*H*-хроменов происходит перегруппировка в 2-ароил-1-арилнафто[2,1-*b*]фураны и 2-ароил-3-арилбензофураны.
- 5. Установлено, что 5,7-дигидробензо-6H-ксантены и их бензаналоги участвуют в процессах межмолекулярного гидридного переноса с образованием солей дигидробензо[c]ксантения.
- Изучение биологической активности синтезированных веществ выявило соединения, эффективно подавляющие действие α-глюкозидазы, а также обладающие умеренной активностью в отношении золотистого стафилококка.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Heaton, A. Substituted chroman derivatives, medicaments and use in therapy/ A. Heaton, A. J. Husband. Патент 006032085 Австрия, Заявлено 23.11.05. Опубл. 15.05.06.
- 2. Rampa, A. Homopterocarpanes as bridged triarylethylene analogues: synthesis and antagonistic effects in human MCF-7 breast cancer cells / A. Rampa, A. Bisi, F. Belluti, S. Gobbi, L. Piazzi, P. Valenti, A. Zampiron, A. Caputo, K. Varani, P. Andre Borea, M. Carrara // Farmaco. 2005. V. 60. P. 135–147.
- 3. Chen, B. Benzene-fuseed 6-member oxygen-containing heterocyclic derivatives of bicyclic heteroaryls / R. A. Fairhurst, A. Floersheimer, P. Furet, S. Jiang, W. Lu, T. H. Marsilje, A. Vaupel, A. Strang. Патент 011064211 США. Заявлено 23.11.10. Опубл. 03.06.11.
- 4. Xiao, Z. P. Synthesis, structure □activity relationship analysis and kinetics study of reductive derivatives of flavonoids as *Helicobacter pylori* urease inhibitors / Z.-P. Xiao, Z.-Y. Peng, J.-J. Dong,
- J. He, H. Ouyang, Y.-T. Feng, C.-L. Lu, W.-Q. Lin, J.-X. Wang, Y.-P. Xiang, H.-L. Zhu // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 63. P. 685–695.
- 5. El-Azab, I. H. Syntheses of enaminone-based heterocyclic compounds and study their biological activity / I. H. El-Azab, L. M. Break, Z. A. A. El-Zahrani // Oriental J. Chem. 2016. V. 32. P. 2435–2449.
- 6. El-Sayed, R. Synthesis of biodegradable pyrazole, pyran, pyrrole, pyrimidine and chromene derivatives having medical and surface activities/ R. El-Sayed // J. Surfact. Deterg. 2016. V. 19. P. 1153–1167.
- 7. Idhayadhulla. A. Synthesis of novel and diverse mollugin analogues and their antibacterial and antioxidant activities / A. Idhayadhulla, L. Xia, Y. R. Lee, S. H. Kim, Y.-J. Wee, C.-S. Lee // Bioorg. Chem. 2014. V. 52. P. 77–82.
- 8. Chin. E. Heterocyclic antiviral compounds / E. Chin, J. Li, A. S.-T. Lui, F. X. Talamas. Патент 0297073 США. Заявлено 23.09.09. Опубл. 10.03.10.
- 9. Chen. J. R. Design and synthesis of an *o*-hydroxyphenyl-containing spiropyran thermochromic colorant / J.-R. Chen, D.-Y. Yang // Org. Lett. 2009. V. 11. P. 1769–1772.
- 10. Chen, J. R. Yang. Synthesis and characterization of coumarin-based spiropyran photochromic colorants / J.-R. Chen, J.-B. Wong, P.-Y. Kuo, D.-Y. Yang // Org. Lett. 2008. V. 10. P. 4823–4826.
- 11. Leeuw. E. D. Defensin-like molecules as novel antimicrobial agents / E. D. Leeuw, A. D. Mckell. Патент 0331413 США. Заявлено 17.03.11. Опубл. 6.06.2012.
- 12. Joulain, W. D. Two volatile β -chromenes from *Wisteria sinensis* flowers / D. Joulain, R. Tabacchi // Phytochemistry. -1994.-V.-37.-P.~1769-1770.
- 13. Pan, W. B. W Chemical constituents of *Tupistra chinensis* Rhizomes / W.-B. Pan., L.-M. Wei, L.-L. Wei, Y.-C. Wu // Chem. Pharm. Bull. 2006. V. 54. P. 954–958.

- 14. Nakashima, K.-i. Novel flavonoids in dragon's blood of *Daemonorops draco* / K.-i. Nakashima, N. Abe, F. Kamiya, T. Ito, M. Oyama, M. Iinuma // Helv. Chim. Acta. 2009. V. 92. P. 1999–2008.
- 15. Ango, Y. P. Three new derivatives and others constituents from the roots and twigs of *Trilepisium madagascariense* DC / Y. P. Ango, G. D. W. F. Kapche, V. Kuete, R. Mapitse, S. O. Yeboah, B. T. Ngadjui. // Helv. Chim. Acta. 2016. V. 99. P. 642–649.
- 16. Bülow, C. Über Derivate des 1.4-benzopyranols, der muttersubstanz einer neuen klasse von farbstoffen / C. Bülow, H. Wagner // Chem. Ber. 1901. Bd. 34. S. 1782–1804.
- 17. Freudenberg, K. Zur kenntnis der catechine und catechingerbstoffe / K. Freudenberg, K. Weinges // Liebigs Ann. Chem. 1954. Bd. 590. S. 140–154.
- 18. Brown, R. Polymerisation of flavans. Part II. The condensation of 4'-methoxyflavan with phenols / B. R. Brown, W. Cumming // J. Chem. Soc. 1958. P. 4302–4305.
- 19. Desbene, P. L. Etude de la reactivite de lion azoture vis á vis de cations heterocycliques-IV comportement vis á vis de cations chromylium diversement substitues. Rearrangement thermique des azides covalents obtenus. Voie originale d'acces aux benz[f]heteroazepines / P. L. Desbene, J. C. Cherton // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 3567–3577.
- 20. Clark-Lewis, J. W. Flavan derivatives. XXXII. Structures and N.M.R. spectra of flav-2-enes and flav-3-enes; hydroboration and hydroxylation of flav-3-enes / J. W. Clark-Lewis, M. I. Baig // Aust. J. Chem. 1971. V. 24. P. 2581–2592.
- 21. Bird, T. G. C. Reactions of flav-2-enes and flav-2-en-4-ones (flavones) / T. G. C. Bird, B. R. Brown, lan A. Stuart, A. W. R. Tyrrell // J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1983. P. 1831–1846.
- 22. Суздалев, К. Ф. Региоселективность восстановления перхлората 2-*трет*-бутил-1-бензопирилия / К. Ф. Суздалев, А. В. Коблик // Химия гетероцикл. соед. 1989. С. 313–315.
- 23. Gramshaw, J. W. The synthesis of flavan-2: 3-diols (dihydro-α: 2-dihydroxychalcones) / J. W. Gramshaw, A. W. Johnson T. J. King. J. W. Gramshaw, A. W. Johnson T. J. King // J. Chem. Soc. 1958. P. 4040–4049.
- 24. Reynolds, G. A. Reduction of some flavylium salts with sodium borohydride / G. A. Reynolds, J. A. VanAllan // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 89737–3618.
- 25. Sweeny, J. G. Iacobucci. Synthesis of anthocyanidins-III: Total synthesis of apigeninidin and luteolinidin chlorides / J. G. Sweeny, G. A. Iacobucci // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 1481–1483.
- 26. Vowinkel, E. Torfmoosmembranochrome, 2. Die struktur des sphagnorubins / E. Vowinkel // Chem. Ber. 1975. Bd. 108. S. 1166–1181.
- 27. Mishrikey, M. M. Intermolecular hydride transfer reactions. VI. Disproportionation reactions of flav-2-enes induced by acids / M. M. Mishrikey, E. T. Östensen // Acta Chem. Scand. 1976. V. 30. P. 329–335.

- 28. Brown, B. R. Dimeric and trimeric flavonoids containing a cyclopentane ring: 6,7-diaryl-6a,7,13,13a-tetrahydro-6*H*-7,13-methano[1]benzopyrano[3,4-*c*][1]benzoxepins / B. R. Brown, A. W. R. Tyrrell // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1984. V. 1. P. 1963–1970.
- 29. Bowie, W. T. Feldman. Stabilities of trivalent carbon species. 3. Reduction of organic cations by chromous ion / W. T. Bowie, M. R. Feldman // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4721–4726.
- 30. Fichtner, C. Kinetics of the reactions of flavylium ions with π -nucleophiles / C. Fichtner, G. Remennikov, H. Mayr // Eur. J. Org. Chem. 2001. V. 23. P. 4451–4456.
- 31. Terada, M. Chiral anion catalysis in the enantioselective 1,4-reduction of the 1-benzopyrylium ion as a reactive intermediate / M. Terada, T. Yamanaka, Y. Toda // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 13658–13662.
- 32. Hsiao, C. C. Shedding light on organocatalysis light-assisted asymmetric ion-pair catalysis for the enantioselective hydrogenation of pyrylium ions / C. C. Hsiao, H. H. Liao, E. Sugiono, I. Atodiresei, M. Rueping // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 9775–9779.
- 33. Valla, C. Enantioselective synthesis of chromanes by iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation of 4*H*-chromenes / C. Valla, A. Baeza, F. Mendes, A. Pfaltz // Synlett. 2008. V. 20. P. 3167–3171.
- 34. Sarkar. D .A biomimetic type expedient approach to the tricyclic core of xyloketals. Application to a short, stereocontrolled synthesis of alboatrin and a remarkable *epi* to natural isomerization / D. Sarkar, S. Ghosh, R. V. Venkateswaran // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 1431–1434.
- 35. Sarkar, D. Biomimetic type approach to the tricyclic core of xyloketals. Application to a short, stereocontrolled synthesis of alboatrin and first synthesis of xyloketal G D. Sarkar, R. V. Venkateswaran // Tetrahedron Lett. -2011.-V. 67. -P. 4559–4568.
- 36. Fernandes, T. A. Dioxomolybdenum complexes as excellent catalysts for the deoxygenation of aryl ketones to aryl alkenes / T. A. Fernandes, A. C. Fernandes // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 3503–3507.
- 37. Karrer, P. Über die verwendung von titantrichlorid zur reduktion von kohlenstoffdoppelbindungen, flavonen und flavanonen / P. Karrer, Y. Yen, I. Reiehstein. // Helv. Chim. Acta. 1930. V. 13. P. 1308–1319.
- 38. Gross, H. α-Substituierte phosphonate 66. Zur reaktion von benzopyrylium-bzw. Furylchloriden mit trivalenten phosphorverbindungen / H. Gross, B. Costisella, I. Keitel, H. Sonnenschein, A. Kunath // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1993. V. 84. P. 129–134.
- 39. Iwasaki, H. Reaction of 1-benzopyrylium salts with trialkyl phosphite: formation of 2,4-disubstituted 1-benzopyran derivatives / H. Iwasaki, K.-y. Akiba. // Heterocycles. 1987. V. 26. P. 2857–2860.

- 40. Мурадьян, Л. А. Этинилкарбкатионы IX. Реакция 4-(фенилэтинил)-бензопирилиевых солей с первичными аминами / Л. А. Мурадьян, А. В. Коблик, Д. С. Юфит, У. Т. Стручков, В. Г. Арсеньев // Журн. орг. химии. 1996. Т. 32. С. 893–901.
- 41. McClelland, R. A. Hydration of the flavylium ion / R. A. McClelland, S. Gedge // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 838–5848.
- 42. Hill, D. W. The structure of flavylium salts / D. W. Hill, R. R. Melhuish // J. Chem. Soc. 1935 P. 1161–1166.
- 43. Sutton, R. Esters and flavenes from 2-hydroxychalcones and flavylium salts / R. Sutton // J. Org. Chem. -1972. -V. 37 P. 1069-1070.
- 44. Wadsworth, D. H. Enamines from iodine oxidation of trialkylamines. 1. Electrophilic capture by cationic heterocyclic rings / D. H. Wadsworth, M. R. Detty, B. J. Murray, C. H. Weidner, N. F. Haley // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2676–2681.
- 45. Kröhnke, F. Reaktionen cyclischer Oxonium-ionen mit nucleophilen Partner / F. Kröhnke, K. Dickoré. // Chem. Ber. 1959. Bd. 92. S. 46–62.
- 46. Östensen, E. T. Intermolecular hydride transfer reactions. VI. Reinvestigation of the reaction between flavylium perchlorate and dimethylaniline / E. T. Östensen // Acta Chem. Scand. 1975. V. 29. P. 787–790.
- 47. Shriner, R. L. Benzopyrylium salts. VI. Reaction of flavylium perchlorate with dimethylaniline / R. L. Shriner, J. A. Shotton // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3622–3623.
- 48. Benfatti, F. Catalytic stereoselective benzylic C–H functionalizations by oxidative C–H activation and organocatalysis / F. Benfatti, M. G. Capdevila, L. Zoli, E. Benedetto, P. G. Cozzi // Chem. Commun. 2009. P. 5919–5921.
- 49. Benfatti, F. Organocatalytic stereoselective α-alkylation of aldehydes with stable carbocations / F. Benfatti, Benedetto, P. G. Cozzi. // Chem. Asian J. 2010. V. 5. P. 2047–2052.
- 50. Yang, Z. Biomimetic approach to the catalytic enantioselective synthesis of flavonoids / Z. Yang, Y. He, F. D. Toste // J. Am. Chem. Soc. 2016. □□V. 138. P. 9775–9778.
- 51. Kharrat, S. E. Novel synthesis of 2-(trifluoromethyl)- and 2-(perfluoroalkyl)-2-hydroxy-2*H*-chromenes and their regiospecific reaction with silyl enol ethers / S. E. Kharrat, P. Laurent, H. Blancou // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 8637–8640.
- 52. Pettigrew, J. D. Phenylboronic acid mediated triple condensation reactions of phloroglucinol and unsaturated carbonyl compounds / J. D. Pettigrew, J. A. Cadieux, S. S. S. So, P.D. Wilson // Org. Lett. -2005. -V. 7. -P. 467–470.
- 53. Huang, Y. Concise synthesis of xyloketal C analogues / Y. Huang, Y.-C. Lin // Heterocycles. 2009. V. 78. P. 749–755.
- 54. Lee, H. Experimental and computational study of the (Z)-selective formation of trisubstituted olefins and benzo-fused oxacycles from the ruthenium-catalyzed dehydrative C–H coupling of

- phenols with ketones / H. Lee, M. V. Mane, H. Ryu, D. Sahu, M.-H. Baik, C. S. Yi // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 10289–10296.
- 55. Fan, H.-F. Synthesis of 3-trifluoromethyl substituted benzo[f]chromene derivatives by a one-pot reaction / H.-F. Fan, X.-W. Wang, J.-W. Zhao, X.-J. Li, J.-M. Gao, S.-Z. Zhu // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 2883–2891.
- 56. Li, H.-J. Shen, Y.-C. Wu. Bi(OTf)3-catalyzed tandem reaction of naphthols with β , γ -unsaturated α -ketoesters. Efficient synthesis of functionalized 4*H*-chromenes / H.-J. Li, D.-H. Luo, Q.-X. Wu, C.-Y. Dai, Z.-L. Shen, Y.-C. Wu // Chin. Chem. Lett. -2014. V. 25. P. 1235–1239.
- 57. Wang, X.-S. Organocatalyzed Friedel–Craft-type reaction of 2-naphthol with β , γ -unsaturated α -keto ester to form novel optically active naphthopyran derivatives / X.-S. Wang, C.-W. Zheng, S.-L. Zhao, Z. Chai, G. Zhao, G.-S. Yang // Tetrahedron: Asymmetry. 2008. V.19. P. 2699–2704.
- 58. Yaragorla, S. p-TSA Catalyzed tandem conjugate addition/annulation/elimination process for the synthesis of 2,4-disubstituted-4*H*-benzo[*f*]chromenes / S. Yaragorla, P. L. Saini // Indian J. Chem., Sect B. 2016. V. 55B. P. 983–988.
- 59. Dilthey, W. 2,4-Diaryl-naphthopyreniumsalze. [Pyreniumsalze, XXVII] / W. Dilthey, W. Höschen, O. Dornheim // J. Prakt. Chem. 1937. Bd. 148. S. 210–216.
- 60. Deng, K. Efficient synthesis of functionalized 4*H*-chromenes via an Fe(OTf)3-catalyzed cyclization reaction of phenols and ketones / K. Deng, Q.-Y. Huai, H.-J. Li, J.-H. Wang, H.-R. Yang, Y. Liu, Y.-C. Wu // Synthesis. 2018. V. 50. P. 1482–1492.
- 61. Li, H.-J. Synthesis of functional 4*H*-chromenes from phenols and acetophenones under solvent and metal-free conditions / H.-J. Li, K. Deng, D.-H. Luo, D.-H. Liu, J.-L. Wang, C.-H. Lin, Y.-C. Wu // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 26316–26324.
- 62. Xue, W.-J. Diversity-oriented synthesis of chromenes via metal-free domino reactions from ketones and phenols / W.-J. Xue, Q. Li, F.-f. Gao, Y.-p. Zhu, J.-g. Wang, W. Zhang, A.-X. Wu // ACS Comb. Sci. 2012. V. 14. P. 478–483.
- 63. Liu, Y. Gold(III)-catalyzed tandem reaction of ketones with phenols: efficient and highly selective synthesis of functionalized 4*H*-chromenes / Y. Liu, J. Qian, S. Lou, J. Zhu, Z. Xu // J. Org. Chem. 2010. V. 75. P. 1309–1312.
- $64. \ Eshghi, H. \ Synthesis \ of \ novel \ benzo[\emph{f}] chromene \ compounds \ catalyzed \ by \ ionic \ liquid \ / \ H. \ Eshghi, \ description \ for \ fo$
- G. H. Zohuri, R. Sandaroos, S. Damavandi // Heterocycl. Commun. 2012. V. 18. P. 67–70.
- 65. Damavandi, S. Heterogeneous titanium catalyst for the synthesis of novel 2-(4-aryl)-4-ethoxy-4-phenyl-4*H*-benzo[*h*]chromene derivatives / S. Damavandi // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2012. V. 42. P. 1415–1417.
- 66. Damavandi, S. First example of multicomponent synthesis of 1-ethoxy-3-(4-aryl)-1-phenyl-1*H*-benzo[*f*]chromene derivatives / S. Damavandi, R. Sandaroos, M. Vafaeei, H. R. Molaei // Chin. Chem. Lett. 2012. V. 23. P. 253–256.

- 67. Sandaroos, R. Ultrasound-assisted one-pot synthesis of disubstituted and trisubstituted 1*H*-benzo[*f*]chromene derivatives catalyzed by 4-nitro-2,6-diacetylpyridinebis(2,4,6-trimethylaniline)FeCl2 / R. Sandaroos, S. Damavandi // Res. Chem. Interm. 2013. V. 39. P. 4167–4174.
- 68. Meshram, G. Efficient microwave-assisted one-pot synthesis of novel spironaphthopyranoone derivatives / G. Meshram, P. Wagh, V. Amratlal, S. Deshpande // J. Heterocycl. Chem. 2015. V. 52. P. 1639–1645.
- 69. Guha, C. A facile synthesis of 2-aryl-4-(indol-3-yl)-4*H*-chromenes using amberlyst-15 as an efficient recyclable heterogeneous catalyst / C. Guha, N. Sepay, A. K. Mallik // Monatsh. Chem. 2015. V. 146. P. 1349–1354.
- 70. Ganesan, A. Extending the scope of oleic acid catalysis in diversity-oriented synthesis of chromene and pyrimidine based scaffolds / A. Ganesan, J. Kothandapani, S. G. Subramaniapillai // RSC Adv. -2016. V. 6. P. 20582-20587.
- 71. Yin, G. Synthesis of functionalized 2-aryl-4-(indol-3-yl)-4*H*-chromenes via iodine-catalyzed domino Michael addition–intramolecular cyclization reaction / G. Yin, L. Fan, T. Ren, C. Zheng, Q. Tao, A. Wub, N. She // Org. Biomol. Chem. 2012. V. 10. P. 8877–8883.
- 72. Jiang, D. 2-Methylindole as an indicative nucleophile for developing a three-component reaction of aldehyde with two different nucleophiles / D. Jiang, X. Pan, M. Li, Y. Gu // ACS Comb. Sci. 2014. V. 16. P. 287–292.
- 73. Forster, T. A. The interaction of ethyl acetoacetate with *o*-hydroxystyryl ketones / T. A. Forster, I. M. Heilbron // J. Chem. Soc., Trans., 1924. V. 125. P. 340–347.
- 74. Yin, G. Selective synthesis of cyano-functionalized 2-aryl-4*H*-chromenes and 2-amino-4*H*-chromene-3-carbonitriles by catalyst-tuned reactions of 2-hydroxychalcones with 2-substituted acetonitriles / G. Yin, H. Shi, L. Xu, X. Wei, Q. Tao // Synthesis. 2013. V. 45. P. 334–340.
- 75. Xu, W. Direct access to functionalized 4-nitromethyl-chromenes via a domino reaction under catalyst-free conditions / W. Xu, Q. Li, W. Wang, H. Zheng, F. Zhang, Y. Hu // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 56333–56336.
- 76. Zhou, W. Synthesis of β -alkyl 2-hydroxychalcones by rhodium-catalyzed coupling of n-phenoxyacetamides and nonterminal propargyl alcohols W. Zhou, Y.-L. Mei, B. Li, Z.-Y. Guan, Q.-H. Deng // Org. Lett. -2018. V. 20. P. 5808-5812.
- 77. Liu, Y. Asymmetric organocatalytic cascade Michael/acyl transfer reaction of 2-hydroxychalcones with α-nitroketones / Y. Liu, Y. Mo, X. Dong, L. Chen, L. Ye, X. Li, Z. Zhao, X. Li // Tetrahedron. 2019. V. 75. P. 2466–2471.
- 78. Yin, G. Stereoselective synthesis of 2,8-dioxabicyclo[3.3.1]nonane derivatives via a sequential Michael addition/bicyclization reaction / G. Yin, T. Ren, Y. Rao, Y. Zhou, Z. Li, W. Shu, A. Wu // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 3132–3141.

- 79. Heilbron, I. M. The interaction of ethyl acetoacetate with distyryl ketones. Part III. *o*-Hydroxychlorodistyryl ketones / I. M. Heilbron, R. Hill // J. Chem. Soc. 1927. P. 918–924.
- 80. Rao, Y. Catalyst-free one-pot domino reactions for selective synthesis of functionalized 2,8-oxazabicyclo[3.3.1]nonanes and 5*H*-indeno[1,2-*b*]pyridin-5-ones / Y. Rao, M. Liu, L. Wu, G. Yin // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 64551–64558.
- 81. Mishra, K. Access to enhanced catalytic core—shell CuO–Pd nanoparticles for the organic transformations / K. Mishra, N. Basavegowda, Y. R. Lee // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 27974–27982.
- 82. Jeong, H. J. Enantioselective decarboxylative alkylation of β -keto acids to *ortho*-quinone methides as reactive intermediates: asymmetric synthesis of 2,4-diaryl-1-benzopyrans / H. J. Jeong, D. Y. Kim // Org. Lett. 2018. V. 20. P. 2944–2947.
- 83. von Strandtmann, M. Reaction of phosphoranes with Mannich bases. Synthesis of α -substituted β -arylacrylic acids via the Wittig reaction / M. von Strandtmann, M. P. Cohen, C. Puchalski, J. Shavel // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 4306–4309.
- 84. Fei, J. Organocatalytic enantioselective formal [4+2] cycloaddition of enones with cyclic N-sulfonylimines and methylene chromene for chiral spirocyclic compounds / J. Fei, Q. Qian, X. Sun, X. Gu, C. Zou, J. Ye // Org. Lett. 2015. V. 17. P. 5296–5299.
- 85. Alishetty, S. One-step, effective, and cascade syntheses of highly functionalized cyclopentenes with high diastereoselectivity / S. Alishetty, H.-P. Shih, C.-C. Han // Org. Lett. -2018. V. 20. P. 2513-2516.
- 86. Ramachary, D. B. Sequential combination of Michael and acetalization reactions: direct catalytic asymmetric synthesis of functionalized 4-nitromethyl-chromans as drug intermediates / D. B. Ramachary, R. Sakthidevi // Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8. P. 4259–4265.
- 87. Löwenbein, A. Über 2.4-Diarylchromene / A. Löwenbein, E. Pongracz, E. Spiess // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1924. Bd. 37. S. 1517–1526.
- 88. Cottam, J. 6,6-Diphenylnaphtho(1',2':2,3)pyran and 1,3-diphenyl-3-(1-hydroxy-2-naphthyl)propan-1-one / J. Cottam, R. Livingstone // J. Chem. Soc. 1964. P. 5228–5231.
- 89. Cottam, J. 6,6-Diphenyl-6H-naphtho(2',3':2,3)pyran and 4,6-diphenyl-4H-naphtho(2',3':2,3)pyran / J. Cottam, R. Livingstone // J. Chem. Soc. 1965. P. 6646–6649.
- 90. Abson, D. The reaction between *o*-hydroxy-aldehydes and diphenylethylenes / D. Abson, K. D. Bartle, J. Bryant, R. Livingstone, R. B. Watson // J. Chem. Soc. 1965. P. 2978–2982.
- 91. Cotterill, W. D. 1,3- and 3,3-Bis(methoxyphenyl)naphtho[2,1-*b*]pyrans / W. D. Cotterill, R. Livingstone, M. V. Walshaw // J. Chem. Soc. 1970. P. 1758–1764.
- 92. Cotterill, W. D. Preparation of some 6-substituted 2,2-dimethyl- and 2,2- and 2,4-diphenyl-naphtho[1,2-b]pyrans / W. D. Cotterill, M. Iqbal, R. Livingstone // J. Chem. Res. (S). 1998. P. 2–3.

- 93. Clayton, D. W. Investigations on natural tannins. Part I. Acidic condensation reactions between phenols and α , β -unsaturated carbonyl compounds / D. W. Clayton, W. E. Elstow, R. Ghosh, B. C. Platt // J. Chem. Soc. 1953. P. 581–586.
- 94. Hall, R. H. The preparation of some chroman derivatives / R. H. Hall, B. K. Howe // J. Chem. Soc. 1959. P. 2886–2890.
- 95. Cacchi, S. Palladium-catalyzed conjugate addition type reaction of (2-hydroxyaryl)mercury chlorides with α,β -unsaturated ketones in a two-phase system. A new synthesis of 2-chromanols and 2-chromenes / S. Cacchi, D. Misiti, G. Palmieri // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2995–2999.
- 96. Nishikata, T. Palladium(II)-catalyzed 1,4-addition of arylboronic acids to β -arylenones for enantioselective synthesis of 4-aryl-4*H*-chromenes / T. Nishikata, Y. Yamamoto, N. Miyaura // Adv. Synth. Catal. 2007. V. 349. P. 1759–1764.
- 97. Yamamoto, Y. An N-linked bidentate phosphoramidite ligand (N-Me-BIPAM) for rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to α,β-unsaturated ketones / Y. Yamamoto, K. Kurihara, Y. Takahashi, N. Miyaura // Molecules. 2013. V. 18. P. 14–26.
- 98. Yin, G.-D. Catalyst-free C–S/C–O bond formation: synthesis of novel 4-thio-substituted 2-aryl-4*H*-chromenes from easily available 2-hydroxychalcones / G.-D. Yin, T.-T. Lai, Z.-S. Yan, H. Chen, J. Zheng, Q. Tao // Tetrahedron. 2013. V. 69. P. 2430–2435.
- 99. Pareek A., Bu4NPF6 promoted regioselective cascade synthesis of functionally embellished naphthofurans under acid, metal & solvent free conditions / A. Pareek, R. Dada, M. Rana, A. K. Sharma, S. Yaragorla // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 89732–89743.
- 100. Sreenivasulu, C. Zinc-chloride-promoted domino reaction of phenols with terminal alkynes under solvent-free conditions: an efficient synthesis of chromenes / C. Sreenivasulu, G. Satyanarayana // Eur. J. Org. Chem. 2018. P. 2846–2857.
- 101. Heaney, H. Aryne chemistry. Part XXXI. Reactions of arynes with ap-unsaturated aldehydes / H. Heaney, J. M. Jablonski, C. T. McCarty // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1972. P. 2903–2910. 102. Bowne, A. T. The reactions of benzyne with α,β-unsaturated carbonyl compounds / A. T. Bowne, R. H. Levin // Tetrahedron Letters. 1974. V. 154. P. 2043–2046.
- 103. Casiraghi G. A new method for the synthesis of flav-2-enes / G. Casiraghi, G. Casnati // J. Chem. Soc. D. 1970. P. 321.
- 104. Casiraghi, G. A new 2-phenyl-4*H*-1-benzopyran (flav-2-ene) synthesis / G. Casiraghi, G. Casnati, G. Salerno // J. Chem. Soc. C. 1971. P. 2546–2548.
- 105. Selenski, C. (±)-Diinsininone: made nature's way / C. Selenski, T. R. R. Pettus // Tetrahedron, 2006. V. 62. P. 5298–5307.
- 106. Ye, L.-W. Unexpected tandem ylide annulation reaction for controllable synthesis of 2*H*-chromenes and 4*H*-chromenes / L.-W. Ye, X.-L. Sun, C.-Y. Zhu, Y. Tang // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 3853–3856.

- 107. Minami, Y. Intramolecular hydroalkylation via activation of *tert*-butyl CH bond in silylethynyl aryl ethers / Y. Minami, Y. Noguchi, K. Yamada, T. Hiyama // Chem. Lett., 2016. V. 45. P. 1210–1212.
- 108. Graham, S. R. Hypophosphite mediated carbon–carbon bond formation: total synthesis of epialboatrin and structural revision of alboatrin / S. R. Graham, J. A. Murphy, A. R. Kennedy // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1999. P. 3071–3073.
- 109. Fan, J. Palladium catalyzed isomerization of alkenes: a pronounced influence of an *o*-phenol hydroxyl group / J. Fan, C. Wan, Q. Wang, L. Gao, X. Zheng, Z. Wang // Org. Biomol. Chem. 2009. V. 7. P. 3168–3172.
- 110. Zhao, Y. Tandem Rh-catalyzed [4+2] vinylic C-H O-annulation of exocyclic enones with alkynes and 1,5-H shift / Y. Zhao, C. Yu, T. Wang, Z. She, X. Zheng, J. You, G. Gao // Org. Lett., 2018. V. 20. P. 1074–1077.
- 111. Gabbutt, C. D. The influence of a 1,1-diarylvinyl moiety on the photochromism of naphthopyrans / C. D. Gabbutt, B. M. Heron, C. Kilner, S. B. Kolla // Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8. P. 4874–4883.
- 112. Webster, W. Reactions of organic peroxides. Part VIII. 1:3:3-trimethylindan-1-yl hydroperoxide and its conversion into 2:4:4-trimethylchroman derivatives / . W. Webster, D. P. Young // J. Chem. Soc. 1956. P. 4785–4791.
- 113. Ma, C. FeCl3-catalyzed dimerization/elimination of 1,1-diarylalkenes: efficient synthesis of functionalized 4*H*-chromenes / C. Ma, Y. Zhao // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 703–706. 114. Li, R. Development of a Brønsted acid Al –MIL-53 metal–organic framework catalyst and its application in [4+2] cycloadditions / R. Li, Y. Jiang, J. Zhao, D. Ramella, Y. Peng, Y. Luan // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 34591–34597.
- 115. Qi, C. A metal-organic framework Brønsted acid catalyst: synthesis, characterization and application to the generation of quinone methides for [4+2] cycloadditions / C. Qi, D. Ramella, A. M. Wensley, Y. Luan // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. P. 2604–2611.
- 116. Moskalev, M. V. Hydroarylation of alkynes with phenols in the presence of gallium complexes of a labile N-ligand: synthesis of chromenes / M. V. Moskalev, A. M. Yakub, A. G. Morozov, E. V. Baranov, O. V. Kazarina, I. L. Fedushkin // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 5781–5788.
- 117. Rao, V. K. Indium triflate catalyzed microwave-assisted alkenylation of methoxyphenols: synthesis of indenes and chromenes / V. K. Rao, P. Kaswan, K. Parang, A. Kumar // Org. Biomol. Chem. 2015. V. 13. P. 11072–11077.
- 118. Thirupathi, N. Scandium (III)-catalyzed cycloaddition of *in situ* generated *ortho*-quinone methides with vinyl azides: an efficient access to substituted 4*H*-chromenes / N. Thirupathi, C.-H. Tunga, Z. Xu // Adv. Synth. Catal. 2018. V. 360. P. 3585–3589.

- 119. Miller, B. J. Ring-closing metathesis as a new methodology for the synthesis of monomeric flavonoids and neoflavonoids / B. J. Miller, T. Pieterse, C. Marais, B. C. B. Bezuidenhoudt // Tetrahedron Lett. -2012.-V.53.-P.4708-4710.
- 120. Hekking, K. F. W. An in-depth study on ring-closing metathesis of carbohydrate-derived α-alkoxyacrylates: efficient syntheses of DAH, KDO, and 2-deoxy-β-KDO / K. F. W. Hekking, M. A. H. Moelands, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 6444–6450.
- 121. Liang, G. 2-Methylenetetrahydropyrans: efficient partners in the carbonyl ene reaction / G. Liang, D. T. Sharum, T. Lam, N. I. Totah // Org. Lett. 2013. V. 15. P. 5974–5977.
- 122. Baker, W. Condensation products of phenols and ketones. Part VIII. Proof of the flavan structure of the dimerides of *o-iso* propenylphenol, and of 3-*iso* propenyl-*o* and -*p*-cresol / W. Baker, R. F. Curtis, J. F. W. McOmie // J. Chem. Soc. 1952. P. 1774–1785.
- 123. Talinli, N. Investigation on the condensation of α and β ketoaldehydes with hydroxyaromatic compounds / N. Talinli, B. Karliga // J. Heterocyclic Chem. 2004. V. 41. P. 205–209.
- 124. Achilonu, M. C. Bioactive phytochemicals: efficient synthesis of optically active substituted flav-3-enes and flav-3-en-3-on derivatives / M. C. Achilonu, M. M. Sedibe, K. Shale // J. Chem. 2017. P. 1–11.
- 125. Clark-Lewis, J. W. Flavan derivatives. XXIII. Preparation and synthetic applications of flav-3-enes / J. W. Clark-Lewis, R. W. Jemison // Aust. J. Chem., 1968. V. 21. P. 2247–2254.
- 126. King, F. E. The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXV.(–)-epiAfzelechin, a new member of the catechin series / F. E. King, J. W. Clark-Lewis, W. F. Forbes // J. Chem. Soc. 1955. P. 2948–2956.
- 127. Clark-Lewis, J. W. Flavan derivatives. Part VI. The absolute configurations of some flavan-3,4-diol leucoanthocyanidins: (–)-melacacidin, (–)-teracacidin, and (+)-mollisacacidin / J. W. Clark-Lewis, G. F. Katekar // J. Chem. Soc. 1962. P. 4502–4508.
- 128. Baker, W. Some reactions of o-hydroxybenzylacetone / W. Baker, J. Walker // J. Chem. Soc. 1935. P. 646–648.
- 129. Zacheis, D. Heteroarotinoids inhibit head and neck cancer cell lines *in vitro* and *in vivo* through both RAR and RXR retinoic acid receptors / D. Zacheis, A. Dhar, S. Lu, M. M. Madler, J. Klucik, C. W. Brown, S. Liu, F. Clement, S. Subramanian // J. Med. Chem. 1999. V. 42. P. 4434–4445.
- 130. Jung, M. E. A direct synthesis of trans 2-arylbenzocyclobutenol, a potential intermediate for podophyllotoxin synthesis: use of LDA for benzyne formation and trapping / M. E. Jung, G. T. Lowen // Tetrahedron Lett., 1986. V. 27. P. 5319–5322.
- 131. Hill, D. W. Reactions of *o*-hydroxybenzylidenediacetophenones. Part 1. Reaction with acids / D. W. Hill // J. Chem. Soc. 1934. P. 1255–1258.

- 132. Hill, D. W. Reactions of *o*-hydroxybenzylidenediacetophenones. Part III. Formation of a 4-phenacylideneflavene during the preparation of 4'-methoxyflavylium chloride / D. W. Hill, R. R. Melhuish // J. Chem. Soc. 1935. P. 88–89.
- 133. Beaven, G. H. Reactions of *o*-hydroxybenzylidenediacetophenones. Part VI. Diacetophenones derived from 3-methoxysalicylaldehyde / G. H. Beaven, D. W. Hill // J. Chem. Soc. 1936. P. 256–258.
- 134. Fürstner A. Active metals: preparation, characterization, applications / A. Fürstner. Wiley: Hoboken, New York 1995, P. 24 –33, 85 –129, 162 –180, 191–209.
- 135. Szostak, M. Beyond samarium diiodide: vistas in reductive chemistry mediated by lanthanides (II) / M. Szostak, D. J. Procter. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 2–21.
- 136. Yao, Z. Transformation of aryl acyloin O-alkyl and O-phenyl derivatives to ketones / Z. Yao, D. Ye, H. Liu, K. Chen, H. Jiang // Synth. Commun. 2007. V. 37. P. 149–156.
- 137. Körber, K. A novel strategy for the convergent synthesis of 1,3,5,...-polyols: enone formation, asymmetric dihydroxylation, reductive cleavage, hydride addition / K. Körber, P. Risch, R. Brückner // *Synlett.* 2005. V. 19. P. 2905–2910.
- 138. McMurry, J. E. Carbonyl-coupling reactions using low-valent titanium / J. E. McMurry. // Chem. Rev., 1989. V. 89. P. 1505–1524.
- 139. Molander, G. A. Reductions with samarium (II) iodide / G. A. Molander. // Organic Reactions, 1994. V. 46. P. 211–365.
- 140. Краюшкин, М. М. Реакция МакМурри в синтезе фотохромных дигетарилкетенов / М. М. Краюшкин, М, А. Калик, В. А. Мигулин. // Успехи химии. 2009. V. 78. P. 355–363.
- 141. Ladipo, F. T. Low-valent titanium-mediated reductive coupling of carbonyl compounds / F. T. Ladipo. // Curr. Org. Chem. 2006. V. 10. P. 965–980.
- 142. Ephritikhine, M. A new look at the McMurry reaction / M. Ephritikhine // Chem. Commun. 1998. P. 2549–2554.
- 143. Eisch, J. J. Organometallic chemistry sans organometallic reagents: modulated electron transfer reactions of subvalent early transition metal salts / J. J. Eisch, X. Shi, J. R. Alila, S. Thiele // *Chem. Ber.* 1997. V. 130. P. 1175–1187.
- 144. Kepp, K. P. A quantitative scale of oxophilicity and thiophilicity / K. P. Kepp // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9461-9470.
- 145. Годиев, И. Н. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / И. Н. Годиев, К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, В. П. Васильев, В. Л. Киселева. М.: Высш. школа. 1982. 672, 476—487 с.
- 146. Deb, M. L. Brønsted-acid-mediated divergent reactions of Betti bases with indoles: an approach to chromeno[2,3-*b*]indoles through intramolecular dehydrogenative C2-alkoxylation of indole / M.

- L. Deb, C. D. Pegu, B. Deka, P. Dutta, A. S. Kotmale, P. K. Baruah // Eur. J. Org. Chem. 2016. P. 3441–3448.
- 147. Osyanin, V. A. Reactions of *o*-quinone methides with pyridinium methylides: a diastereoselective synthesis of 1,2-dihydronaphtho[2,1-*b*]furans and 2,3-dihydrobenzofurans / V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Yu. N. Klimochkin // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 5505–5520.
- 148. Осянин, В. А. Реакции *о*-хинонметидов с амбифильными реагентами в синтезе кислородсодержащих гетероциклов / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, М. Р. Демидов, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. Второй междисциплинарный симпозиум и молодежный форум по медицинской, органической и биологической химии. Крым. 2015. С. 70.
- 149. Осянин, В. А. *о-*Хинонметиды как ключевые интермедиаты в синтезе кислородсодержащих конденсированных гетероциклов / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, М. Р. Демидов, А. В. Лукашенко, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. International congress of heterocyclic chemistry «KOST-2015». Москва. 2015. С. 159.
- 150. Демидов, М. Р. Получение 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов и 1H-бензохроменов / М. Р. Демидов, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. XXIV Менделеевская конференция молодых ученых. Волгоград. 2014. С. 52.
- 151. Spasov, A. A. Synthesis, *in vitro* and *in vivo* evaluation of 2-aryl-4*H*-chromene and 3-aryl-1*H*-benzo[*f*]chromene derivatives as novel α-glucosidase inhibitors / A. A. Spasov, D. A. Babkov, D. V. Osipov, V. G. Klochkov, D. R. Prilepskaya, M. R. Demidov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2019. V. 29. P. 119–123.
- 152. Осянин, В. А. Способ получения 3-арил-1H-бензо[f]хроменов / В. А. Осянин, М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климочкин // Патент 2597363 РФ. 2016.
- 153. Osipov, D. V. Zn- and Sm-Induced reductive rearrangement of 2-acyl-2,3-dihydrobenzofurans into 4*H*-chromenes / D. V. Osipov, V. A. Osyanin, M. R. Demidov, Yu. N. Klimochkin // В сб. тез. докл. 21st European symposium on organic chemistry (ESOC). Vienna, Austria. 2019. P. 468.
- 154. Демидов, М. Р. Новый метод синтеза конденсированных 4*H*-пиранов / М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. Всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Актуальные проблемы органической химии 2018». Новосибирск Шерегеш. 2018. С. 50.
- 155. Демидов, М. Р. Синтез и окислительно-восстановительные превращения 6,7-дигидро-5*Н*-бензо[*c*]ксантенов / М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. II Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислороди азотсодержащих биологически активных соединений». Уфа. 2017. С. 115–116.
- 156. Akane, N. New generation method for a samarium (II) equivalent: Me_3SiX (X = Br and I)/Smassisted intermolecular carbon-carbon bond forming reactions for carbonyl compounds / N. Akane, T. Hatano, H. Kusui, Y. Nishiyama, Y. Ishii // J. Org. Chem. 1994. 59. 7902–7907.

- 157. Taniguchi, Y. Yb/TMS-Br promoted homocoupling reactions of aliphatic ketones and α,β -unsaturated ketones / Y. Taniguchi, M. Nakahashi, T. Kuno, M. Tsuno, Y. Makioka, K. Takaki, Y. Fujiwara // Tetrahedron Lett. 1994. V. 35. P. 4111–4114.
- 158. Stahl, M. On the mechanism of the McMurry reaction / M. Stahl, U. Pidun, G. Frenking // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. P. 2234–2237.
- 159. Bogdanović, B. A comparative study of the McMurry reaction utilizing [HTiCl(THF) _{-0.5}]_x, TiCl₃(DME)_{1.5} · Zn(Cu) and TiCl₂ · LiCl as coupling reagents / B. Bogdanović, A. Bolte // J. Organomet. Chem. 1995. V. 502. P. 109–121.
- 160. Bryan, J. C. Oxidative addition of carbon-oxygen and carbon-nitrogen double bonds to WCl₂(PMePh₂)₄. Synthesis of tungsten metallaoxirane and tungsten oxo- and imido-alkylidene complexes / J. C. Bryan, J. M. Mayer // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2298–2308.
- 161. Chisholm, M. H. Reaction between benzophenone and ditungsten hexaalkoxides. Molecular structure and reactivity of W(OCH₂-t-Bu)₄(py)(η^2 -OCPh₂) / M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Klang // Organometallics, 1990. V. 9. P. 607–613.
- 162. Motherwell, W. B. The role of zinc carbenoids in organic synthesis / W. B. Motherwell, C. J. Nutley // Contemp. Org. Synth. 1994. V. 1. P. 219–241.
- 163. Bandgar, B. P. Zinc mediated reactions in organic synthesis: efficient synthesis of silyl ethers under mild conditions / B. P. Bandgar, S. N. Chavarea, S. S. Pandit // J. Chin. Chem. Soc. 2005. V. 52. P. 125–128.
- 164. Zhang, L. Copper-catalyzed cross-coupling of vinyliodonium salts and zinc-based silicon nucleophiles / L. Zhang, M. Oestreich // Org. Lett. 2018. V. 20. P. 8061–8063.
- 165. Robson, J. H. Effects of neighboring heteroatoms in rearrangement to divalent carbon / J. H. Robson, H. Shechter // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7112–7114.
- 166. Демидов, М. Р. Синтез 2-ароил-3-арил-2,3-дигидрофуранов и их перегруппировка в полифункциональные 4*H*-пираны / М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, К. А. Корольков, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С. 424.
- 167. Демидов, М. Р. Восстановительная перегруппировка спиродигидрофуранопиранонов. Синтез пиранохроменонов и их бензаналогов / М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. II Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». Екатеринбург. 2018. С. 424.
- 168. Moriyasu, M. Chemical studies on the roots of *Uvaria welwitschii* / M. Moriyasu, N. Nakatani, M. Ichimaru, Y. Nishiyama, A. Kato, S. G. Mathenge, F. D. Juma, P. B. Chalo Mutiso // J. Nat. Prod., 2011. V. 65. P. 313–321.

- 169. Deodhar, M. Acid catalyzed stereoselective rearrangement and dimerization of flavenes: synthesis of dependensin / M. Deodhar, D. St.C Black, N. Kumar // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 5227–5235.
- 170. Dong, Z.-X. An efficient chemical synthesis of scutellarein: an *in vivo* metabolite of scutellarin / Z.-X. Dong, N.-G. Li, P.-X. Zhang, T. Gu, W.-Y. Wu, Z.-H. Shi // Molecules. 2016. V. 21. P. 263–266.
- 171. Baker., W. Derivatives of pentahydroxybenzene, and a synthesis of pedicellin / W. Baker // J. Chem. Soc. V. 1941. P. 662–670.
- 172. Yoshimori, Y. Diacetoxylation of nonconjugated dienes with TeO_2 and the isolation of intermediate organotellurium compounds / Y. Yoshimori, C. S. Cho, S. Uemura // J. Organomet. Chem. 1995. V. 487. P. 55–60.
- 173. Yeh, J.-Y. Anti-influenza drug discovery: structure—activity relationship and mechanistic insight into novel angelicin derivatives / J.-Y. Yeh, M. S. Coumar, J.-T. Horng, H.-Y. Shiao, F.-M. Kuo, H.-L. Lee, I.-C. Chen, C.-W. Chang, W.-F. Tang, S.-N. Tseng, C.-J. Chen, S.-R. Shih, J. T.-A. Hsu, C.-C. Liao, Y.-S. Chao, H.-P. Hsieh // J. Med. Chem. 2010. V. 53. P. 1519–1533.
- 174. Seo, Y. H. Synthesis and biological evaluation of 2-aroylbenzofurans, rugchalcones A, B and their derivatives as potent anti-inflammatory agents / Y. H. Seo, K. Damodar, J.-K. Kim, J.-G. Jun // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26. P. 1521–1524.
- 175. Romagnoli, R. Synthesis and biological evaluation of 2-(3',4',5'-trimethoxybenzoyl)-3-N,N-dimethylaminobenzo[*b*]furan derivatives as inhibitors of tubulin polymerization / R. Romagnoli, P. G. Baraldi, T. Sarkar, M. D. Carrion, O. Cruz-Lopez, C. L. Cara, M. Tolomeo, S. Grimaudo, A. D. Cristina, M. R. Pipitone, J. Balzarini, R. Gambari, L. Ilaria, R. Saletti, A. Brancale, E. Hamel // Bioorg. Med. Chem. 2008. V. 16. P. 8419–8426.
- 176. Rádl, S. Synthesis and analgesic activity of some 1-benzofurans, 1-benzothiophenes and indoles / S. Rádl, P. Hezký, J. Urbánková, P. Váchal, I. Krejčí // Coll. Czech. Chem. Commun. 2000. V. 65. P. 280–296.
- 177. Aswathanarayanappa, C. 5-Phenyl-1-benzofuran-2-yl derivatives: synthesis, antimicrobial, and antioxidant activity / C. Aswathanarayanappa, E. Bheemappa, Y. D. Bodke, V. K. Bhovi, R. Ningegowda, M. C. Shivakumar, S. K. Peethambar, S. Telkar // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. P. 78–87.
- 178. Khan, M. W. A new structural alternative in benzo[*b*] furans for antimicrobial activity / M. W. Khan, M. J. Alam, M. A. Rashid, R. Chowdhury // Bioorg. Med. Chem. 2005. V. 13. P. 4796 4805.
- 179. Carneiro, F. J. C. Bi- and tetraflavonoids from *Aristolochia ridicula* / F. J. C. Carneiro, N. Boralle, D. H. S. Silva, L. M. X. Lopes // Phytochemistry. 2000. V. 55. P. 823–832.

- 180. Ober, A. G. Three benzofurans and a 1,4-dioxin derivative from calea species: the molecular structures of calebertin and caleteucrin / A. G. Ober, F. R. Fronczek, N. H. Fischer // J. Nat. Prod. 1985. V. 48. P. 242–248.
- 181. Du, G. Chalcones from the flowers of *Rosa Rugosa* and their *anti*-tobacco mosaic virus activities / G. Du, J.-M. Han, W.-S. Kong, W. Zhao, H.-Y. Yang, G.-Y. Yang, X.-M. Gao, Q.-F. Hu // Bull. Korean Chem. Soc. 2013. V. 34. P. 1263–1265.
- 182. Yang, Y. Two new chalcones from leaves of *Morus alba L.* / Y. Yang, T. Zhang, L. Xiao, L. Yang, R. Chen // Fitoterapia. 2010. V. 81. P. 614–616.
- 183. Meng, C.-Y. Isolation of chalcones from the root of *Codonopsis cordifolioidea* and their antitobacco mosaic virus activities / C.-Y. Meng, Y. Han, Y.-X. Duan, J.-X. Chen, Q.-F. Hu, X.-M. Gao // Asian J. Chem. 2013. V. 25. P. 9517–9519.
- 184. Демидов, М. Р. Окислительная перегруппировка 4*H*-хроменов в 2-ароилбензофураны под действием диоксида селена / М. Р. Демидов, М. Ю. Лапшина, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // Химия гетероцикл. соед. 2017. V. 53. Р. 1053–1056.
- 185. Демидов, М. Р. Синтез и окисление диоксидом селена 4*H*-хроменов и 1*H*-бензо[*f*]хроменов / М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // В сб. тез. докл. VI Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации». Чебоксары, 2017. С. 24.
- 186. Osipov, D. V. *ortho*-Quinone methides as key intermediates in cascade heterocyclizations / D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 625–687.
- 187. Fuson, R. C. Vinyl alcohols. XI. 2-Mesityl-2-phenylvinyl alcohol / R. C. Fuson, N. Rabjohn, D. J. Byers // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1272–1274.
- 188. Sakai, S. Oxidation of 2,3-disubstituted indole derivatives with selenium dioxide / S. Sakai, A. Kubo, K. Katsuura, K. Mochinaga, M. Ezaki // Chem. Pharm. Bull. 1972. V. 20. P. 76–81.
- 189. Allen, E. E. Multicomponent condensation reactions via *ortho*-quinone methides / E. E. Allen, C. Zhu, J. S. Panek, S. E. Schaus // Org. Lett. 2017. V. 19. P. 1878–1881.
- 190. Spasov, A. A. Synthesis and biological evaluation of 2-acylbenzofuranes as novel α-glucosidase inhibitors with hypoglycemic activity / A. A. Spasov, D. A. Babkov, T. Y. Prokhorova, E. A. Sturova, D. R. Muleeva, M. R. Demidov, D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin // Chem. Biol. Drug Des. 2017. V. 90. P. 1184–1189.
- 191. Ключков, В. Г. Исследование новых фенилхромановых производных в качестве ингибиторов α-глюкозидазы *in vitro* и *in vivo* / В. Г. Ключков, М. Р. Демидов // В сб. статей. «Фармация» Спецвыпуск, 24-25 апреля 2017 г СПб.: Изд-во СПХФА. 2017. С. 679–682.
- 192. Rand, L. Competitive carbonium ion processes. Catalysis of acylation and acetoxylation reactions by polyphosphoric acid / L. Rand, R. Dolinski // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 4061–4066.

- 193. Enzensperger, C. Dopamine/serotonin receptor ligands. 13¹: homologization of a benzindoloazecine-type dopamine receptor antagonist modulates the affinities for dopamine D1-D5 receptors / C. Enzensperger, J. Lehmann // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 6408–6411.
- 194. Смирнов, В. И. Особенности поведения дихлорангидрида янтарной кислоты в реакции Фриделя-Крафтса с тиофенами / В. И. Смирнов, А. В. Афанасьев, Л. И. Беленький // Химия гетероцикл. соед. 2010. Т. 8. С. 1485—1496.
- 195. Harel, D. New combination of pharmacophoric elements of potent σ_1 ligands: design, synthesis and σ receptor affinity of aminoethyl substituted tetrahydrobenzothiophenes / D. Harel, D. Schepmann, B. Wuensch // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 69. P. 490–497.
- 196. Diao, L. Chemistry of photogenerated α -phenyl-substituted o-, m-, and p-quinone methides from phenol derivatives in aqueous solution / L. Diao, P. Wan // Can. J. Chem. -2008. V. 86. P. 105–118.
- 197. Gupta, R. Silica supported zinc chloride catalyzed acetylation of amines, alcohols and phenols / R. Gupta, V. Kumar, M. Gupta, S. Paul, R. Gupta // *Indian J. Chem. B.* 2008. V. 47B. P. 1739–1743.
- 198. Nolan, K. Synthesis and biological evaluation of coumarin-based inhibitors of NAD(P)H: quinone oxidoreductase-1 (NQO1) / K. Nolan, J. Doncaster, M. Dunstan, K. Scott, A. Frenkel, D. Siegel, R. Whitehead // J. Med. Chem. 2009. V. 52. P. 7142–7156.
- 199. Malmedy, F. Stereoselective ketone rearrangements with hypervalent iodine reagents / F. Malmedy, T. Wirth // Chem. Eur. J. -2016. V. 22. P. 16072–16077.
- 200. Kim, C. B. Kinetic study of the reaction between substituted triphenylmethyl perchlorates with pyridines in nitromethane and 1,2-dichloroethane solvents / C. B. Kim, K. T. Leffek // Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3408–3413.
- 201. Cadonà, L. A convenient synthesis of 2-acyl- or 2-aroyl-substituted 2,3-dihydrobenzofurans and 1,2-dihydronaphtho[2,1-*b*]furans / L. Cadonà, P. Dalla Croce // Synthesis. 1976. P. 800–801.
- 202. Huo, C. Approach to construct polysubstituted 1,2-dihydronaphtho[2,1-*b*] furans and their aerobic oxidative aromatization / C. Huo, X. Xu, J. An, X. Jia, X. Wang, C. Wang // J. Org. Chem. 2012. –V. 77. P. 8310–8316.
- 203. Alberola, A. Reaction of 3-halogeno-2*H*-1-benzopyran-2-ones with organometallic compounds. Synthesis of 4-alkyl-2*H*-1-benzopyran-2-ones. X-Ray molecular structure of 3-bromo-3,4-dihydro-4-isopropylcoumarin / A. Alberola, B. Calvo, A. G. Ortega, M. Vicente, S. G. Granda, J. F. Van der Maelen // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1991. P. 203–210.
- 204. Naik, M. M. Molecular iodine catalyst promoted synthesis of chromans and 4-aryl-3,4-dihydrobenzopyran-2-ones via [3+3] cyclocoupling / M. M. Naik, D. P. Kamat, S. G. Tilve, V. P. Kamat // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 5221 –5233.

205. Cavitt, S. B. The Structure of o-quinone methide trimer // S. B. Cavitt, H. R. Sarrafizadeh, P. D. Gardner // J. Org. Chem. $-1962.-V.\ 27.-P.\ 1211-1216.$

206. Chauhan, M. S. Spirans. Part VIII. 1,2-Naphthoquinone 1-methide and its spiro-dimer in chroman syntheses / M. S. Chauhan, F. M. Dean, D. Matkin, M. L. Robinson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1973. – P. 120–125.