

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

---

*На правах рукописи*



**МИЛЮТИН КОНСТАНТИН ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов**

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., Комогорцев А.Н.

Москва – 2023

## Содержание

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение.....	5
1. Фотохимические превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений (литературный обзор) .....	10
1.1. Фотохимические реакции фурана и его производных.....	10
1.2. Фотохимические свойства замещенных фуранонов.....	17
1.3. Фотохимические превращения 2-пиранонов.....	21
1.4. УФ-индуцируемые трансформации кумарина и его производных.....	30
1.5. Фотохимические свойства замещенных 4-пиранонов.....	36
1.6. Фотохимические реакции хромонов и их производных.....	43
1.7. Заключение.....	53
2. Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов (Обсуждение результатов) .....	54
2.1. Синтез и изучение фотохимических свойств 2-замещенных 3-гидроксипиран-4-онов .....	54
2.1.1. Фотохимический синтез 1-окса Spiro[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трионов.....	54
2.1.2. Фотохимический синтез цикlopenta[ <i>b</i> ]пиридин-2,7-дионов.....	60
2.1.3. Фотохимический синтез цикlopenta[ <i>b</i> ]фуран-6-онов.....	65
2.1.4. Фотохимический синтез бензо[4,5]имидазо[1,2- <i>a</i> ]циклопента[ <i>e</i> ]пиридинов.....	69
2.2. Изучение фотохимических свойств терариленов, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый фрагмент.....	77
2.2.1. Изучение фотохимических свойств терариленов с оксазолоновым мостиковым фрагментом. Создание региоселективного метода синтеза бензо[5,6]хромено[8,7- <i>d</i> ]оксазол-2,7(3 <i>H</i> )-дионов.....	77
2.2.2. Фотохимический синтез бензо[ <i>e</i> ]пирано[3,2- <i>g</i> ]индолов.....	87
2.2.3. Фотохимический синтез замещенных 7-оксо-2-(1 <i>H</i> -пиррол-1-ил)-7 <i>H</i> -бензо[ <i>f</i> ]фуоро[2,3- <i>h</i> ]хромонов.....	94
2.2.4. Фотохимический метод синтеза 8 <i>H</i> -бензо[ <i>h</i> ]пирано[2,3- <i>f</i> ]хиназолин-8-онов.....	101
2.2.5. Фотохимические превращения алломальтолсодержащих терариленов с пиразольным мостиковым фрагментом.....	110
3. Экспериментальная часть.....	118
3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1.1.....	119
3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1.2.....	132
3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.1.3.....	141

3.4.	Экспериментальная часть к разделу 2.1.4. ....	147
3.5.	Экспериментальная часть к разделу 2.2.1. ....	155
3.6.	Экспериментальная часть к разделу 2.2.2. ....	170
3.7.	Экспериментальная часть к разделу 2.2.3. ....	180
3.8.	Экспериментальная часть к разделу 2.2.4. ....	188
3.9.	Экспериментальная часть к разделу 2.2.5. ....	196
	Основные результаты и выводы.....	207
	Список литературы .....	209

## Список сокращений и условных обозначений

Bn	Бензил
DCE	1,2-Дихлорэтан
DMAP	N,N-Диметиламинопиридин
DMF (ДМФА)	N,N-Диметилформамид
DMSO	Диметилсульфоксид
EDC	1-Этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид,
ESIPT	Внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии
HMBC	Гетероядерная корреляционная спектроскопия ЯМР для наблюдения дальних констант спин-спинового взаимодействия (Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy)
HSQC	Гетероядерная корреляционная спектроскопия ЯМР для наблюдения прямых констант спин-спинового взаимодействия (Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy)
MeCN	Ацетонитрил
Mnt	(-)-Ментил
MOM	Метоксиметиловая эфирная группа
NMP	N-метилпирролидон
PAG	Photoacid generator (фотогенератор кислот)
Piv	Эфир пивалиновой кислоты
Pv	Пивалоил
Pu	Пиридин
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Тетраарил-2,2-дизамещенный 1,3-диоксолан-4,5-диметанол
TBDPS	трет-Бутилдифенилсилил
Tf	Трифлат
TFA	Трифторуксусная кислота
TFE (ТФЭ)	Трифторэтанол
THF	Тetraгидрофуран
TIPS	Триизопропилсилильная эфирная группа
3-ГФ	3-Гидроксифлавон
ЧХУ	Четыреххлористый углерод, тетрахлорметан

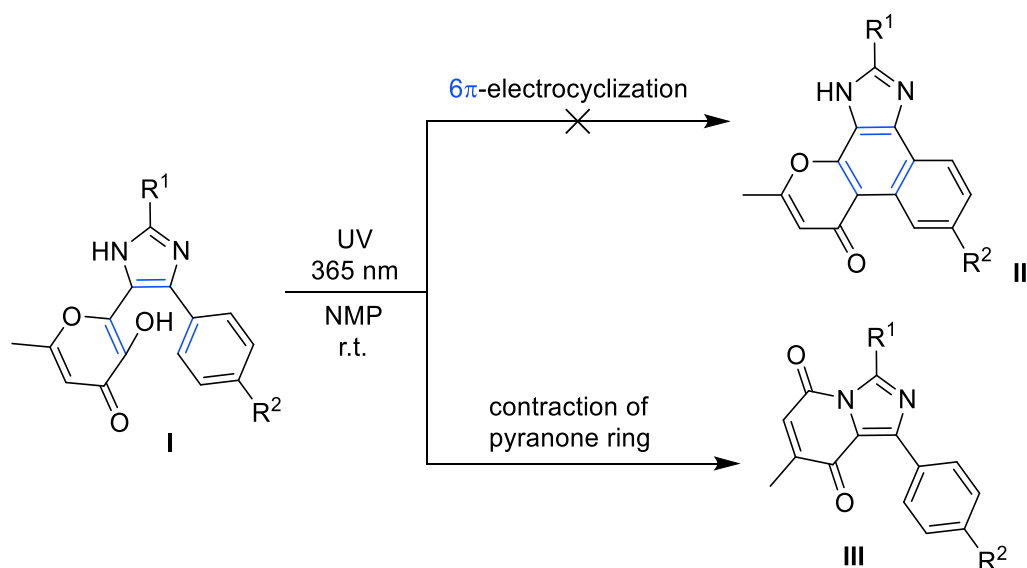
## Введение

### Актуальность темы

В последнее время фотохимические процессы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Так, например, использование фотохимических превращений в синтезе природных и биологически активных соединений на некоторых этапах процесса позволяет значительно уменьшить общее число стадий. В результате чего сложные полициклические или высокофункциональные системы могут быть получены из относительно простых исходных соединений. Такой подход, основанный на фотохимических трансформациях, является эффективной стратегией, которая открывает доступ не только к новым классам органических соединений, но и целым сериям разнообразных веществ. Важной особенностью всех процессов, инициируемых светом, в отличие от традиционных реакций органической химии, является участие электронно-возбужденных состояний, возникающих при поглощении фотонов исходным веществом, что приводит к образованию высокореакционных, промежуточных интермедиатов. Рассмотренное различие приводит к значительному расширению спектра возможных реакций, и как правило, может являться причиной неожиданных и, на первый взгляд, не очевидных химических превращений. Также, несомненным преимуществом рассматриваемых процессов является тот факт, что фотохимическая активация часто происходит в мягких условиях и без использования дополнительных реагентов, что уменьшает вероятность образования побочных продуктов. Все это делает фотохимические реакции особенно интересными в контексте «зеленой химии». Таким образом, описанные процессы являются мощным инструментом, который может быть использован в различных областях науки и техники, в том числе для создания практически важных материалов и синтеза широкого круга веществ, обладающих биологической активностью.

Важным направлением фотохимии является изучение поведения гетероциклических соединений под действием УФ-облучения. Ранее в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН было проведено систематическое изучение фотоциклизаций терариленов, содержащих фрагмент карбо- или гетероциклического енола при реакционном центре. При этом неожиданные результаты были получены в ходе исследования фотохимических свойств 1,3,5-гексатриеновых систем **I**, в которых гетероциклический енол был представлен производным 3-гидроксипиран-4-она – алломальтолом. В результате УФ-облучения таких соединений протекала не ожидаемая бл-электроциклизация, приводящая к полициклическим продуктам **II**, а наблюдалось

фотоиндуцируемое сужение пиранонового цикла и последующее образование производных имидазо[1,5- $\alpha$ ]пиридин-5,8-дионов **III**.



При этом, проведенный нами анализ литературных данных показал, что фотохимические свойства такого безусловно интересного класса гетероциклических соединений как 3-гидрокси-4-пираноны практически не изучены и представлены лишь единичными примерами. Учитывая необычное поведение алломальтольного фрагмента в представленной выше циклизации, а также принимая во внимание возможность его легкой химической модификации, актуальной задачей является проведение систематического исследования фотохимических свойств различных типов гетероциклических соединений, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый фрагмент.

### **Цель работы.**

Изучение фотохимического поведения широкого круга продуктов, содержащих 3-гидроксипиран-4-оновый (алломальтольный) фрагмент, разработка на их основе фотохимических методов синтеза новых гетероциклических соединений. Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

- 1) разработать общие подходы к синтезу исходных функционально-замещенных 3-гидроксипиран-4-онов и терариленов, содержащих алломальтольный фрагмент;
- 2) провести систематическое исследование фотохимических свойств полученных соединений с использованием различных источников света, сред и дополнительных реагентов (фотосенсибилизаторов, оснований, кислот и др.);
- 3) установить влияние различных функциональных групп, а также строения мостикового фрагмента в составе ранее неизвестных терариленов на фотохимическое поведение алломальтолсодержащих субстратов;

4) разработать региоселективные фотохимические методы синтеза разнообразных гетероциклических систем на основе проведенных исследований.

**Научная новизна и практическая значимость.**

1) Исследовано фотохимическое поведение широкого круга замещенных 3-гидроксипиран-4-онов и разработаны общие эффективные подходы к синтезу ранее неизвестных гетероциклических систем;

2) Установлено, что разнообразные производные алломальтола под действием УФ-света претерпевают ESIPT-индуцированное сжатие пиран-4-онового цикла с образованием нестабильного  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонного интермедиата. При этом впервые показана возможность последующей внутримолекулярной циклизации с участием различных функциональных групп в составе боковой цепи, что позволяет получить большой массив бициклических и спироциклических гетероциклических продуктов. В то же время алкилирование гидроксильной группы в составе алломальтольного фрагмента приводит к полной блокировке исследуемой фотореакции, что свидетельствует о ключевой роли ESIPT-процесса в реализации рассматриваемого превращения;

3) Подробно изучены фотохимические свойства новых гибридных систем, содержащих два фоточувствительных центра в составе одной молекулы, на примере алломальтолсодержащих терариленов с оксазолоновыми, пиррольными, фурановыми, пиримидиновыми и пиразольными мостиковыми фрагментами. Впервые обнаружено, что для таких систем под действием УФ-света возможно одновременное протекание двух фото процессов: классической  $6\pi$ -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла, что существенным образом снижает региоселективность исследуемой фотореакции;

4) Разработаны региоспецифичные методы синтеза полиароматических гетероциклических систем, основанные на возможности блокирования направления, связанного с протеканием ESIPT-процесса, как за счёт модификации гидроксильной функции алломальтольного цикла, так и с использованием различных добавок и растворителей;

5) Обнаружена корреляция между строением мостикового фрагмента в составе алломальтолсодержащих терариленов и направлением протекающего фотопревращения. Установлено, что терарилены, содержащие пиразольный фрагмент в результате облучения подвергаются исключительно ESIPT-индуцированному сжатию пиранонового кольца, в то время как для 1,3,5-гексатриеновых систем с пиримидиновыми мостиками практически полностью реализуется классический вариант  $6\pi$ -электроциклизации с последующим

[1,9]-*H* сигматропным сдвигом, продукты которого удалось впервые выделить и полностью охарактеризовать;

б) Продемонстрирована возможность использования терариленов с оксазолоновым и пиррольным мостиковыми фрагментами в качестве эффективных фотогенераторов сильных кислот, а также биологически активных соединений, например, таких как нестероидного противовоспалительного средства (S)-напроксена и йодида холина.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1) Фотохимический синтез неизвестных ранее бициклических и спироциклических гетероциклических соединений на основе ESIPT-индуцированного процесса, реализуемого для замещенных 3-гидроксипиран-4-онов.

2) Новые региоселективные методы синтеза поликонденсированных гетероароматических систем, основанные на фотохимических превращениях терариленов с алломальтольным фрагментом.

3) Использование алломальтолсодержащих терариленов в качестве фотогенераторов сильных кислот и биологически активных соединений.

4) Химическая модификация полученных фотопродуктов, направленная на создание различных гетероциклических соединений.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов анализа, таких как: спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , в том числе применением методов двумерной ЯМР-спектроскопии (HMBC, HSQC, COSY), ИК спектроскопия, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на российских и международных конференциях, среди которых Международная конференция молодых ученых «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2021 г.), Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2022 г., 2023 г.), 6-ая Международная научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2022 г.). По материалам диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах из списка изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых в базе Web of Science, и тезисов 5 докладов на российских и международных конференциях.

#### **Структура и объем работы**



Диссертация состоит из введения, списка сокращений, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части), выводов, списка литературы (208 наименований). Работа изложена на 222 страницах, включая 43 рисунка, 165 схем, 42 таблицы.

## **1. Фотохимические превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений (литературный обзор)**

В последнее время особое внимание исследователей привлекают фотохимические превращения гетероциклических соединений благодаря возможности получения широкого круга продуктов, труднодоступных с использованием классических методов органической химии. Образующиеся в результате УФ-облучения системы могут являться важными структурными элементами многих биологически активных и природных продуктов [1–8]. Изучение фотохимического поведения гетероциклических соединений является предметом многочисленных исследований, интерес к которым не ослабевает и до наших дней.

Среди большого разнообразия гетероциклических систем важное значение занимают исследования поведения кислородсодержащих производных под действием УФ-облучения, что обусловлено их интересными свойствами и широким спектром возможного применения. При этом, из множества фотореакций, характерных для данной группы соединений, выделяют несколько трансформаций, которые носят общий характер. В то же время, остальные фотопревращения являются уникальными и присущи исключительно конкретным классам гетероциклов. Следует отметить, что в рамках данного литературного обзора будут рассмотрены как индивидуальные фототрансформации кислородсодержащих соединений, так и фотопроцессы рассматриваемых систем с использованием внешних реагентов. Важно подчеркнуть, что реакции, основанные на использовании фотосенсибилизаторов не включены в состав литературного обзора ввиду того, что в данном случае фотоактивность проявляет непосредственно сенсибилизатор, который оказывает существенное влияние на исходную молекулу.

Настоящий литературный обзор состоит из 6 разделов, каждый из которых посвящен описанию фотохимических превращений конкретных классов кислородсодержащих гетероциклических соединений. Рассматриваемые в обзоре фотопроцессы представлены реакциями изомеризации, окисления и разнообразными типами циклоприсоединения, результатом которых является получение широкого круга продуктов, отличающихся структурным многообразием.

### **1.1. Фотохимические реакции фурана и его производных**

Фуран и его производные являются широко распространённым классом пятичленных гетероциклических соединений, фотохимические свойства которых активно изучаются с 60-ых годов XX века. Так, наличие в составе цикла атома кислорода приводит к образованию избыточного  $\pi$ -ароматического секстета электронов, что повышает их



В тоже время в случае использования винил замещенных производных **7** процесс циклоприсоединения может протекать либо с участием двойной связи винильного фрагмента (схема 1.3, путь А), что приводит к конденсированному циклобутану **8**, либо согласно рассмотренному выше пути 2,5-2',6'-присоединения с образованием каркасного продукта **9** (схема 1.3, путь В). При этом во всех обсуждаемых случаях, наряду с образованием целевых продуктов наблюдалось димеризация исходных винильных производных.

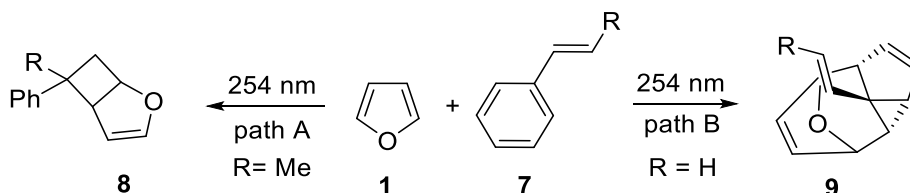


Схема 1.3.

Одной из схем реализации реакции циклоприсоединения является внутримолекулярный вариант рассматриваемого превращения. Такой подход был использован авторами для фотохимического one-pot синтеза терпеноидов, содержащих ядро дициклопента[*a,d*]циклооктена [11]. Было показано, что облучение производных **10** в растворе ацетонитрила или *n*-бутанола и последующее кипячение образующегося интермедиата **11** в присутствии триэтиламина приводит к получению целевых продуктов **12** (Схема 1.4). Следует отметить, что ядро дициклопента[*a,d*]циклооктена содержится в структуре многих биологически активных и природных соединениях, например, таких как офиоболин А, циклоактин, фузиококцин А.

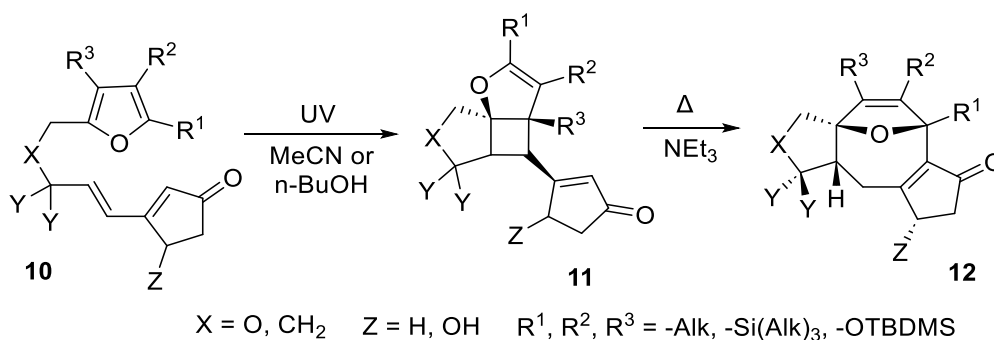


Схема 1.4.

Частным вариантом фотоциклоприсоединения является реакция Патерно-Бюхи, которая в общем виде представляет собой взаимодействие карбонильного фрагмента различных кетонов и альдегидов с двойной связью непредельных соединений. В качестве непредельного компонента в рассматриваемом процессе может быть использована двойная связь в составе разнообразных гетероциклических соединений. Так, на примере взаимодействия фурана с карбонильными соединениями **13** в условиях УФ-облучения показана возможность получения соответствующих оксетанов **14** (Схема 1.5) [12; 13]. При

этом, следует отметить, что в случае использования несимметричных фуранов, образуются смеси продуктов **14a-14b**, за счёт протекания реакция по 2,3- либо 4,5-положениям фуранового цикла.

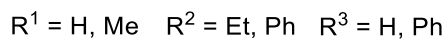
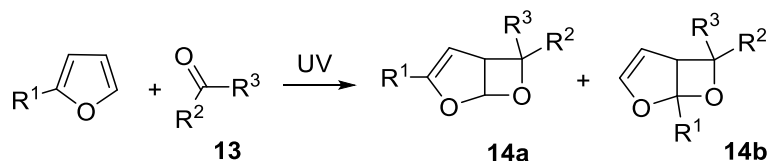


Схема 1.5.

Региоселективное образование оксетанов по положению 2 фуранового цикла объясняется большей стабильностью промежуточного триплетного бирадикала **A**, по сравнению с бирадикалами **B** и **C** (схема 1.6).

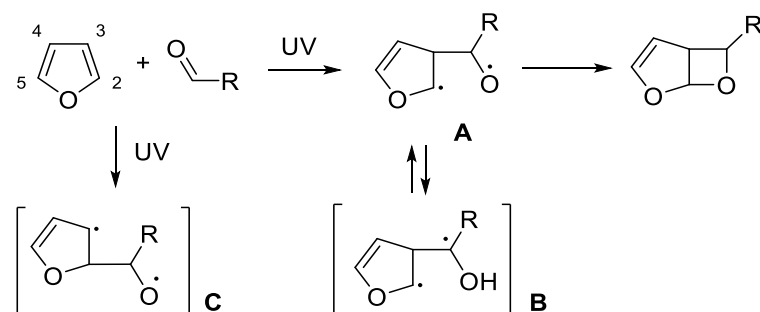


Схема 1.6.

В рассматриваемый процесс могут быть вовлечены и гетероциклические альдегиды (Схема 1.7), что было продемонстрировано в работе [14]. Продукты **15** в экзо-конфигурации были получены в результате УФ-облучения 3-замещенных гетероциклических альдегидов **16** в растворах фурана.

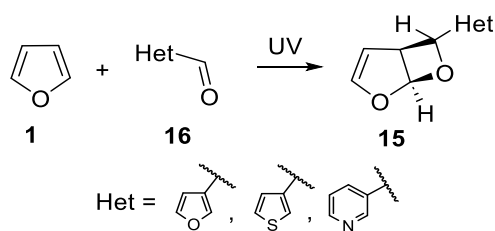


Схема 1.7.

Следует отметить, что при использовании 2-замещенных пятичленных гетероциклических альдегидов **17** процесс не останавливается на стадии образования оксетана **18**. Интермедиат **18** является нестабильным и подвергается дальнейшему раскрытию четырехчленного цикла, в результате чего могут быть получены замещенные бутадииенилформиаты **19** в *Z,E*-конфигурации (схема 1.8). Таким образом, данный каскад превращений можно рассматривать как фотохимический вариант реакции метатезиса.

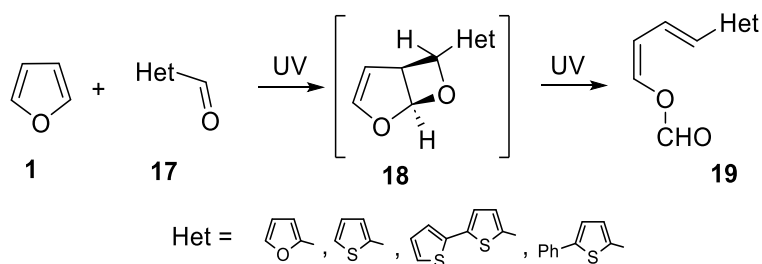


Схема 1.8.

Циклические лактоны **20**, содержащие дигидрофурановый фрагмент, были синтезированы по описанной выше реакции Патерно-Бюхи, в результате фотодимеризации соответствующих фурановых производных **21** (Схема 1.9)[15].

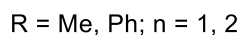
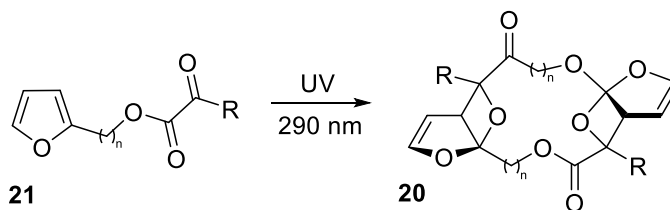


Схема 1.9.

Следует отметить, что для соединений, содержащих в своем составе несколько фоточувствительных реакционных центров, фотопроект может протекать не селективно и приводить к образованию смеси продуктов. Так, на примере фурановых производных орто-дивинилбензола **22** авторами изучено фотохимическое поведение таких гибридных систем [16]. Показано, что в результате УФ-облучения соединения **22** происходит образование смеси фенантренового производного **23** и фуробензобикло[3.2.1]октадиена **24** (Схема 1.10).

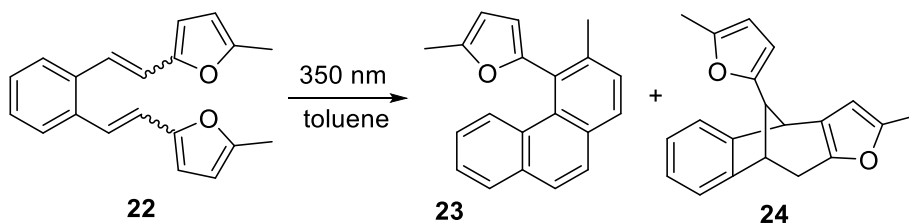


Схема 1.10.

Предполагаемый механизм процесса представлен на схеме 1.11. Фенантреновое производное **23** образовывалось из цис,цис-изомера **A** в результате последовательно протекающих  $10\pi$ - и  $6\pi$ -электроциклизаций и последующего элиминирования молекулы воды. В то же время для цис,транс-изомера **B** в результате облучения наблюдается радикальный процесс, включающий рекомбинацию бирадикального интермедиата **C** и заключительный [1,3]-сигматропный гидридный сдвиг, что приводит к каркасному производному **24**.

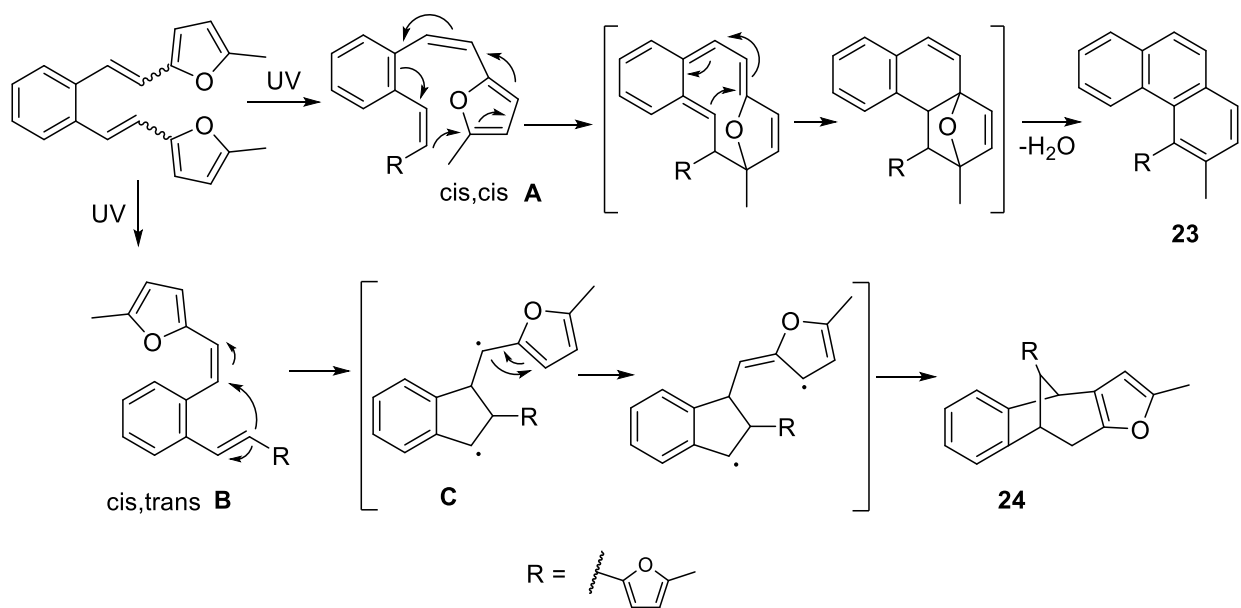


Схема 1.11.

Другим примером подобных гибридных систем, содержащих несколько фоточувствительных центров, являются замещенные 2-фенил-3-фурилакриловые кислоты **25** [17]. Как и в выше рассмотренном случае под действием УФ-света в присутствии кислорода воздуха такие производные трансформируются по нескольким направлениям. Одно из них связано с бл-электроциклизацией 1,3,5-гексатриеновой системы, что приводит к конденсированным продуктам **26**. При этом образование нестабильного производного **27** можно объяснить наличием альтернативного фотопроецесса, который включает первоначальный [1,5]-сигматропный гидридный сдвиг и последующую внутримолекулярную циклизацию (схема 1.12)

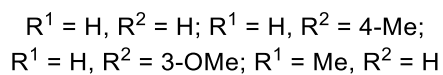
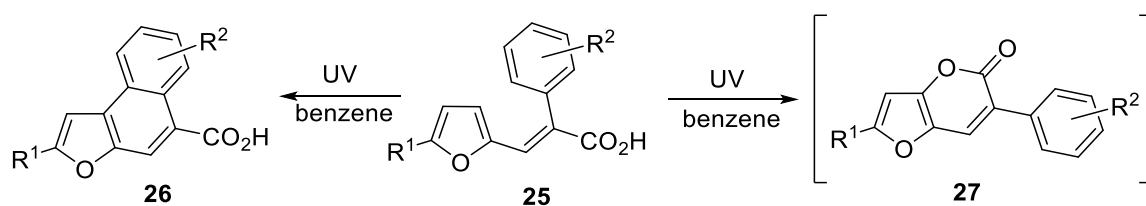


Схема 1.12.

Лактоны **27** в условиях реакции подвергаются дальнейшему фотохимическому окислению, присутствующим в реакционной смеси синглетным кислородом воздуха (схема 1.13). При этом, в случае наличия заместителей в фурановом цикле получены гидроксильные производные **28** или гидроперекись **29**. Во всех остальных случаях были выделены эпоксиды **30**.

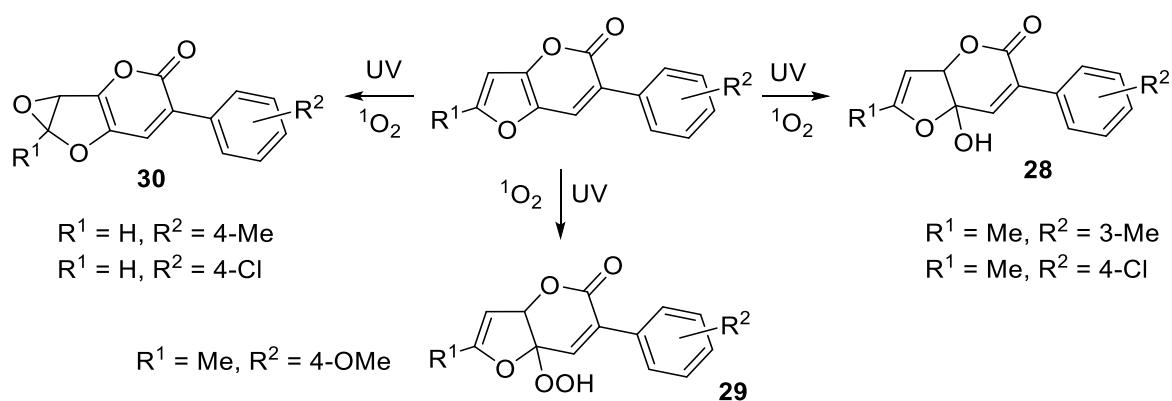


Схема 1.13.

Таким образом УФ-облучение систем, с несколькими фоточувствительными центрами, как правило, не отличается селективностью процесса и приводит к смеси разнообразных продуктов реакции.

Отдельную группу фотопроцессов с участием производных фурана составляют различные реакции окисления. В подобных трансформациях изучаемые объекты подвергаются одновременному воздействию света и кислорода, что приводит к образованию продуктов окисления, таких как дикарбоновые кислоты, гидроксильные и карбонильные соединения. При этом фотоокисление может быть инициировано как видимым, так и УФ-светом, в зависимости от условий проведения процесса. Наиболее часто такие реакции протекают под действием синглетного кислорода, образующегося в присутствии фотосенсибилизатора. Однако в работе [18] авторам удалось продемонстрировать возможность окисления фуранового цикла кислородом воздуха в отсутствие сенсибилизатора. Так, фотопроект с участием фуранов **31** приводил к продуктам **32**. Интересно отметить, что дальнейшее облучение фуранона **32** в смеси ЧХУ и метанола позволило получить производные аскорбиновой кислоты **33**, при этом наблюдалось снятие изопропилиденовой защиты (Схема 1.14).

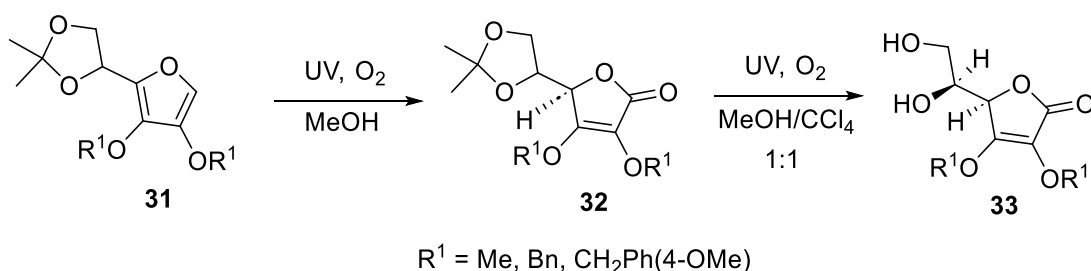


Схема 1.14.

Предполагаемый механизм реакции включает первоначальное фотоциклоприсоединение синглетного кислорода по двойной связи соединения **31** с образованием интермедиата **A**, последующее раскрытие которого приводит к цвиттериону **B**. Целевой продукт **32** образуется в результате перегруппировки цвиттериона **B** и заключительного гидридного сдвига в положение 5 фуранонового кольца (схема 1.15).



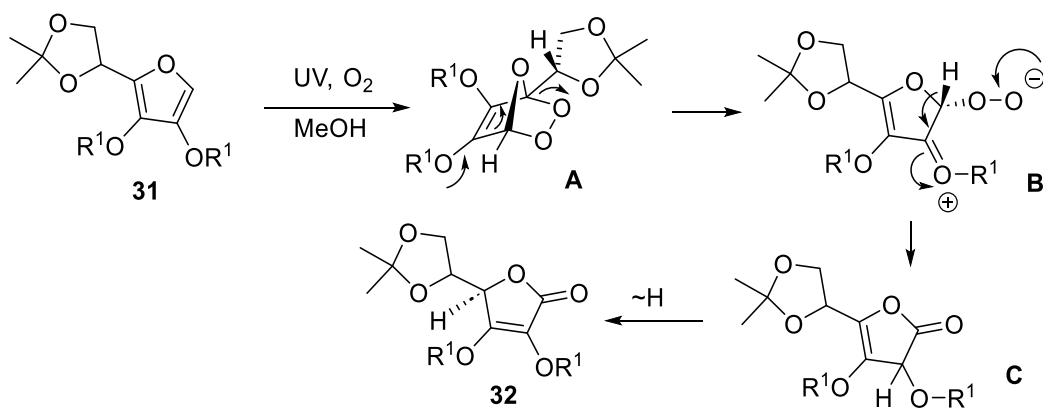


Схема 1.15.

Фотохимические превращения бензофуранов изучены в меньшей степени, являются частными вариациями общих подходов, рассмотренных ранее и представлены лишь несколькими примерами [16; 19; 20].

Таким образом, фотохимические превращения фуранов и их производных открывают доступ к различным типам кислородсодержащих гетероциклических систем, которые труднодоступны с использованием классических методов органической химии.

## 1.2. Фотохимические свойства замещенных фуранонов

Фураноны – это класс кислородсодержащих пятичленных гетероциклических соединений, содержащих в своем составе карбонильную группу. Существуют несколько изомерных производных этого типа - 2(5*H*)-фураноны, 2(3*H*)-фураноны, 3(2*H*)-фураноны и их свойства будут рассмотрены в рамках одной главы соответствующего раздела литературного обзора. В литературе наиболее подробно изучены фотохимические превращения с участием 2(5*H*)-фуранонов. Для всех типов изомерных структур данного класса соединений в основном характерны реакции [2+2]-циклоприсоединения, протекающих под действием УФ-света. Такие процессы носят общий характер и могут быть использованы для широкого круга замещенных фуранонов. При этом фотоперегруппировка или фотоизомеризация рассматриваемых объектов встречаются только в единичных примерах.

Так, в реакциях [2+2]-фотоциклоприсоединения разнообразные производные 2(5*H*)-фуранонов проявляют высокую активность и взаимодействуют с широким кругом субстратов, содержащих ненасыщенный фрагмент. В результате взаимодействия происходит образование смеси изомерных производных **35a-d** (Схема 1.16) [21–26].

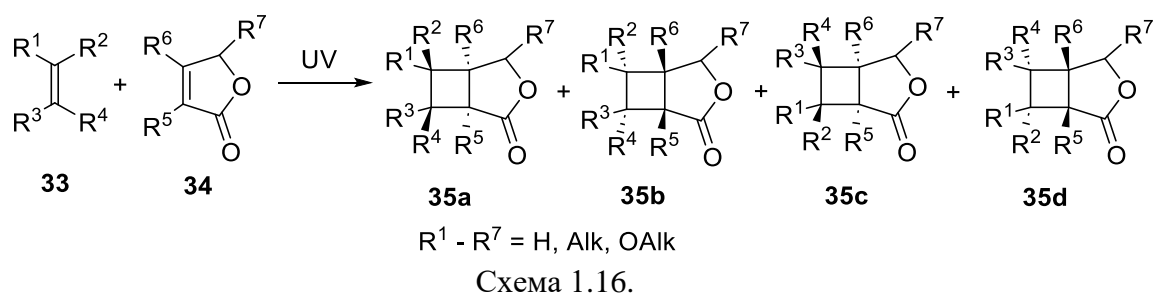
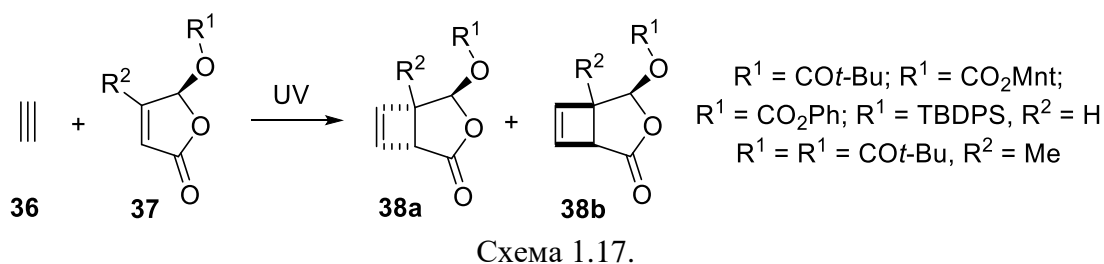
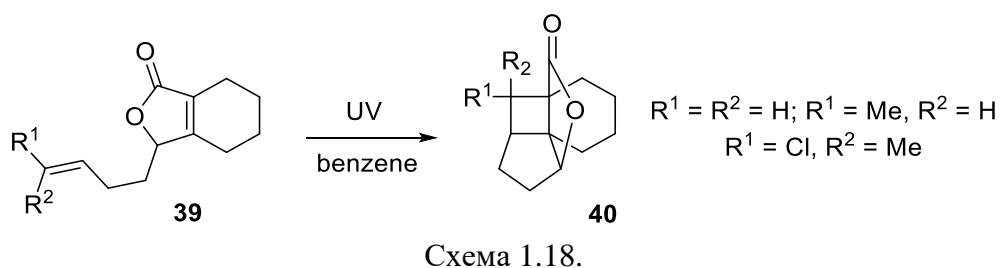


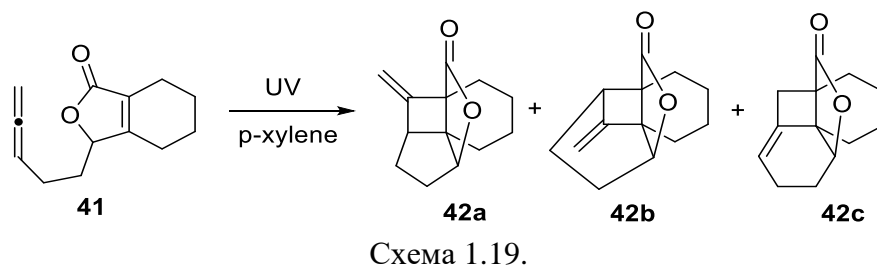
Схема 1.17 иллюстрирует присоединение ацетилена **36** по двойной связи замещенного фуран-2-она **37**, что приводит к соответствующим продуктам **38** в син- и анти-конфигурации (Схема 1.17) [27].



В случае реализации внутримолекулярного варианта фотоциклоприсоединения, с участием двойной связи боковой цепи фуранона, возможно образование сложных поликонденсированных систем. Например, УФ-облучением исходных соединений **39** в бензоле могут быть получены октагидро-5*H*-1,5а-метаноциклопента[с]изобензофуран-5-оны **40** (схема 1.18) [28].



В то же время внутримолекулярная циклизация по алленовому фрагменту боковой цепи фуранона **41** протекала не региоселективно ввиду наличия нескольких реакционных центров. Таким образом, в результате облучения в *p*-ксилоле образовывалась сложная смесь продуктов **42a-c** (схема 1.19).



Важно отметить, что реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения имеют важное практическое значение и могут быть использованы на одной из стадий в тотал синтезе

природных соединений или биологически активных продуктов. Например, авторами [29] разработан стереоселективный подход к получению тетрациклического ядра дитерпена бельшовскисина **43**, основанный на УФ-облучении  $\gamma$ -алкилиденбутинолида **44** в ацетоне (схема 1.20).

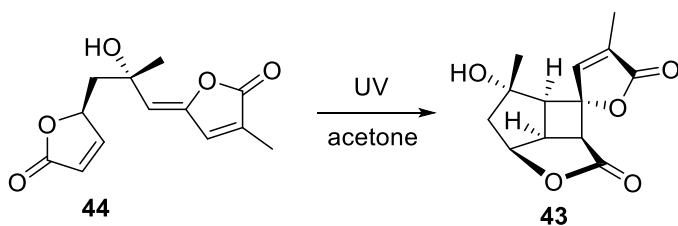


Схема 1.20.

Синтез монотерпена (+)-грандизола **45**, являющегося феромоном хлопкового долгоносика, также включает использование реакции циклоприсоединения на одной из начальных стадий процесса [30; 31]. Так, ключевой прекурсор **46** для получения данного монотерпена **45** образуется в результате фотохимического присоединения молекулы этилена к исходному соединению **47** (Схема 1.21).

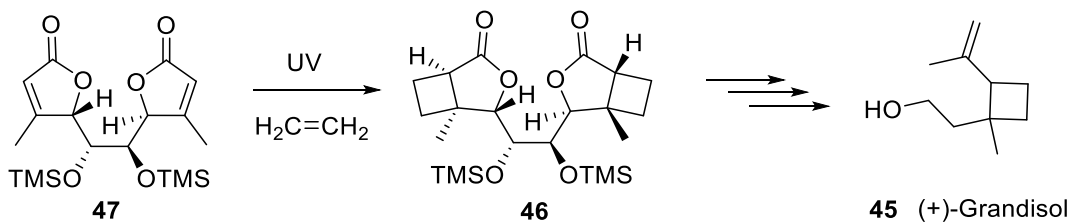


Схема 1.21.

Другой феромон (+)-линеатин, вырабатываемый самкой жука *Trypodendron lineatum*, может быть получен при использовании в качестве исходного соединения фуранона **48**. В соответствующей работе [32] был описан полный синтез аттрактанта **49** исходя из циклобутанового производного **50** (схема 1.22).

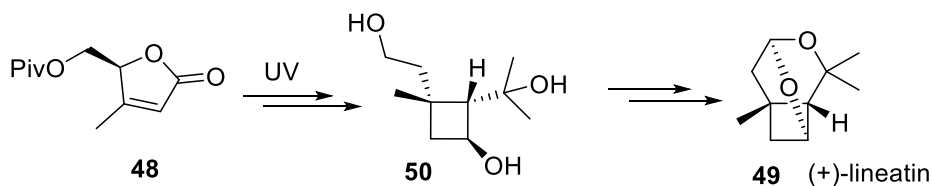


Схема 1.22.

При этом авторами предложены различные подходы к синтезу этого ключевого интермедиата **50**. Одна из наиболее удобных схем предполагает использование бициклического продукта **51a**, который в свою очередь может быть получен взаимодействием вышеупомянутого фуранона **48** с ацетиленом или 1,2-дихлорэтиленом при УФ-облучении в одну или две синтетические стадии соответственно (схема 1.23). Стоит отметить, что двухстадийный вариант является наиболее предпочтительным ввиду большего суммарного выхода смеси фотопродуктов, а также благодаря большей

стереоселективности в отношении требуемого продукта **51a** (соотношение **51a** к **51b** – 88:12).

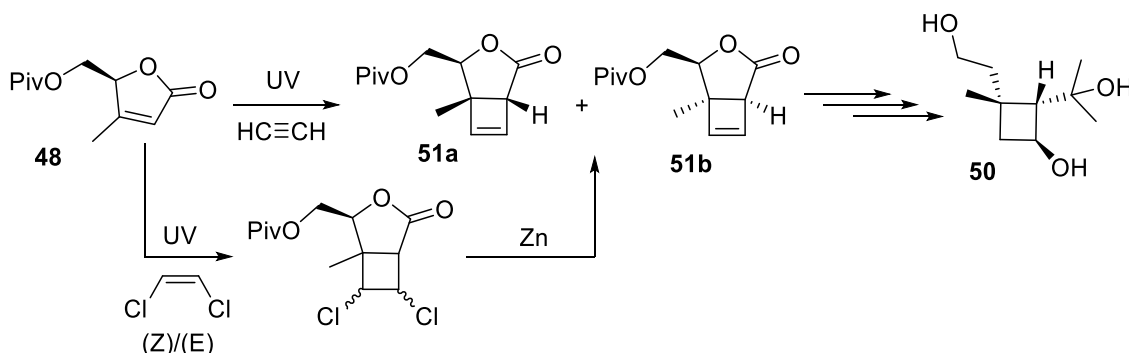


Схема 1.23.

Следует отметить, что в некоторых случаях фотореакции [2+2]-циклоприсоединения осложняются протеканием различных побочных процессов, приводящих к снижению выхода целевых продуктов. Одним из таких факторов является, например, димеризация исходного субстрата. Так, в результате облучения фуранона **52** образовывались димерные продукты голова к голове (ГГ) **53** и голова к хвосту (ГХ) **54** (схема 1.24) [33; 34].

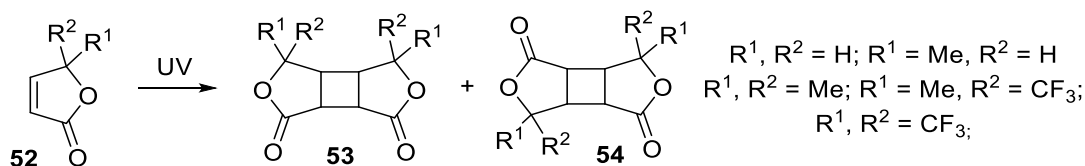


Схема 1.24.

Кроме того, рассматриваемые реакции могут сопровождаться присоединением молекулы растворителя по двойной связи фуранонового цикла, что приводит к образованию соответствующих дигидрофуранонов **55** и **56** (Схема 1.25).

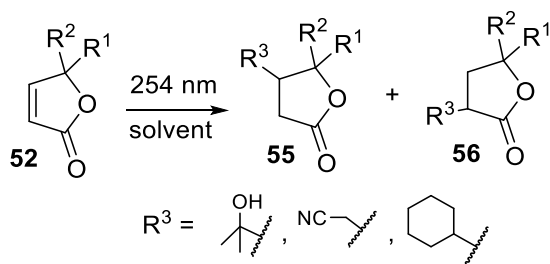


Схема 1.25.

Наряду с процессами циклоприсоединения фотохимические перегруппировки фуранонов можно рассматривать в качестве еще одного направления трансформации рассматриваемых объектов. Однако данные процессы изучены в меньшей степени и характерны лишь для небольшого числа соединений. Так, например, замещенные 3-фураноны **57** под действием света претерпевают изомеризацию в соответствующие 2(5*H*)- и 2(3*H*)-фураноны **58** и **59**. (Схема 1.26, путь А) [35]. Наличие объемных заместителей в кольце исходного фуранона **57** не позволяет осуществить рассматриваемую изомеризацию, а приводит к продукту декарбонилирования **60** (1.26, путь В).

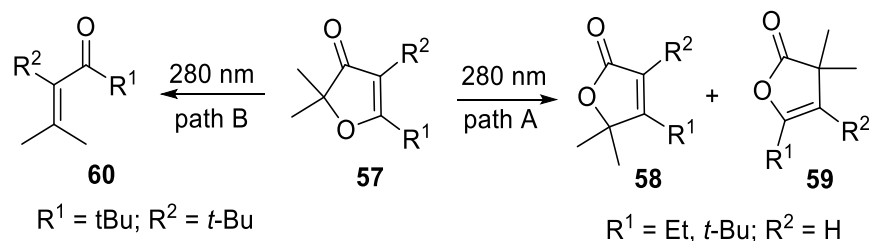


Схема 1.26.

2-(3*H*)-Фураноны могут быть использованы для фотохимического получения замещенных бензопиранов [36]. Так, перегруппировка соединений **61** под действием УФ-облучения приводила к образованию хромонов **62** или **63** в зависимости от типа используемого растворителя (в бензоле и этаноле соответственно) (Схема 1.27).

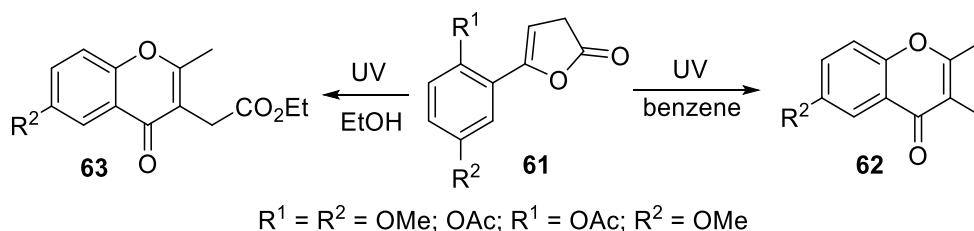


Схема 1.27.

Авторы предполагают, что рассматриваемый фотопроецесс начинается со стадии раскрытия фуранонового цикла и образования бирадикала **A**. Последующая внутримолекулярная циклизация по карбонильной группе ацильного фрагмента приводит к интермедиату **B**. Нейтральный кеталь **C** образуется в результате заключительной рекомбинации бирадикала **B**. Дальнейшая трансформация полициклического продукта **C** в зависимости от типа используемого растворителя приводила к хроному **62** или **63** (Схема 1.28).

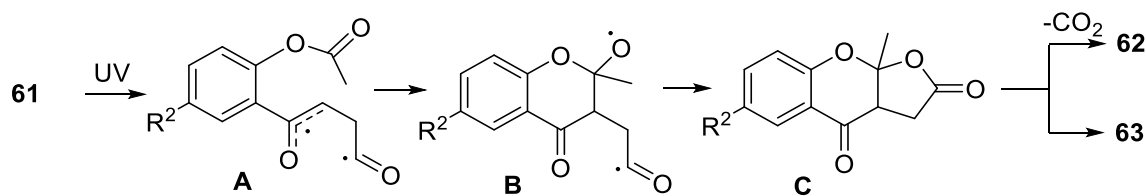


Схема 1.28.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что фотохимические свойства фуранонов представлены в основном реакциями [2+2]-циклоприсоединения, однако, как правило, селективность таких процессов не высока ввиду наличия различных побочных реакций.

### 1.3. Фотохимические превращения 2-пиранонов

2-Пираноны – шестичленные ненасыщенные гетероциклические соединения, входящие в состав многих природных и биологически активных продуктов. Фотохимические свойства соединений данного класса широко представлены реакциями циклоприсоединения, которые могут быть осуществлены как за счёт использования

внешнего донора двойной связи, так и с участием непрелельных фрагментов боковой цепи. Другим направлением фотопревращений 2-пиранонов являются различные внутримолекулярные электроциклические перегруппировки, приводящие к сужению пиранонового цикла.

Первая 4- $\pi$ -фотоциклизация незамещенного 2-пиранона **64** была описана Кори и Стрейтом в 1964 г [37]. Они обнаружили, что облучение раствора соединения **64** в диэтиловом эфире позволило получить бициклический лактон **65** с количественным выходом (схема 1.29).

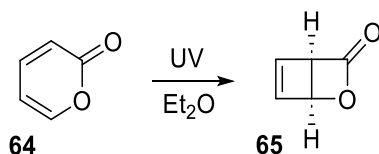


Схема 1.29.

Облучение 2-пиранона при низких температурах в аргоновых матрицах показало, что в этих условиях продуктом реакции является не бициклический лактон **65**, а альдокетен **66** [38–43]. Предположительно соединение **66** образуется в результате обратимой фотохимической перегруппировки  $\beta\gamma$ -электронной системы 2-пиранона **64** (схема 1.30). В то же время, дальнейшее воздействие УФ-света на аргоновую матрицу приводит к лактону **65**.

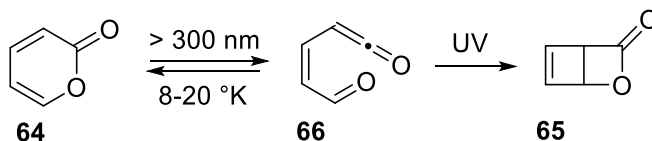


Схема 1.30.

Стоит отметить, что полученный фотопродукт **65** при длительном облучении претерпевает декарбоксилирование, приводящее к образованию циклобутадиена **67** с его последующим фоторазложением до ацетилена (Схема 1.31) [44].

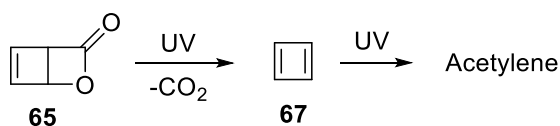


Схема 1.31.

Дополнительным свидетельством в пользу существования альдокетена **66** является выделение эфира **68** при проведении процесса в метаноле (Схема 1.32) [45; 46].

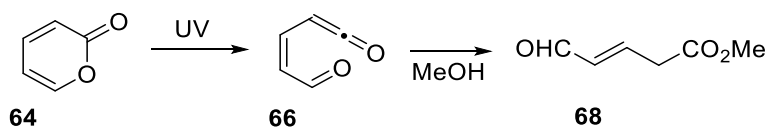
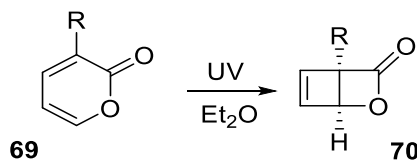


Схема 1.32.

Таким образом, в результате облучения незамещенного 2-пиранона параллельно могут реализовываться два типа фотопроцессов: сжатие пиранонового цикла, приводящее к

лактоновому производному **65** и раскрытие  $\beta\gamma$ -электронной системы кольца с образованием кетена **66**.

Также в литературе подробно изучены фотохимические свойства замещенных 2-пиранонов. При этом показано, что строение образующихся продуктов зависит как от природы заместителей в кольце, так и типа используемого растворителя. Например, фотореакция 3-замещенных производных **69** в эфире протекает аналогично ранее рассмотренному примеру с участием незамещенного 2-пиранона по направлению  $4\pi$ -электроциклизации и приводит к лактону **70** (Схема 1.33).



R = Me; *n*-Bu, Bn

Схема 1.33.

Для 4,6-диметилпиран-2-она **71** реализуются два направления фототрансформации в зависимости от условий среды. Так, проведение облучения в метаноле приводит к лактону **72**, в то время как в бензоле наблюдается образование продуктов  $[2+2]$ - и  $[4+2]$ -циклоприсоединения **73** и **74** (схема 1.34) [47].

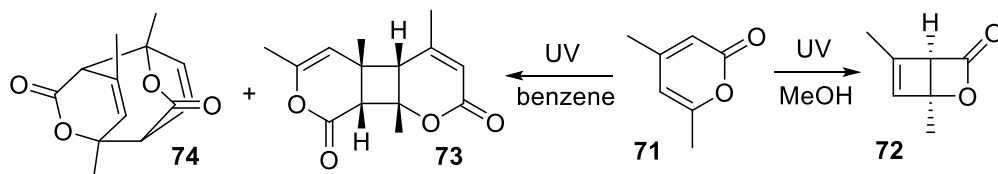
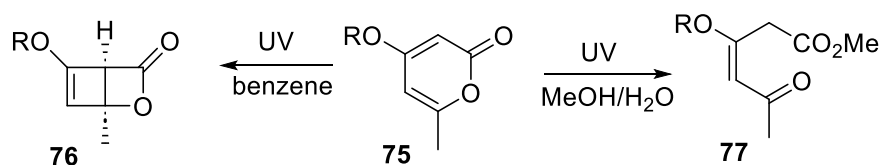


Схема 1.34.

Фотохимическое поведение производных 4-гидрокси(метокси)-6-метил-2*H*-пиран-2-она **75** было исследовано в работах [48; 49]. Было показано, что проведение процесса в бензоле приводит к образованию лактона **76** (схема 1.35). В то же время использование водных растворов метанола или диоксана приводило к продуктам **77** (схема 1.35) или **78** (схема 1.36).



R = H; Me

Схема 1.35.

Авторы [49] предположили, что наличие гидроксильной или метоксильной групп в циклобутеновом цикле лактона **76** способствует легкому разрыву связи C-O, что приводит к образованию нестабильного цвиттер-иона **A**, который далее трансформируется в кислоту **78** (схема 1.36).

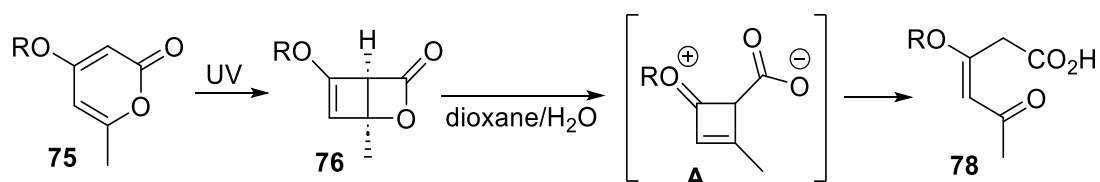
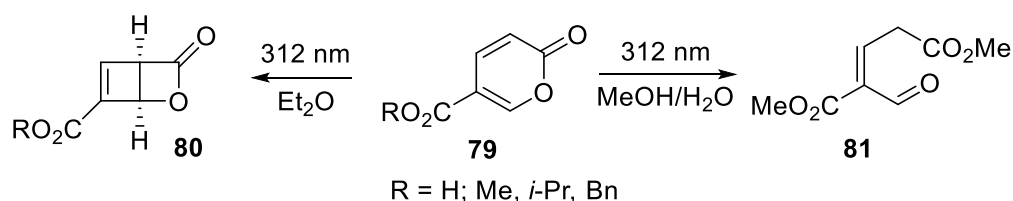


Схема 1.36.

Аналогичные результаты были получены при исследовании фотохимических свойств кумаловой кислоты и её производных **79** [50; 51]. Так, были получены продукты **80** и **81** при облучении УФ-светом растворов исходных соединений **79** в диэтиловом эфире и водном метаноле соответственно (схема 1.37). В то же время, облучение пиранонов **79** в твердом виде приводило лишь к образованию димерных продуктов по реакции [2+2]-циклоприсоединения.



R = H; Me, *i*-Pr, Bn

Схема 1.37.

Как было отмечено выше, облучение в отсутствие растворителя приводит исключительно к продуктам димеризации, что было продемонстрировано авторами на примере 3,5-дифенилпиран-2-она **82** (схема 1.38) [52]. Полученный фотопродукт **83** претерпевает легкую трансформацию в соответствующий циклооктатетраен **84** при обработке реакционной массы раствором трифторуксусной кислоты.

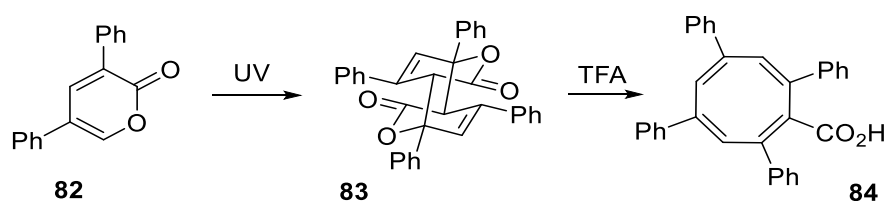


Схема 1.38.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что фотохимическое сжатие 2-пиранонового цикла, как правило протекает региоселективно, при этом целевые продукты могут быть получены с высокими выходами. Таким образом, рассматриваемая реакция является удобным инструментом для синтеза циклобутенового фрагмента и может быть применена в тотал синтезе природных соединений. Например, взаимодействие фотогенерируемого лактона **65** с купратным производным приводит к продукту **85**, последующие трансформации которого позволяют с высоким выходом получить (-)-иеодомицин **86** (схема 1.39) [6]. В свою очередь полученный диен **86** может быть использован в качестве исходного субстрата в синтезе других природных соединений, таких как пиперин [4], интомицин С [3].



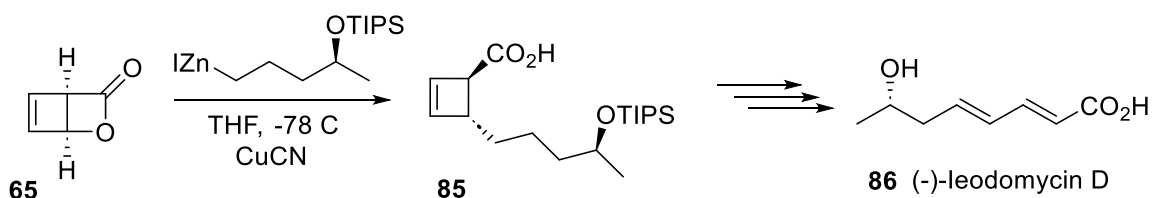


Схема 1.39.

Пиперарборенин В **87** образуется в результате сложной последовательности превращений из пиранона **79b**, при этом ключевой стадией процесса является фотогенерируемое сжатие пиранонового цикла и последующее гидрирование образующегося интермедиата **80b** с образованием циклобутанового производного **88** (схема 1.40) [5; 53].

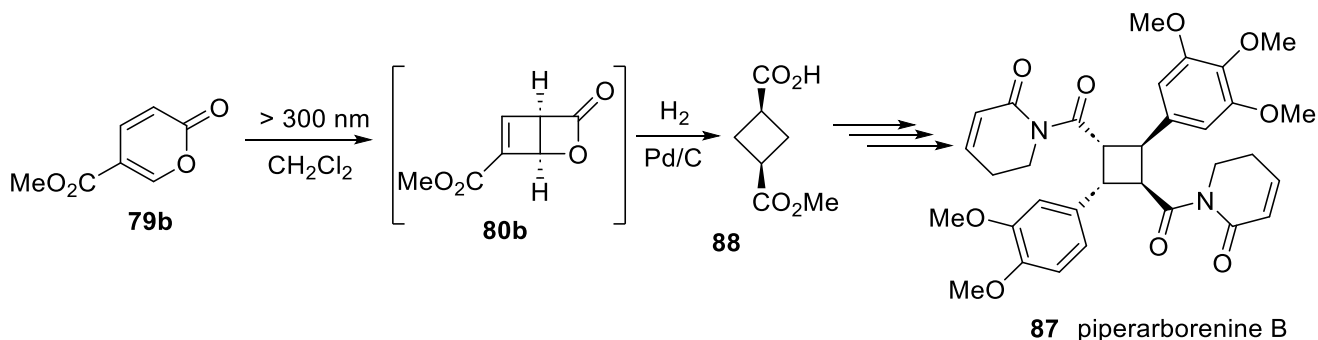


Схема 1.40.

Наличие в составе 2-пиранонового кольца ненасыщенных двойных связей создает возможность для реализации разнообразных реакций циклоприсоединения, протекающих под действием УФ-света. Так, облучение кристаллов дегидроацетовой кислоты **89**, приводит к продуктам [2+2]-циклоприсоединения **90** (схема 1.41) [54]. Однако выход димера **90** при этом составляет всего 4%, что, по-видимому, свидетельствует о низкой эффективности данного процесса. Последующим щелочным гидролизом полученного фотопродукта может быть получена смесь замещенных гидроксиацетофенонов **91** и **92**.

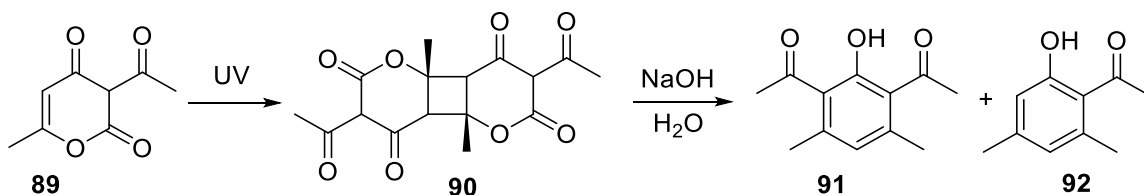


Схема 1.41.

Димеризация по типу [4+4]-циклоприсоединения также является одним из возможных направлений фотореакции. Пример подобного превращения был показан авторами в работе, посвященной фотохимическому синтезу природного соединения непетанудона **93** из 2-пиранонового производного **94** (схема 1.42) [55].

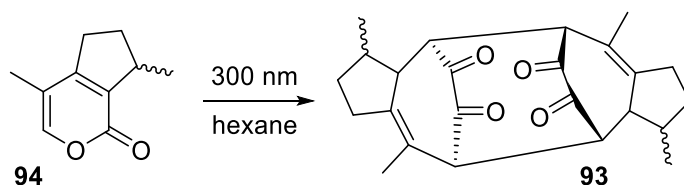


Схема 1.42.

В ряде статей научной группы, возглавляемой К. Сомекавой, было исследовано взаимодействие сокристаллизатов пиран-2-онов **95** с малеимидом под действием УФ-облучения [40; 56; 57]. Несомненным достоинством предлагаемого метода является высокая степень стереоселективности полученных продуктов **96** (схема 1.43). В то же время образование изомерного фотопродукта **97** наблюдалось при проведении процесса в растворе ацетонитрила.

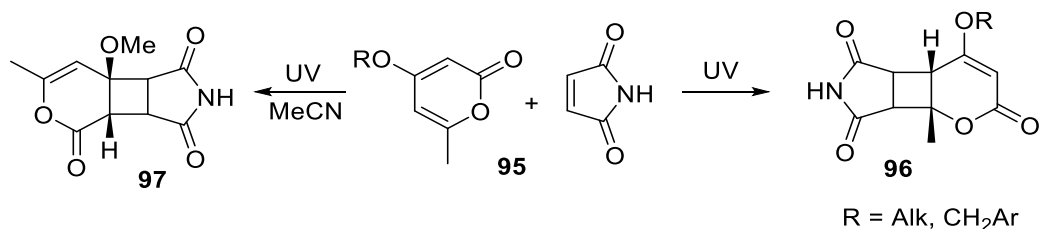


Схема 1.43.

На протекание фотореакции существенное влияние оказывает природа заместителей в 2-пираноновом цикле. Так, было исследовано фотохимическое взаимодействие сокристаллов малеимида и производных кумаловой кислоты **98**, а также их растворов [51]. Было показано, что при воздействии УФ-света на твердые смеси, как и в ранее рассмотренном случае, происходило образование продукта [4+2]-циклоприсоединения **99** в эндо конфигурации (схема 1.44). При этом облучение растворов исходных соединений направляло процесс исключительно в сторону 4-π-сжатия пиранонового цикла и получения соответствующего продукта **80**, который был зафиксирован при проведении  $^1\text{H}$  ЯМР мониторинга.

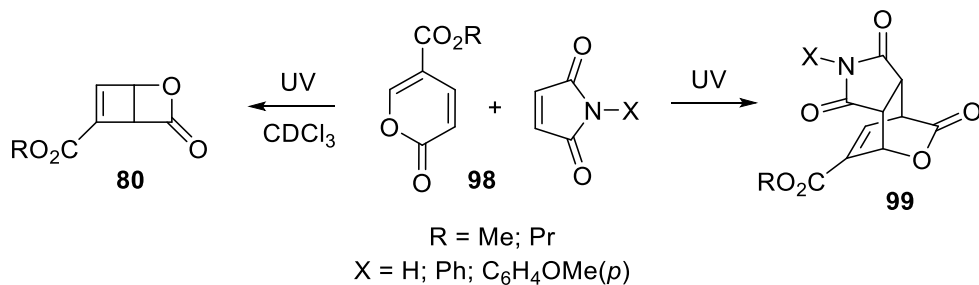


Схема 1.44.

Внутримолекулярные процессы циклоприсоединения с участием двойной связи боковой цепи являются удобными инструментами для создания аннелированных циклобутановых систем. Возможность реализации такого фотопроецса была исследована на примере соединений **100** [58]. В результате облучения замещенных пиранонов **100** в

ацетоне были получены соответствующие продукты **101** (схема 1.45), щелочной гидролиз которых открывает доступ к функциональным бициклическим производным **102**.

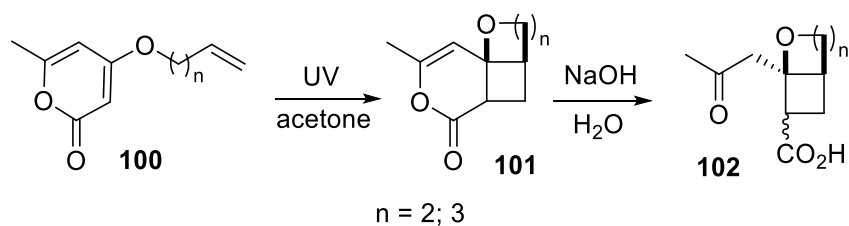


Схема 1.45.

Авторами также было изучено влияние длины боковой цепи 2-пиранона и наличие в ее составе гетероатомов на протекание изучаемого фотопрцесса. Было показано, что длинноцепочечные заместители, а также присутствие гетероатома в боковой цепи полностью изменяет направление фотореакции и приводит исключительно к продукту фотоиндуцированного сжатия 2-пиранонового цикла **103** (схема 1.46). Полученные лактоны **103** являются крайне нестабильными соединениями и могут быть зафиксированы только с использованием ЯМР-спектроскопии. Ввиду высокой лабильности таких соединений в работе предложен удобный двухстадийный метод конверсии пиранов **100** в соответствующие кислоты **104**, посредством щелочного гидролиза облученной реакционной массы, без дополнительного выделения промежуточно образующегося интермедиата **103**.

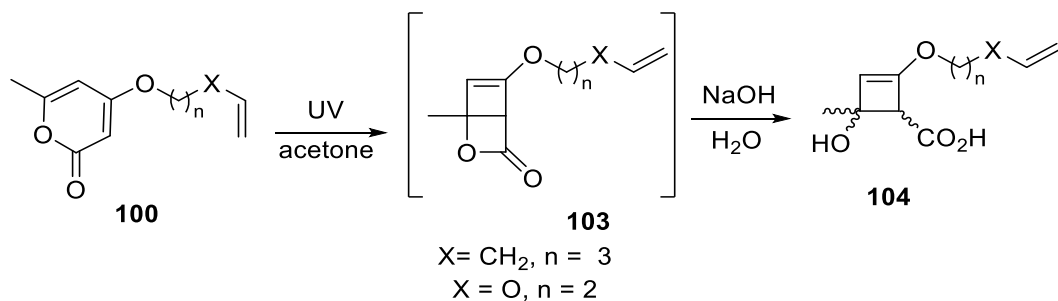
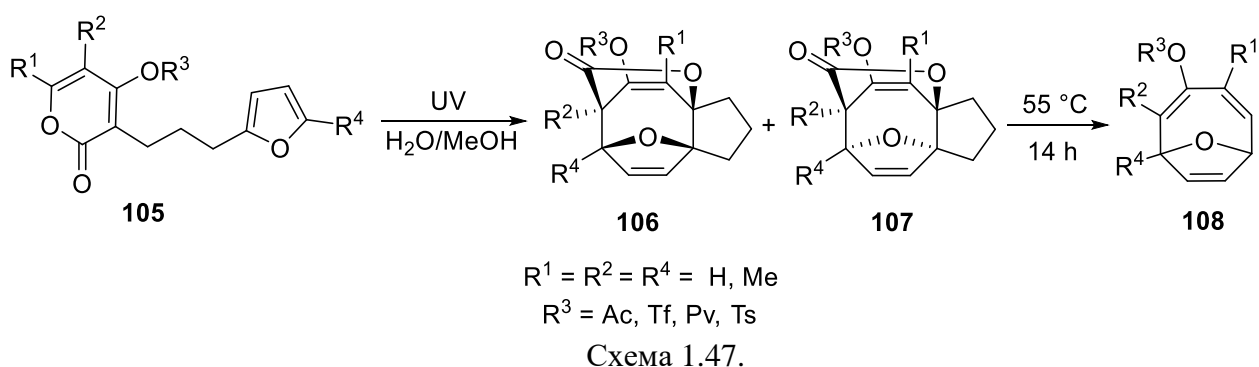
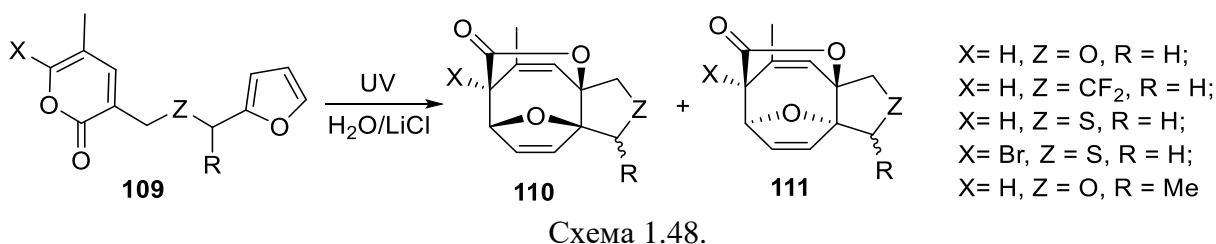


Схема 1.46.

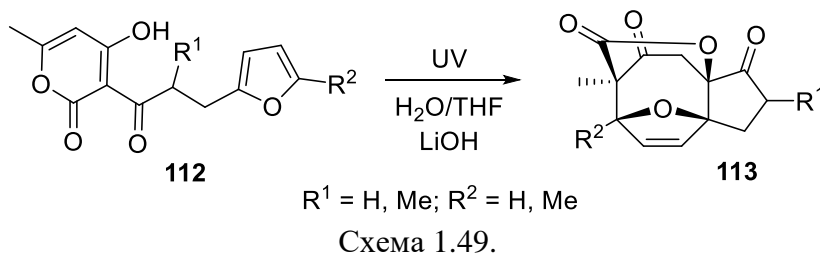
В качестве источника двойной связи в реакциях внутримолекулярного циклоприсоединения могут выступать и гетероциклические фрагменты, присутствующие в боковой цепи замещенных 2-пиранонов. Так, УФ-облучение производных **105** в водном растворе метанола приводило к смеси диастереомерных продуктов **106** и **107** (схема 1.47) [59; 60], последующее выдерживание которой при 55°C в течение 14 ч позволило получить циклооктатриены **108**.



На протекание внутримолекулярной реакции циклоприсоединения заметное влияние оказывает присутствие свободных ионов. Данный эффект был изучен на примере производных 2-пиранона **109** [61]. Облучение растворов исходных соединений **109** в присутствии солей (LiCl или LiClO<sub>4</sub>) приводило к заметному увеличению выхода целевых продуктов **110** и **111**. При этом, стоит отметить, что результатом реакции является смесь диастереомерных продуктов [4+4]-циклоприсоединения **110** и **111** (схема 1.48), соотношение которых зависело от типа используемого растворителя (ацетон, толуол, эфир). Стоит отметить, что важным преимуществом данной фотореакции является возможность проведения процесса в водных растворах, что особенно актуально в контексте развития «зеленой» химии.



Аналогичный эффект наблюдался и для гидроксил содержащих производных 2-пиранона **112** [62]. Так, в результате облучения УФ-светом исходных растворов **112**, содержащих добавку LiOH, наблюдалось стереоселективное образование соединений **113** (схема 1.49). По-видимому, данный эффект обусловлен комплексообразованием иона лития с карбонильной и гидроксильной группами исходной молекулы.



Фотохимические свойства 2-пиранонов **114**, содержащих гидроксильную функциональную группу в боковом фрагменте цепи значительно отличались от свойств производных, рассмотренных ранее [63]. При действии УФ-света на спиртовые растворы

таких соединений наблюдалась рециклизация 2-пиранонового цикла с образованием соответствующих кислот **115** (схема 1.50).

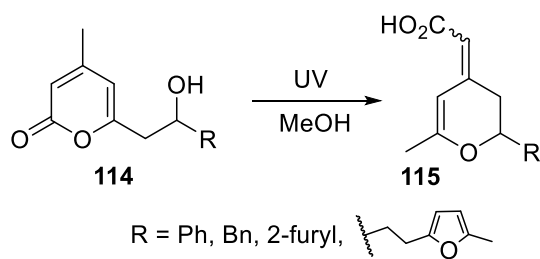


Схема 1.50.

Предполагаемый механизм данной реакции представлен на схеме 1.51. Первоначально, в результате УФ-индуцируемого сжатия пиранонового цикла происходит образование лактона **A**, последующее раскрытие которого приводит к цвиттериону **B**. Далее, присоединение молекулы метанола и раскрытие циклобутенового кольца сопровождается образованием диеновой кислоты **D**, для которой возможно предположить два пути трансформации в конечный продукт **115**.

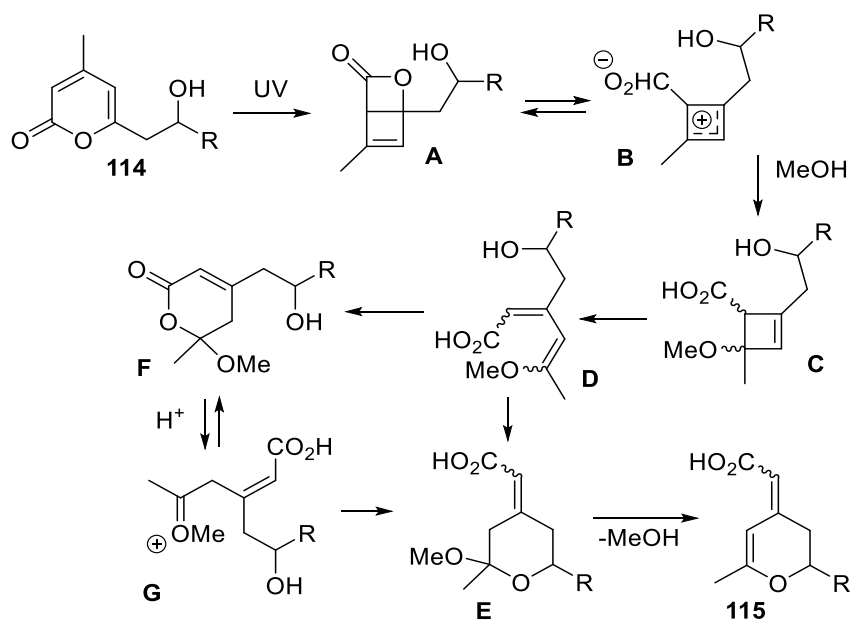


Схема 1.51.

В то же время, по сравнению с пиранонами **114**, содержащими гидроксипропилный фрагмент, гидроксипропильные и гидроксипропильные производные **116** во всех случаях, под действием УФ-света претерпевали превращение в спироциклический продукт **117** (схема 1.52). По-видимому, это связано с внутримолекулярным улавливанием цвиттерионного интермедиата **B** гидроксильной функцией боковой цепи.

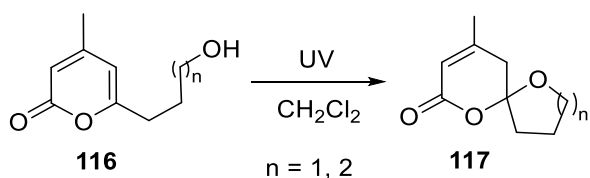


Схема 1.52.

В серии работ было исследовано фотохимическое поведение стильбенов, содержащих 2-пираноновый фрагмент [64–66]. Было показано, что при облучении растворов соединений **118** во всех случаях наблюдалось образования лишь продуктов [2+2]-циклоприсоединения **119** без участия 2-пиранонового кольца. При этом проведение рассматриваемого фотопроцесса в твердом виде сопровождается образованием смеси продуктов **119** и **120** (схема 1.53).

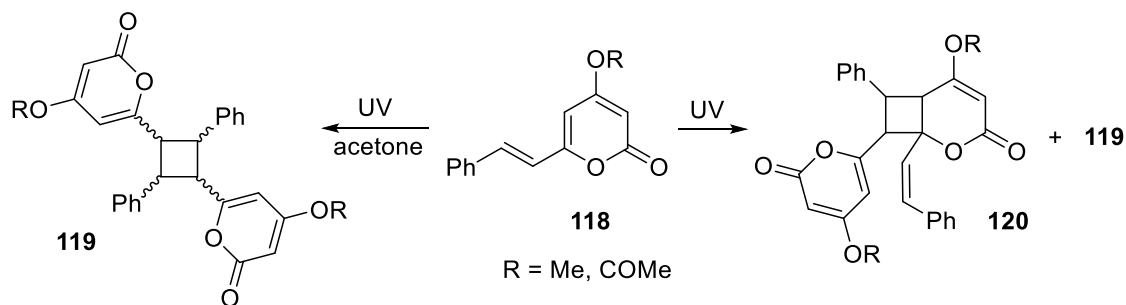


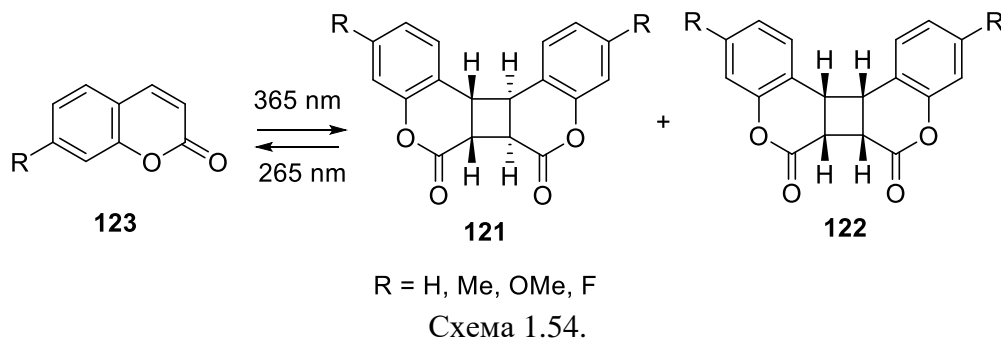
Схема 1.53.

Таким образом, фотохимические превращения 2-пиранонов и их производных открывают доступ к широкому кругу 2-оксабицикло[2.2.0]гекс-5-ен-3-онов, продуктов труднодоступных с использованием классических методов органической химии. При этом, наряду с процессами фотоиндуцируемого сжатия пиранонового цикла, различные варианты реакций циклоприсоединения играют важную роль в синтезе сложных каркасных или поликонденсированных кислородсодержащих гетероциклических систем.

#### 1.4. УФ-индуцируемые трансформации кумарина и его производных

Кумарины проявляют высокую склонность к реакциям фотоциклоприсоединения по 3,4-двойной связи пиранонового цикла. В результате таких процессов образуется конденсированные производные циклобутанов. К таким типам фотопревращений относится димеризация, а также взаимодействия с внешним источником двойной связи либо ненасыщенным фрагментом боковой цепи. Среди указанных видов трансформаций, фотодимеризация является наиболее изученным и широко распространенным процессом [67–71]. Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что из четырех возможных стереоизомеров в основном наблюдается образование только двух продуктов фотодимеризации **121** и **122** (схема 1.54). При этом эндо-изомер **122** «голова к голове» является результатом крайне малоэффективного процесса димеризации кумарина из синглетного возбужденного состояния, в то время как экзо-изомер **121** «голова к голове» образуется из более стабильного триплетного возбужденного состояния. Следует отметить, что димеры «голова к хвосту» могут быть получены только с использованием фотосенсибилизаторов. Также, было показано, что выход димера **121** может быть увеличен в результате использование кислот Льюиса [70]. Наконец, полученные димеры могут

претерпевать ретро фотореакцию в исходные кумарины под действием УФ-света с длиной волны 265 нм. Данное явление реверсивной фотореакции нашло применение в полимерных материалах. Например, модифицированные кумарином мезопористые наночастицы кремнезёма использовались для создания композитов, размер пор которых регулировался действием УФ-света [72; 73]. Так, облучение подобных материалов соответствующей длиной волны позволяло управлять процессами абсорбции и десорбции из пор кремнезёма, за счет образования или расщепления димерных производных кумарина.



Другое направление реакции наблюдалось для 3-ацилкумарина **124**. В этом случае, в результате стерических затруднений [2+2]-циклоприсоединение не реализуется, однако наблюдается образование продукта **125** в результате димеризация двух радикалов, образующихся во время фотореакции (схема 1.55) [74].

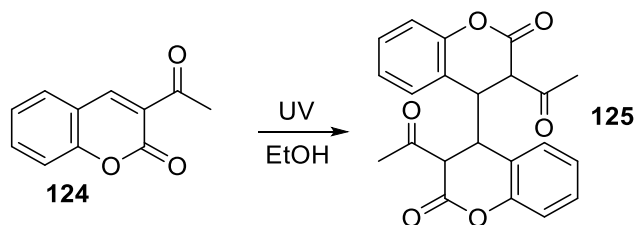


Схема 1.55.

Аналогичный процесс наблюдается и для производного **126**, содержащего карбоксильную группу в положении 3 пиранонового кольца [75]. В результате фотодимеризации и последующего декарбокислирования был получен продукт **127** (схема 1.56). В то же время наряду с дигидрокумариновым производным **127** происходило побочное образование незамещенного кумарина, а также продукта **128** в результате присоединения  $\alpha$ -гидроксиэтильного радикала, что свидетельствует о низкой региоселективности фото процесса.





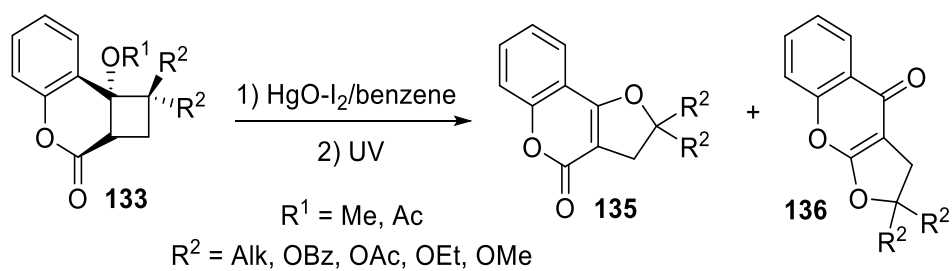


Схема 1.59.

4-Гидроксикумарин **137** вступает в аналогичные реакции циклоприсоединения с циклическими олефинами, что приводит к образованию продуктов **138** (схема 1.60) [80].

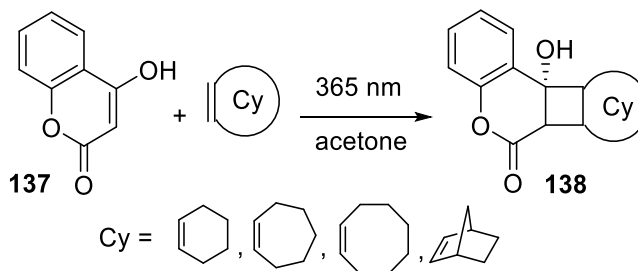


Схема 1.60.

Интересные результаты были получены авторами при изучении реакции нитрил замещенных кумаринов **139**, **140** и тетраметилэтилена (схема 1.61) [81; 82]. В этом случае происходило образование не классического продукта циклоприсоединения, а иминов **141**, **142** что связано с вовлечением в фотопроецесс нитрильной группы. Последующий кислотный гидролиз иминов позволяет получить соответствующие кетоны **143**, **144**.

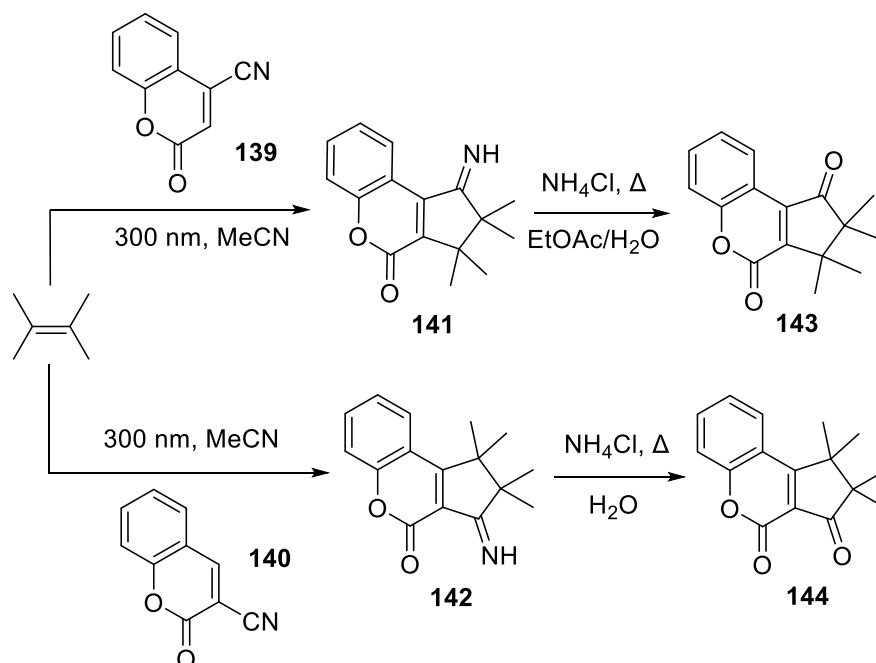
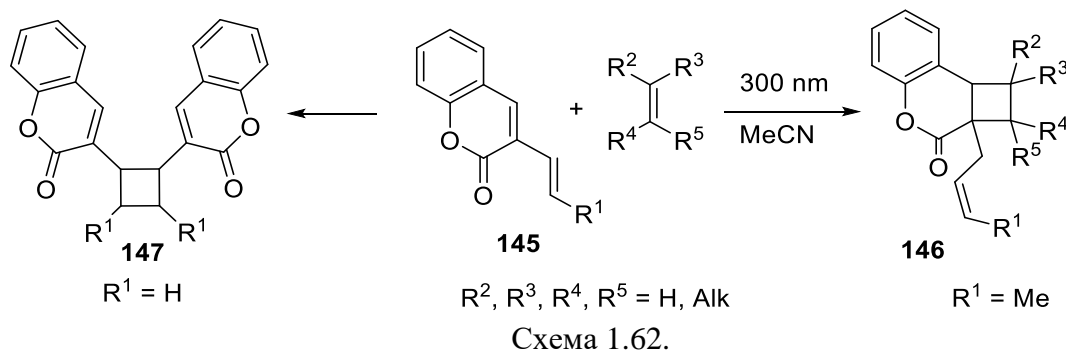


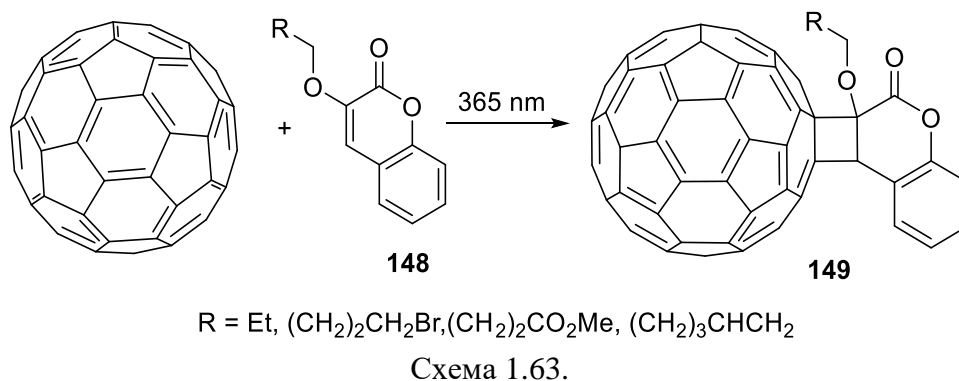
Схема 1.61.

В случае наличия двойной связи в боковой цепи кумарина **145** фотопроецесс с участием замещенных алкенов протекает, как правило, региоселективно, по 3,4-двойной связи пиранонового цикла и не затрагивает ненасыщенный фрагмент боковой цепи [83]. В

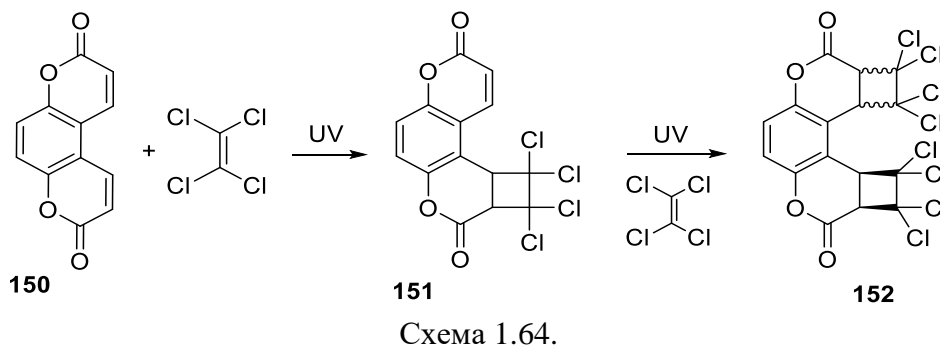
результате реакции образуются фотопродукты **146** (схема 1.62). Исключение составляет УФ-облучение 3-винилкумарина, которое приводит только к димеризации по винильной группе с образованием циклобутанового производного **147**.



На примере 3-алкокси замещенных кумаринов **148** показана возможность реализации фотоциклоприсоединения к фуллерену  $C_{60}$  [84]. Рассматриваемый процесс протекает региоспецифично, в результате чего образуются производные **149** (схема 1.63).



Реакция циклоприсоединения для аннелированных кумариновых производных аналогична рассмотренным выше примерам с участием кумаринового цикла [85–88]. Так, под действием УФ-света соединение **150**, последовательно присоединяет две молекулы тетрахлорэтилена с первоначальным образованием продукта **151** и последующим формированием поликонденсированного производного **152** (схема 1.64).



Данный процесс может осложняться за счёт побочно протекающей димеризации исходного соединения **153** с образованием продукта **154** радикального присоединения, а

также производного **155**, являющегося продуктом периферической реакции (схема 1.65).

При этом их соотношение зависит от типа используемого растворителя.

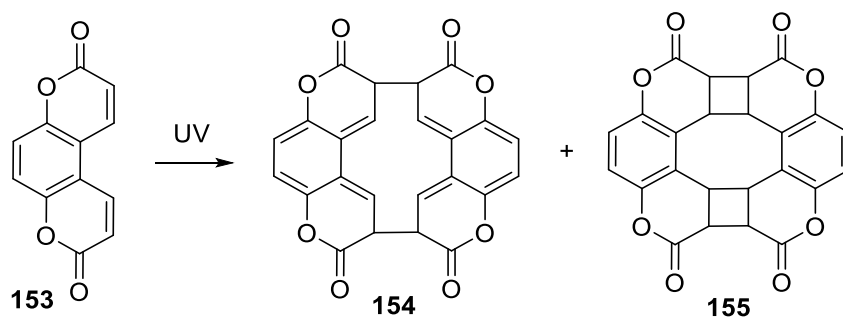


Схема 1.65.

Как отмечалось ранее, в качестве ненасыщенного фрагмента в реакции фотоциклоприсоединения может выступать двойная связь, присутствующая в боковой цепи кумарина. Например, продукты **156** были получены в результате УФ-облучения псораленовых производных **157** (схема 1.66) [89].

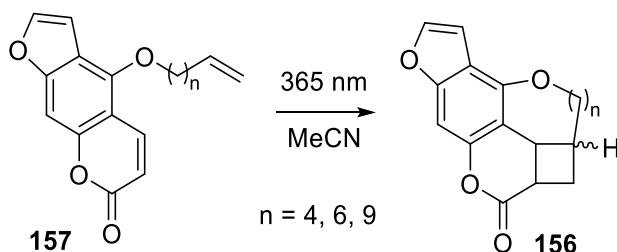


Схема 1.66.

Энантиоселективный вариант реакции циклоприсоединения может быть реализован за счет использования добавок хиральных кислот Льюиса. В нескольких работах описано получение оптически активных фотопродуктов **158** в результате облучения соответствующих кумаринов **159** в присутствии катализатора **160** (схема 1.67) [90–92].

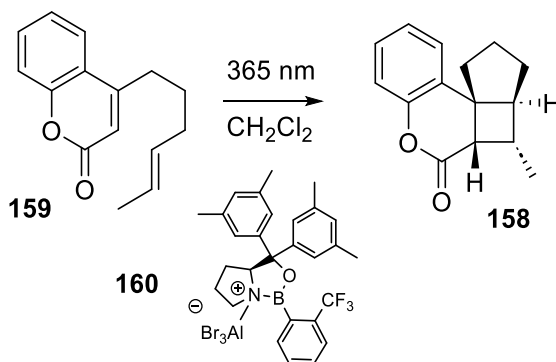


Схема 1.67.

Облучение кумаринов **161**, содержащих фрагмент оптически активных алленов (89-92% *ee*), приводит к фотоаддуктам **162** с высокой степенью асимметрической индукции (83-100%) (схема 1.68) [93].

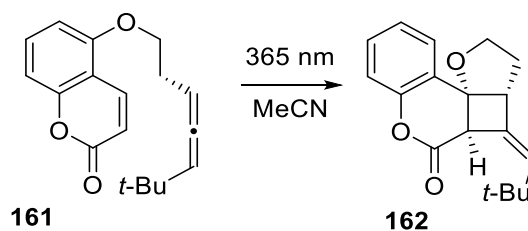


Схема 1.68.

В целом, на наш взгляд, фотохимические превращения кумаринов достаточно ограничены и связаны лишь с реакциями фотоциклоприсоединения, протекающими по 3,4-двойной связи пиранонового фрагмента.

### 1.5. Фотохимические свойства замещенных 4-пиранонов

В последнее время значительный интерес представляют производные 4-пиранонов в связи с возможностью синтеза на их основе разнообразных продуктов и дальнейшего изучения их фотохимических свойств. Следует отметить, что при УФ-облучении таких систем реализуется фотохимический вариант реакции Назарова, протекающий как дисротаторная 4π-электроциклизация из возбужденного триплетного состояния, что приводит к сужению пиранонового цикла и образованию производных циклопентенона.

Впервые фотохимические свойства соединений этого класса были изучены Патерно [94–96] на примере УФ-облучения 2,6-диметилпиран-4-она **163** в твердом виде, однако строение полученного соединения было установлено лишь спустя несколько десятилетий. Было показано, что полученный фотопродукт представляет собой каркасное соединение **164** (схема 1.69).

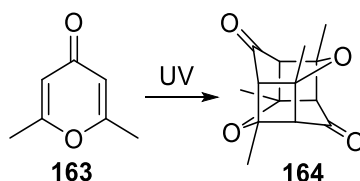


Схема 1.69.

В то же время проведение фотореакции в растворе приводило к другому типу фотопродуктов. Например, производные фурана **165** были получены при облучении растворов соединений **166** (схема 1.70) [97; 98]. Авторы предположили, что целевые продукты **165** образуются из промежуточного фотогенерируемого эпоксициклопентенона **167**, в результате кислотно-катализируемой перегруппировки. При этом дальнейшее облучение интермедиата **167** в водном растворе этанола приводит к производным 2-пиранона **168**. [99; 100].

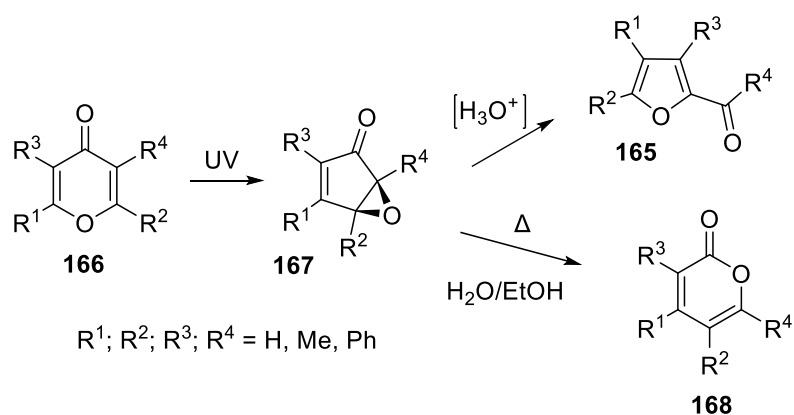


Схема 1.70.

Механизм представленного фотопревращения был детально изучен в нескольких последующих работах (схема 1.71) [101–109]. Было показано, что при УФ-облучении производных 4-пиранонов наблюдается разрешенный по орбитальной симметрии электроциклический процесс, приводящий к бициклическому цвиттериону **A**. Стоит отметить, что в отсутствие эффективных улавливающих агентов, цвиттерион **A** может перегруппироваться в эпоксициклопентенон **167** через оксоний бензваленовый интермедиат **B** в результате атаки неподеленной электронной пары атома кислорода эпоксидного цикла по одному из концов аллильного катиона. Как отмечалось ранее, образование продуктов **165** и **168** однозначно свидетельствует в пользу существования эпоксициклопентенона **167**. В то же время, проведение фотореакции в нуклеофильных растворителях позволяет уловить образующийся ключевой оксиаллильный интермедиат **A**, что приводит к эпоксиенолу **C**, последующее раскрытие которого позволяет получить гидроксциклопентенон **169**.

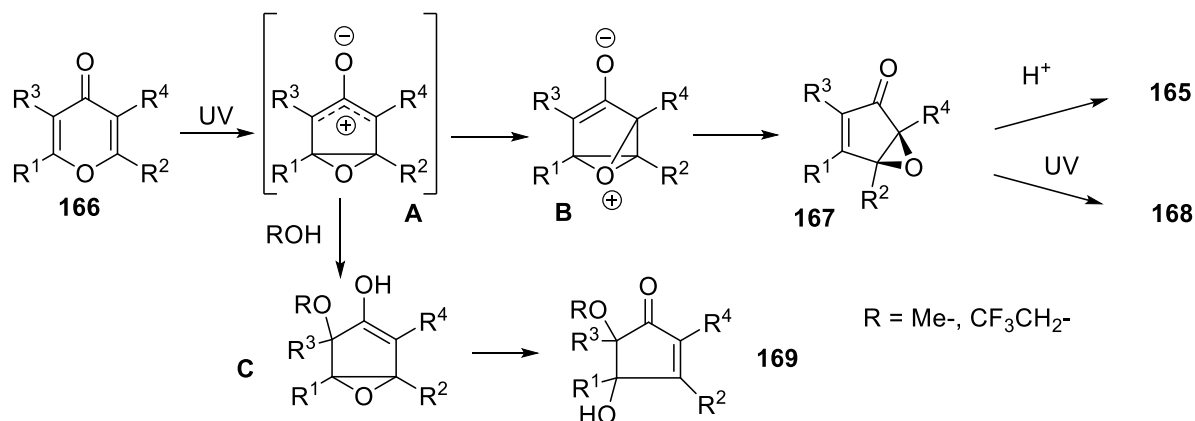


Схема 1.71.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что строение полученных фотопродуктов зависит от типа используемого при облучении растворителя. Проведение процесса в нуклеофильных средах позволяет эффективно улавливать образующийся нестабильный интермедиат в результате нуклеофильного присоединения молекулы растворителя по одному из атомов углерода аллильного катиона. Так, например, облучение пиранона **170** в

воде приводит к смеси изомерных циклопентенонов **171** и **172**, что согласуется с возможностью присоединения молекулы воды по двум положениям оксиаллильного цвиттериона (схема 1.72) [110; 111].

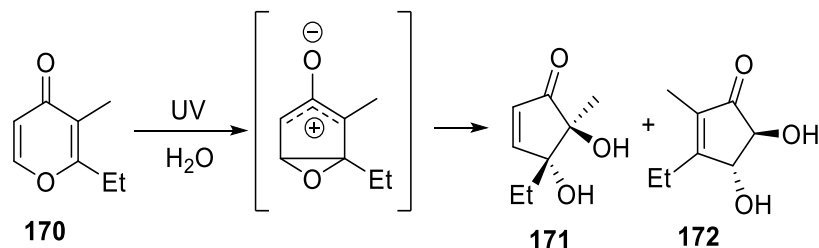


Схема 1.72.

В другой работе Уэст и соавторы наблюдали первоначальное образование аддуктов **173** в результате нуклеофильного присоединения молекулы спирта к генерируемому аллильному цвиттериону в процессе облучения соединения **174** [112; 113]. Полученные вещества в результате дальнейшего облучения претерпевали трансформацию в соответствующие бирадикалы **A**, последующая рекомбинация которых приводит к целевым фотопродуктам **175** и **176** (схема 1.73).

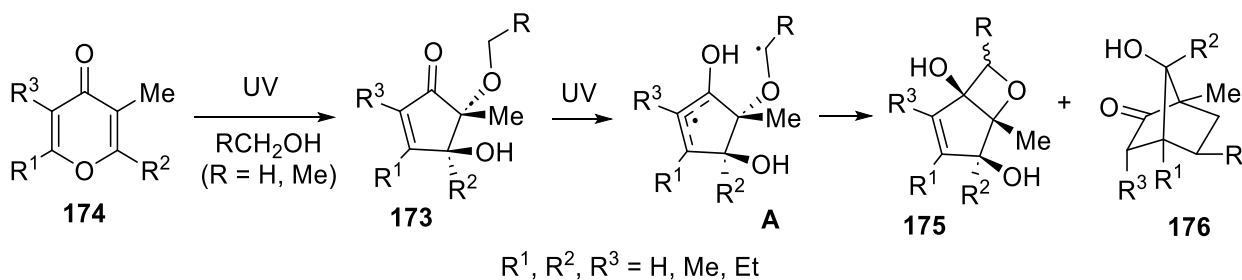


Схема 1.73.

Использование ТФЭ в качестве растворителя при облучении (4*S*,5*R*)-4-гидрокси-3,4-диметил-5-(2,2,2-трифторэтокси)циклопент-2-ен-1-она **177** позволяет получить промежуточный аддукт **178** [114]. Однако его дальнейшее облучение в отличие от случая приведенного выше приводило к продукту **179** в результате протекания реакции Норриша 2-го типа (схема 1.74).

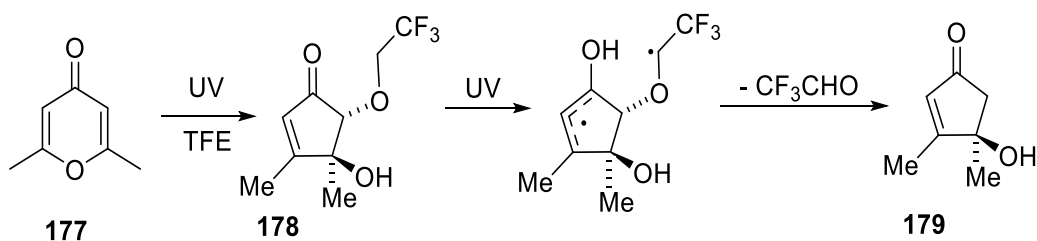


Схема 1.74.

Смесь фотопродуктов **180**, **181** и **182** образовывалась при облучении 3,5-диметилпиранона **183** в растворе фурана и ТФЭ [115]. При этом процентное содержание полученных продуктов в смеси зависело от соотношения используемых растворителей. Так, при повышении концентрации фурана в смеси преимущественно происходило

образования продуктов [2+2]- и [2+4]-циклоприсоединения **180** и **181**. В то же время увеличение доли ТФЭ сдвигало процесс в сторону образования аддукта **182** (схема 1.75).

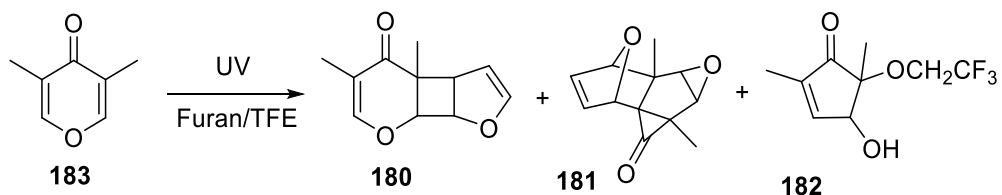


Схема 1.75.

В серии работ было изучено фотохимическое поведение конденсированных пиранонов **184** при облучении в воде и спиртах (схема 1.76) [116–118]. В ходе проведенных исследований авторам удалось выявить ряд закономерностей. Так, было показано, что использование этанола приводит к более низким выходам целевых продуктов **185-187** по сравнению с метанолом. Также было установлено влияние размера аннелированного к пиран-4-ону кольца на возможность протекания фотореакции и показано, что при облучении конденсированных циклопентановых производных **184** исследуемый фотопроект не реализуется, что, по-видимому, связано с недопустимой конформацией кольца в возбужденном электронном состоянии. Продемонстрировано, что в ряде случаев использование каталитических количеств серной кислоты при облучении в воде приводило к увеличению выходу целевых продуктов **188-190**.

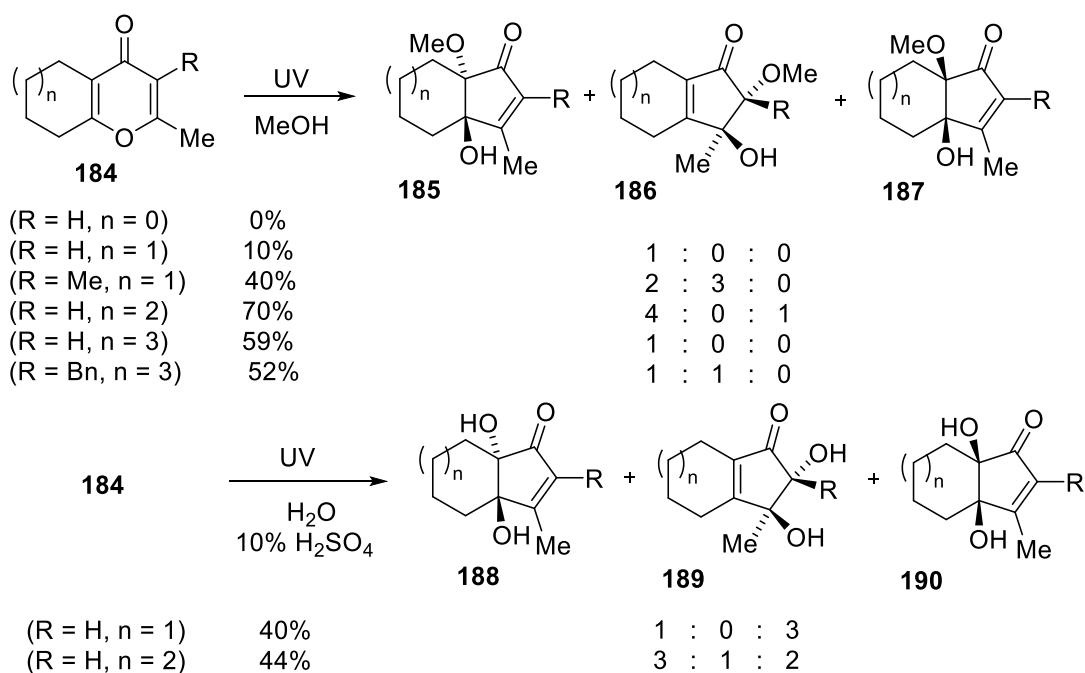
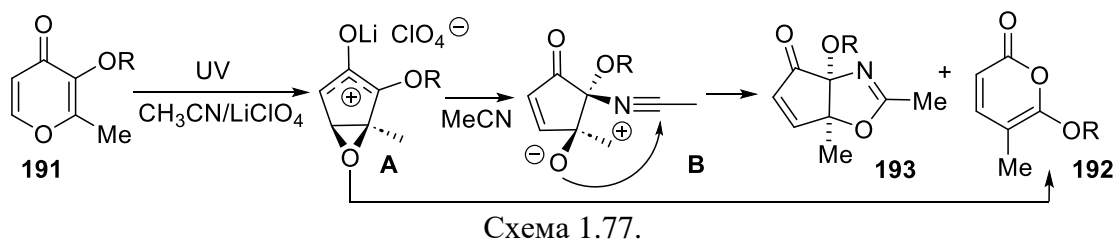


Схема 1.76.

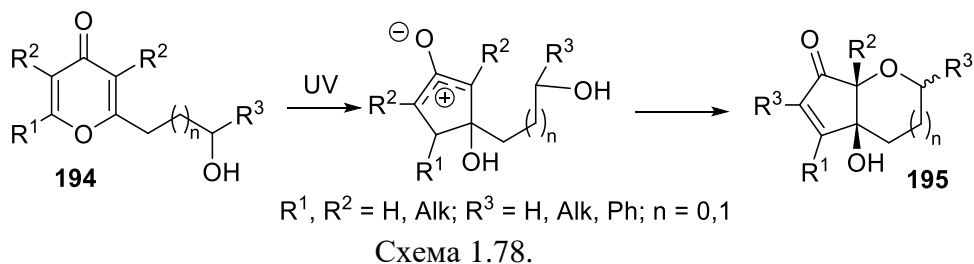
Интересные результаты были получены при УФ-облучении соединений **191** в ацетонитриле в присутствии перхлората лития. Как было отмечено ранее, в отсутствие эффективных улавливающих агентов промежуточный цвиттерион **A** перегруппировывается в производное 2-пиранона **192**. Однако, в данном случае, помимо

указанного направления, образующийся интермедиат **A** может вступать в реакцию Риттера, что приводит к оксазолинонам **193** [119]. (схема 1.77).

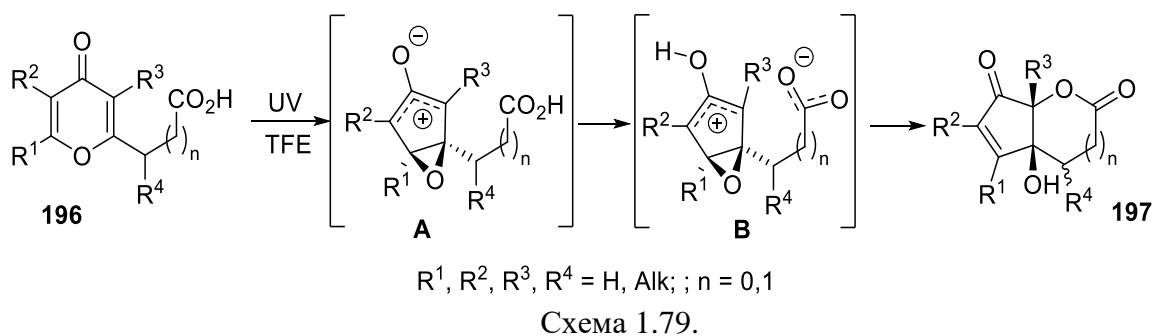


Таким образом, образующийся в процессе облучения производных пиран-4-онов бициклический цвиттерионный интермедиат является неустойчивым и в зависимости от условий реакции может далее взаимодействовать с молекулами растворителя или подвергаться внутримолекулярной перегруппировке с образованием изомерных пиран-2-онов.

Улавливание фотоиндуцируемого оксиаллильного цвиттериона может быть реализовано за счет различных функциональных групп в боковой цепи исходной молекулы. Для этих целей, например, может быть использована гидроксильная группа, входящая в состав пиранона **194** [120], УФ-облучение которого приводит к бициклическим тетрагидроциклопента[*b*]пиран-7(2*H*)-онам **195** (схема 1.78).



Другой пример эффективного улавливания может быть продемонстрирован для пиранона **196** с карбоксильной группой в составе боковой цепи. Облучение соединения **196** приводило к образованию соответствующих бициклических лактонов **197** (схема 1.79) [121]. При рассмотрении предполагаемого механизма реакции авторы предположили возможность переноса протона с карбоксильной функции на оксиаллильный фрагмент с образованием гидроксиаллил-карбоксилатного цвиттер-иона **B** и его последующую внутримолекулярную циклизацию.





Фотохимическое поведение серии замещенных пиран-4-онов **198**, содержащих двойную связь в составе боковой цепи, было изучено с целью создания C-C связи на основе образующегося цвиттериона [122]. Было показано, что при УФ-облучении таких систем, в условиях кислотного катализа, происходит образование смеси бициклических продуктов **199-201** (схема 1.80). Стоит отметить, что проведение фотореакции в чистом ТФЭ позволяет получить трициклические аддукты **202**, последующая кислотная обработка которых приводит к бициклическим производным **199**.

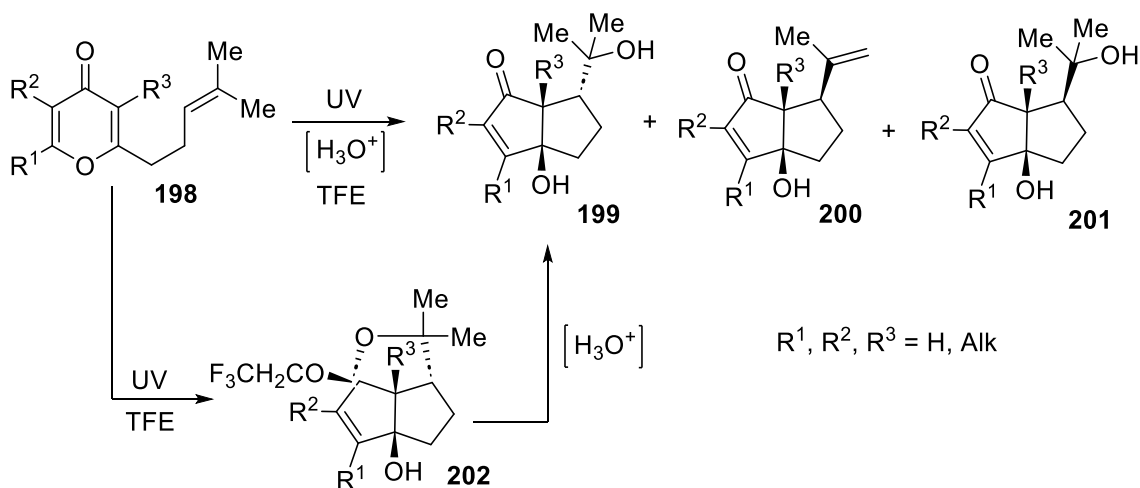


Схема 1.80.

Образующийся при действии УФ-света на исходные 4-пираноны оксиаллильный цвиттерион может вступать в реакции электрофильного ароматического замещения [123]. Так, на примере соединений **203** авторами разработан фотохимический метод синтеза конденсированных производных **204** (схема 1.81). Следует отметить, что наличие электронодонорных заместителей в ароматическом кольце благоприятствует протеканию исследуемой фотореакции.

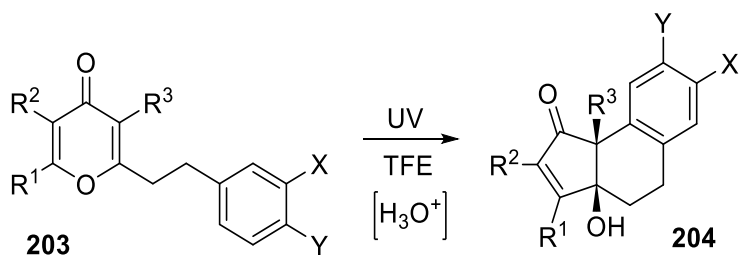
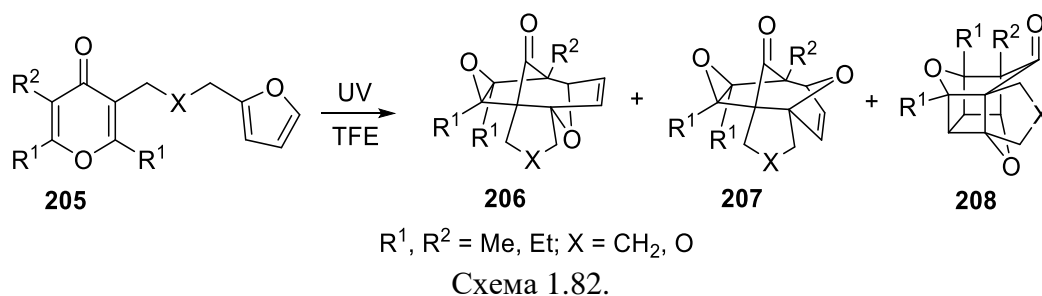


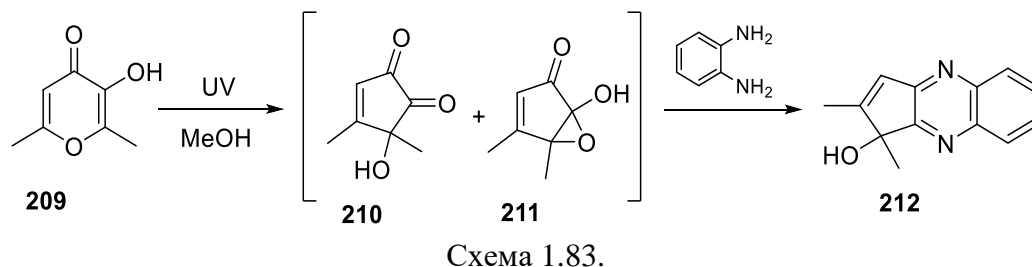
Схема 1.81.

Реакция циклоприсоединения может быть также использована в качестве эффективного инструмента для трансформации нестабильного цвиттерионного интермедиата. Уэстом и коллегами было изучено фотохимическое поведение соединений **205**, содержащих фурановый фрагмент [124]. Было показано, что в результате облучения с

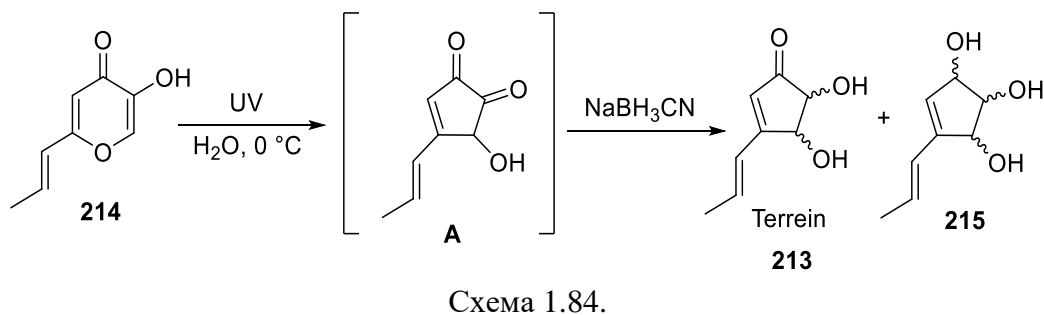
низкими выходами были выделены различные продукты [4+3] циклоприсоединения **206-208** (схема 1.82).



Особый интерес вызывают производные 3-гидроксипиран-4-онов. Облучение таких систем приводит к образованию замещенных 1,2-дигидроксициклопентендионов. Такие соединения обладают низкой стабильностью и могут быть охарактеризованы только в виде продуктов их дальнейших превращений. Например, в работе [125] авторы показали, что облучение 2,6-диметил-3-гидрокси-4-пиранона **209** в метаноле приводит к смеси дикетона **210** и эпоксиолукетала **211** с выходом 26% после выделения и перекристаллизации. Однако авторы предложили более эффективный вариант получения продуктов исследуемой фотореакции в виде соответствующего хиноксалинового производного **212** при обработке реакционной смеси *o*-фенилендиамином. При этом выход целевого продукта составил 49% (схема 1.83).



Аналогичная стратегия трансформации была использована при получении биоактивных метаболитов грибов Терреинов **213**. Так, облучение соединения **214** приводит к сужению пиранонового цикла и образованию гидроксидикетона **A**, последующее восстановление которого приводит к природным продуктам **213** и **215** (схема 1.84) [126].



Интересные результаты были получены при облучении 1,3,5-гексатриеновых систем, содержащих алломальтольный и имидазольный фрагменты [127]. Терарилены **216** под

действием УФ-света претерпевали трансформацию в соответствующие конденсированные продукты **217** (схема 1.85).

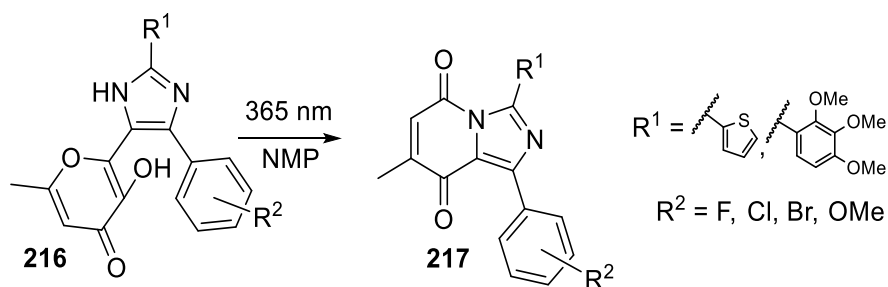


Схема 1.85.

Таким образом, среди уже рассмотренных гетероциклических систем, производные 4-пиранонов обладают наиболее интересными фотохимическими свойствами. УФ-индуцируемое сужение пиранонового кольца и последующее улавливание нестабильных интермедиатов как с использованием внешних нуклеофилов, так и при наличии соответствующих функций боковой цепи открывает доступ к широкому кругу гетероциклических продуктов. Такой подход, основанный на фотопревращениях пиран-4-онов, можно рассматривать в качестве удобного метода синтеза производных циклопентенонов.

### 1.6. Фотохимические реакции хромонов и их производных

Фотохимические свойства хромонов определяются присутствием в молекуле двух хромофорных фрагментов – карбонильной группы и сопряженной ненасыщенной системы, которые могут переходить в возбужденное состояние как изолировано, так и одновременно. Наиболее характерными превращениями для хромонов являются разнообразные реакции фотоциклоприсоединения, фотоизомеризации, фотоперегруппировки, фотоокисления-восстановления и фотоциклизации, протекающие как с участием  $n \rightarrow \pi^*$ , так и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов.

Хромоны, как и все ранее рассмотренные кислородсодержащие системы, под действием УФ-света вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с внешним источником двойных связей, например, разнообразными по строению алкенами **218**, в результате чего могут быть получены замещенные циклобута[*b*]хромоны **220** (схема 1.86) [128; 129].

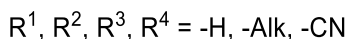
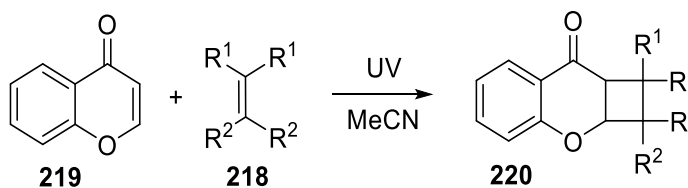
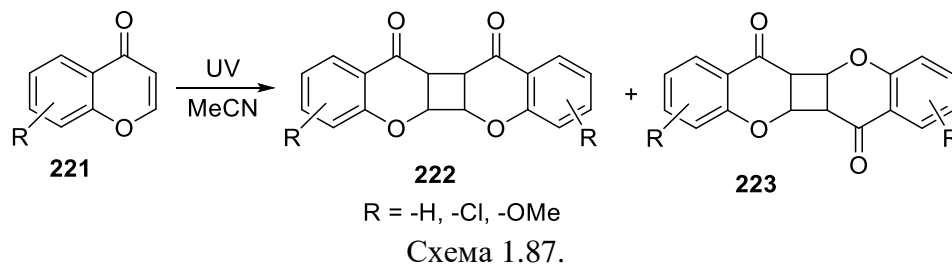
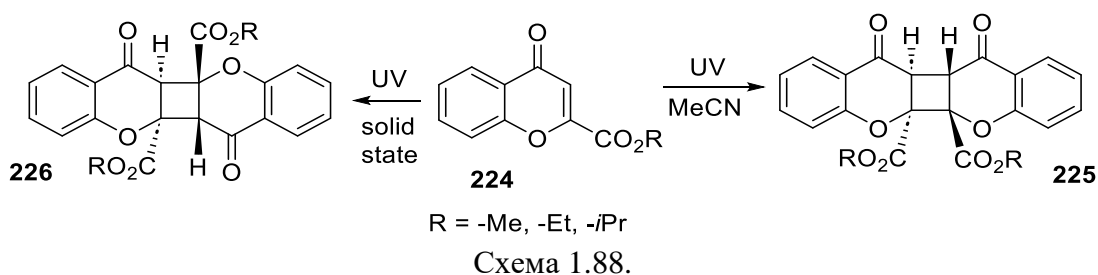


Схема 1.86.

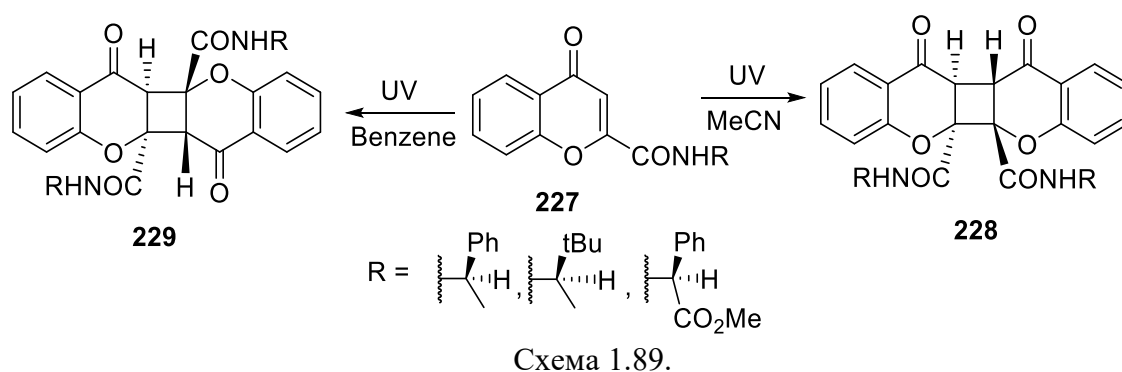
Частным вариантом [2+2]-циклоприсоединения является димеризация исходных хромонов **221**, протекающая по типу «голова к голове» и «голова к хвосту», что приводит к образованию смеси димеров **222** и **223** (схема 1.87) [130].



В то же время, для 2-замещенных хромонов **224**, содержащих сложноэфирную группу, процесс протекает диастереоселективно [131]. В результате облучения растворов исходных соединений могут быть получены продукты **225**, а в случае проведения фотодимеризации кристаллов **224** образуется изомер **226** «голова к хвосту» (схема 1.88).



Аналогичное фотохимическое поведение наблюдается и для амидов **227**. При этом диастереоселективность процесса в данном случае зависит от полярности используемого растворителя [132; 133]. Так, облучение исходных соединений **227** в полярных растворителях приводило к изомеру **228**, в то время как использование менее полярных сред увеличивало долю изомера **229** (схема 1.89).



Следует отметить, что для хромонов **230**, содержащих арильный заместитель в положении 2 пиранонового цикла, фотодимеризация останавливается на стадии образования бис-дигидрофлавона **231** (схема 1.90) [134].

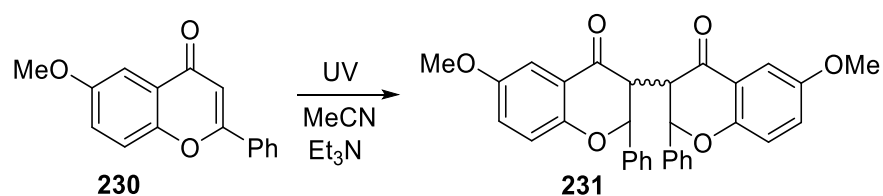


Схема 1.90.

Особое внимание заслуживают фотохимические превращения 3-алкоксихромонов, содержащих двойную связь в положении 2 пиранонового цикла. Такие соединений под действием УФ-света претерпевают внутримолекулярные перегруппировки, сопровождающиеся переносом протона. Реализация данного превращения продемонстрирована на примере сопряженных енонов **232** [135]. В результате облучения исходных продуктов происходит образование соответствующего бирадикала **A**, последующая внутримолекулярная циклизация которого, включающая [1,5-Н]-сигматропный сдвиг, приводит к полициклическим продуктам **233** (схема 1.91).

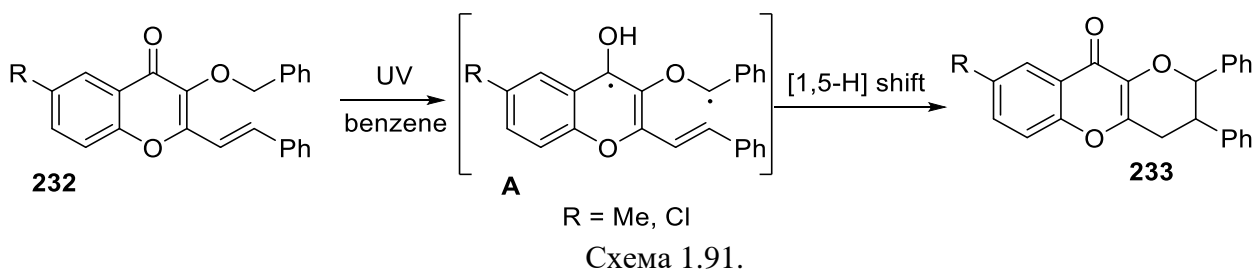


Схема 1.91.

При этом, в случае отсутствия возможности внутримолекулярной циклизации с участием двойной связи боковой цепи для соответствующего 1,4-бирадикального интермедиата вероятно протекание побочной реакции Норриша 2-го типа [136]. Такой процесс был обнаружен для простейших представителей 3-алкоксихромонов **234**, облучение которых сопровождается отщеплением молекулы спирта и образованием хромона **235** (схема 1.92).

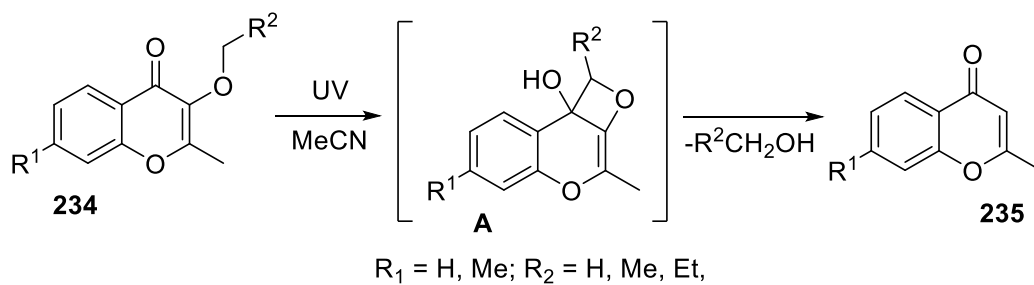


Схема 1.92.

Стоит отметить, что образующийся интермедиат **A** реакции Норриша 2-го типа неустойчив, и при дальнейшем облучении димеризуется с образованием соответствующего продукта **236** (схема 1.93).

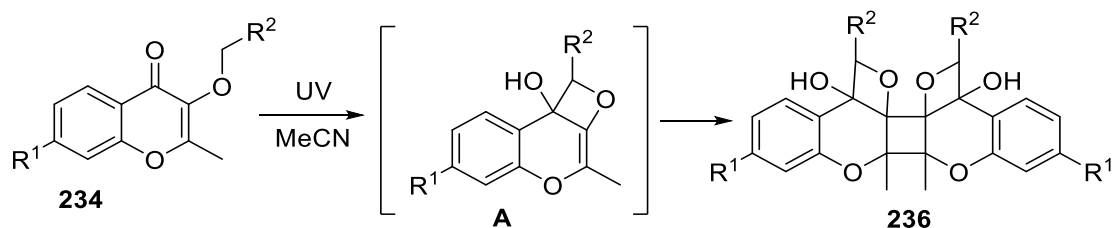


Схема 1.93.

Помимо вышерассмотренных примеров в изучаемый процесс могут быть вовлечены и 2-гетарил замещенные хромоны **237**. В результате облучения таких объектов может быть получен широкий круг конденсированных пиранохромонов **238** (схема 1.94) [137–146].

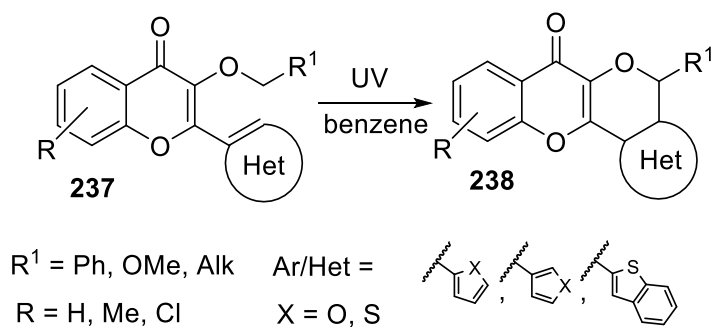


Схема 1.94.

Аналогичное превращение наблюдалось и для соединений **239** и приводило к спироциклическим фотопродуктам **240** (схема 1.95) [147; 148].

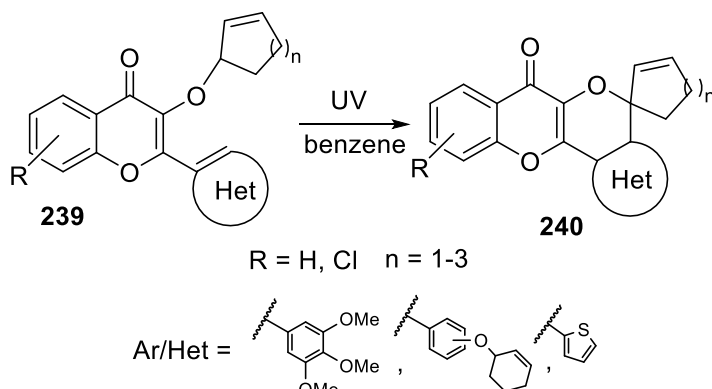


Схема 1.95.

Конденсированные бис-пиранохромоны **241** были получены в результате УФ облучения соединений **242** (схема 1.96). [149],

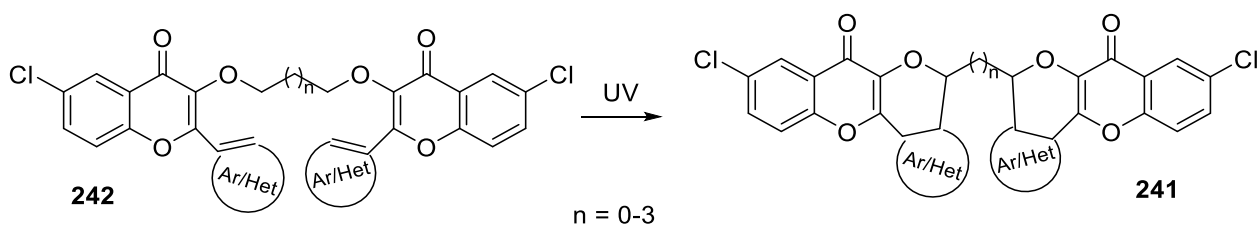


Схема 1.96.

3-Алкоксистирилхромоны **243** под действием УФ-света образуют два типа интермедиатов – 1,4- и 1,6-бирадикалы, которые в результате дальнейших превращений

трансформируются в соответствующие производные дигидропиранохромонов **244**, пиранодигидрохромонов **245** и пираноспиртов **246** (схема 1.97) [150].

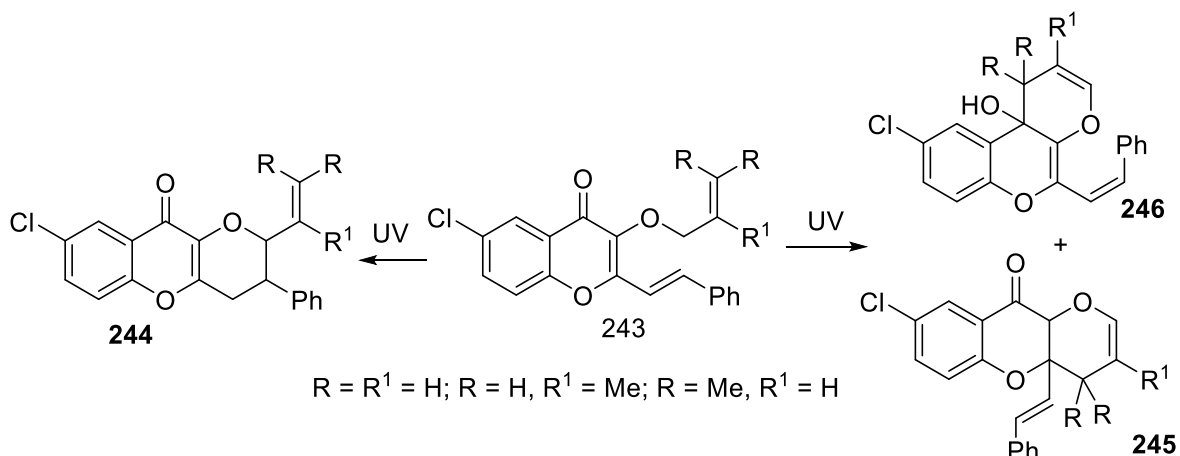


Схема 1.97.

В некоторых случаях при наличии 2-фурильного заместителя хромоновые производные **247** помимо циклизации с образованием продуктов **248** могут подвергаться раскрытию фуранового цикла, что приводит к альдегидам **249** (схема 1.98) [151].

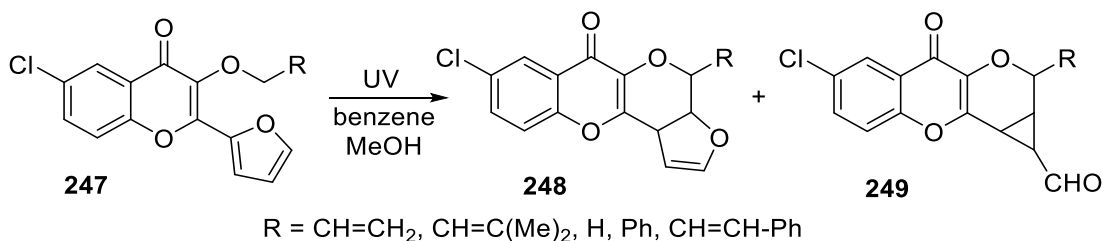


Схема 1.98.

Региоселективное образование фотопродуктов **250** наблюдается при УФ-облучении 3-пропаргилоксихромонов **251** в метаноле (схема 1.99) [152; 153].

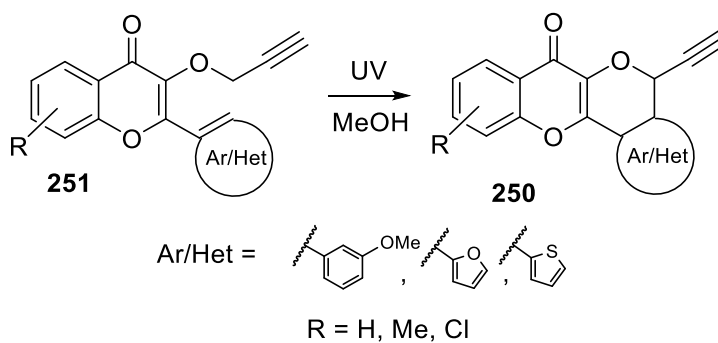
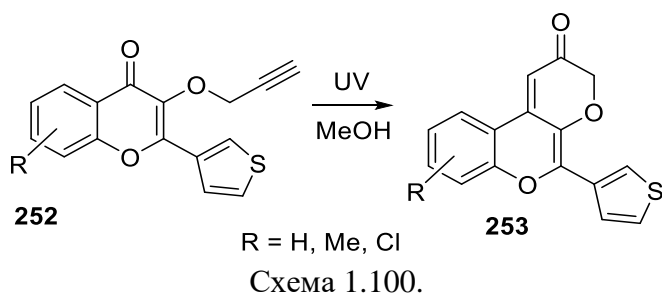
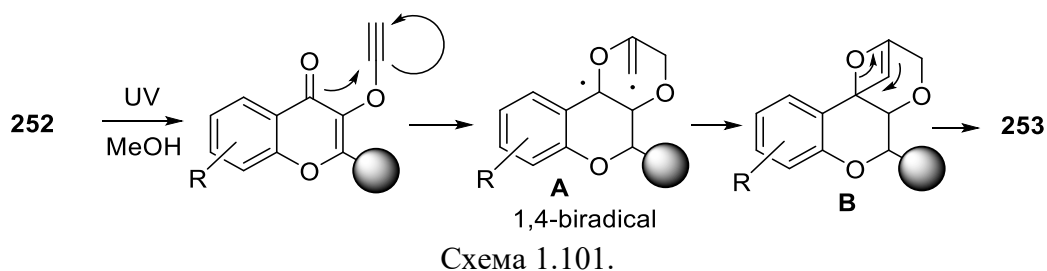


Схема 1.99.

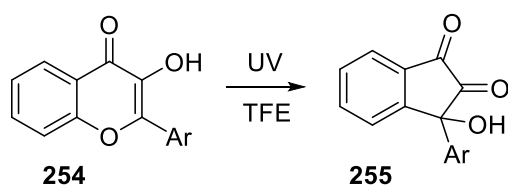
Использование 3-замещенного тиофена в качестве заместителя в хромоновом цикле изменяет направление фотопротекса [154]. Так, облучение соединений **252** приводит к образованию фотопродуктов **253**, в результате протекания внутримолекулярной реакции Патерно-Бюхи (схема 1.100).



Механизм представленной реакции показан на схеме 1.101. Первоначально в результате реакции [2+2]-циклоприсоединения происходит образования 1,4-бирадикального производного **A**, последующая внутримолекулярная рекомбинация которого приводит к интермедиату **B**. Финальное раскрытие оксетенового цикла приводит к целевому продукту **253**.



Особое внимание привлекает фотохимия производных 3-гидроксихромонов **254**. В результате УФ-облучения таких систем происходит сжатие пиранонового кольца и образование замещенных 3-гидрокси-1,2-индандионов **255** (схема 1.102). Данный процесс был подробно изучен в серии работ, посвященных фотохимическим свойствам 3-гидроксифлавонов (3-ГФ) [155–161].



Благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи ключевую роль в фотопревращении таких систем играет внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT). Первоначально под действием УФ-облучения для 3-гидроксихромонов наблюдается быстрый перенос протона в возбужденном состоянии, что приводит к интермедиату **A**, который далее трансформируется в целевой 3-гидрокси-1,2-индандион **255** через соответствующий оксиран **B** (схема 1.103)



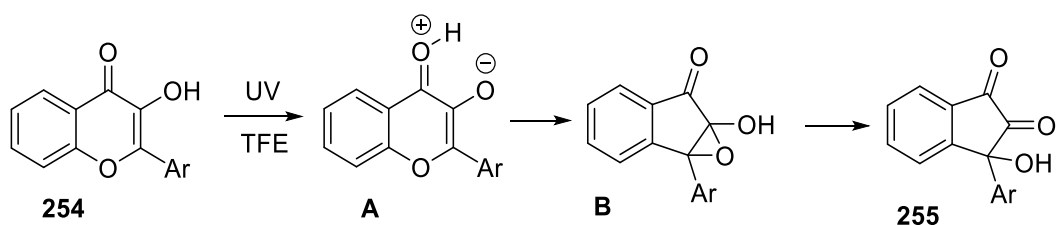


Схема 1.103.

Следует отметить, что образующийся гидроксидикетон **255** при дальнейшем воздействии УФ-света претерпевает трансформацию в соответствующий лактон **256**, сопровождающуюся отщеплением молекулы CO. (схема 1.104)

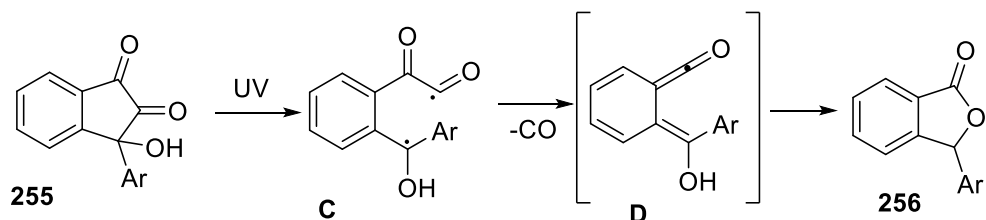


Схема 1.104.

При наличии в реакционной смеси активного диполярофила, образующийся при облучении оксипирилиевый цвиттерион **A**, может быть уловлен посредством реакций [3+2]-диполярного циклоприсоединения. По-видимому, интермедиат **E** формируется в результате внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии (ESICT) из оксониевого цвиттериона **A**. Такой подход был реализован при синтезе рокагламидов – группы природных соединений, основу которых составляет циклопента[*b*]тетрагидробензофурановый скелет [162; 163]. Было показано, что при облучении смеси 3-гидроксилафона **257** и коричневого эфира **258** в растворе оптически активного спирта TADDOL происходит образование фотопродукта **259**, серия дальнейших трансформаций которого позволяет получить целевой рокагламид – (-)-сильвестрол **260** (схема 1.105).

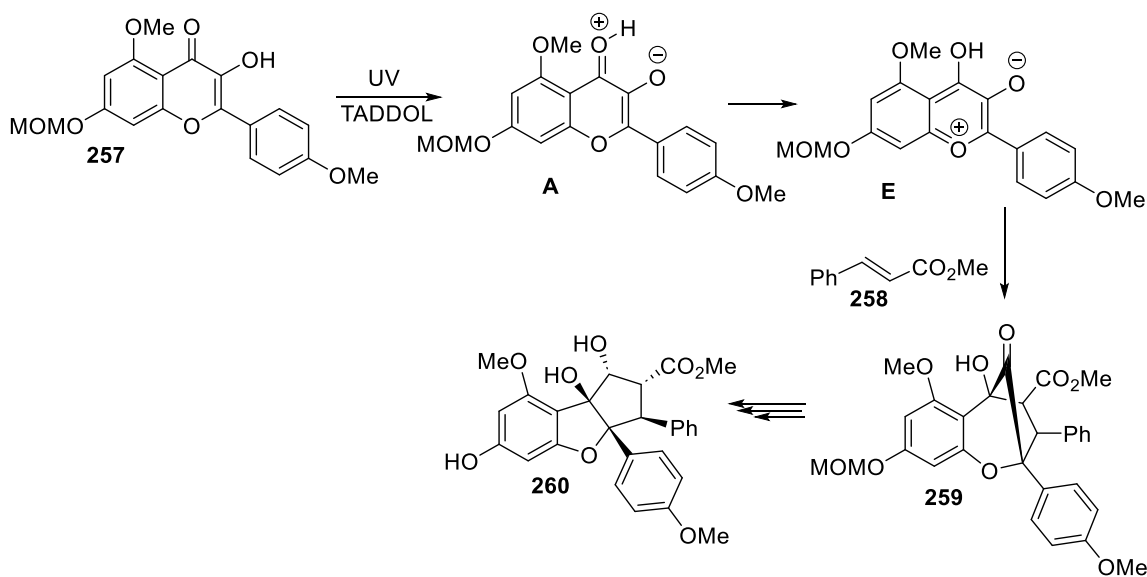


Схема 1.105.

Стоит отметить, что полученный фотопродукт **259** также может быть использован в синтезе рокаглаола **261** и рокагламида **262** (схема 1.106) [8].

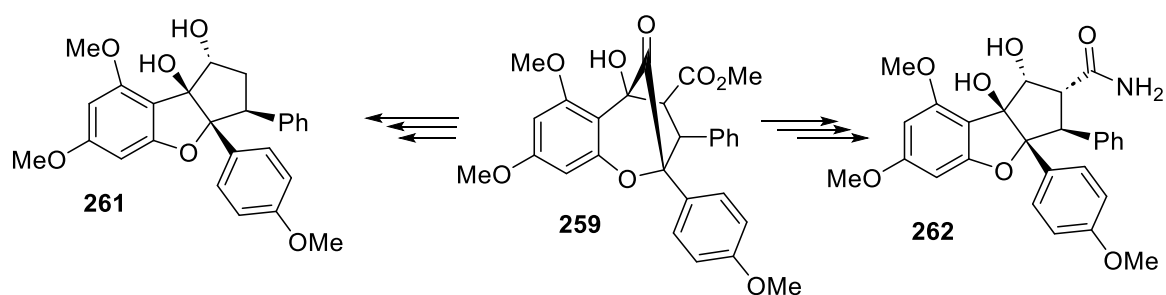


Схема 1.106.

Также в качестве других диполярофилов могут быть использованы 1,3-бутадиены [7]. Так, облучение 3-ГФ **257** в присутствии 1,4-дифенил-1,3-бутадиена **263** позволило получить смесь изомеров **264** и **265** (схема 1.107).

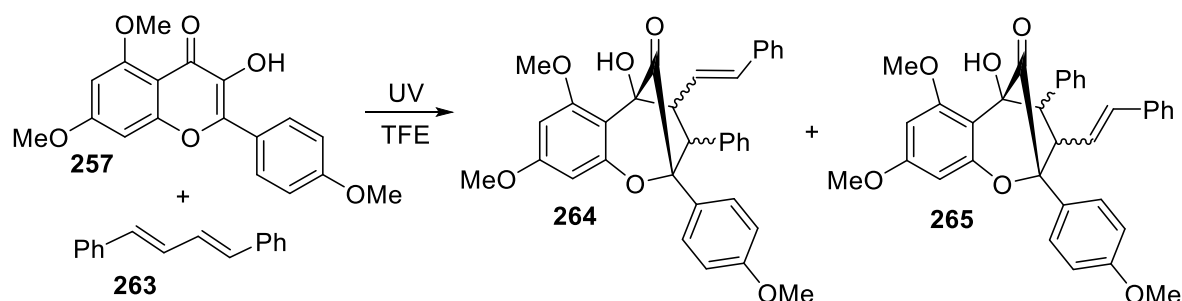


Схема 1.107.

Разделение полученных изомеров и дальнейшие химические превращения позволили получить другие производные семейства рокагламидов – (±)-Первидизин Б и (±)-Фовеоглин А, структуры которых изображены на рисунке 1.

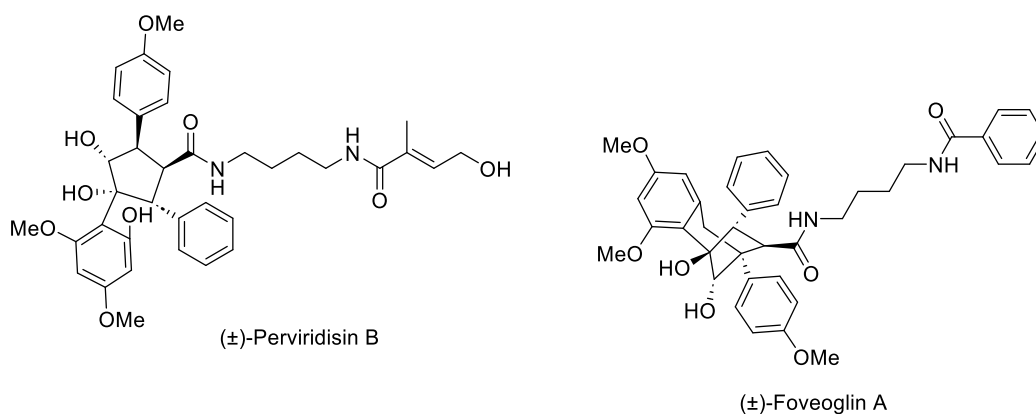


Рис. 1.1. Структуры Первидизина Б и Фовеоглина А.

Стоит отметить, что наличие хромонового ядра в составе сопряженной гексатриеновой системы соединения **266** приводит к образованию смеси фотопродуктов **267** и **268**, а также изомера **269** при УФ-облучении. (схема 1.108) [164].

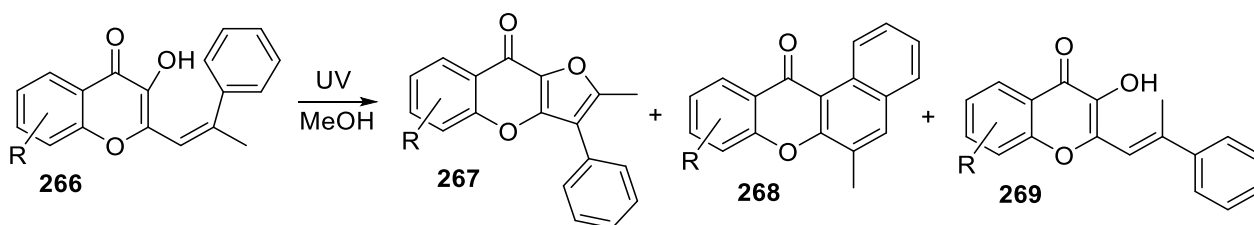


Схема 1.108.

Хорошо известно, что 3-гидроксихромоны могут образовывать комплексные соединения с различными ионами металлов. Фотохимическое поведение таких систем подробно изучено в серии работ [165–171]. Показано, что под действием УФ-света комплексы **270** подвергаются окислительному раскрытию цикла, сопровождающемуся высвобождением молекулы CO (схема 1.109).

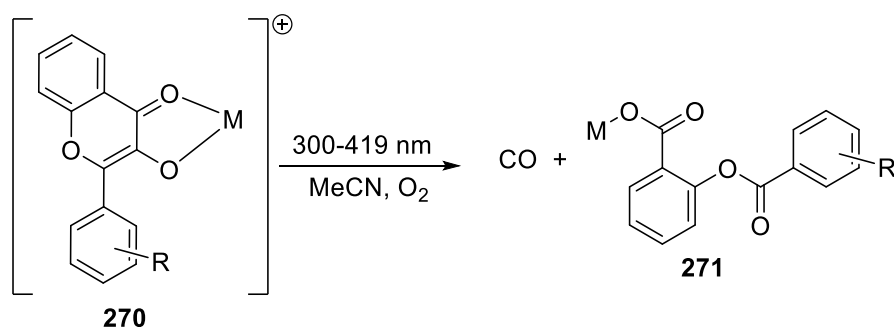


Схема 1.109.

Авторы отмечают, что длина волны облучения зависит от комплексообразующего металла. Так, для  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  процесс проводили при 300-350 нм, в то время как для облучения комплексов  $Ru^{2+}$  может быть использована длина волны как 310 нм, так и 419 нм. В обоих случаях протекала фотореакция, приводящая к окислению хромонового цикла и элиминированию молекулы CO. Однако при использовании видимого сине-фиолетового света (419 нм) отщепленная молекула CO включалась в координационную сферу иона рутения. Стоит отметить, что рассматриваемые комплексы находят широкое практическое применение. Так, они могут быть использованы в качестве систем фотоиндуцированного высвобождения CO или материалов для очистки почв. Кроме того, флавонолатные комплексы рутения проявляют противораковую активность, а антиоксидантная и антидиабетическая активность обнаружена у соответствующих комплексов цинка.

Угарный газ долгое время считался смертельным токсичным газом. Однако недавние исследования показали, что CO является эндогенно вырабатываемым в организме человека газотрансмиттером и играет жизненно важную роль в огромном количестве физиологических и патологических процессов. В связи с этим большое внимание уделяется поиску молекул, способных высвобождать CO. Как было показано выше в качестве таких систем могут быть использованы комплексы переходных металлов с 3-гидроксихромонами. Хотя молекула CO может высвобождаться из этих комплексов при облучении, существует

большая проблема с их медицинским применением ввиду потенциальной цитотоксичности тяжелых металлов. В связи с этим поиск систем, не содержащих ионы тяжелых металлов является актуальной задачей. Примером подобных безметалльных продуктов, высвобождающих CO под действием облучения могут быть соединения **272** [172]. Облучение флаво-кумарина **272** при длине волны 555 нм приводит к образованию продукта **273** и высвобождению молекулы CO (схема 1.110).

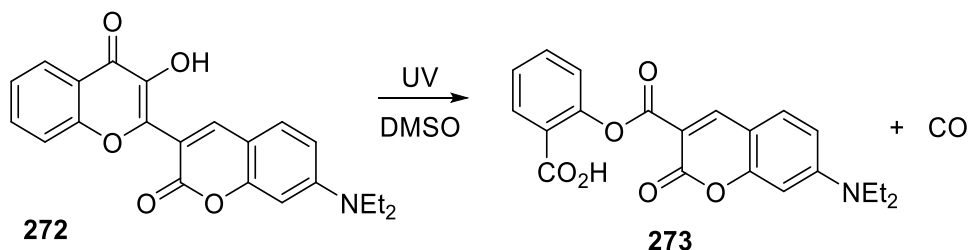


Схема 1.110.

Таким образом, представленный материал свидетельствует о достаточно разнообразных фотохимических превращениях с участием 3-гидроксихромонов. При этом особый интерес представляют ESIPT-индуцированные процессы рассмотренных систем, приводящие к сужению пиранонового кольца либо генерации нестабильного оксипирилиевого интермедиата, улавливание *in situ* которого открывает доступ к созданию разнообразных биологически активных систем.

## 1.7. Заключение

Анализ литературных данных показал, что фотохимические превращения кислородсодержащих гетероциклических систем достаточно разнообразны и главным образом представлены различными реакциями циклоприсоединения. В то же время, некоторые из рассмотренных процессов обладают низкой селективностью и могут приводить к смеси фотопродуктов. Это может быть обусловлено, как правило, либо лабильностью образующихся соединений к УФ-свету, либо наличием нескольких фоточувствительных центров в составе исходной молекулы.

Среди представленных типов гетероциклических систем наибольший интерес вызывают 3-гидрокси-4-пираноны, фотохимическое поведение которых практически не изучено, представлено лишь в нескольких работах и значительно отличается от других производных 4-пиранонов. В результате УФ-облучения таких систем происходит сужение пиранонового цикла и образование высоко реакционноспособных  $\alpha$ -гидрокси-1,2-циклопентендионов, а также продуктов их дальнейшей трансформации. Особо интересный результат наблюдался при облучении терариленов, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый и имидазольный фрагменты. По-видимому, такое различие в фотохимических свойствах, в сравнении с 4-пиранонами, связано с наличием внутримолекулярной водородной связи, и как следствие, протеканием фотоиндуцируемого ESIPT-процесса. Более того, несомненным достоинством 3-гидрокси-4-пиранона (алломальтола) является его легкая химическая модификация, открывающая доступ к большому количеству синтетических объектов, что позволяет проводить систематическое исследование их фотохимического поведения. Таким образом актуальной задачей является создание систем, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый фрагмент и исследование их фотохимических свойств.

## 2. Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов

### (Обсуждение результатов)

Литературный обзор свидетельствует о том, что среди большого разнообразия превращений, протекающих под действием УФ-света, особый интерес представляют фотореакции 3-гидроксипиран-4-она (алломальтола). Следует отметить, что фотохимические свойства таких объектов практически не исследованы и представлены в литературе лишь единичными примерами.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению фотохимических свойств замещенных 3-гидроксипиран-4-онов. Полученные данные будут использованы для создания региоселективных методов синтеза разнообразных гетероциклических систем. Данную работу условно можно разделить на два направления. Первая часть исследований будет посвящена синтезу 2-замещенных производных алломальтола и изучению их фотохимических свойств. Вторая часть направлена на получение терариленов, содержащих алломальтольный фрагмент и исследованию их поведения под действием УФ-облучения.

### 2.1. Синтез и изучение фотохимических свойств 2-замещенных 3-гидроксипиран-4-онов

#### 2.1.1. Фотохимический синтез 1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трионов

В рамках первого направления, для изучения фотохимических свойств 2-замещенных производных алломальтола в качестве модельных объектов нами были выбраны соответствующие метиловые эфиры **4**. Исходные соединения **4** были получены на основе ранее описанной многокомпонентной реакции алломальтола **1**, кислоты Мельдрума **2** и карбонильных соединений **3** (схема 2.1) [173].

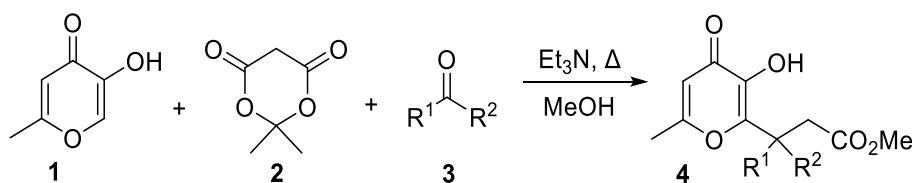


Схема 2.1.

Первоначально, исследование фотохимических свойств подобных систем проводилось на примере соединения **4a**. Было показано, что облучение УФ-светом соединения **4a** приводит к образованию ранее не известного производного γ-спиролактона **5a** (схема 2.2).

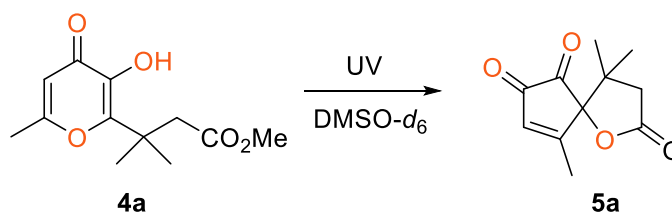


Схема 2.2.

Для определения наилучших условий протекания фотореакции нами был проведен ряд экспериментов, результаты которых приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

**Оптимизация условий фотореакции на примере соединения 4a**

Опыт	Растворитель	Время, ч	$\lambda$ , нм	t, °C	Реагент	Выход, %
1	DMSO	12	312	27	-	следы
2	DMSO	24	312	27	-	11
3	DMSO	48	312	27	-	25
4	DMSO	60	312	27	-	18
5	AcOH	24	312	27	-	31
6	AcOH	48	312	27	-	44
7	AcOH	60	312	27	-	42
8	NMP	48	312	27	-	20
9	THF	48	312	27	-	-
10	H <sub>2</sub> O	48	312	27	-	следы
11	MeOH	48	312	27	-	следы
12	CHCl <sub>3</sub>	48	312	27	-	следы
13	MeCN	48	312	27	-	-
14	CHCl <sub>3</sub>	48	254	27	-	15
15	AcOH	48	365	27	-	-
16	AcOH	48	312	50	-	35
17	AcOH	48	312	80	-	19
18	AcOH	48	312	27	TsOH	15
19	AcOH	48	312	27	NaOAc	40
20 <sup>a</sup>	AcOH	48	312	27	-	44
21	AcOH	48	312	27	Ph <sub>2</sub> CO	44

Условия реакции: облучение 15 мл раствора **4a** (1 ммоль) в атмосфере воздуха.

<sup>a</sup>) проведение фотореакции в инертной среде Ar.

Как видно из табл. 2.1, оптимальными условиями для рассматриваемой фотореакции являются облучение в уксусной кислоте в течение 48 ч при длине волны 312 нм (табл. 2.1, опыт 6). Дальнейшее увеличение времени облучения не влияет на выход целевого продукта **5a** (табл. 2.1, опыт 7). Следует отметить, что важную роль в исследуемой фотореакции играет тип используемого растворителя. Так, облучение раствора исходного соединения **4a** в ацетонитриле или ТГФ не приводит к каким-либо фотопревращениям, при этом исходное соединение было выделено в неизменном виде (табл. 2.1, опыт 9, 13). В то же время, конверсия в целевой продукт **5a** наблюдается лишь в случае использования уксусной кислоты или апротонных биполярных растворителей (ДМСО, НМП). При этом среди приведенных растворителей наиболее предпочтительным является уксусная кислота, а использование DMSO или NMP приводит к снижению выхода спиролактона **5a** (табл. 2.1,

опыт 3, 8). Кроме того, при использовании воды, метанола или хлороформа образуется сложная неразделимая смесь фотопродуктов (табл. 2.1, опыт 10-12). Проведение исследуемого фотопроцесса при повышенной температуре в уксусной кислоте снижает выход целевого продукта (табл. 2.1, опыт 16, 17). Также была проведена оценка влияния кислотных и основных добавок на рассматриваемую фотореакцию. Так, присутствие эквимольного количества TsOH приводит к значительному снижению выхода (табл. 2.1, опыт 18). В то же время применение NaOAc не влияет на изучаемый процесс (табл. 2.1, опыт 19). Следует отметить, что продукт **5a** образуется с одинаковыми выходами как при использовании инертной, так и воздушной атмосферы. (табл. 2.1, опыт 6, 20). Также подчеркнем, что добавление триплетного фотосенсибилизатора (бензофенона) не оказывает влияние на скорость реакции и выход целевого продукта **5** (табл. 2.1, опыт 21). Это свидетельствует о том, что исследуемая фотореакция не протекает через триплетное возбужденное состояние

Важно отметить, что используемая длина волны 312 нм близка к оптимальной для рассматриваемой фотореакции. Нами был проведен ряд экспериментов при других длинах волн. Для этих целей нами был получен спектр поглощения соединения **4a** в УФ-видимой области (рис. 2.1). Следует отметить, что УФ-спектр исходного эфира **4a** содержит максимум поглощения при 270 нм. На основании этого факта можно было предположить, что для исследуемого фотопроцесса предпочтительнее использование длины волны 254 нм. Однако облучение при 254 нм приводило к значительному снижению выхода целевого продукта **5a** (табл. 2.1, опыт 14). По-видимому, в этом случае использование более высокоэнергетического света способствует протеканию различных побочных процессов. В то же время при облучении низкоэнергетическим УФ-светом с длиной волны 365 нм рассматриваемая реакция не происходит, и исходный эфир **4a** был выделен в неизменном виде (табл. 2.1, опыт 15). По-видимому, это связано с недостаточным поглощением в этой области.

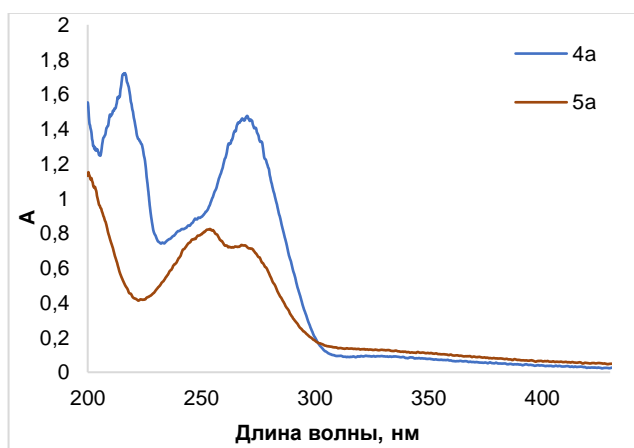


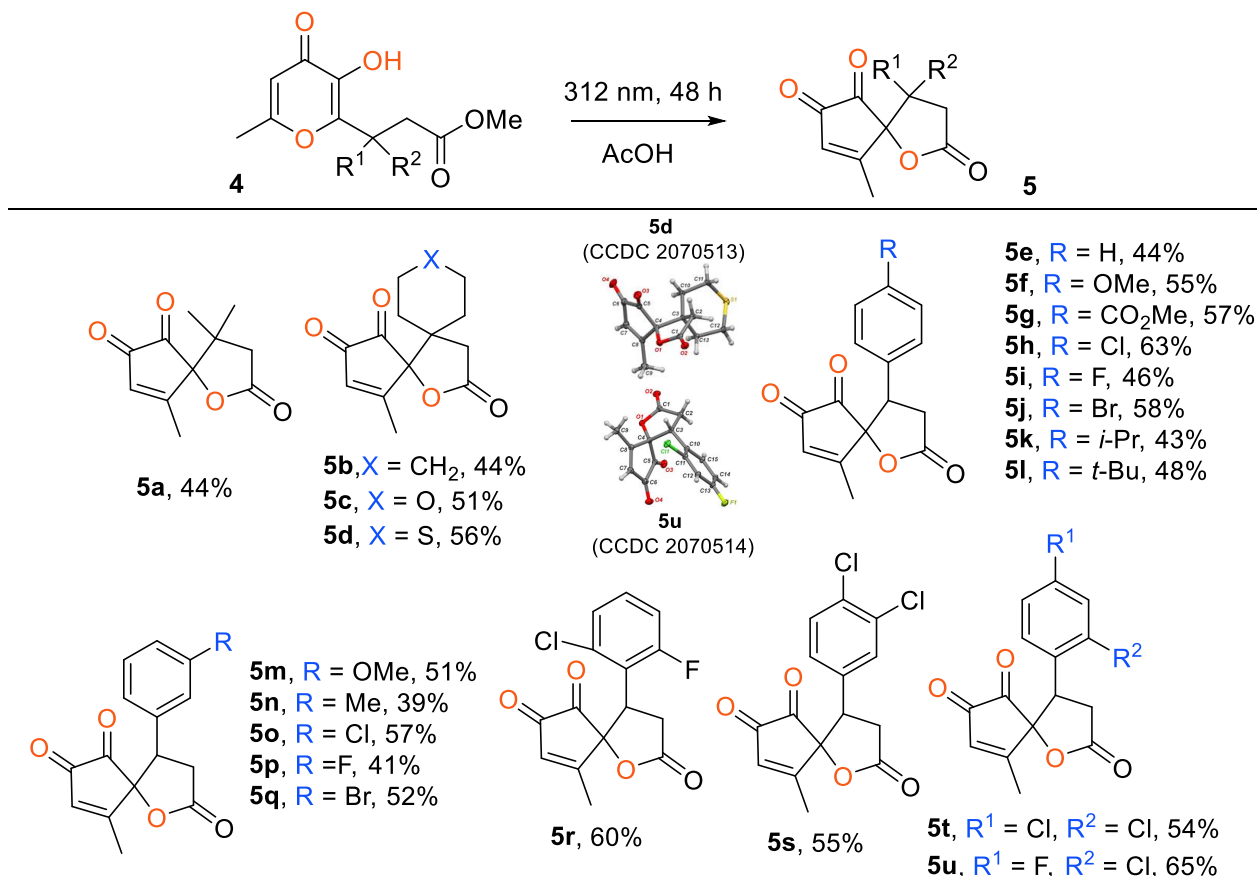
Рис. 2.1. Спектр поглощения в УФ области для соединения **4a** и **5a** в ацетонитриле.



Установленные выше оптимальные параметры проведения фотореакции позволили синтезировать серию аналогичных фотопродуктов **5b–u** из соответствующих метиловых эфиров **4b–u** с умеренными выходами (табл. 2.2).

Таблица 2.2

### Фотохимический синтез $\gamma$ -спиробутиролактонов **5b–u**



При изучении <sup>1</sup>H ЯМР спектров синтезированных соединений **5** была обнаружена интересная особенность. Установлено, что продукты **5** могут существовать в двух таутомерных формах в зависимости от типа используемого растворителя (схема 2.3). В растворах CDCl<sub>3</sub> рассматриваемые соединения находятся в дикетоформе **A**. В то же время в <sup>1</sup>H ЯМР спектрах в ДМСО-*d*<sub>6</sub> отсутствует сигнал метильной группы, в то время как наблюдаются характерные сигналы неэквивалентных протонов метиленового фрагмента в области 5,0-5,5 м.д., а также сигнал гидроксильной группы в области 10,7-11,1 м.д. По-видимому, этот факт свидетельствует о том, что исследуемые соединения **5** в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> существуют преимущественно в енольной форме **B**, что было однозначно подтверждено данными 2D ЯМР спектроскопии (HMBC) для фотопродукта **5a** (рис. 3.1, табл 3.2).

Строение продуктов **5** было доказано с помощью методов <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, двумерных ЯМР экспериментов (HMBC и HSQC) и масс-спектрометрии высокого разрешения, а также

однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа на примере соединений **5d** и **5u** (рис 2.2).

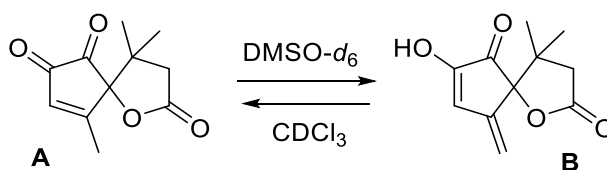


Схема 2.3. Таутомерное равновесие на примере фотопродукта **5a**.

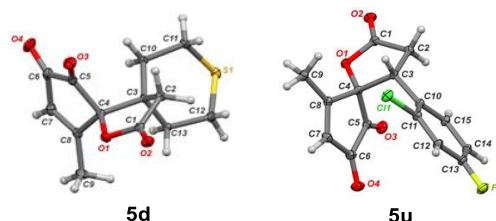


Рис. 2.2. Структура соединений **5d** и **5u** согласно данным РСА.

Предлагаемый механизм реакции образования спиро- $\gamma$ -бутиролактонов **5** представлен на схеме 2.4. На основании данных, приведенных в литературном обзоре для соответствующих производных 3-гидроксихромонов [155–161; 164], по-видимому, ключевую роль в изучаемом фотопревращении играет внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT). Так, первоначально под действием УФ-облучения соединение **4** претерпевает быстрый перенос протона из возбужденного состояния **A**<sup>\*</sup>, что приводит к образованию фотоизомера **B**<sup>\*</sup>, который затем релаксирует в соответствующий цвиттер-ион **C**. Дальнейшее превращение интермедиата **C** в бициклический оксиран **D** и его последующее раскрытие приводит к образованию эфира **E**. В результате заключительной внутримолекулярной циклизации, сопровождающейся высвобождением молекулы метанола, образуется целевой 1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион **5**.

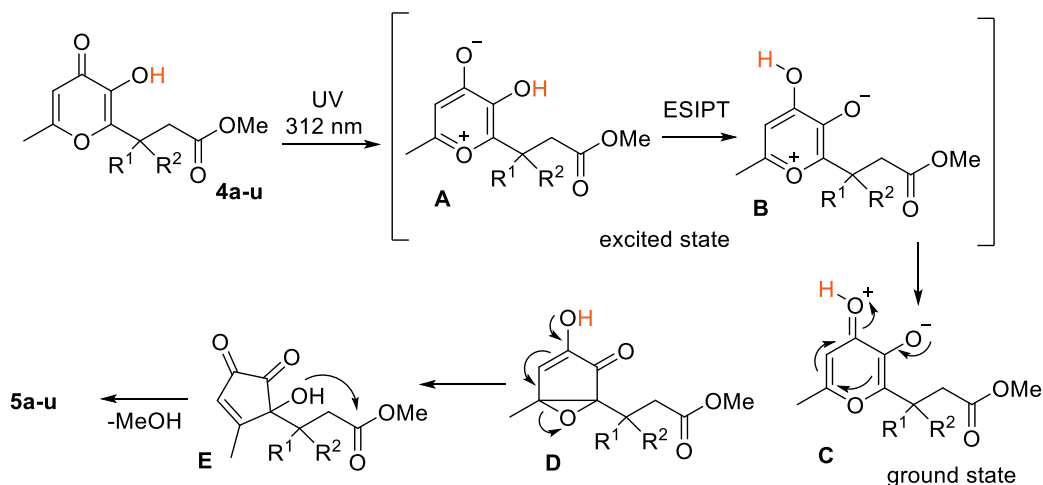


Схема 2.4.

Для подтверждения предполагаемого механизма, включающего ESIPT-процесс, эфир **4c** был преобразован нами в соответствующий метилированный аналог **6**. Было показано,

что при УФ-облучении соединения **6** в уксусной кислоте исследуемый фотопроект не реализуется, при этом исходное соединение **6** было выделено в неизменном виде. По-видимому, это связано с невозможностью внутримолекулярного переноса протона в метилированном производном **6**. Таким образом, этот факт подтверждает ключевую роль ESIPT-процесса в рассматриваемом фотопревращении.

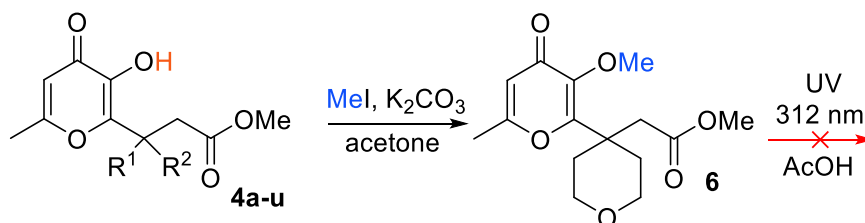


Схема 2.5.

Синтетическая полезность полученных соединений была продемонстрирована дальнейшей химической модификацией фотопродуктов **5** (схема 2.6). Так, алкилирование MeI в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приводило к метилированным енолам **7a** и **7b**. В то же время в результате взаимодействия с фенилгидразином был получен моногидразон **8**. Отметим, что реакция протекает региоселективно и приводит к образованию одного из двух возможных изомеров. Структура полученного продукта **8** подтверждена методом 2D ЯМР спектроскопии (HSQC, HMBC, рис 3.2, табл. 3.3). Следует отметить, что α-дикетоновый фрагмент в лактонах **5** может быть использован для построения гетероциклических систем. Например, конденсация соединений **5** с 1,2-фенилендиамином позволяет получать хиноксалины **9**. Таким образом, соединения **5** могут быть использованы для синтеза широкого круга спироциклических продуктов.

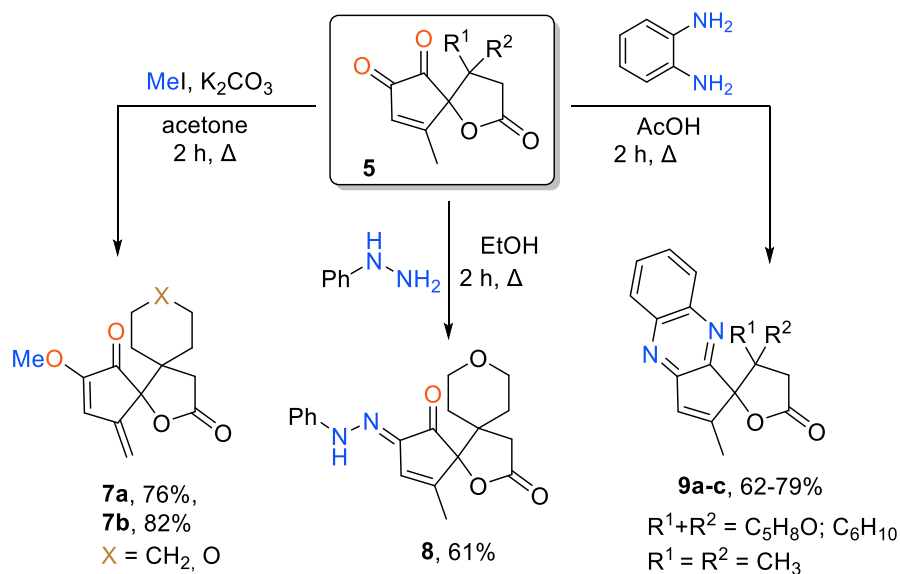


Схема 2.6.

Таким образом, в результате проведенного исследования был разработан новый каскадный фотохимический подход к синтезу замещенных 1-оксапиридо[4,4]нон-8-ен-2,6,7-

трионов. Отличительной особенностью предлагаемого метода является внутримолекулярное улавливание фотогенерируемого фрагмента  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетона с участием сложноэфирной функции боковой цепи. Полученные спироциклические фотопродукты представляют собой новый класс гетероциклических соединений, не описанных ранее в литературе.

### 2.1.2. Фотохимический синтез циклопента[*b*]пиридин-2,7-дионов

Далее мы предположили, что улавливание нестабильного  $\alpha$ -гидроксидикетонного интермедиата может быть реализовано за счёт внутримолекулярной циклизации с участием амидной функции боковой цепи 2-замещенного алломальтола. Для этого нами был осуществлен синтез исходных амидов **10** с использованием ранее разработанного метода, основанного на многокомпонентной реакции алломальтола **1**, кислоты Мельдрума **2**, карбонильных соединений **3** и ацетата аммония (схема 2.7) [173].

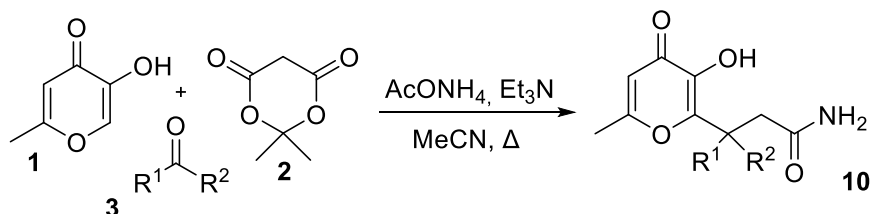


Схема 2.7.

Следует отметить, что представленный метод позволяет получать только амиды, незамещенные по атому азота. С целью расширения круга исходных соединений нами был разработан модифицированный двухэтапный подход к синтезу таких систем (схема 2.8). Предлагаемый способ основан на предварительном получении дигидропиранонов **11** и их последующем взаимодействии с различными аминами **12**.

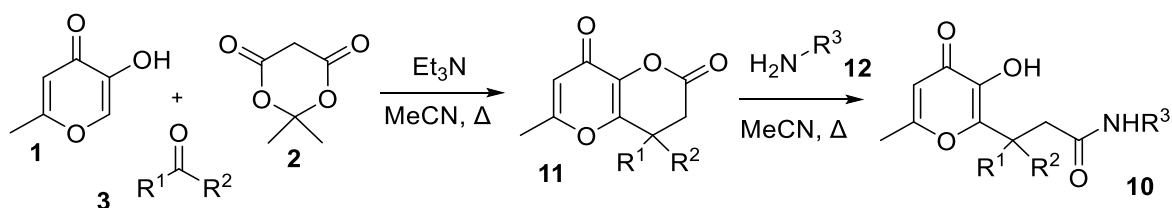


Схема 2.8.

Полученный ряд амидов **10** был использован далее для исследования их фотохимических свойств. Для этих целей в качестве модельного соединения был выбран амид **10j**. Мы показали, что УФ-облучение соединения **10j** приводит к образованию ранее неизвестного бициклического продукта **13j** (схема 2.9).

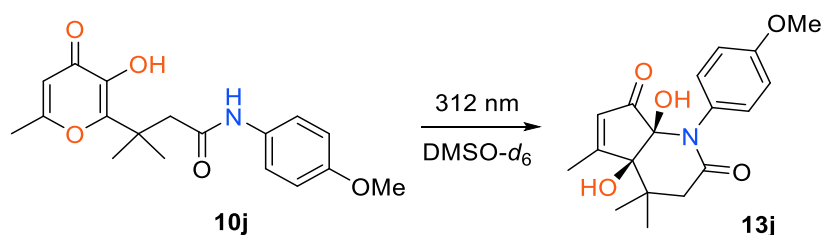


Схема 2.9.

Далее нами был проведен поиск оптимальных условий для исследуемого фотопроцесса с целью получения наилучших выходов фотопродуктов. Полученные результаты экспериментов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

### Оптимизация условий фотореакции на примере соединения 10j

Эксперимент	Растворитель	Время, ч	$\lambda$ , нм	Выход, %
1	DMSO	24	312	23
2	DMSO	48	312	38
3	DMSO	72	312	59
4	DMSO	96	312	58
5	MeCN	48	312	62
6	MeCN	72	312	85
7	MeCN	96	312	83
8	DMF	72	312	76
9	THF	72	312	36
10	MeOH	72	312	следы
11	CHCl <sub>3</sub>	72	312	15
12	AcOH	72	312	54
13 <sup>a</sup>	MeCN	72	312	82
14 <sup>b</sup>	MeCN	72	312	85
15 <sup>d</sup>	MeCN	72	312	82
16 <sup>c</sup>	MeCN	72	312	77
27	MeCN	72	254	68

Условия реакции: облучение 20 мл раствора **10j** (1 ммоль) в атмосфере воздуха.

<sup>a)</sup>проведение фотореакции в инертной среде Ar; <sup>b)</sup>проведение фотореакции при 40 °С; <sup>c)</sup>проведение фотореакции при 60 °С.

Наилучшие результаты были получены при проведении фотореакции в растворе ацетонитрила при комнатной температуре и УФ-облучении с длиной волны 312 нм (табл. 2.3 опыт 6). Как видно из табл. 2.3., рассматриваемый процесс может быть осуществлен в различных растворителях, при этом использование метанола не приводило к получению целевого продукта. В этом случае образовывалась сложная смесь фотопродуктов, что, по-видимому, связано с нестабильностью  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонного интермедиата в этих условиях (табл. 2.3, опыт 10). Также значительное снижение выхода наблюдалось в случае использования в качестве растворителя хлороформа (табл. 2.3, опыт 11). Вероятно, это можно объяснить различными побочными фотоокислительными процессами, характерными для галогеналканов. Оптимальная продолжительность исследуемой фотореакции составляла 72 часа. При этом дальнейшее увеличение времени процесса не

влияет на выход целевого продукта (табл. 2.3, опыт 7). Проведение исследуемой фотореакции в инертной среде не повлияло на выход целевого продукта **13j** (табл. 2.3, опыт 14). Таким образом, исследуемый фотопроецесс может быть осуществлен в атмосфере воздуха без использования специальных условий. Следует отметить, что повышение температуры реакции приводило к небольшому снижению выхода соединения **13j** (табл. 2.3, опыт 15, 16).

Для оценки влияния длины волны облучения на рассматриваемый фотопроецесс был изучен УФ-спектр исходного соединения **10j**. Показано, что исходный амид **10j** имеет максимум поглощения при 250 нм (рис. 2.3). Соответственно можно было бы предположить, что облучение длиной волны 254 нм является оптимальным для рассматриваемой фотореакции. Однако в этом случае применение коротковолнового света приводит к дополнительным побочным фотопроецессам, приводящим к незначительному снижению выхода продукта **13j** (табл. 2.3, опыт 17).

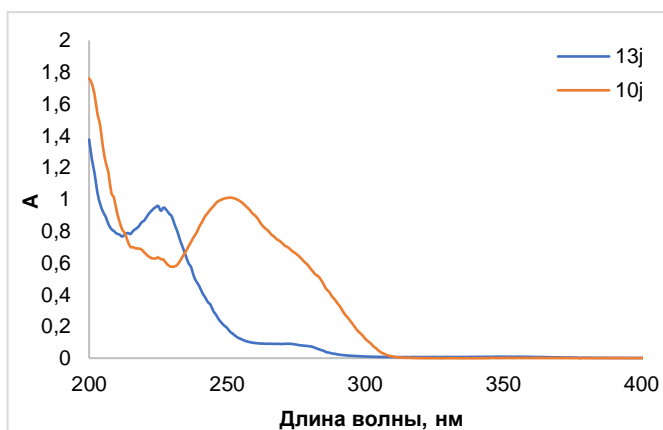


Рис. 2.3. Спектр поглощения соединений **10j** и **13j** в УФ-области.

Для исследования региоспецифичности фотопревращения соединения **10j** нами был осуществлен  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг в растворе ацетонитрила (рис.2.4). Отобранную пробу реакционной смеси упаривали и растворяли в  $\text{DMSO-}d_6$  для регистрации ЯМР-спектров. Показано, что после 48 ч УФ-облучения исследуемого образца при длине волны 312 нм в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР присутствуют сигналы протонов продукта **13j** наряду с сигналами исходного соединения **10j**. При этом полная конверсия в целевой циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион **13j** наблюдалась в результате облучения в течение 72 часов. Таким образом, региоспецифичность изучаемой реакции однозначно продемонстрирована результатами проведенного  $^1\text{H}$ -ЯМР-мониторинга.

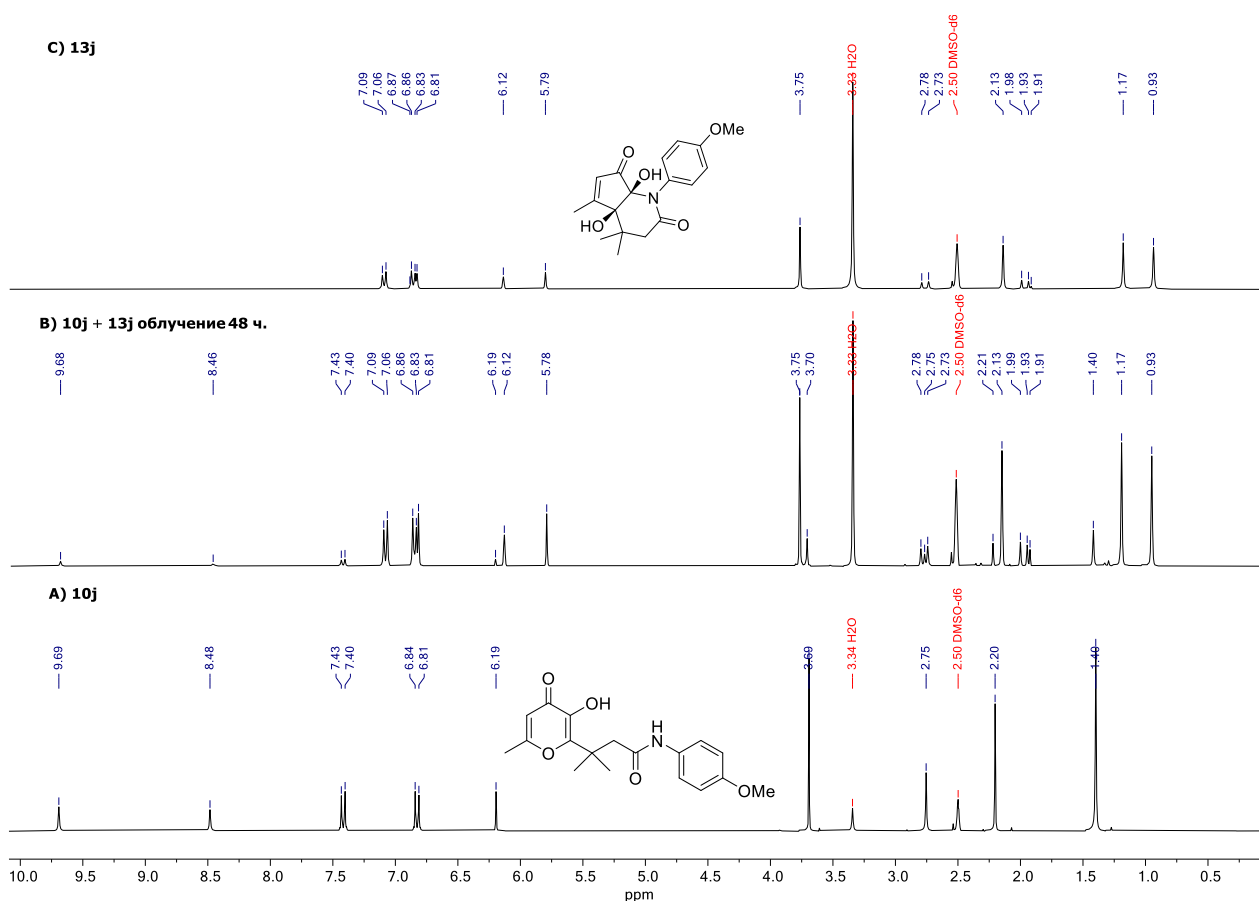
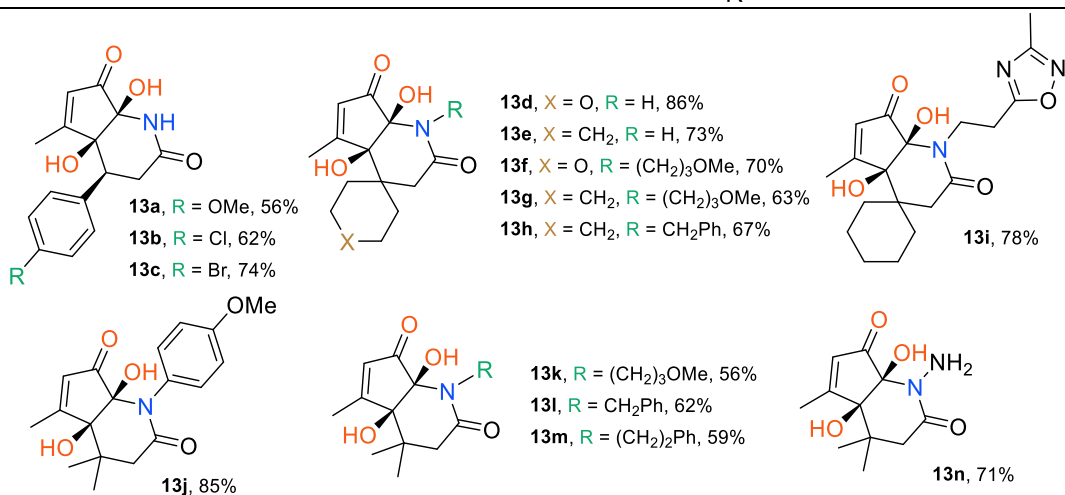
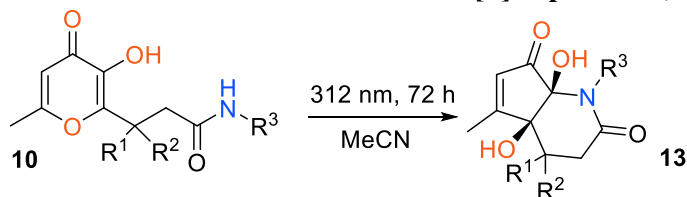


Рис. 2.4.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг соединения **10j** в ДМСО- $d_6$

Таким образом, для рассматриваемой фотореакции были подобраны оптимальные условия, которые позволили синтезировать широкий круг цикlopenta[*b*]пиридин-2,7-дионы **13** с хорошими выходами (таблица 2.4).

Таблица 2.4.

### Фотохимический синтез цикlopenta[*b*]пиридин-2,7-дионов **13**



Отметим, что предложенный подход носит общий характер и может быть использован и для алломальтола, содержащего гидразидный фрагмент (табл 2.4, соединение **13n**). В этом случае внутримолекулярная циклизация с участием  $\alpha$ -гидрокси-1,2-циклопентендионового фрагмента и гидразидной группы протекает региоспецифично по NH-звену и приводит к образованию N-аминозамещенного тетрагидропиридинового кольца. Следует отметить, что предлагаемый метод ограничивается только использованием алломальтолов, содержащих первичные или вторичные пропиониламидные фрагменты. В случае присутствия третичного амидного фрагмента в составе исходного соединения, в результате фотореакции образуется сложная неразделимая смесь неидентифицируемых продуктов, что связано с невозможностью циклизации третичной амидной группы боковой цепи с фотогенерируемым фрагментом  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетона. В результате образующийся нестабильный интермедиат подвергается лишь различным процессам фотодеструкции.

Строение соединений **13c** и **13i** подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.5). Отметим, что по данным спектроскопии ЯМР исследуемая фотореакция протекает диастереоселективно. В то же время данные РСА позволяют однозначно установить пространственное расположение гидроксильных групп в соединениях **13**. Показано, что продукт **13i** имеет син-конфигурацию гидроксильных фрагментов. Аналогичная ориентация ОН-звеньев наблюдается и для соединения **13c**, что также подтверждается данными РСА. Стоит отметить, что в случае соединения **13c** в молекуле имеется три центра асимметрии и при этом реакция также протекает с образованием только одного диастереомера. На основании представленных выше данных можно сделать вывод, что предлагаемый фотохимический метод синтеза цикlopента[*b*]пиридин-2,7-дионов является диастереоселективным.

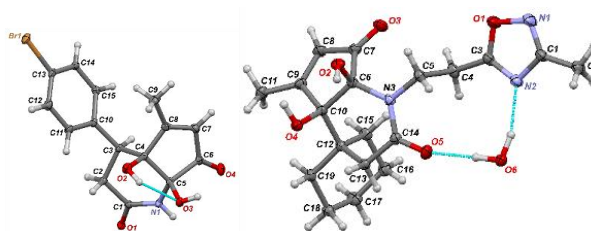


Рис. 2.5. Данные РСА для **13c** и **13i**.

Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 2.10. При этом, так же, как и в случае метиловых эфиров **4**, ключевую роль в реализации фотореакции играет ESIPT-процесс. Однако, основным отличием от рассмотренных выше эфиров является протекание внутримолекулярной циклизации с участием карбонильной группы циклопентендионового фрагмента и амидного остатка боковой цепи на финальной стадии процесса, что приводит к целевым продуктам **13**. Таким образом, можно сделать вывод о том, что внутримолекулярное улавливание  $\alpha$ -гидроксидикетонного фрагмента может быть



реализовано как электрофильными группами в составе боковой цепи (на примере облучения эфиров **4**), так и нуклеофильными функциями.

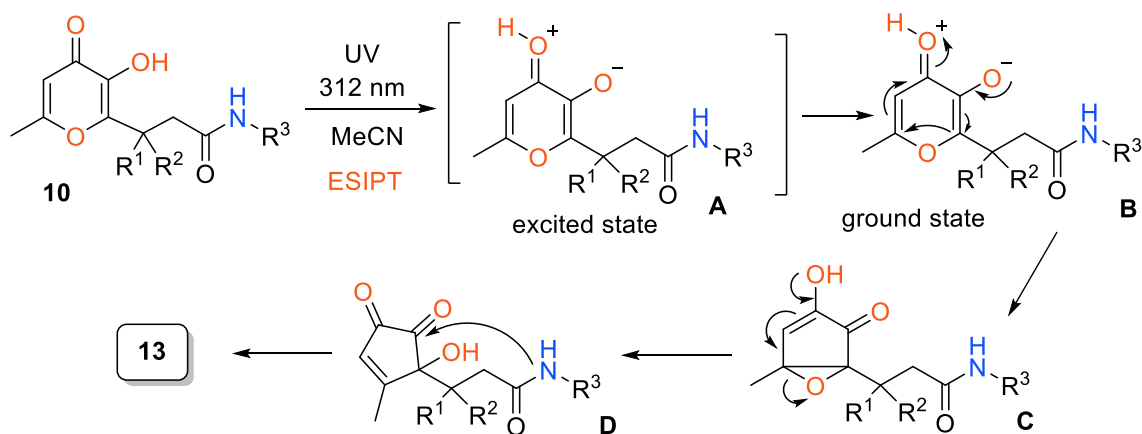


Схема 2.10.

Наличие разнообразных функциональных групп в составе фотопродуктов **13** делает их перспективными исходными объектами для дальнейших трансформаций. Так, на примере соединения **13g** было продемонстрировано его превращение в циклический карбонат **15**, в результате реакции с CDI **14** в растворе ацетонитрила (схема 2.11).

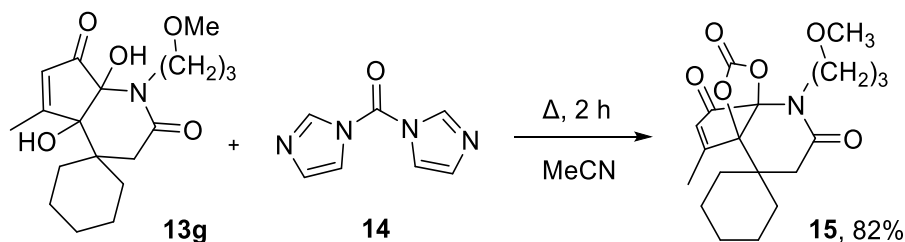
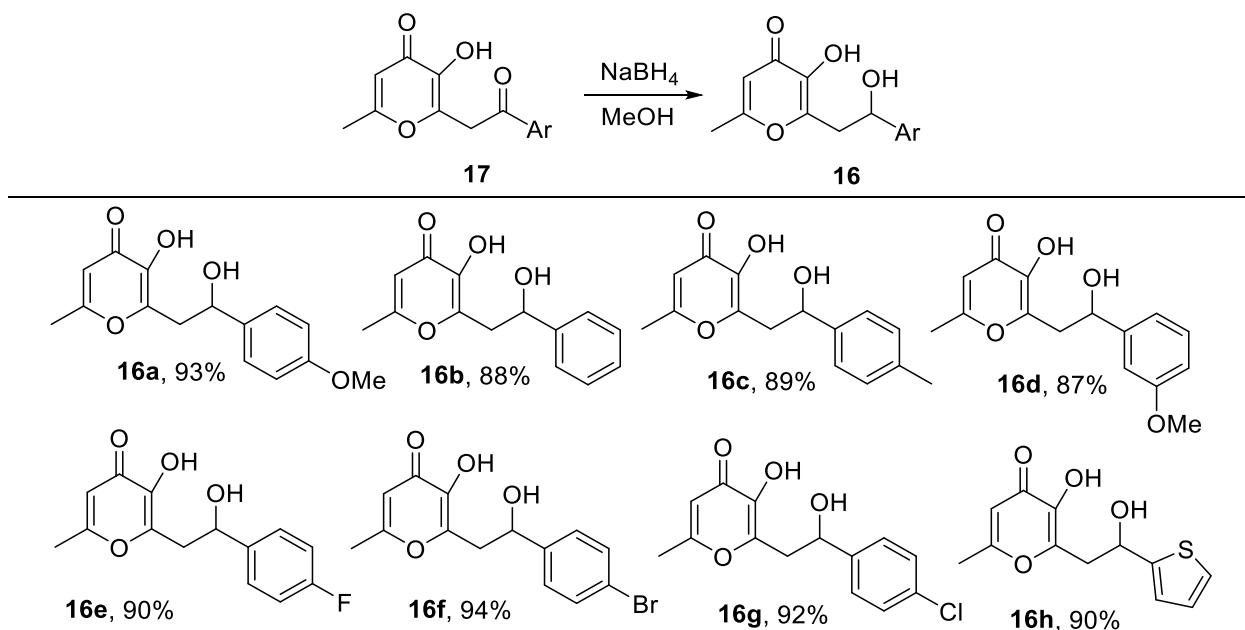


Схема 2.11.

Таким образом, нами предложен новый фотохимический метод синтеза замещенных 4а,7а-дигидрокси-5-метил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1H-циклопента[*b*]пиридин-2,7-дионов на основе производных алломальтола, содержащих амидную группу. Отличительной особенностью рассматриваемого подхода является использование амидной функции боковой цепи в качестве улавливающего элемента для образующегося  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетона.

### 2.1.3. Фотохимический синтез циклопента[*b*]фуран-6-онов

Рассматриваемый подход, основанный на внутримолекулярной циклизации с участием функциональных групп в составе боковой цепи, по-видимому, может быть распространен и на другие нуклеофильные функции, например гидроксильную группу. С целью изучения фотохимических свойств таких производных нами был предложен метод синтеза спиртов **16**. Соединения **16** были получены в результате восстановления соответствующих кетонов **17** (табл. 2.5). Стоит отметить, что исходные кетоны **17** синтезированы по методу, разработанному ранее в нашей лаборатории [174].

Синтез 3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-арилэтил)-6-метил-4H-пиран-4-онов **16**

Для изучения фотохимических свойств полученных соединений спирт **16a** был выбран нами в качестве модельного объекта. С этой целью мы осуществили  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **16a** в растворе ДМСО- $d_6$ . Было показано, что после УФ-облучения образца **16a** в течение 48 ч. светом с длиной волны 312 нм, наряду с сигналами исходного соединения **16a** в спектре ЯМР присутствовали сигналы фотопродукта **18a** (рис 2.6., В). Следует отметить, что по данным ЯМР продукт **18a** существует в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1. Полное фотопревращение в циклопента[*b*]фуранон **18a** достигается после облучения в течение 72 ч. (рис 2.6., С). Таким образом, данные ЯМР-мониторинга свидетельствуют о том, что исследуемая реакция протекает региоспецифично и каких-либо побочных продуктов в реакционной смеси не обнаружено (схема 2.12).

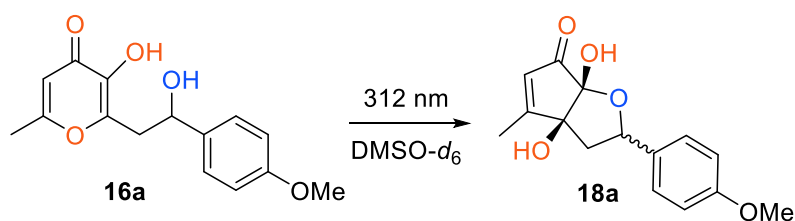


Схема 2.12.

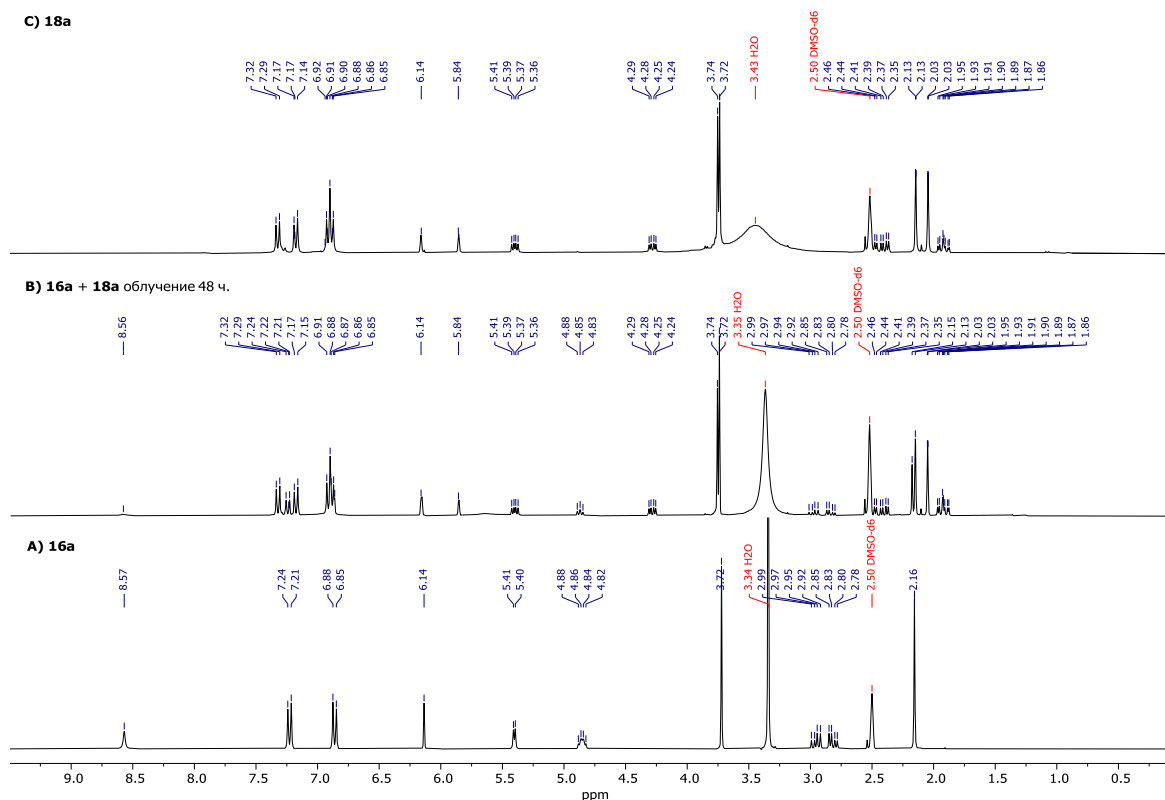


Рис. 2.6. ЯМР-мониторинг УФ-облучения соединения **16a**.

Для достижения наилучшего выхода продукта **18a** мы протестировали рассматриваемую фотореакцию в различных условиях. Полученные результаты представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6.

#### Оптимизация условий фотореакции на примере соединения **16a**

Опыт	Растворитель	Выход, %
1	DMSO	71
2	AcOH	76
3	DMF	29
4	Диоксан	45
5	MeCN	27
6	CHCl <sub>3</sub>	33
7	THF	39
8 <sup>a</sup>	AcOH	75
9 <sup>b</sup>	AcOH	-

Условия реакции: облучение 20 мл раствора **10j** (1 ммоль).<sup>a</sup>Облучение исследуемого образца в течении 144 ч. при 312 нм.; <sup>b</sup>Облучение светом 365 нм.

Изначально, основываясь на результатах экспериментов по ЯМР-мониторингу соединения **16a**, в качестве растворителя для проведения исследуемой циклизации нами был выбран ДМСО. В этом случае целевой цикlopента[*b*]фуранон **18a** был получен с выходом 71 % (табл. 2.6, опыт 1). В последующих опытах рассматриваемую фотореакцию проводили в различных растворителях, при этом наилучший выход был получен при использовании уксусной кислоты в течение 72 ч (табл. 2.6, опыт 2). Дальнейшее увеличение времени процесса не влияет на выход фотопродукта **19a** (табл. 2.6, опыт 8). Следует

отметить, что исследуемая реакция не протекает при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (табл. 2.6, опыт 9), что связано с отсутствием поглощения в этой области (рис.2.7).

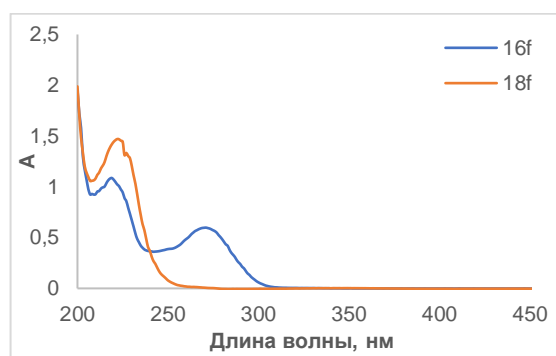
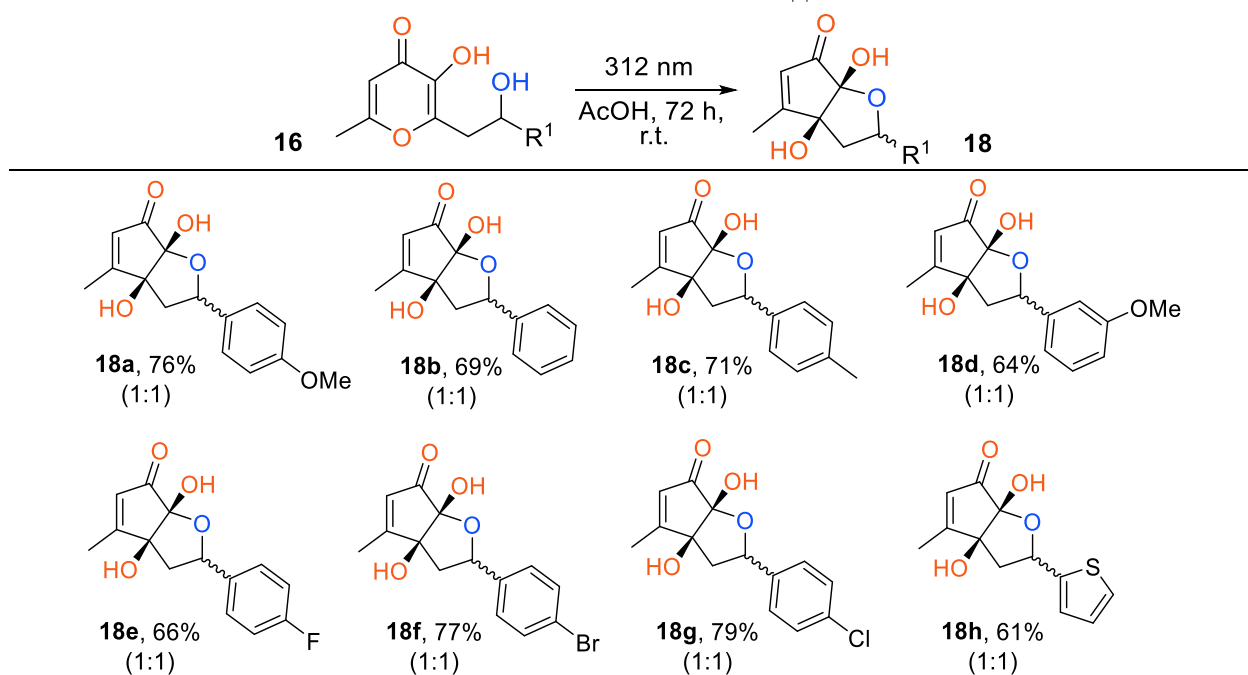


Рис. 2.7. Спектр поглощения в УФ области соединений **16f** и **18f**.

Предложенные оптимальные условия процесса позволили распространить рассматриваемую реакцию на другие гидроксилсодержащие производные алломальтола и синтезировать набор фотопродуктов **18** (табл. 2.7). Следует отметить, что предлагаемый метод носит общий характер и позволяет использовать исходные пираноны **16**, содержащие как донорные, так и акцепторные арильные заместители.

Таблица 2.7.

#### Фотохимический синтез соединений **18**



Для однозначного определения конфигурации соединений **18**, на примере фотопродукта **18g**, полученная смесь диастереомеров была разделена с использованием колоночной хроматографии и строение каждого из изомеров (**18g-1** S,S,R-диастереомер и **18g-2** S,S,S-диастереомер) было установлено методом PCA (рис 2.8).

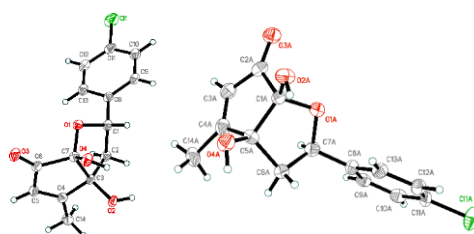
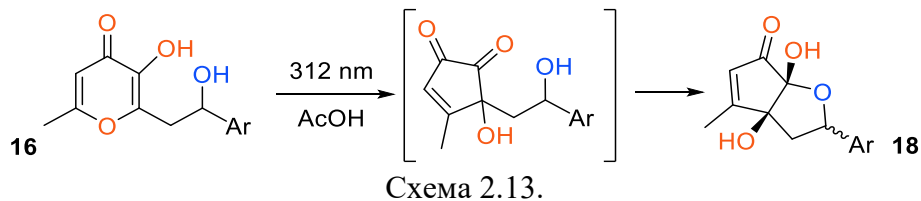


Рис. 2.8. Структуры соединений **18g-1** и **18g-2**

Механизм изучаемой фотореакции аналогичен рассмотренным ранее амидным производным, единственным отличием от которых является заключительная внутримолекулярная циклизация с участием гидроксильной группы (схема 2.13).



Таким образом, в результате проделанной работы нами предложен новый фотохимический метод синтеза замещенных 3а,6а-дигидрокси-4-метил-2,3,3а,6а-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-онов. Впервые показано, что гидроксильная группа, входящая в состав боковой цепи алломальтола может быть использована для конечной циклизации с фотогенерируемым фрагментом α-гидрокси-1,2-дикетона.

#### 2.1.4. Фотохимический синтез бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридинов

Продолжая изучение фотохимических свойств замещенных алломальтолов, мы предположили, что азотсодержащие гетероциклические системы могут быть использованы в качестве улавливающей функции в составе боковой цепи. Для проверки этой гипотезы нами был разработан метод синтеза производных алломальтола **19**, содержащих бензимидазольный фрагмент и исследовано их фотохимическое поведение.

Так, исходные соединения **19**, были получены из соответствующих дигидропиранонов **11** и 1,2-фенилендиамина **20** с использованием двухстадийного one-pot метода. Предлагаемый подход включает предварительное взаимодействие исходных соединений в кипящем толуоле с последующей кислотно-катализируемой внутримолекулярной циклизацией в соответствующие производные бензимидазола **19** (схема 2.14).

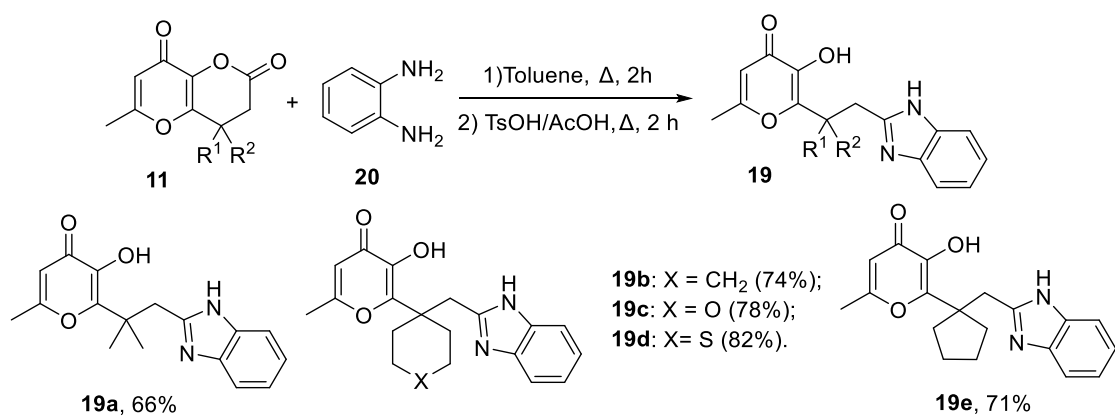


Схема 2.14.

Далее мы исследовали фотохимическое поведение полученных продуктов **19**. В качестве модельного объекта для изучения фотохимических свойств в различных условиях нами был выбран замещенный бензимидазол **19a**. Первоначально фототрансформацию соединения **19a** исследовали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. УФ-облучение исходного объекта проводили при длине волны 312 нм в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> (рис. 2.9). Было показано, что после УФ-облучения в течение 24 ч в спектре <sup>1</sup>H ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **19a** присутствуют сигналы протонов двух фотопродуктов (рис. 2.9, В). При этом полная конверсия исходного соединения **19a** наблюдалась в результате проведения реакции в течение 72 ч (рис. 2.9, С). Дальнейшее 24-часовое облучение полученной смеси не влияло на соотношение фотопродуктов в исследуемом образце. Таким образом, проведенный ЯМР-мониторинг свидетельствует о том, что исходное соединение **19a** под действием УФ-света превращается в смесь двух фотопродуктов в соотношении 1,5 к 1, при этом каких-либо побочных процессов не наблюдается (схема 2.15).

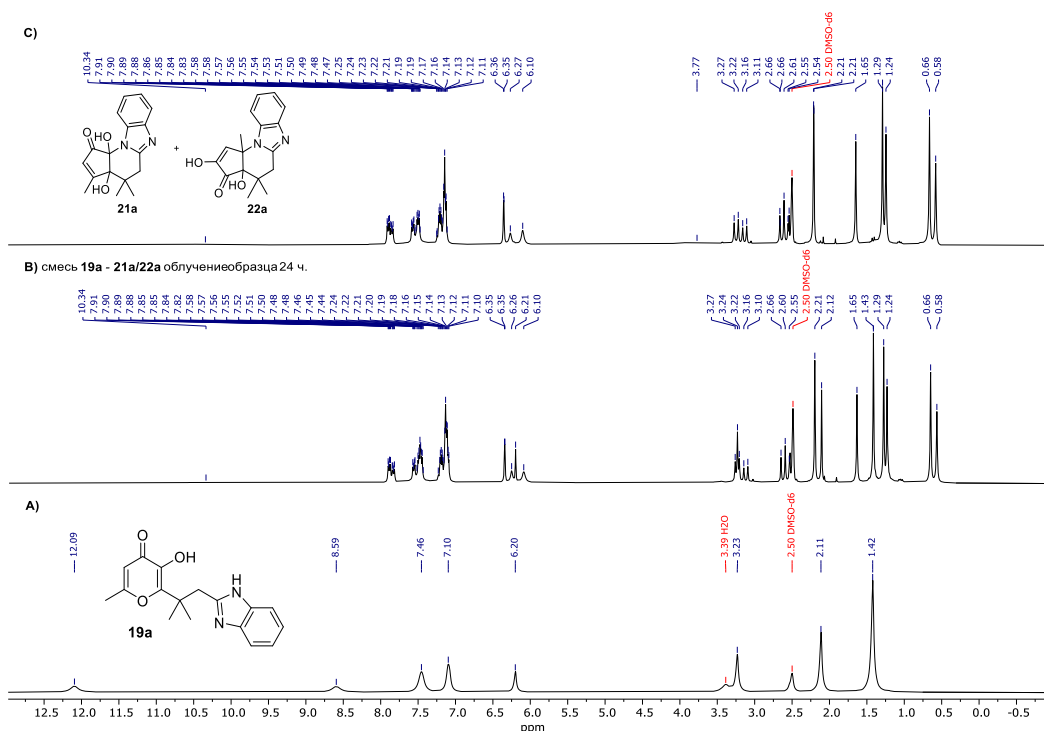


Рис. 2.9. <sup>1</sup>H ЯМР-мониторинг соединения **19a** под действием УФ-света.

Следует подчеркнуть, что все наши попытки разделить полученную смесь фотопродуктов с использованием хроматографических методов либо перекристаллизацией не увенчались успехом. При этом соотношение изомеров после проведения любых процедур разделения, по данным спектроскопии ЯМР, оставалось неизменным. На основании этих фактов мы предположили, что исследуемые фотопродукты являются взаимопревращающимися изомерами и находятся в растворе в динамическом равновесии (Схема 2.15).

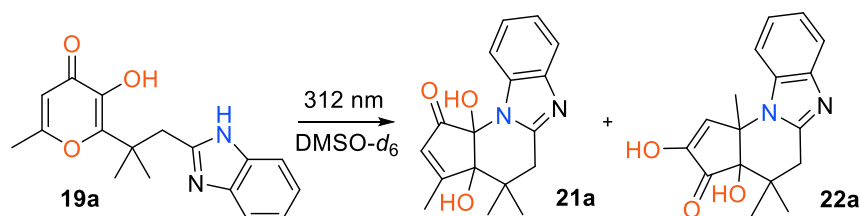


Схема 2.15.

Далее мы оценили влияние условий фотореакции на общий выход и соотношение образующихся изомерных продуктов (табл. 2.8). Для этого, первоначально мы выбрали длину волны облучения 312 нм и ДМСО в качестве растворителя, основываясь на вышеупомянутом эксперименте  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинга. Было показано, что при использовании данных условий смесь фотопродуктов **21a** и **22a** в соотношении 1,5 к 1 образуется с выходом 75% (табл. 2.8, опыт 1). Далее мы провели рассматриваемое фотопревращение в различных растворителях (табл. 2.8, опыт 2-7) и обнаружили, что наилучший выход исследуемой смеси достигается при использовании АсОН (табл. 2.8, опыт 3) и облучении в течение 72 часов.

Таблица 2.8

**Оптимизация условий фотореакции на примере соединения 19a.**

Опыт	Растворитель	Выход, %
1	DMSO	75
2	DMF	41
3	AcOH	84
4	MeCN	67
5	EtOH	62
6	Диоксан	54
7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39
8 <sup>a</sup>	AcOH	84
9 <sup>b</sup>	AcOH	35

<sup>a</sup>) облучение исследуемого образца в течении 144 ч при 312 нм; <sup>b</sup>) облучение УФ-светом 365 нм;

Отметим, что увеличение времени процесса не влияет на выход и соотношение фотопродуктов **22a** и **23a** (табл. 2.8, опыт 8). Также исследуемую реакцию можно проводить и при длине волны 365 нм. Однако в этом случае фотопревращение протекает гораздо медленнее, и рассматриваемая смесь соединений была получена лишь с выходом 35% после УФ-облучения в течение 72 ч (табл. 2.8, опыт 9). Представленные результаты согласуются с данными УФ-спектроскопии для соединения **19a** (рис. 2.10). Соответствующий УФ-

спектр имеет максимум поглощения при 283 нм, поэтому наиболее предпочтительно облучение при длине волны 312 нм.

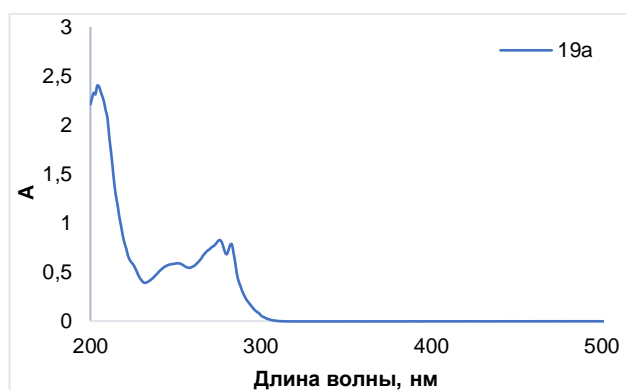
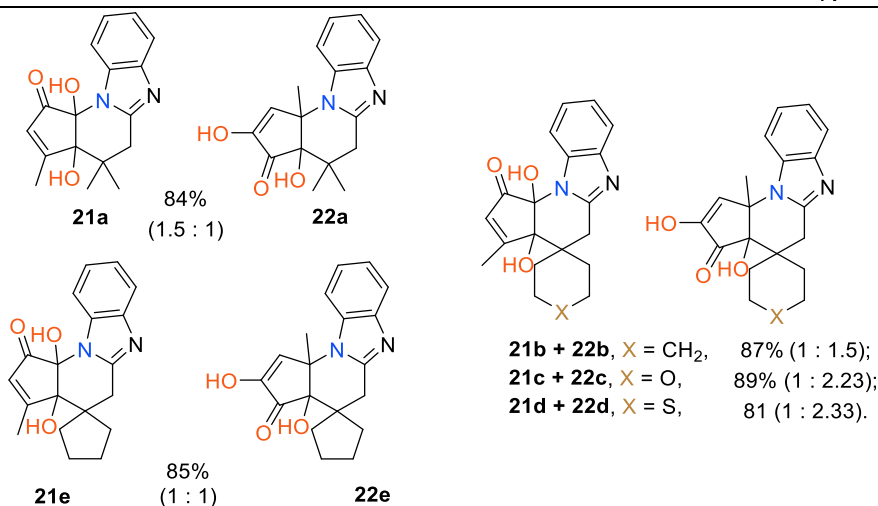
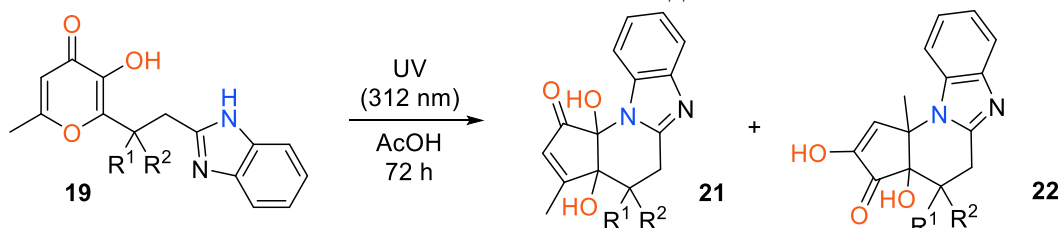


Рис. 2.10. Спектр поглощения в УФ области соединений **19a**

Таким образом, нам удалось установить оптимальные условия для осуществления данной реакции, позволяющие проводить исследуемый фотопроецесс для различных алломальтолов **19**, содержащих бензимидазольный фрагмент. Во всех случаях были получены аналогичные смеси фотопродуктов **21** и **22**, а соотношение изомеров варьировалось в зависимости от типа заместителя (табл. 2.9).

Таблица 2.9

#### Фотохимический синтез соединений **21-22**



Механизм рассматриваемого процесса представлен на схеме 2.16. Как и в рассмотренных выше реакциях, с участием различных производных алломальтола ключевой стадией исследуемого фотопроецесса является ESIPT-индуцируемое сжатие пиранонового цикла и образование  $\alpha$ -гидроксициклопентен-1,2-диона **23**, содержащего бензимидазольный фрагмент. Далее возможно предположить два направления



внутримолекулярной циклизации полученного интермедиата **23**, приводящие к изомерным продуктам **21** и **22**. В обоих случаях атом азота бензимидазольного фрагмента выступает в роли нуклеофильного звена, в то время как электрофильная часть представлена  $\alpha$ -гидроксициклопентен-1,2-дионовой системой. В этом случае наличие различных направлений гетероциклизации можно объяснить присутствием двух реакционных центров в составе ненасыщенного 1,2-дикетонного фрагмента. В результате чего взаимодействие по карбонильному фрагменту приводит к продукту **21**. В то же время присоединение по Михаэлю с участием активированной двойной связи приводит к соединению **22**. По-видимому, отсутствие региоспецифичности процесса в этом случае обусловлено более высокой нуклеофильностью атома азота имидазольного кольца по сравнению с амидной функцией. Таким образом, впервые продемонстрирована возможность улавливания  $\alpha$ -гидроксициклопентен-1,2-дионового интермедиата в результате присоединения бензимидазольного фрагмента по активированной двойной связи.

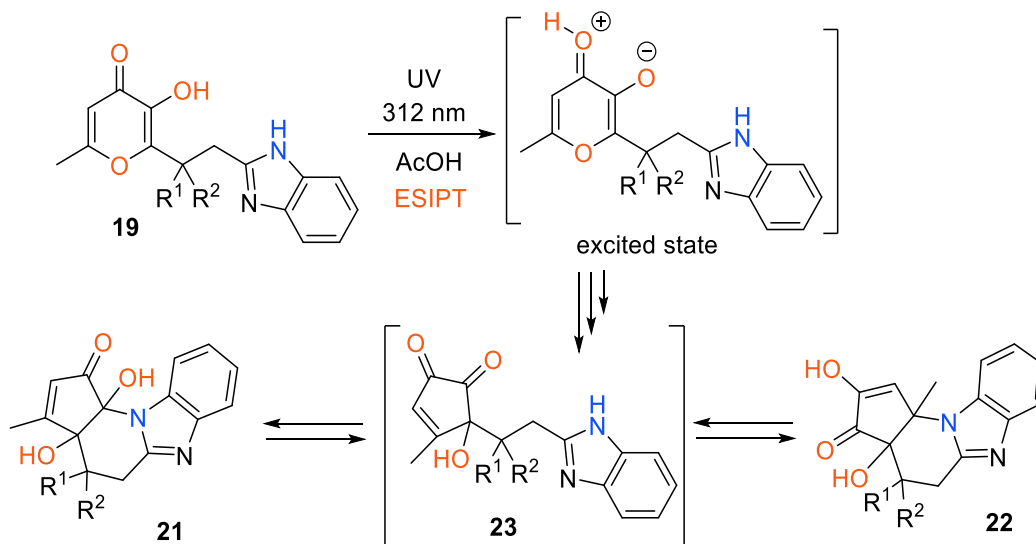


Схема 2.16.

Исходя из предполагаемого механизма исследуемой фотореакции и как уже было отмечено ранее, по-видимому, полученные фотопродукты являются взаимопревращающимися изомерами. Для подтверждения этой гипотезы мы исследовали поведение смеси соединений **21b** и **22b** с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Так, было показано, что повышение температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  в растворе ДМСО- $d_6$  приводит к изменению соотношения изомеров от 1:1,5 до 1:1 (рис. 2.11). При этом возврат к исходному значению (1:1,5) наблюдался при последующем охлаждении ЯМР-образца до комнатной температуры. Соотношение фотопродуктов **21b** и **22b** также зависело от типа используемого растворителя. Так, по данным  $^1\text{H}$  ЯМР соотношение рассматриваемых изомеров в  $\text{AcOH}-d_4$  отличалось от значений, полученных в растворе ДМСО- $d_6$  и составляло 2,33:1 (рис. 2.12). Таким образом, полученные экспериментальные данные,

свидетельствуют о существовании кольчато-цепного равновесия в растворе. При этом, взаимопревращение таутомеров включает два типа равновесия и происходит через открытую форму **23**, которая не наблюдается в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР (рис 2.9, схема 2.16). Отметим, что в литературе известны примеры подобного типа таутомерии [175–177].

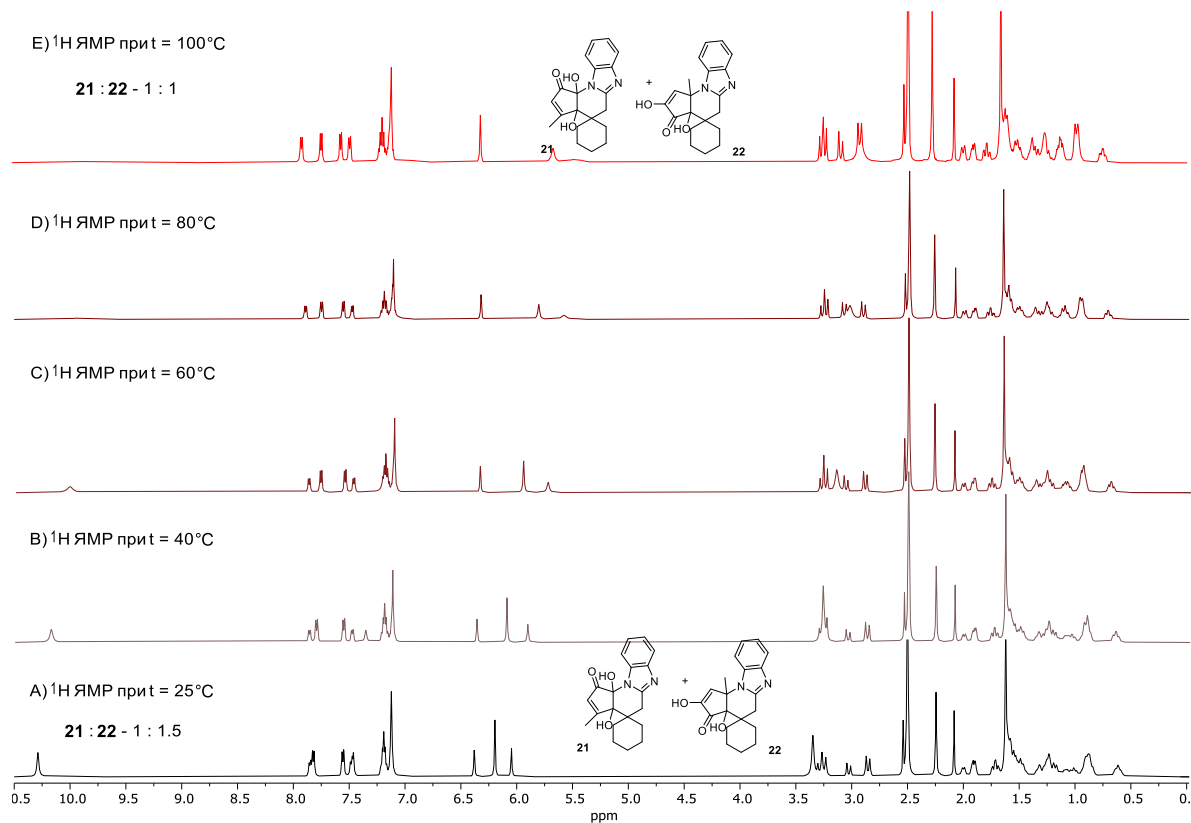


Рис. 2.11. Соотношение изомеров **21b** и **22b** в  $\text{DMSO-}d_6$  при различных температурах.

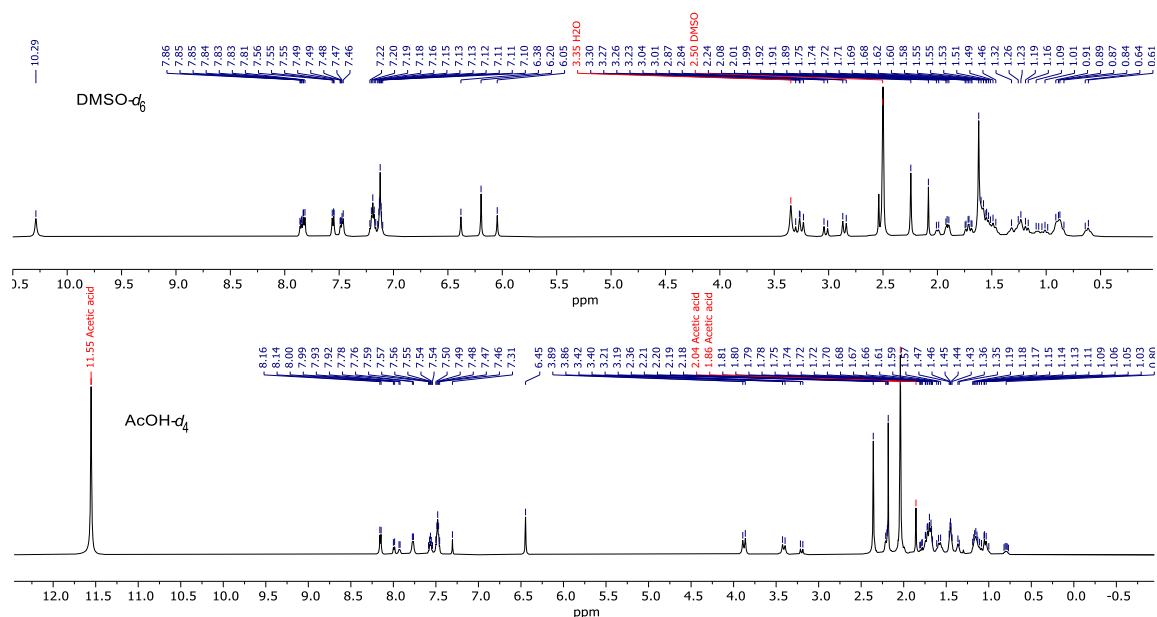


Рис. 2.12. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР смеси изомеров **21b** и **22b** в  $\text{AcOH-}d_4$  и  $\text{DMSO-}d_6$ .

На основании указанного выше равновесия в растворах представлялось интересным изучить поведение полученных смесей соединений **21** и **22** в твердой фазе. С

использованием метода рентгеноструктурного анализа для двух смесей **21b-22b** и **21c-22c** было показано, что в кристаллическом состоянии рассматриваемые фотопродукты существуют исключительно в виде одной изомерной формы **21b** и **21c** (рис 2.13).

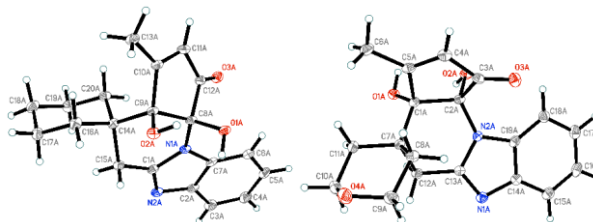


Рис. 2.13. Структуры соединений **21b** и **21c** по данным РСА

Отметим, что выращивание образцов для РСА из растворов ацетонитрила и этанола приводит к получению двух типов кристаллов продукта **21b**, различающихся только параметрами кристаллической решетки. При этом последующее растворение полученных кристаллов в ДМСО- $d_6$  приводило к смеси **21b-22b** и **21c-22c** с исходным соотношением изомеров по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. В то же время наши попытки получить изомеры **21b** и **22c** в твердом виде и охарактеризовать их с помощью рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом. Таким образом, мы предполагаем, что изомерные фотопродукты **22** присутствуют только в растворе и не существуют в кристаллическом состоянии. В результате исследование с использованием рентгеноструктурного анализа в данном случае невозможно. В связи с этим мы подтвердили структуры обоих изомеров, используя двумерные ЯМР-эксперименты для смеси соединений **21a** и **22a** (рис 3.3, табл. 3.6 и рис 3.4, табл. 3.7). Данные 2D ЯМР-спектроскопии в растворе для продуктов **21a** и **22a** полностью согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа для фотоизомера **21a** в твердом состоянии.

Синтетические возможности полученных соединений **21** и **22** были продемонстрированы путем получения различных продуктов на их основе. Интересно отметить, что, несмотря на наблюдаемую в растворе таутомерию, во всех рассмотренных случаях превращения протекают региоспецифично и приводят либо к производным одной, либо другой изомерной форм. Так, при ацилировании уксусным ангидридом из таутомеров **22** образуются моноацетилированные кетоенолы **24** (схема 2.17). В то же время в результате взаимодействия изомеров **22** с фенилгидразином получены моногидразоны **25**.

Аналогичная конденсация таутомеров **22** с 1,2-фенилендиамином позволяет получать хиноксалины **26** (схема 2.18). Интересно отметить, что нам удалось получить производные диольных изомеров **21** только взаимодействием с 1,1-карбонилдиимидазолом. В этом случае в результате реакции образуются циклические карбонаты **27**.

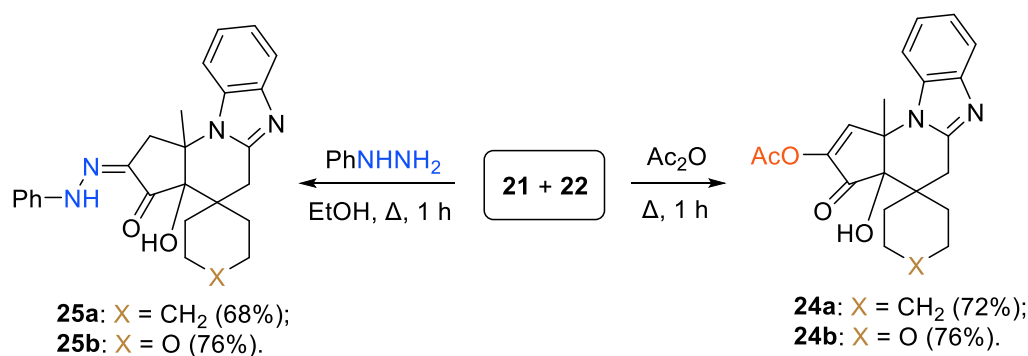


Схема 2.17.

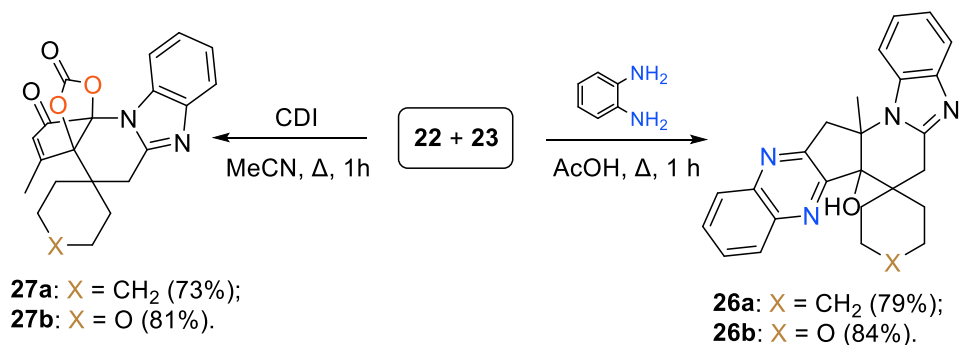


Схема 2.18.

Строение всех модифицированных продуктов подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 2.14). Отметим, что рентгеноструктурные данные соединений **24-27** позволяют установить строение исходной изомерной формы **22**.

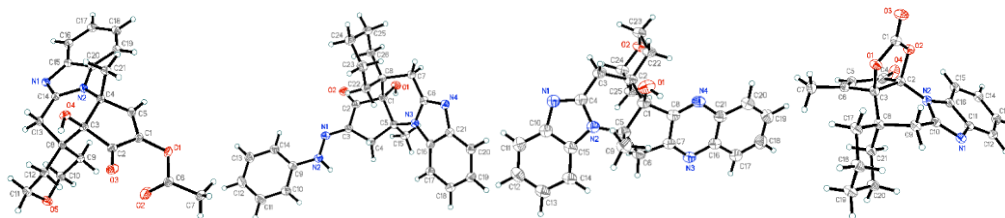


Рис. 2.14. Структуры соединений **24b**, **25a**, **26b** и **27a** согласно данным РСА

Таким образом, в результате проведенного исследования было изучено фотохимическое поведение замещенных алломальтолов, содержащих бензимидазольный фрагмент и предложен метод синтеза производных бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридинов. Показано, что синтезированные фотопродукты в растворе существуют в виде смеси взаимопревращающихся таутомеров. Кольчато-цепня изомерия полученных соединений подробно изучена с использованием методов ЯМР-спектроскопии. Производные обеих таутомерных форм были получены с использованием различных химических превращений. Строение всех видов синтезированных продуктов однозначно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

## 2.2. Изучение фотохимических свойств терариленов, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый фрагмент

Как уже было отмечено ранее, другим направлением нашего исследования является изучение фотохимических свойств терариленов (1,3,5-гексатриенов), содержащих остаток алломальтола. Ключевой особенностью таких систем является присутствие двух fotocувствительных фрагментов в составе одной молекулы. В результате такого сочетания возможно протекание двух фотопроцессов: классической  $6\pi$ -электроциклизации гексатриеновой системы либо, как было показано выше, ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла, приводящего к  $\alpha$ -гидрокси-1,2-циклопентендиону. При этом одновременное протекание нескольких типов фотопроцессов существенным образом осложняет изучение фотохимического поведения таких типов соединений в результате снижения региоселективности и образования сложных смесей фотопродуктов. Стоит отметить, что в литературе отсутствуют работы, посвященные систематическому изучению фотохимического поведения таких бифункциональных объектов. В этой связи, актуальной задачей является исследование фотохимии подобных гибридных систем, направленное на создание региоселективных синтетических методов.

### 2.2.1. Изучение фотохимических свойств терариленов с оксазолоновым мостиковым фрагментом. Создание региоселективного метода синтеза бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3*H*)-дионов.

В качестве исходных объектов для исследования фотохимических свойств таких гибридных систем нами были выбраны алломальтолсодержащие терарилены с оксазолоновым мостиковым фрагментом. Исходные терарилены **28** были получены в результате взаимодействия аминокетонов **29** с CDI по методу, описанному в литературе [178]. Следует отметить, что мы оптимизировали условия реакции для получения оксазолонов **28**, используя соединение **29a** в качестве модельного (схема 2.19).

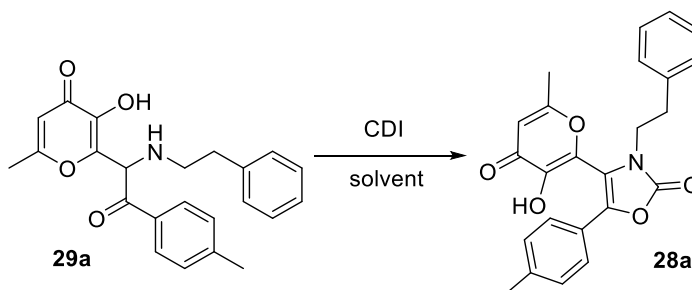


Схема 2.19.

Полученные данные экспериментов представлены в таблице 2.10. Стоит отметить, что наилучшие выходы наблюдались при использовании ацетонитрила в качестве растворителя и проведения процесса при комнатной температуре в течение 2 ч.

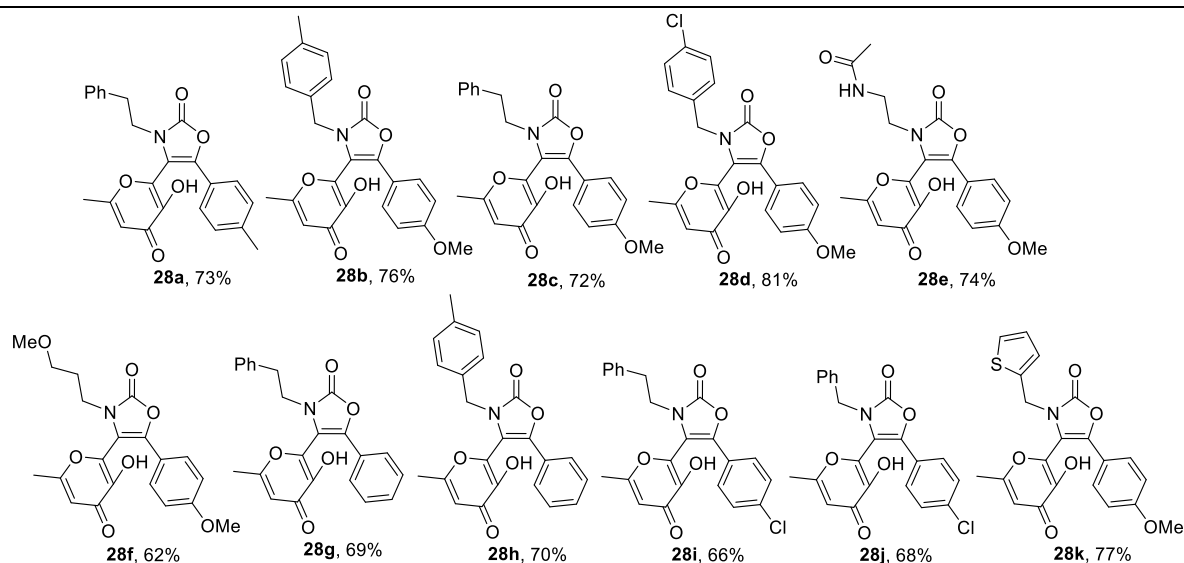
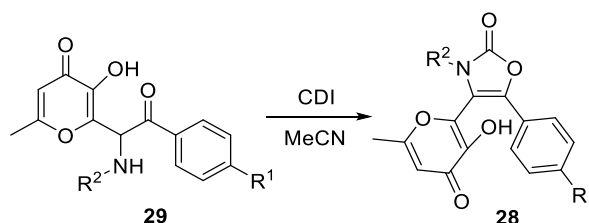
## Оптимизация условий реакции

Опыт	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1	THF	0	2	33
2	THF	25	2	44
3	THF	reflux	2	27
4	MeCN	0	2	55
5	MeCN	25	2	76
6	MeCN	50	2	52
7	MeCN	reflux	2	38
8	MeCN	25	4	75
9	Толуол	25	2	42
10	Толуол	25	4	44
11	Толуол	reflux	2	28
12	Диоксан	25	2	53
13	Диоксан	25	4	50
14	DMF	25	2	62
15	DMF	25	4	59
16	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	2	38
17	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	4	38

Условия реакции: **29a** (3 ммоль), CDI (4,5 ммоль), растворитель, время, температура.

Такими образом, используя найденные нами оптимальные условия, мы получили широкий круг неизвестных ранее алломальтолсодержащих оксазолонов **28** (таблица 2.11)

Таблица 2.11

Синтез оксазолонов **28**

Отметим, что возможности указанного метода ограничены доступностью исходных  $\alpha$ -аминокетонов **29**. В частности, соединения **29** не могут быть получены на основе

арилглиокселей, содержащих электроноакцепторные заместители в бензольном кольце (например, нитро-, метоксикарбонил-, цианогруппы), а также с использованием 2,6-дизамещенных арилглиокселей. Также следует отметить, что предлагаемый метод ограничивается исходными аминокетонами, образующимися только из алифатических аминов. Наши попытки провести изучаемую реакцию с аминокетонами, содержащими анилиновый фрагмент, не увенчались успехом. По-видимому, это связано с относительно низкой нуклеофильностью атома азота в анилиновом фрагменте.

Далее было изучено фотохимическое поведение полученных оксазолонов **28**. В качестве модельного соединения для тестирования фотореакции в различных условиях был выбран оксазolon **28a**. Первоначально мы провели ультрафиолетовое облучение (365 нм) терарилена **28a** в растворе ДМСО при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 8 ч. В результате фотореакции была получена сложная смесь неидентифицированных продуктов, при этом исходного соединения **28a** не наблюдалось (схема 2.20).

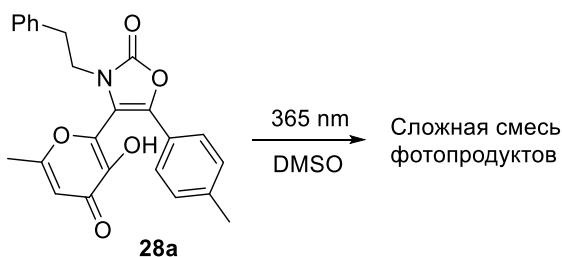


Схема 2.20.

Затем мы предприняли попытки варьировать условия процесса – время облучения, тип используемого растворителя, а также источник света. Уменьшение времени облучения до 4 часов также приводило к аналогичной смеси, дополнительно содержащей исходный оксазolon **28a**. В то же время увеличение времени реакции до 16 часов или использование других растворителей (ацетонитрил, диоксан, NMP, толуол, этанол, хлористый метилен) приводило к получению сложной неразделимой смеси фотопродуктов. Кроме того, наши попытки провести исследуемую фотореакцию при длине волны 312 нм в различных растворителях также не увенчались успехом. Мы предположили, что такое поведение алломальтолсодержащих терариленов **28** обусловлено наличием в молекуле двух фоточувствительных фрагментов. Вероятно, под действием УФ-облучения одновременно протекают два типа фото процессов, связанных с  $6\pi$ -электроциклизацией 1,3,5-гексатриеновой системы и фотоиндуцированным сокращением пиран-4-онового фрагмента (схема 2.21). При этом наблюдаемая сложная смесь продуктов образуется в результате дальнейших превращений фотохимически генерируемых нестабильных интермедиатов. Таким образом, для таких бифункциональных систем, по-видимому, необходимо

проведение дополнительных синтетических модификаций, направленных на блокирование одного из возможных путей фотореакции.

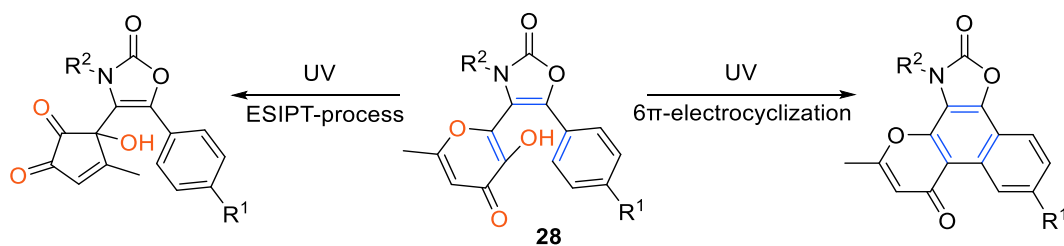


Схема 2.21.

Согласно нашим исследованиям, внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPТ) играет ключевую роль в фотопревращениях 3-гидроксипиран-4-онового ядра. Мы предположили, что алкилирование гидроксильной группы в алломальтольном фрагменте соединений **28** приведет к подавлению ESIPТ-процесса и блокированию связанного с ним фотоиндуцированного сокращения пиран-4-онового кольца. Для проверки этой гипотезы был синтезирован метилированный терарилен **30a** (схема 2.22).

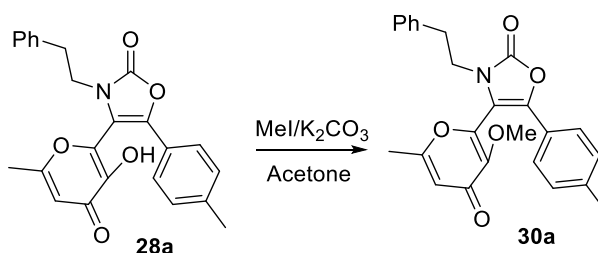


Схема 2.22.

Затем мы проводили УФ-облучение полученного соединения **30a** в растворе ДМСО- $d_6$  и осуществляли  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг рассматриваемой фотореакции (рис.2.16). Важно отметить, что фотохимическое поведение соединения **30a** существенно отличается от описанных выше оксазолонов **29a**. Согласно данным ЯМР-мониторинга после УФ-облучения (365 нм, 2 ч) в спектре ЯМР исследуемого образца наряду с сигналами исходного соединения **30a** присутствуют сигналы протонов полициклического фотопродукта. Также в рассматриваемом спектре наблюдаются сигналы, отвечающие молекуле метанола, которая образуется в результате реакции (рис. 2.16, В). Полная конверсия соединения **30a** в целевой продукт **31a** наблюдалась после облучения в течение 8 ч (рис. 2.16, С).

Таким образом, данные ЯМР-мониторинга свидетельствуют о региоспецифичности исследуемой реакции, при этом образования каких-либо побочных продуктов не наблюдается (схема 2.23).

Полученные результаты подтверждают наше предположение о том, что метилирование гидроксильной группы в алломальтольном фрагменте позволяет



предотвратить сокращение пиран-4-онового кольца и селективно направить фотопроец в сторону б $\alpha$ -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы.

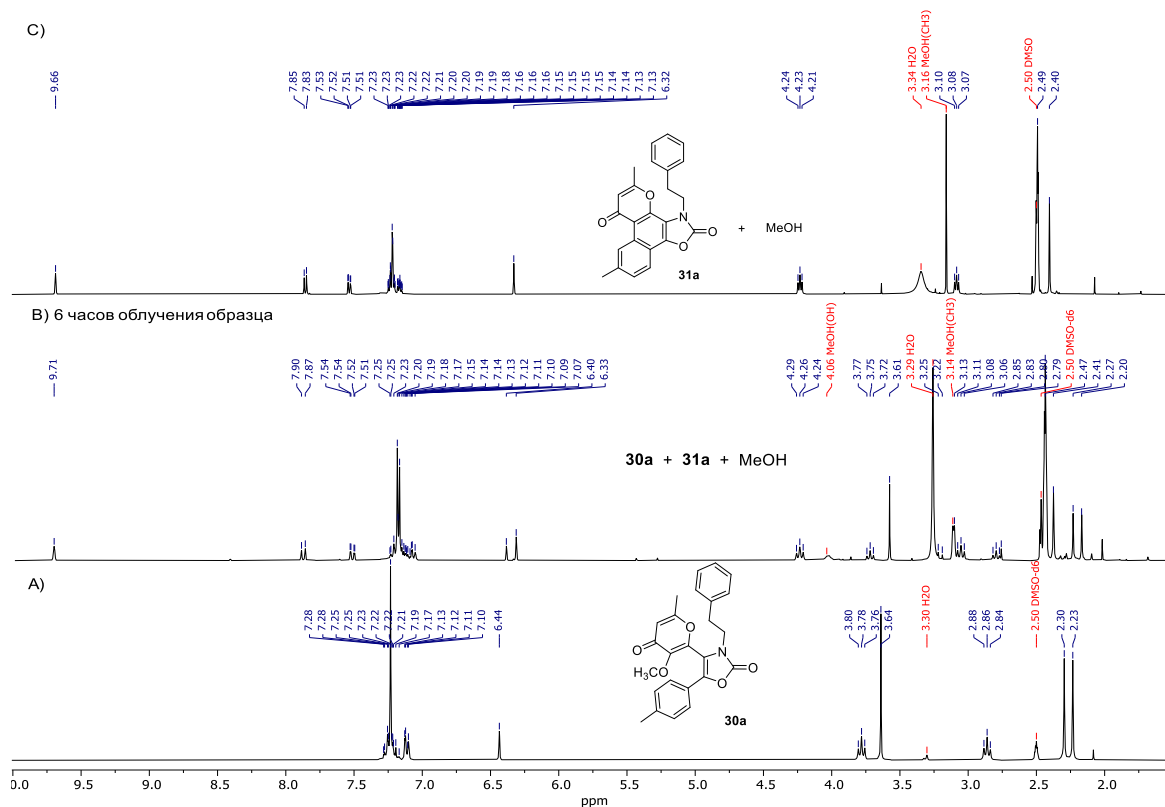


Рис. 2.16. ЯМР мониторинг фотореакции **30a**

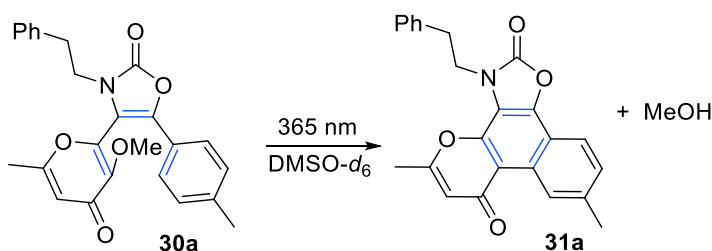


Схема 2.23.

На основании полученных данных  $^1\text{H}$  ЯМР мониторинга нами разработан препаративный метод синтеза полициклического соединения **31a**. Для достижения наилучших результатов мы протестировали рассматриваемую фотореакцию в различных растворителях (табл. 2.12).

Вначале исследуемый процесс проводили в растворе ДМСО. Однако в данном случае целевой продукт **31a** был выделен с выходом 60%, что, по-видимому, связано с потерями на стадии выделения. Как видно из табл. 2.12, оптимальные результаты были получены при использовании в качестве растворителя ацетонитрила (опыт 4).

Полученные оптимальные условия позволили синтезировать ряд фотопродуктов **31** (табл. 2.13). Следует отметить, что соединения **30** не претерпевают рассматриваемое превращение в отсутствие облучения. Наши попытки провести аналогичную реакцию для оксазолонов **28** и **30** при нагревании, а также с использованием различных кислот и

дегидратирующих реагентов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) привели лишь к получению исходных соединений с их частичным разложением. Таким образом, применение различных не фотохимических методов не позволяет осуществить рассматриваемую циклизацию.

\Таблица 2.12

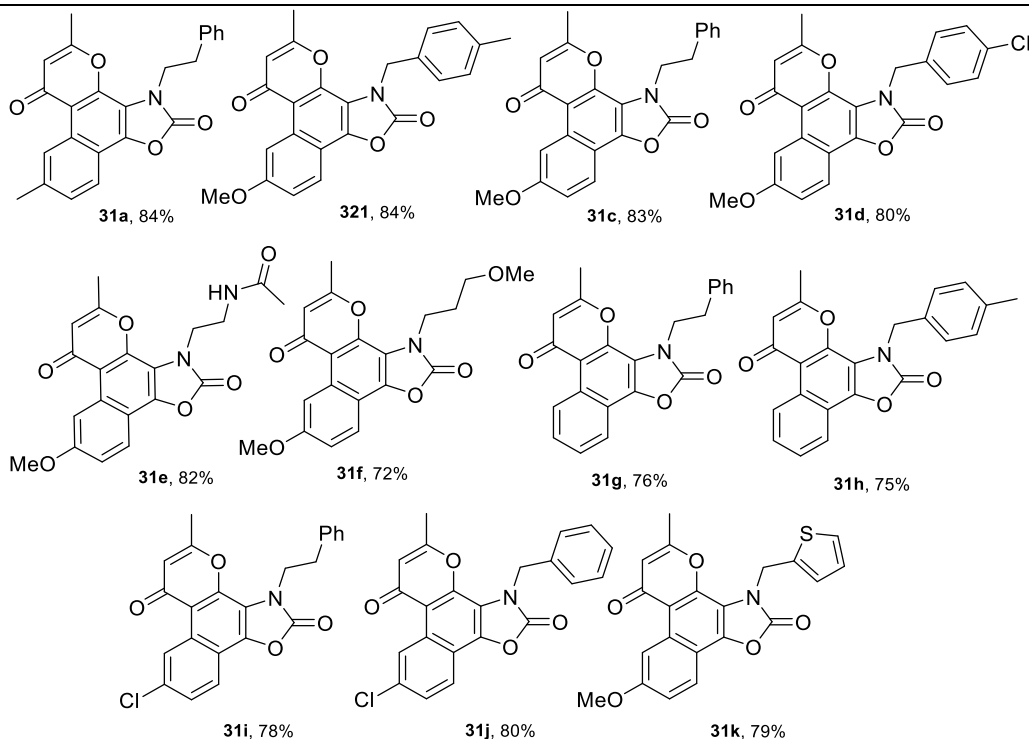
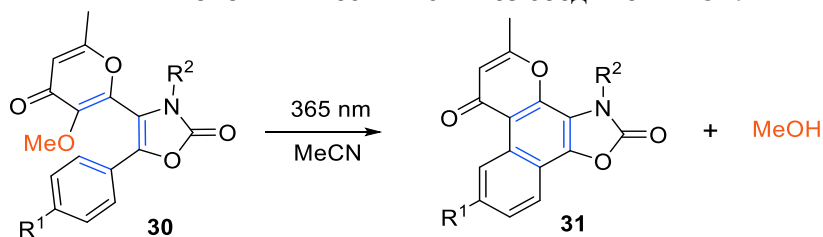
### Оптимизация условий фотореакции оксазолонна 30a

Опыт	Растворитель	Выход, %
1	DMSO	60
2	Толуол	73
3	Диоксан	59
4	MeCN	84
5	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	46
6	NMP	54
7	THF	62
8	MeOH	68

Условия реакции: **30a** (0,5 ммоль), растворитель (15 мл), облучение 365 нм,  $t_{\text{комн.}}$ .

Таблица 2.13

### Фотохимический синтез соединений 31.



Нами были проведены исследования УФ-спектров соединений **31b** и **32b** (рис 2.17). Интенсивные полосы поглощения для **31b** наблюдали при 270 нм и 334 нм. Следует отметить, что для фотопродукта **32b** наблюдается сдвиг в длинноволновую область

поглощения с максимумом при 360 нм. Вероятно, этот сдвиг связан с расширением ароматической системы в образующемся полициклическом ядре **32b** по сравнению с исходным соединением **31b**

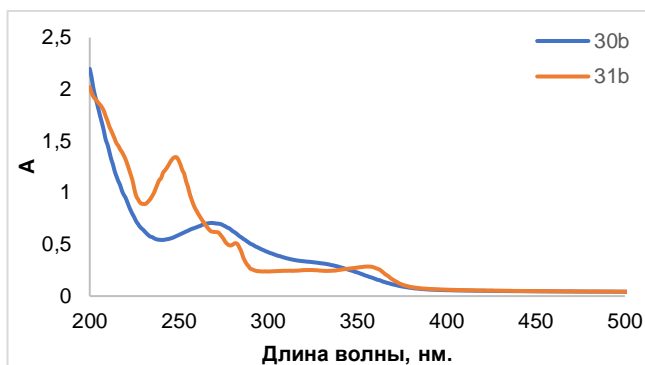


Рис 2.17. Спектр УФ-поглощения соединения **30b** и **31b**.

Предлагаемый механизм изучаемой фотореакции представлен на схеме 2.24. Сначала оксазол-2(3*H*)-он **30** подвергается  $\beta\gamma$ -электроциклизации под действием УФ-облучения, что приводит к образованию нестабильного полиена **A**. Далее предполагается два направления превращения интермедиата **A** в целевой продукт **31**. Наиболее вероятным путем является прямое отщепление молекулы MeOH с ароматизацией бензольного кольца. Можно также предположить, что процесс имеет более сложный характер и первоначально интермедиат **A** превращается в соединение **B** посредством термического супраповерхностного [1,9]-*H*-сигматропного сдвига. Затем последующее отщепление MeOH в интермедиате **B** также приводит к образованию конечного продукта **31**. Следует отметить, что в спектрах ЯМР реакционной смеси нам не удалось зафиксировать наличие интермедиатов **A** или **B**. Таким образом, нельзя сделать однозначный вывод о пути реакции.

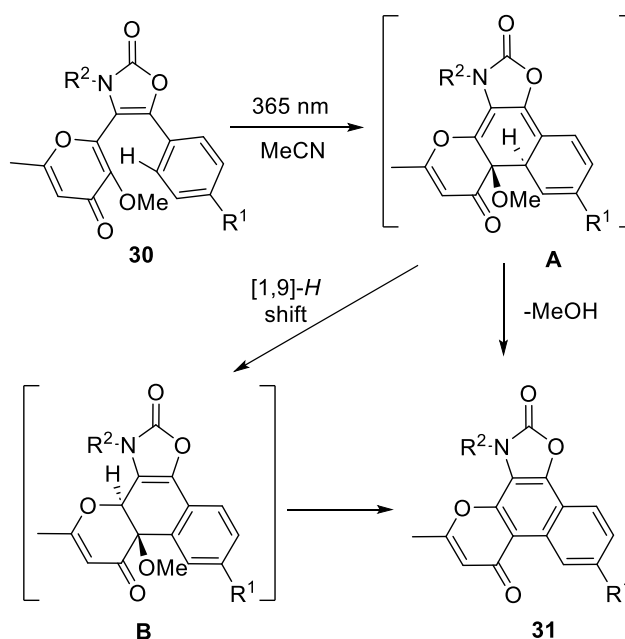


Схема 2.24.

Структура соединения **31b** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.18).

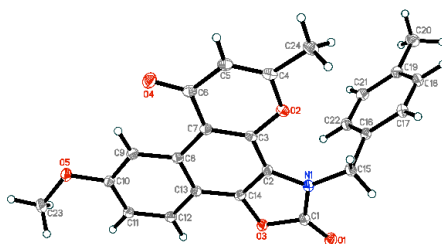


Рис. 2.18. Структура соединения **31b** по данным РСА

Также нами продемонстрированы синтетические возможности полученных продуктов на примере их дальнейшей модификации с участием как пиранонового, так и оксазолонового фрагментов. Так, взаимодействие полициклического соединения **31b** с диметилацеталем диметилформаида (DMF-DMA) привело к енаминону **32** (схема 2.25).

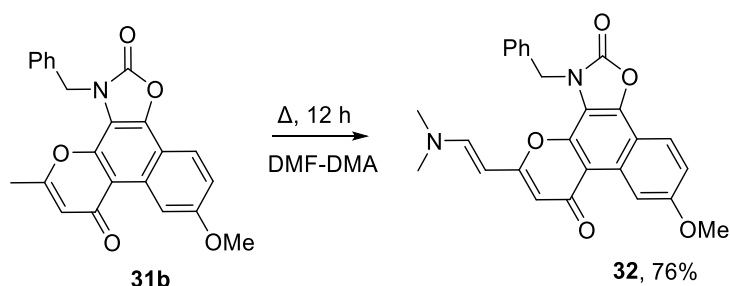


Схема 2.25.

В то же время нами осуществлено нуклеофильное раскрытие оксазолонового цикла под действием гидразина или гидроксида калия, что позволило получить замещенные 1*H*-бензо[*f*]хромен-1-оны **33** и **34** (схема 2.26).

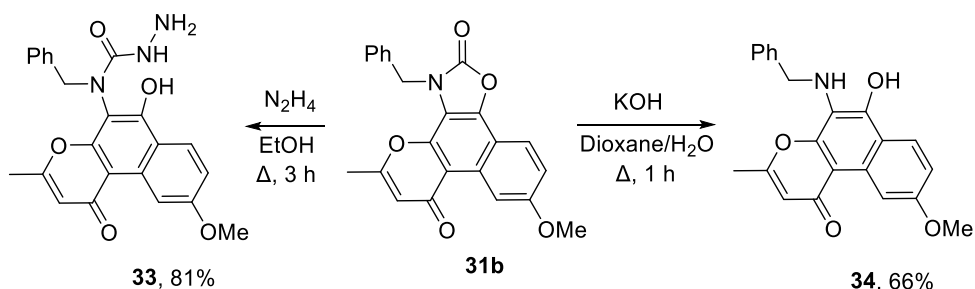
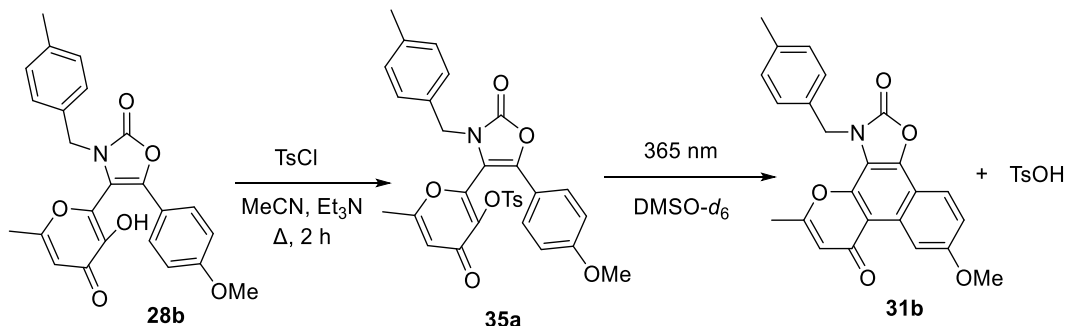


Схема 2.26.

Как было показано выше, образование фотопродуктов **31** сопровождается отщеплением молекулы метанола. В тоже время можно было предположить, что модифицированные по гидроксильной группе оксазолы **28** могут быть использованы в качестве фотогенераторов соединений различного типа. В данной работе мы разработали общий подход к фотогенерации кислот и спиртов, основанный на упомянутой выше фотореакции. Предлагаемый способ включает первоначальную модификацию гидроксильной группы в алломальтольном фрагменте соединений **28**. Дальнейшее УФ-

облучение модифицированных терариленов приводит к отщеплению фрагмента в положении 3 пиранонового цикла. Другим продуктом этой фотореакции являются полициклические соединения **31**.

Рассмотренный подход был реализован на примере фотогенерации *p*-TsOH (схема 2.27). Исходный оксазолон **29b** был превращен в тозилированное производное **36** реакцией с тозилхлоридом в ацетонитриле в присутствии триэтиламина.



Фотохимическое поведение полученного соединения **35a** исследовали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Показано, что при УФ-облучении в растворе ДМСО- $d_6$  в течение 8 часов при длине волны 365 нм наблюдается образование TsOH, а также полициклического продукта **31b** (рис. 2.19, В). Таким образом, тозилированный оксазолон **35a** можно рассматривать как фотогенератор кислот (PAG). Отметим, что PAG широко используются в различных областях науки и техники, включая микролитографическую визуализацию с фоторезистами, фотоотверждение, а также 3D-печать с использованием PAG в качестве фототриггера катионной полимеризации [179–182].

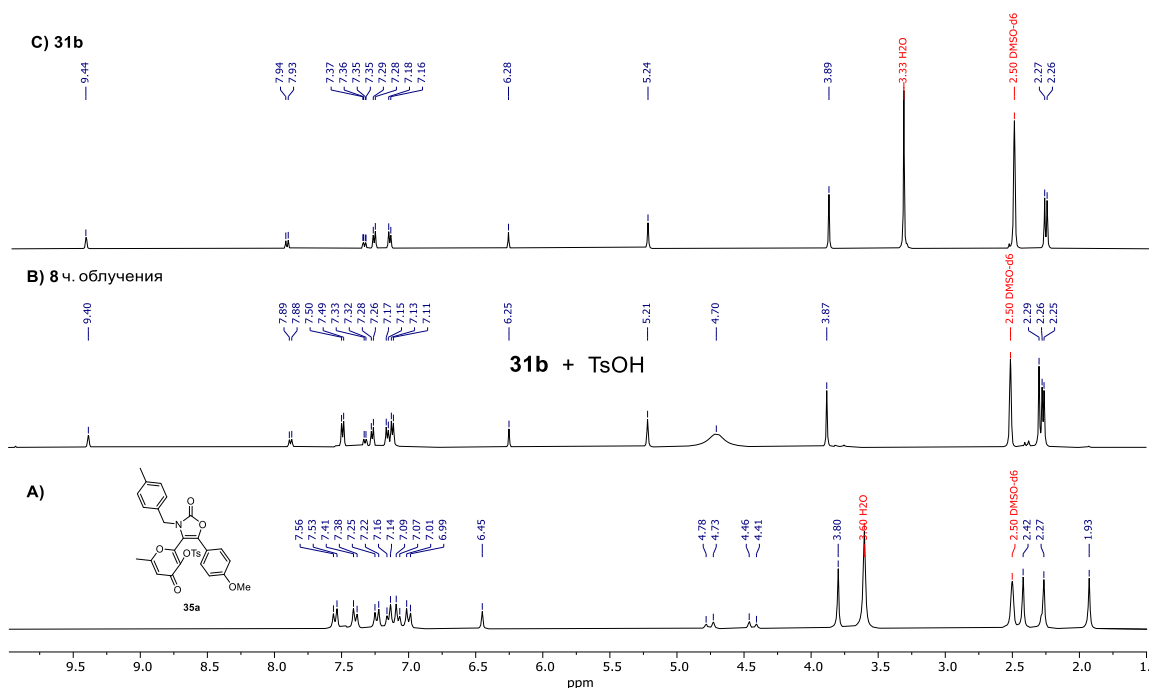


Рис 2.19.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **35a** под действием УФ-облучения (365 нм) в растворе ДМСО- $d_6$

Предложенный метод также может быть распространен на фотогенерацию различных карбоновых кислот. Так, например, ацильные производные **35b-d** под действием УФ-облучения превращаются в фотопродукт **31b** с отщеплением соответствующей молекулы карбоновой кислоты (схема 2.28). В частности, описанный метод позволяет осуществить фотогенерацию уксусной и бензойной кислот, а также нестероидного противовоспалительного препарата (S)-напроксена. Как и в случае с тозилным производным, отщепление соответствующих кислот и полную конверсию в полициклический продукт наблюдали с использованием  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинга (рисунки 3.5-3.7)

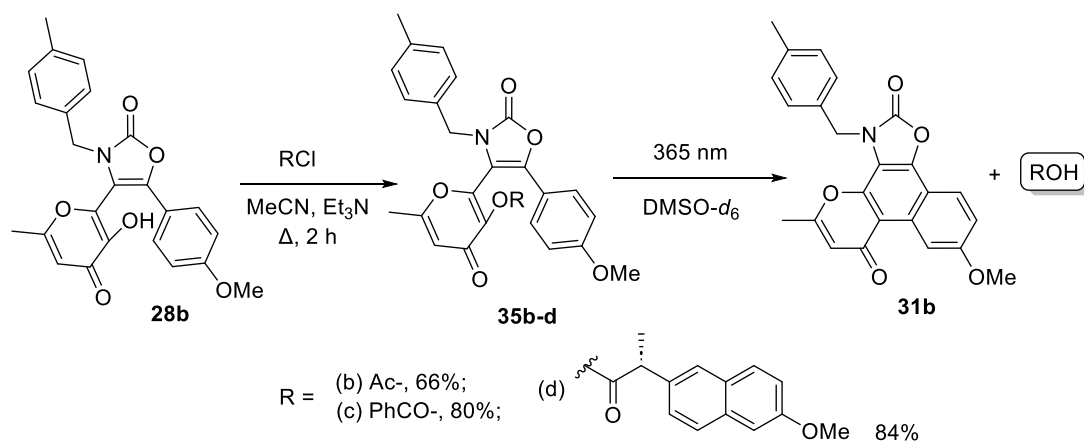


Схема 2.28.

Указанный подход может быть применен и для фотогенерации биологически активных спиртов. Так, в результате двух последовательных алкилирований 2-диметиламиноэтилхлоридом и метилиодидом мы получили производное **37**, содержащее холиновый фрагмент в составе оксазолон **28b** (схема 2.29). Фотохимические свойства синтезированного соединения **37** также были исследованы методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Показано, что иодид холина и полициклическое соединение **31b** образуются при УФ-облучении в растворе ДМСО- $d_6$  (8 ч, 365 нм) (рис 2.20). Стоит обратить особое внимание на то, что фотогенерация биологически активных молекул может быть использована в фотодинамической терапии [183–185], а также для фотоконтроля ферментативной активности [186–189].

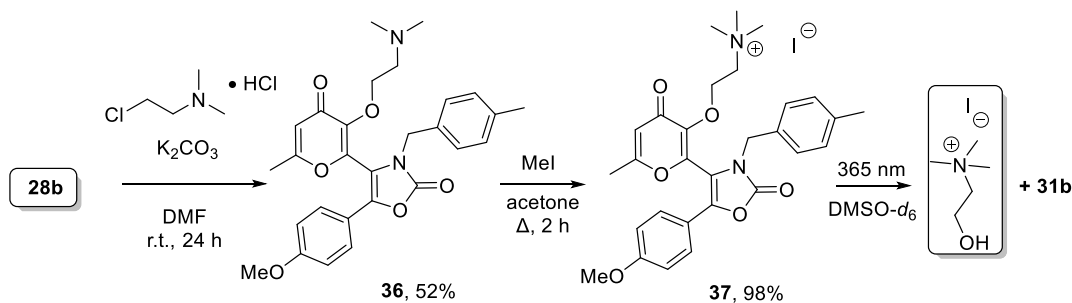


Схема 2.29.

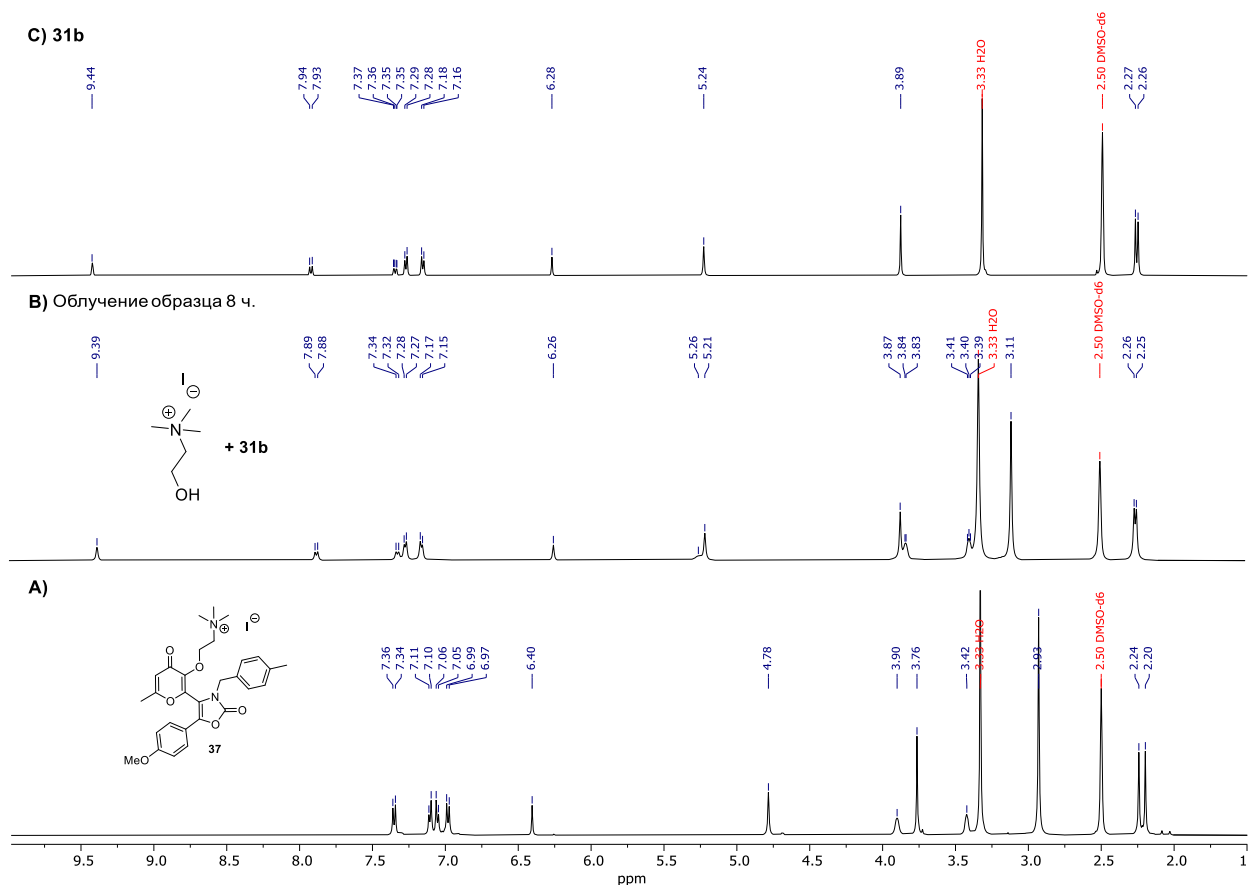


Рис. 2.20.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **37** под действием УФ-облучения (365 нм) в растворе  $\text{DMSO-}d_6$ .

Таким образом, в результате проведенных исследований мы впервые продемонстрировали возможность осуществления фотоиндуцированной бп-электроциклизации для 1,3,5-гексаatriеновой системы, содержащей алломальтольный фрагмент. Было показано, что блокирование конкурентного ESИPT-процесса в результате метилирования гидроксильной функции в положении 3 пиранонового кольца позволяет полностью направить процесс в сторону образования бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3*H*)-дионов. Практическая значимость разработанного метода продемонстрирована на примере фотогенерации кислот, а также биологически активных соединений.

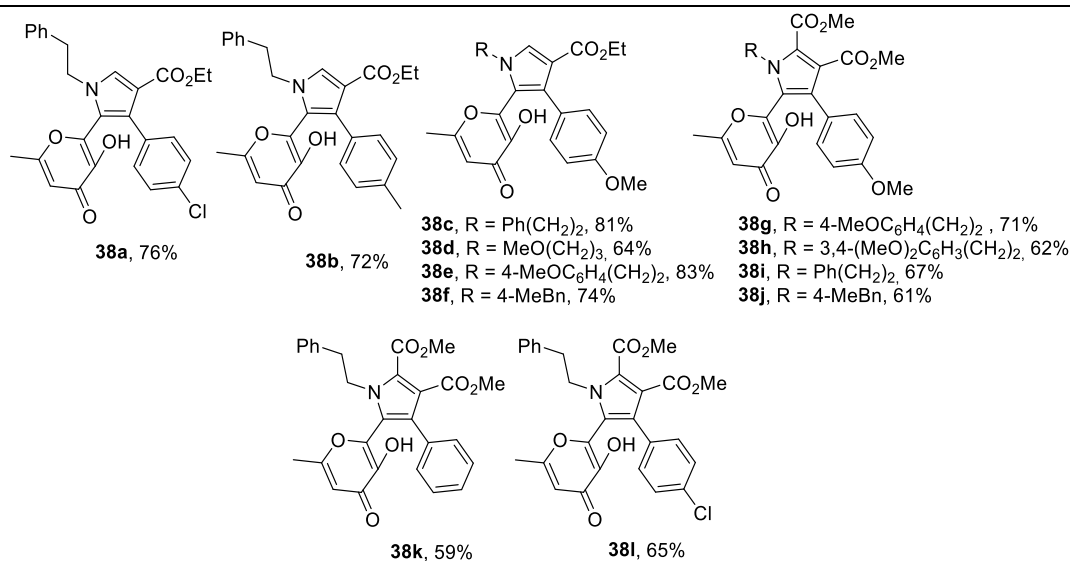
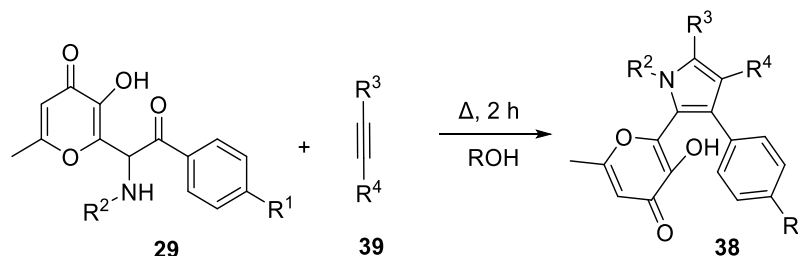
### 2.2.2. Фотохимический синтез бензо[*e*]пирано[3,2-*g*]индолов.

Можно было предположить, что схожим фотохимическим поведением будут обладать тарарилены с иными гетероциклическими мостиками. Для проверки этой гипотезы нами были получены алломальтолсодержащие тарарилены с пиррольным фрагментом и изучено их поведение под действием УФ-облучения. Исходные пирролы **38** были получены в результате взаимодействия  $\alpha$ -аминокетонов **29** с активированными ацетиленами **39** (табл. 2.14). Следует отметить, что подобный подход известен в литературе и его использование открывает доступ к широкому кругу производных пиррола [190–192]. Процесс проводили

при кипячении в спиртовой среде в течение 2 часов, в результате чего были получены целевые продукты **38** с выходами 59-83%. Следует отметить, что указанный метод ограничивается исходными  $\alpha$ -аминокетонами **30**, образующимися только из алифатических аминов.

Таблица 2.14

### Синтез соединений **38**



После разработки метода синтеза пирролов **38** были исследованы их фотохимические свойства на примере соединения **38a**. Раствор соединения **38a** облучали УФ-лампой с длиной волны 365 нм при комнатной температуре в обычной стеклянной посуде. Рассматриваемая реакция была исследована в различных растворителях (MeCN, DMSO, EtOH, диоксан, толуол, CHCl<sub>3</sub>). Как и в случае ранее рассмотренных оксазолонов **28**, пиррол **38a** в результате облучения образует сложную смесь фотопродуктов, что связано с возможностью реализации нескольких типов фотопроцессов (схема 2.30).

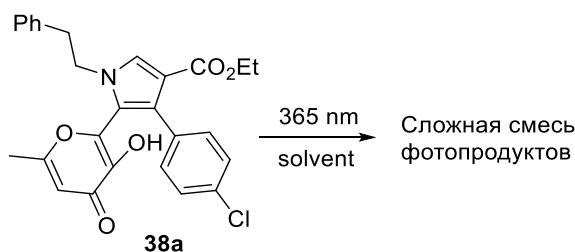


Схема 2.30.



Однако, целевой продукт **40a** с низким выходом (23%) нам все же удалось выделить при проведении реакции в растворе ДМФА. Исследуемый процесс осуществляли в течение 48 ч, при этом дальнейшее облучение не приводило к увеличению выхода соединения **40a** (схема 2.31).

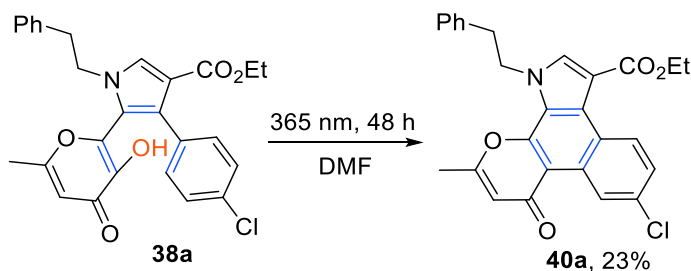


Схема 2.31

Таким образом, было показано, что в этом случае возможна прямая конверсия гидроксильного производного **38** по механизму  $\beta\text{I}$ -электроциклизации в полициклический фотопродукт **40**, в отличие от ранее исследованных терариленов с оксазолоновым мостиковым фрагментом. По-видимому, специфическое действие ДМФА обусловлено образованием межмолекулярной водородной связи между гидроксильной группой алломальтольного фрагмента и молекулой растворителя. В то же время низкий выход целевого фотопродукта **40a** свидетельствует о недостаточной эффективности ДМФА в качестве подавителя ESIPT-процесса. Мы предположили, что добавление различных кислотных или основных реагентов, способных разрушить внутримолекулярную водородную связь, может привести к более эффективному блокированию ESIPT-процесса и, как следствие, более селективному протеканию фотореакции в направлении  $\beta\text{I}$ -электроциклизации. С этой целью были протестированы различные добавки. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15

**Исследование влияния кислотных и основных добавок на фотореакцию соединения **38a****

Опыт	Растворитель	Добавка	Время, ч	Выход, %
1	DMF	AcOH	48	22
2	DMF	TFA	48	следы
3	DMF	TsOH	48	следы
4	DMF	Et <sub>3</sub> N	48	30
5	DMF	DABCO	48	41
6	DMF	DMAP	48	53
7	DMF	DBU	48	следы
8	DMF	NaOAc	48	23
9	MeCN	Et <sub>3</sub> N	48	17
10	MeCN	DABCO	48	25
11	MeCN	DMAP	48	56
12	MeCN	DMAP	24	40
13	MeCN	DMAP	72	56

14	Диоксан	DMAP	48	51
15	Толуол	DMAP	48	33
16	DMSO	DMAP	48	46
17	EtOH	DMAP	48	следы

Условия реакции: **38a** (0,5 ммоль), добавка 0,5 ммоль, 15 мл растворителя

Первоначально фотохимическое поведение исходного соединения **38a** было исследовано в растворе ДМФА с различными добавками. Как видно из табл. 9, добавление сильных кислот (опыт 2,3) или основания (опыт 7) приводит к полному фоторазложению исходного терарилена **38a** без образования целевого продукта **40a**. В то же время использование уксусной кислоты или ацетата натрия практически не влияет на изучаемую реакцию (опыт 1, 8).

Отметим, что использование органических оснований приводит к увеличению выхода фотопродукта, при этом наиболее значимый эффект достигается в случае использования 4-диметиламинопиридина (опыты 6, 11, 14-16). Применение указанных органических оснований позволяет проводить исследуемую фотореакцию в других растворителях (опыт 9-16). Следует отметить, что оптимальное время процесса составляет 48 часов. Полная конверсия исходного пиррола **38a** не достигается при проведении реакции в течение 24 часов. При этом увеличение продолжительности до 72 ч не влияет на выход целевого фотопродукта **40a**. В результате оптимальными условиями для исследуемой фотореакции являются УФ-облучение в ацетонитриле в присутствии DMAP в течение 48 часов (опыт 11). Таким образом, мы впервые показали возможность осуществления  $\beta\lambda$ -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы, содержащей 3-гидроксипиран-4-оновый фрагмент без его дополнительной модификации. При этом использование DMAP в качестве акцептора водородной связи играет ключевую роль в рассматриваемом процессе. По-видимому, добавление DMAP приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи в алломальтольном фрагменте и частичному подавлению ESIPT-процесса. Вероятно, в результате такого эффекта снижается процент побочных фотореакций, связанных с фотоиндуцированным сжатием пиранонового фрагмента, и преобладающим направлением становится  $\beta\lambda$ -электроциклизация. Это позволяет получить целевой фотопродукт **40a** с выходом 56%. Другие органические основания ( $\text{Et}_3\text{N}$ , DABCO) оказались менее эффективны, чем DMAP (опыты 9,10). По-видимому, это связано с более слабым подавлением ESIPT-процесса, что приводит к увеличению процента различных побочных реакций.

Следует отметить, что ранее нами был предложен метод региоспецифического фотопревращения алломальтолсодержащих терариленов в полициклические фотопродукты, основанный на предварительном метилировании гидроксильной группы.

Интересно было сравнить эффективность двух предложенных подходов: прямой фотореакции терарилена **38** с добавлением DMAP и двухстадийного протокола, включающего первоначальное превращение в метоксипроизводное. Для этого модельный пиррол **38a** был трансформирован в соединение **41a**. Мы изучили фотохимическое поведение метилированного терарилена **41a** (схема 2.32). Соответствующие результаты исследований представлены в табл. 2.16.

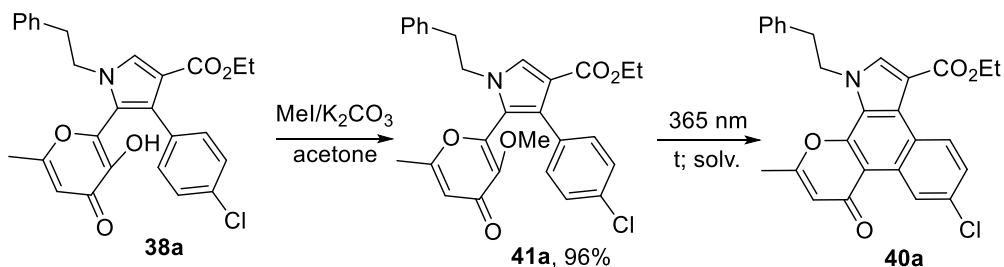


Таблица 2.16

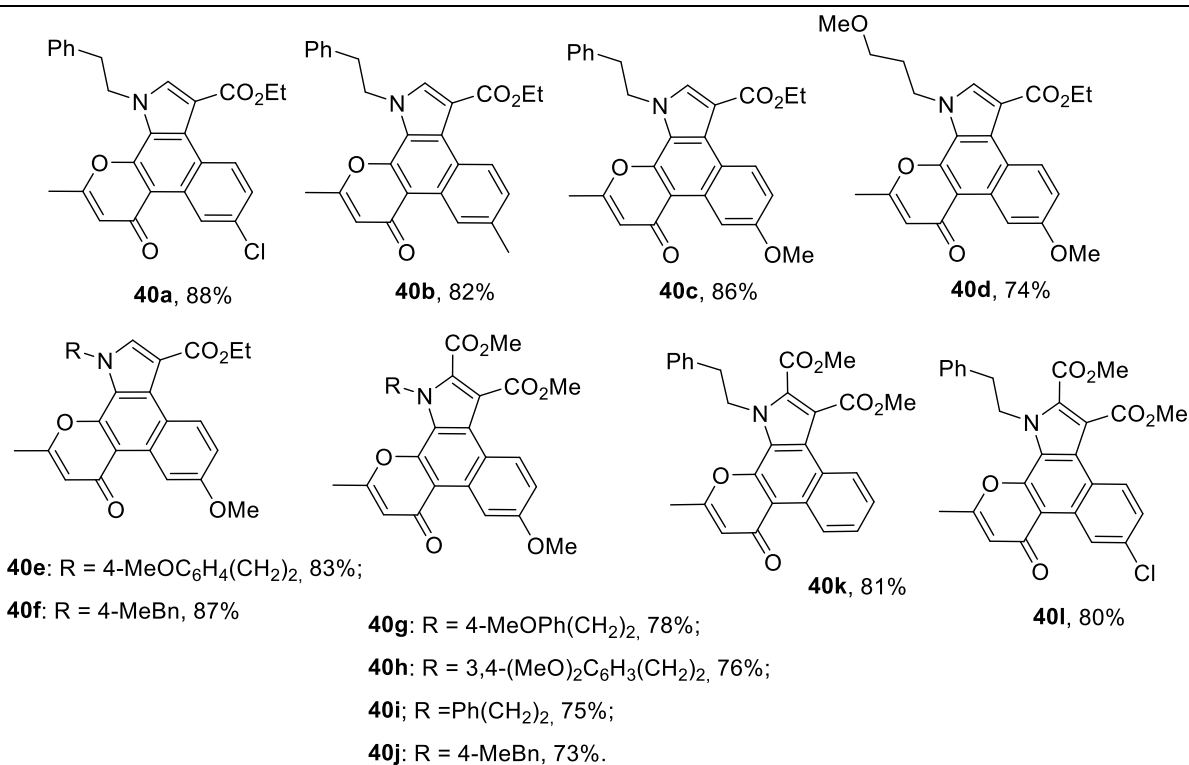
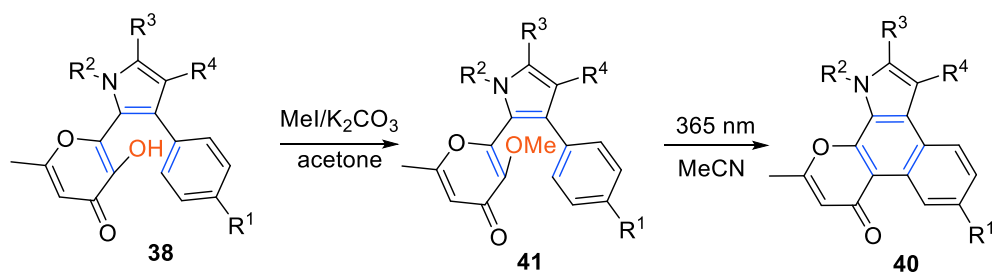
#### Оптимизация условий реакции для соединения **41a**.

Опыт	Растворитель	Время, ч	Выход, %
1	MeCN	16	88
2	DMF	16	82
3	Толуол	16	74
4	EtOH	16	67
5	Диоксан	16	71
6	MeCN	8	52
7	MeCN	24	86

Условия реакции: 0,5 ммоль **41a**, 15 мл растворителя

Как видно из табл. 2.16, для проведения процесса могут быть использованы различные растворители, при этом оптимальными условиями являются УФ-облучение в ацетонитриле в течение 16 часов (опыт 1). Таким образом можно сделать вывод о том, что двухстадийный подход более эффективен и позволяет получить целевой продукт **40a** с более высоким выходом (96% на стадии метилирования, 88% на стадии фотореакции и суммарный выход 84% на двух стадиях) по сравнению с прямым облучением в присутствии DMAP (56%). Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае полная блокировка ESIPT-процесса достигается только в результате химической модификации алломальтольного фрагмента. Также несомненным преимуществом двухстадийного процесса является трехкратное уменьшение времени облучения. Основываясь на представленных выше результатах, мы выбрали двухстадийный подход, как более результативный, для синтеза широкого круга полициклических продуктов **40** (табл. 2.17).

## Фотохимический синтез соединений 40\*



\*Суммарный выход продукта по двум стадиям.

Структура соединения **40j** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис 2.21).

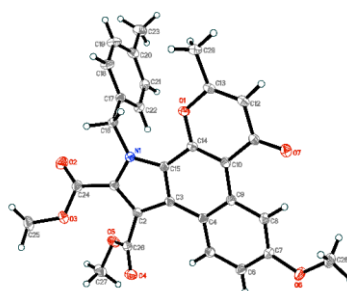


Рис. 2.21. Структура **40j** согласно методу РСА

Механизм изучаемой фотореакции аналогичен представленному выше для тарариленов с оксазолоновым мостиковым фрагментом (схема 2.33)

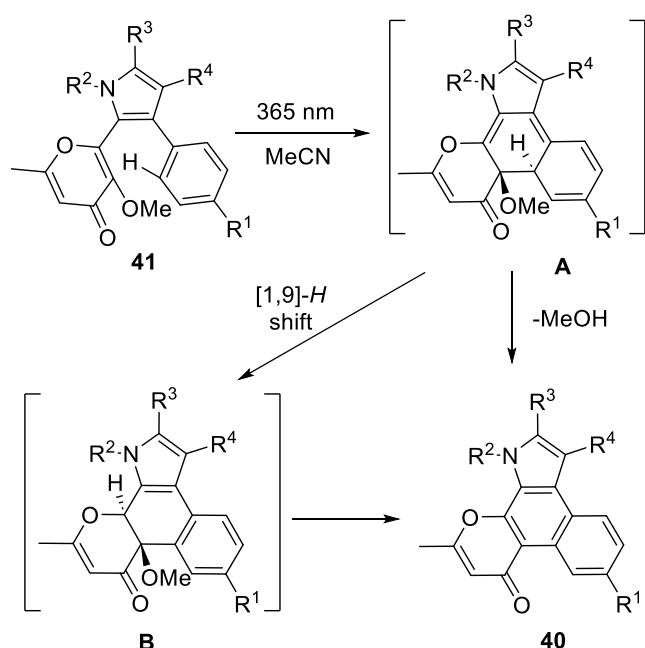


Схема 2.33.

Далее на основе исходных терариленов **38** мы предприняли попытки создать эффективные фотогенераторы кислот по аналогии с ранее рассмотренными оксазолонами. С этой целью исходное соединение **38a** было трансформировано в тозилированный продукт **42** в результате реакции с тозилхлоридом в присутствии триэтиламина в ацетонитриле (схема 2.34).

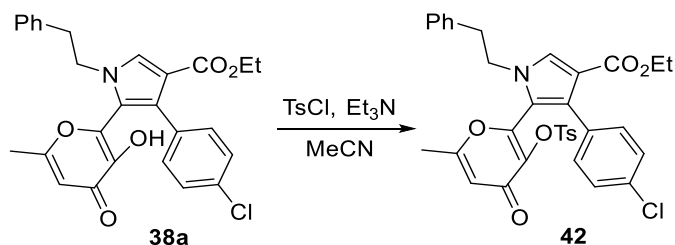


Схема 2.34.

Фотохимические свойства синтезированного соединения **42** изучали с помощью ЯМР-мониторинга (рис. 2.21, А). Показано, что через 4 ч. УФ-облучения исследуемого образца при длине волны 365 нм в спектре ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **42** присутствуют сигналы протонов полициклического продукта **40a** и TsOH (рис. 2.21, В). При этом полное превращение в целевой фотопроduct **40a** наблюдается после облучения в течение 16 часов (рис. 2.21, С). По данным  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинга видно, что реакция протекает региоспецифично, при этом полицикл **40a** и TsOH образуются с выходами более 90%. Таким образом, с учетом высокого выхода фотореакции тозилированное производное **42** может быть использовано в качестве эффективного фотогенератора сильной кислоты, как и другие подобные объекты этого класса.

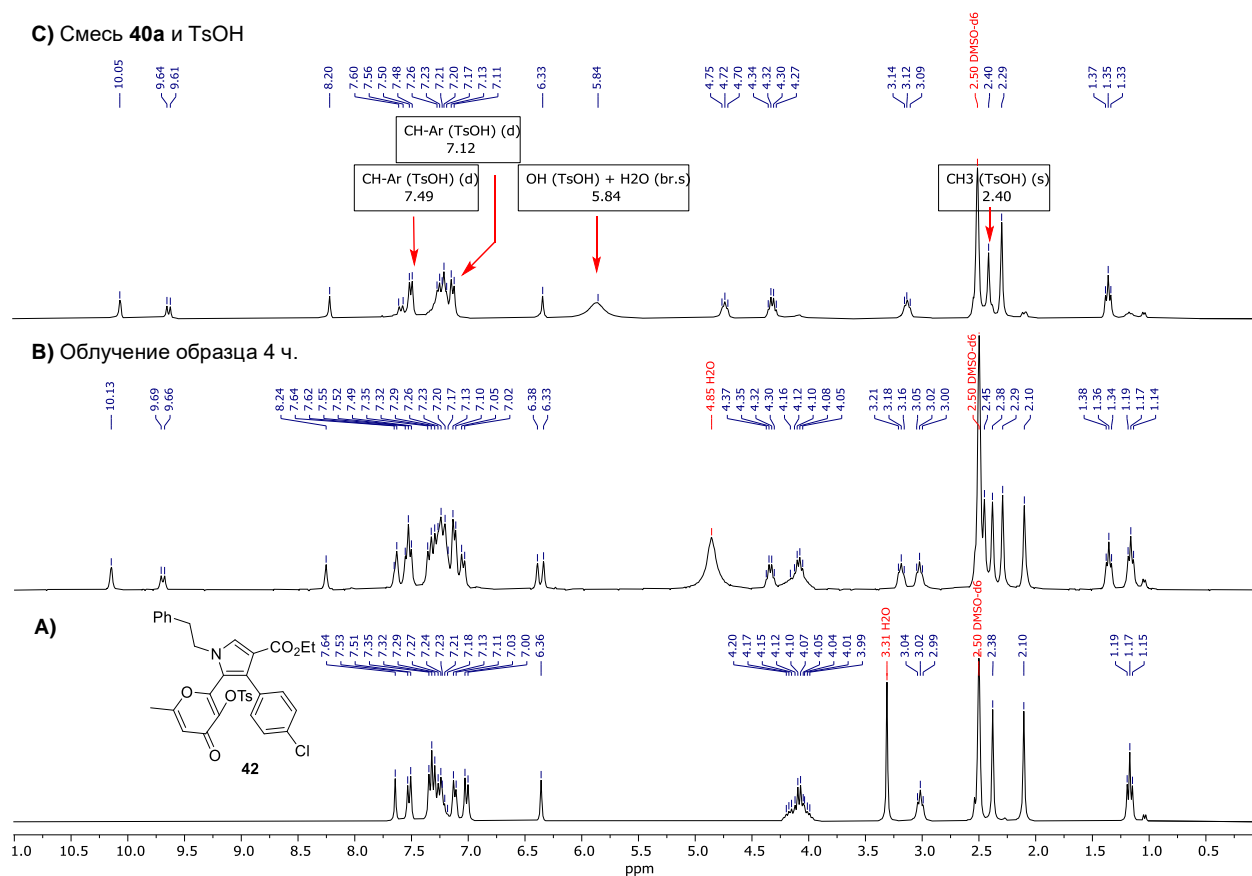


Рис. 2.21. ЯМР-мониторинг соединения **42** под действием УФ-облучения

Таким образом, мы исследовали фотохимическое поведение терариленов, содержащих пиррольный и алломальтольный фрагменты и показали, что фотоциклизация 1,3,5-гексаatriеновой системы для таких объектов может быть реализована в двух вариантах: как прямая фотореакция в присутствии DMAP и как двухстадийный процесс с предварительным превращением исходных соединений в метилированные производные и их последующее УФ-облучение. В то же время мы установили, что второй подход более эффективен. В результате проведенного исследования был предложен общий метод синтеза полициклических ароматических продуктов, содержащих пиррольные и хромоновые фрагменты. Показана принципиальная возможность использования исходных терариленов в качестве фотогенераторов сильных кислот.

### 2.2.3. Фотохимический синтез замещенных 7-оксо-2-(1*H*-пиррол-1-ил)-7*H*-бензо[*f*]фуоро[2,3-*h*]хроменов.

Продолжая наши исследования в области фотохимии алломальтолсодержащих терариленов, нами было изучено фотохимическое поведение 2-аминофуранов **43**. Исходные 2-аминофураны **43** были получены с использованием метода, ранее разработанного в нашей лаборатории и основанного на трехкомпонентной конденсации алломальтола **1**, глиоксаля **18** и метиленактивных нитрилов **44** (схема 2.35) [193].

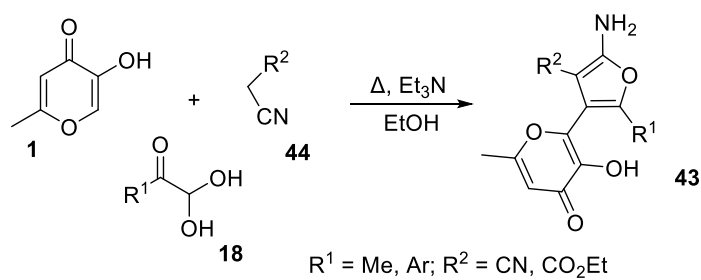


Схема 2.35.

Соединение **43a** было выбрано в качестве модельного объекта для исследования фотореакции в различных условиях. Первоначально мы проводили УФ-облучение 2-аминофурана **43a** при длине волны 365 нм в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> в ЯМР-ампуле при комнатной температуре в течение 24 часов. В результате по данным <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии не наблюдалось образования каких-либо фотопродуктов, а исходное соединение **43a** оставалось в неизменном виде (схема 2.36). Наши попытки провести фотореакцию 2-аминофурана **43a** в различных растворителях (DMF, MeCN, NMP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, диоксан) также не увенчались успехом. Во всех случаях исходный фуран **43a** не претерпевал каких-либо изменений. Аналогичные результаты были получены и при использовании УФ-облучения с длиной волны 312 нм или увеличении времени реакции до 72 ч. Следует отметить, что исследуемый фотопроект не реализуется и для других 2-аминофуранов **43**. Таким образом, на основании приведенных результатов можно предположить, что наличие аминогруппы в фурановом фрагменте блокирует любые фотореакции для терариленов **43**.

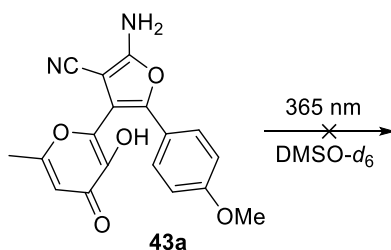


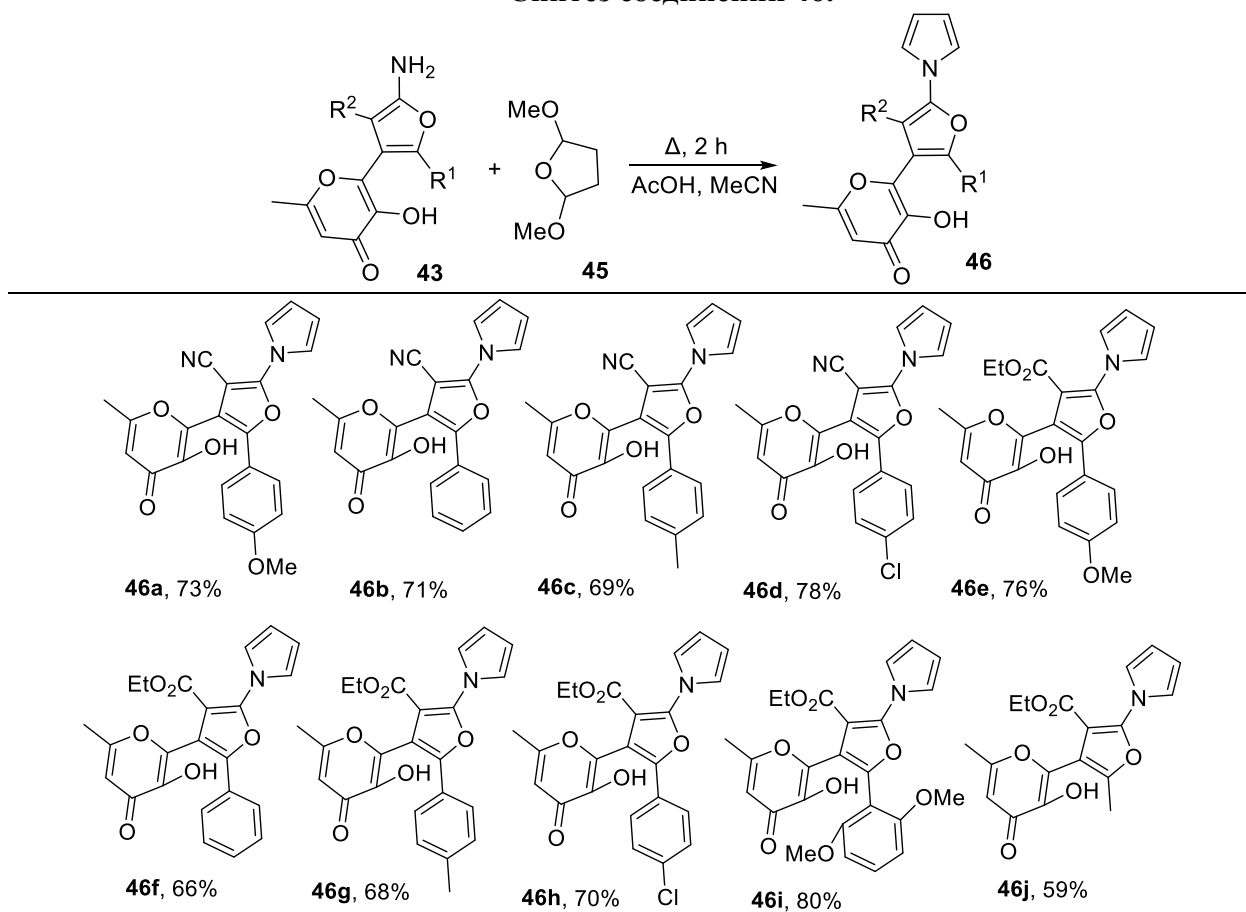
Схема 2.36.

Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен наличием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы и в этом случае основным фотоиндуцированным процессом является *n*- $\pi^*$ -переход НЭП атома азота. На основании этих данных можно предположить, что для осуществления фотопревращения 2-аминофуранов **43** необходима химическая модификация аминогруппы. При этом, учитывая дезактивирующее влияние аминогруппы, необходимо, чтобы НЭП атома азота была включена в состав сопряженной  $\pi$ -системы. Одним из наиболее удобных подходов для решения этой проблемы является одностадийное превращение аминогруппы в соответствующее производное пиррола по методу, описанному в литературе [194–196]. Так, взаимодействие 2-аминофуранов **43** с 2,5-

диметокситетрагидрофураном **45** в смеси ацетонитрила и уксусной кислоты приводило к образованию продуктов **46** с выходами 66-80% (табл. 2.18).

Таблица 2.18

Синтез соединений **46**.



Далее нами было исследовано поведение полученных соединений **46** под действием УФ-облучения. Мы выбрали терарилен **46a** в качестве модельного объекта для изучения фотохимических свойств в различных условиях. Первоначально проводили ультрафиолетовое облучение (365 нм) фурана **46a** в ЯМР ампуле в растворе ДМСО- $d_6$  при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 24 часов. В результате была получена сложная смесь неидентифицированных продуктов, а исходное соединение **46a** подверглось полному разложению (схема 2.37).

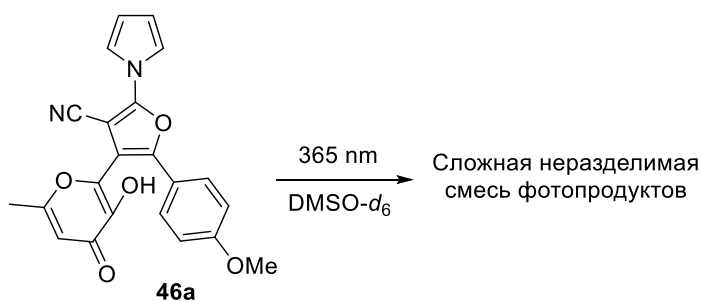


Схема 2.37.



Наши попытки провести изучаемую фотореакцию в других растворителях (DMF, AcOH), а также при длине волны 312 нм. привели к аналогичным результатам. Таким образом, превращение аминогруппы в пиррольный фрагмент позволило активировать рассматриваемую терариленовую систему. При этом, как было показано ранее, для 1,3,5-гексатриеновых систем, содержащих алломальтольный фрагмент, возможны два типа фотопревращений: б $\pi$ -электроциклизация и сужение пиранонового цикла. Однако, применение ранее разработанной методологии подавления ESIPT-процесса для подобных систем, основанной на предварительном метилировании гидроксильной группы алломальтольного фрагмента, позволило региоселективно направить фотопроект в сторону б $\pi$ -электроциклизации. Данный подход был реализован и для фуранов **46**. Действительно, облучение соответствующего метилированного производного **47a** региоселективно приводило к образованию фотопродукта **48a** (схема 2.38).

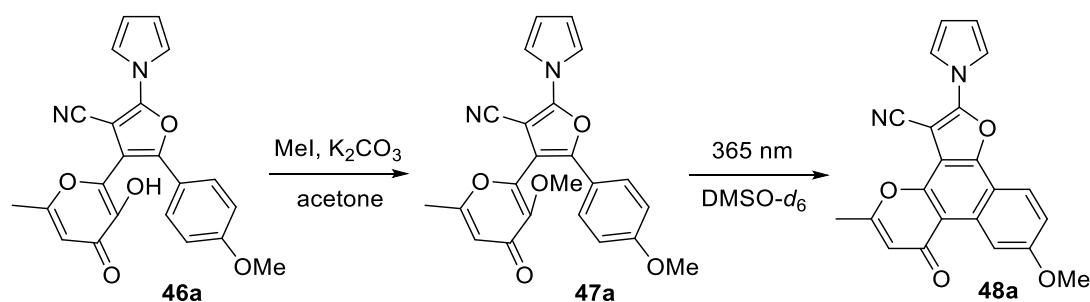


Схема 2.38.

Таким образом, модификация гидроксильной группы алломальтольного фрагмента позволила направить рассматриваемый фотопроект в сторону б $\pi$ -электроциклизации с полным подавлением ESIPT-процесса.

Для достижения оптимальных результатов исследуемой фотореакции мы провели ряд экспериментов в различных условиях на примере соединения **47a**. Полученные результаты приведены в табл. 2.19.

Таблица 2.19

**Оптимизация условий реакции для соединения 47a.**

Опыт	Растворитель	Время, ч	Выход, %
1	DMSO	12	34
2	DMSO	24	57
3	DMSO	48	56
4	DMF	24	63
5	MeCN	24	76
6	AcOH	24	58
7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	41
8	Диоксан	24	49
9	THF	24	43
10 <sup>a</sup>	MeCN	24	65
11 <sup>b</sup>	MeCN	24	76

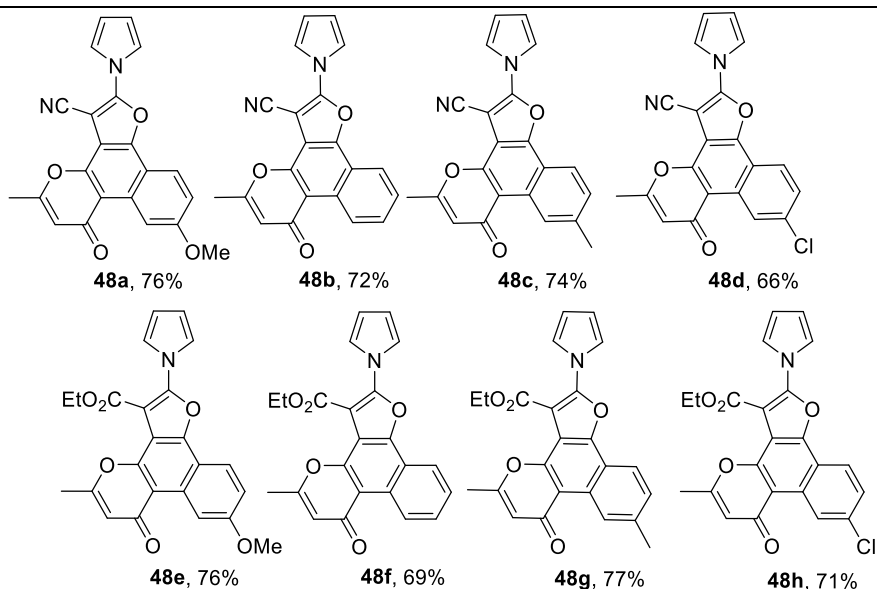
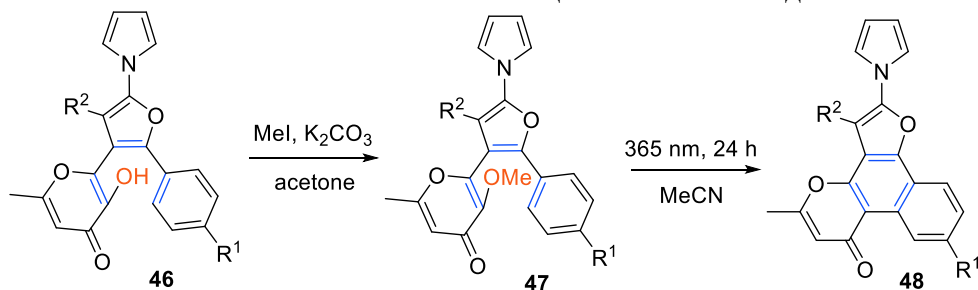
Условия реакции: **47a** (0,5 ммоль, 0,2 г), растворитель 15 мл, атмосфера воздуха. <sup>a</sup>Облучение УФ-светом 312 нм; <sup>b</sup>Проведение реакции в инертной атмосфере Ar.

Первоначально в качестве растворителя для исследования рассматриваемого фотопроцесса был выбран ДМСО. При этом полициклическое соединение **48a** было синтезировано с выходом 34% при облучении в течение 12 ч (табл. 2.19, опыт 1). При этом изменение времени реакции до 24 ч позволяет повысить выход до 57%. (табл. 2.19, опыт 2). Дальнейшее увеличение времени процесса не влияло на выход фотопродукта (табл. 2.19, опыт 3). Затем мы провели изучаемую фотореакцию в различных растворителях (таблица 11, опыты 4–9) и обнаружили, что наилучший выход может быть достигнут с использованием MeCN (табл. 2.19, опыт 5). Следует отметить, что рассматриваемое превращение можно осуществить при длине волны 312 нм, однако при этом происходит незначительное снижение выхода целевого продукта (табл. 2.19, опыт 10). Отметим, что проведение фотореакции в инертной среде не оказало влияние на изучаемую фотореакцию (табл. 2.19, запись 11).

Полученные оптимальных условия позволили синтезировать набор фотопродуктов **48** (табл. 2.20). Отметим, что рассматриваемая реакция носит общий характер и позволяет получать полициклические продукты как с донорными, так и с акцепторными заместителями в арильном остатке. Также целевые продукты могут быть получены на основе фуранов, содержащих сложноэфирную группу.

Таблица 2.20

**Фотохимический синтез полициклических соединений 48.**



Строение одного из полученных фотопродуктов **48c** было однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.22).

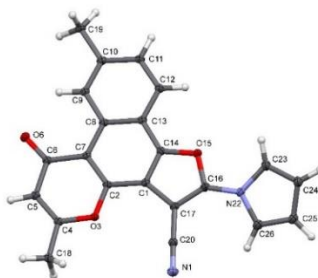


Рис. 2.22. Структура соединения **48c** согласно РСА

Механизм исследуемой фотореакции представляет собой классический вариант  $\beta\text{L}$ -электроциклизации и аналогичен ранее рассмотренным механизмам для метилированных оксазолонов **30** и пирролов **41**.

Описанный выше подход, включающий предварительное алкилирование алломальтольного фрагмента, позволяет региоспецифически осуществить  $\beta\text{L}$ -электроциклизацию терариленовой системы. В то же время было бы интересно реализовать ESIPT-индуцированное сужение пиранонового цикла для исследуемого класса соединений. С этой целью нами был синтезирован продукт **46j**, содержащий метильный заместитель в положении 5 фуранового кольца. Этот объект не содержит в своей структуре 1,3,5-гексатриеновую систему, поэтому  $\beta\text{L}$ -электроциклизация в этом случае невозможна. Можно было предположить, что при УФ-облучении соединения **46j** будет происходить только индуцированный ESIPT-процесс, приводящий к сокращению пиранонового цикла.

Первоначально фотохимическое поведение соединения **46j** было изучено методом ЯМР-спектроскопии в растворе  $\text{AcOH-}d_4$  при длине волны 312 нм (рис. 2.23). Действительно, ЯМР-мониторинг показал, что при УФ-облучении в течение 36 часов в спектре присутствуют сигналы протонов продукта **49a** наряду с сигналами исходного соединения **46j** (рис. 2.23, В). При этом полное превращение в  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетон **49a** наблюдалось после облучения в течение 72 ч (рис. 2.23, С).

Таким образом, с помощью ЯМР-экспериментов была продемонстрирована региоспецифичность изучаемого процесса (схема 2.39). При этом образования каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не наблюдалось. Интересно отметить, что в этом случае при использовании длины волны 365 нм. рассматриваемая реакция проходит менее эффективно и приводит к значительному снижению скорости процесса.

На основании полученных выше результатов мы попытались выделить продукт **49a** в чистом виде. Однако, наши попытки оказались неудачными вследствие низкой стабильности образующегося  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетона **49a**. Однако, мы смогли выделить и полностью охарактеризовать соответствующее хиноксалиновое производное **50a**,

образующееся в результате взаимодействия продукта **49a** с 1,2-фенилендиамином (схема 2.40).

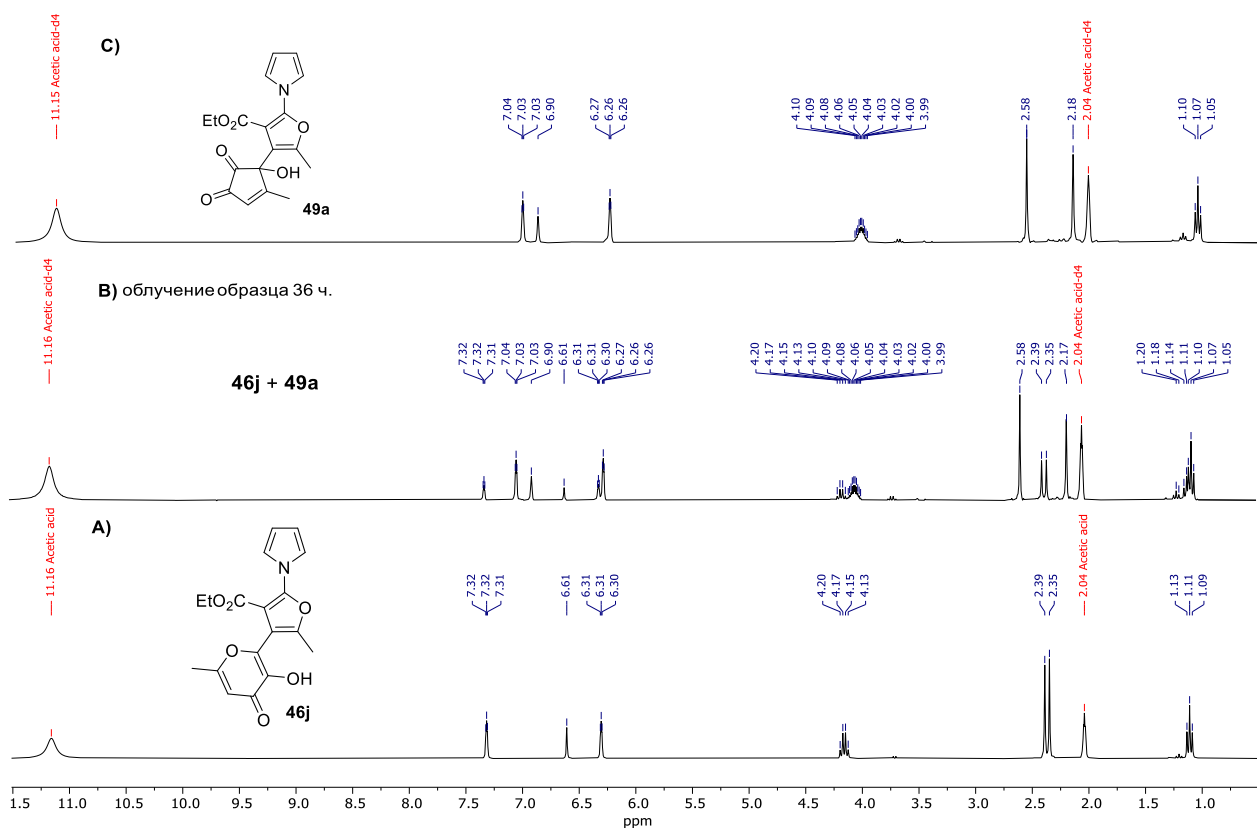


Рис. 2.23. ЯМР-мониторинг соединения **46j** в  $\text{AcOH-d}_4$  при облучении 312 нм.

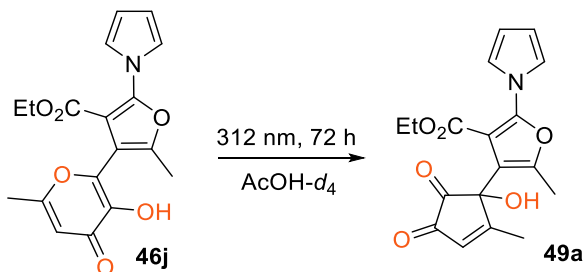


Схема 2.39.

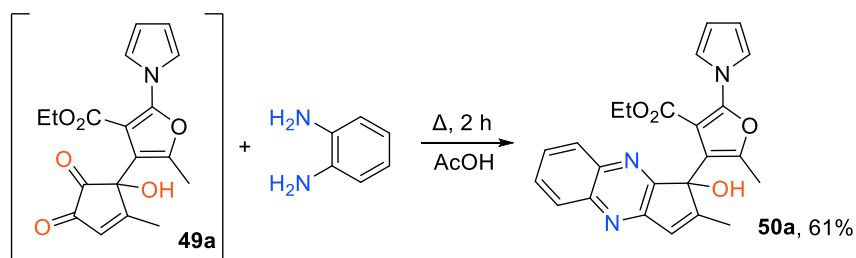


Схема 2.40.

Другим эффективным примером блокировки фотоэлектроциклизации 1,3,5-гекса триеновой системы является введение двух орто-заместителей в арильный фрагмент. Так, показано, что УФ-облучение продукта **46i**, содержащего остаток 2,6-диметоксифенила, приводит к соответствующему  $\alpha$ -гидроксид-1,2-дикетону **49b**, который также был выделен в виде хиноксалина **50b** (схема 2.41). Таким образом, на примере рассматриваемых

соединений **46** показано, что для алломальтолсодержащих терариленов возможно региоселективное образование продуктов ESIPT-процесса в том случае, когда  $\beta\pi$ -электроциклизация невозможна.

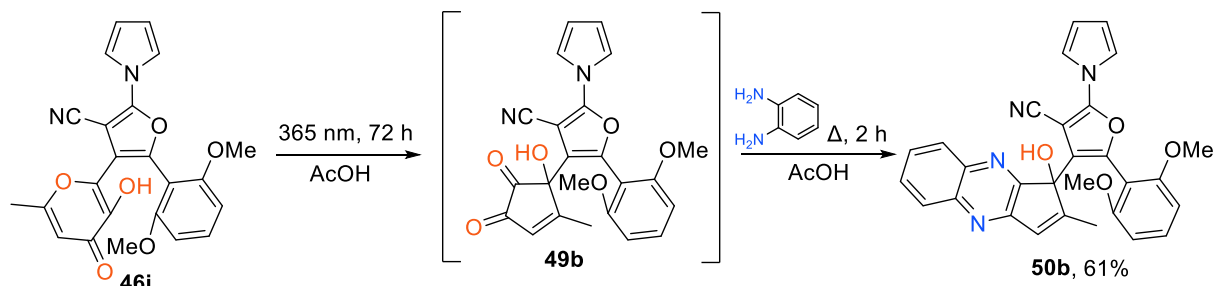


Схема 2.41.

Вероятный механизм образования  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетона **49** в результате фотопротесса, индуцированного ESIPT, аналогичен ранее рассмотренным примерам с участием замещенных по положению 2 алломальтолов.

Структура **50a** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.24).

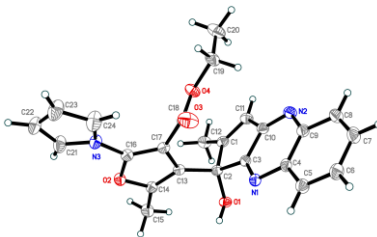


Рис. 2.24. Структура **50a** согласно данным РСА

Таким образом, были исследованы фотохимические свойства алломальтолсодержащих фуранов. Показано, что УФ-облучение исходных 2-аминофуранов, содержащих 3-гидрокси-пиран-4-оновый фрагмент, не приводит к каким-либо фотопревращениям, при этом трансформация амино группы в соответствующий пиррольный остаток позволяет добиться разблокировки как  $\beta\pi$ -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы, так и реакций, индуцированных ESIPT процессами. Продемонстрировано, что в зависимости от строения исходных терариленов, возможно осуществление целенаправленного синтеза либо полициклических фотопродуктов в результате электроциклизации исходной гексатриеновой системы либо получение соединений ESIPT-индуцированного сокращения алломальтолового фрагмента

#### 2.2.4. Фотохимический метод синтеза 8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-онов.

Следует отметить, что все рассмотренные выше терарилены были построены на основе пятичленных гетероциклических мостиковых фрагментов. В то же время очевидно, что размер кольца может существенно влиять на фотохимические свойства изучаемых продуктов, изменяя направление трансформации. В связи с этим представлялось

интересным получить исходные соединения с шестичленным мостиком и изучить их поведение под действием УФ-света. Так, в литературе известно, что 1,3,5-гексатриеновые системы с пиримидиновым мостиком являются светочувствительными и способны претерпевать классическую 6 $\pi$ -электроциклизацию в результате облучения [197–199]. Такими образом, нами были выбраны алломальтолсодержащие терарилены с пиримидиновым звеном в качестве объектов для дальнейшего изучения.

Исходные терарилены **51** были получены в результате взаимодействия соответствующих енаминонов **52** с цианамидом **53**. Следует отметить, что аналогичный подход описан в литературе и заключается в конденсации 3-(диметиламино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она с цианамидом в NMP в присутствии N-метилморфолина [200]. При этом в результате реакции образуется смесь продуктов, а выход целевого пиримидина не превышает 10%. Можно предположить, что представленные условия не являются оптимальными и процесс может быть значительно улучшен. Мы использовали вышеописанный подход для синтеза исходных пиримидинов **51** на примере модельной реакции енаминона **52a** с цианамидом **53**. Для создания оптимальных условий процесса был проведен ряд экспериментов, в которых варьировались время и температура реакции, растворители, добавки различных оснований и полученные результаты приведены в табл. 2.21.

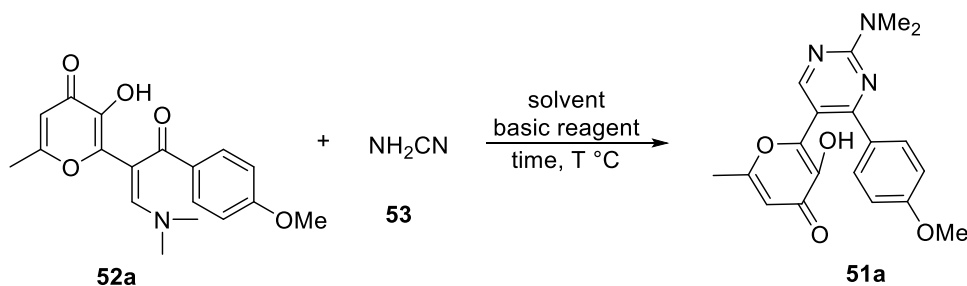


Схема 2.42.

Таблица 2.21

#### Оптимизация условий реакции

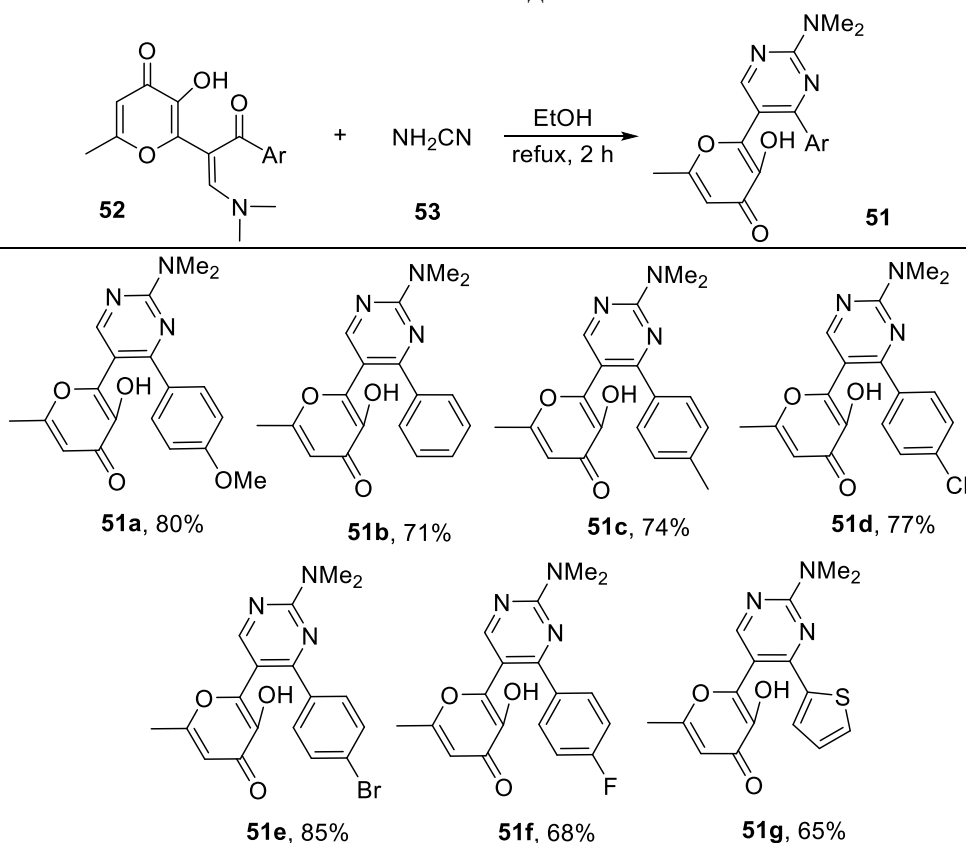
Опыт	Время, ч	Растворитель	Температура, °С	Основание	Выход, %
1	16	NMP	100	N-метилморфолин	15
2	16	NMP	100	-	44
3	16	MeCN	reflux	-	52
4	16	Толуол	reflux	-	40
5	16	EtOH	reflux	-	79
6	16	Диоксан	reflux	-	62
7	16	MeOH	reflux	-	73
8	2	EtOH	reflux	-	80
9	2	EtOH	reflux	N-метилморфолин	22
10	2	EtOH	reflux	Et <sub>3</sub> N	25
11	16	Диоксан	r.t.	-	32
12 <sup>a</sup>	16	EtOH	r.t.	-	-

Условия реакции: **52a** (1 ммоль), **53** (3 ммоль), растворитель (5 мл), время, основной реагент (1 ммоль). <sup>a</sup>**52a** не растворяется в EtOH при комнатной температуре.

Первоначально, основываясь на литературных данных, исследуемую реакцию проводили в NMP при 100°C в течение 16 ч в присутствии N-метилморфолина. При этом целевой пиримидин **51a** был получен с выходом 15% (табл. 2.21, опыт 1). Далее мы повторили исследуемую реакцию в аналогичных условиях без использования основания, что привело к значительному увеличению выхода целевого продукта **51a** (табл. 2.21, опыт 2). Затем мы исследовали рассматриваемый процесс в различных растворителях без добавления основного катализатора (табл. 2.21, опыты 3-7) и наилучшие результаты были получены при использовании спиртовых сред (табл. 2.21, опыты 5,7). Вероятно, это связано с тем, что применение протонных растворителей облегчает изучаемую конденсацию. Также нами установлено, что уменьшение времени процесса до 2 ч. не повлияло на выход пиримидина **51a** (табл. 2.21, опыт 8). Важно подчеркнуть, что применение оснований существенно снижало эффективность метода (табл. 2.21, опыты 9, 10). По-видимому, добавление основного реагента не влияет на основной процесс, а снижение выхода связано с протеканием побочных реакций. Также стоит отметить, что повышенная температура является предпочтительной (таблица 2.21, опыты 11, 12). Таким образом, наибольший выход целевого пиримидина **51a** был получен при кипячении в EtOH в течение 2 ч (табл. 2.21, опыт 8). Разработанные оптимальные условия позволили синтезировать ряд пиримидинов **51** (табл. 2.22).

Таблица 2.22

### Синтез соединений **51**



Предполагаемый механизм образования пиримидинов **51** представлен на схеме 2.43. Первоначально в результате присоединения по реакции Михаэля цианамида **53** к енамину **52** образуется интермедиат **A**. Дальнейшее отщепление молекулы диметиламина приводит к цианоенамину **B**. Последующее взаимодействие цианогруппы с высвободившимся диметиламином приводит к гуанидину **C**. И, наконец, заключительная внутримолекулярная циклизация гуанидинового фрагмента и карбонильной группы приводит к целевому пиримидину **51**.

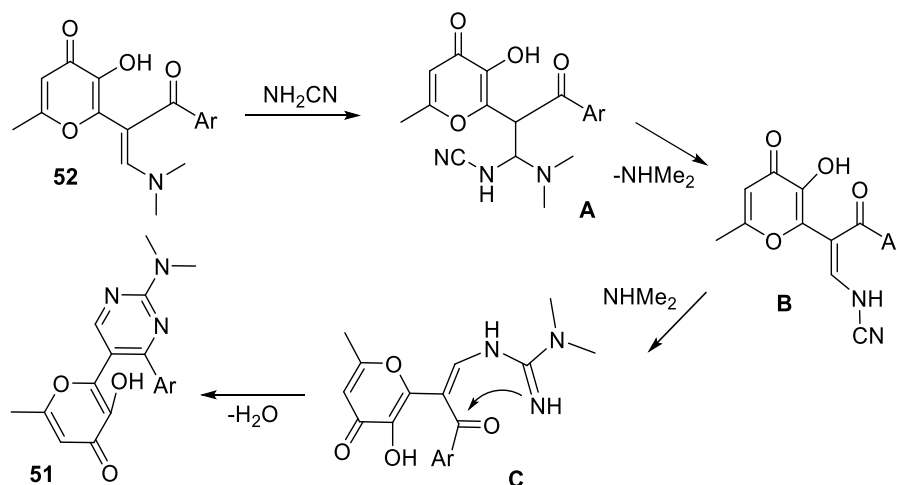


Схема 2.43.

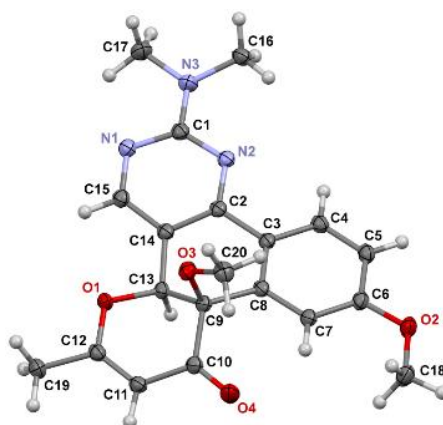
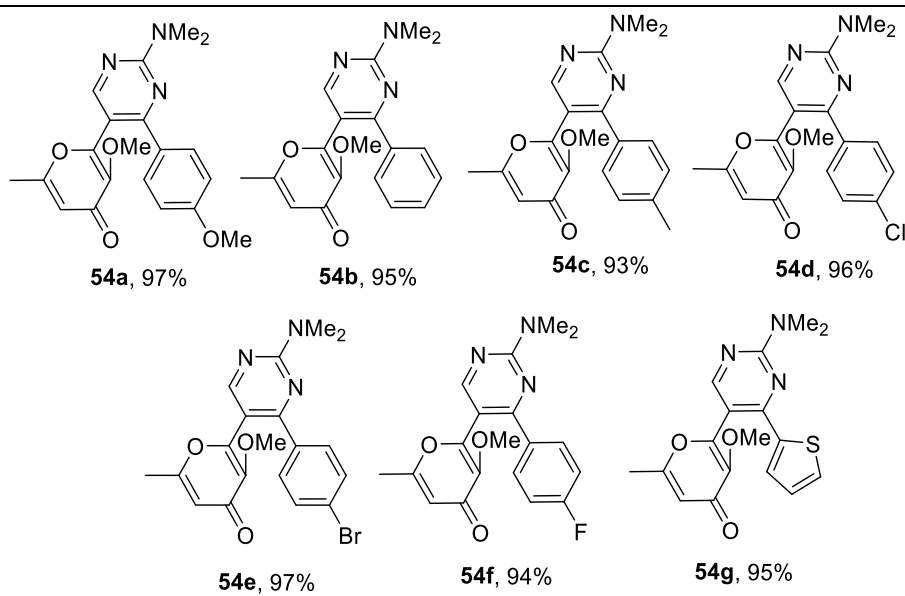
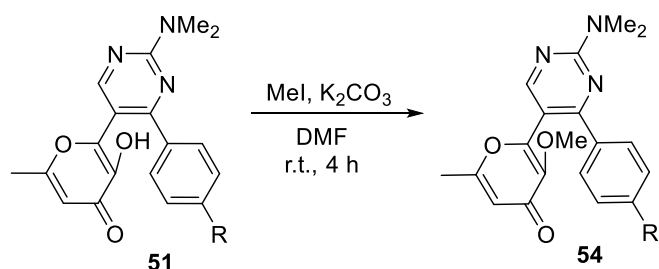
После того как был разработан общий метод синтеза пиримидинов **51**, содержащих алломальтольный фрагмент, было исследовано их фотохимическое поведение.

Мы начали изучение фотохимического поведения рассматриваемых объектов с соответствующих метилированных производных **54**, базируясь на результатах предыдущих исследований. Продукты **54** были получены алкилированием соединений **51** метилиодидом в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  (табл. 2.23).

Первоначально нами было исследовано фотохимическое поведение соединения **54a** в растворе  $DMCO-d_6$  с использованием  $^1H$  ЯМР-мониторинга (рис. 3.9). Показано, что в результате фотооблучения (365 нм, 48 ч.) происходит образование двух продуктов **55a** и **55b**, причем дальнейшее облучение исследуемого образца не влияло на соотношение образующихся соединений. Для получения этих продуктов в чистом виде мы повторили исследуемую реакцию в ДМФА при длине волны 365 нм в течение 48 ч. В результате оба соединения были выделены и охарактеризованы с помощью  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Структура продукта **55a** была также подтверждена методом РСА. Можно отметить, что выделенные кристаллы **55a** содержали две полиморфные модификации триклинной (P1) и моноклинной (P21/c) кристаллических систем. Строение одной модификации представлено на рис. 2.25.



## Синтез соединений 54

Рис. 2.25. Структура соединения **56a**.

Таким образом, результаты проведенных исследований продемонстрировали, что одно из полученных соединений является ожидаемым полициклом **55a**, а второе соединение **56a** – продуктом, образующимся в результате 6π-электроциклизации и последующего [1,9]-H сигматропного сдвига (схема 2.44). Рассматриваемый фотопроект носит общий характер и образование аналогичной смеси продуктов **55** и **56** наблюдается при УФ-облучении всех исходных соединений **54** (основываясь на данных <sup>1</sup>H ЯМР

спектроскопии реакционных смесей). При этом заместитель в ароматическом кольце влияет только на соотношение фотопродуктов (табл. 2.24).

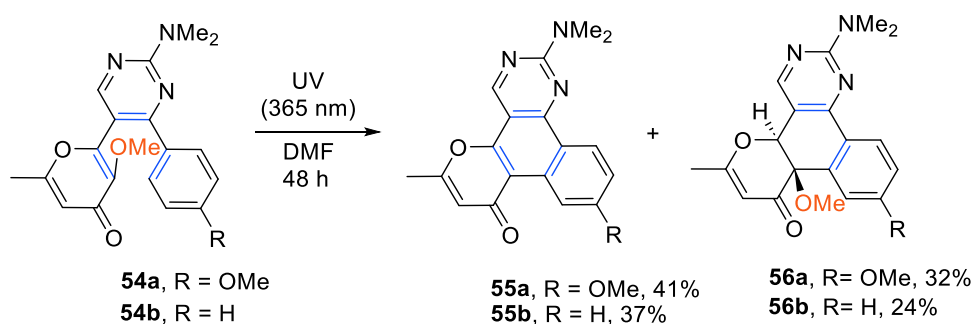


Схема 2.44.

Таблица 2.24

### Соотношение фотопродуктов 55 и 56\*

Исходное соединение	Соотношение фотопродуктов 55 и 56
54a	1:2
54b	1:2
54c	1:1.4
54d	1:1
54e	1:1
54f	1:1

\*Соотношение продуктов рассчитано на основе  $^1\text{H}$  ЯМР спектров реакционной смеси.

Следует отметить, что в чистом виде нам удалось выделить только продукты **56a,b**, в то время как остальные (**56c-f**) содержали 10-15% примеси соответствующего ароматического полицикла (схема 2.44)

Исходя из строения соединения **56a**, мы предположили, что его можно трансформировать в полиароматический продукт с использованием классических методов органического синтеза. Однако использование различных систем (TsOH/толуол, HCl/EtOH, DBU/EtOH, MeONa/MeOH) приводило только к разложению производного **56a**. Таким образом, все наши попытки региоспецифического фотохимического превращения пиримидинов **54** в полициклические соединения **55** не увенчались успехом.

Вероятный механизм рассматриваемого фотопревращения изображен на схеме 2.45. Первоначально пиримидины **54** под действием УФ-облучения подвергаются 6 $\pi$ -электроциклизации с образованием нестабильного интермедиата **A**. Далее для интермедиата **A** возможны два направления дальнейшей трансформации. Так, наиболее очевидным путем является простое отщепление молекулы метанола с ароматизацией центрального бензольного кольца, приводящее к полициклическому продукту **55**. Помимо рассмотренного варианта, также возможен термический супраповерхностный [1,9]-H сигматропный сдвиг, реализация которого в данном случае и приводит к образованию соединению **56**. Это превращение энергетически выгодно за счет одновременного восстановления ароматичности бензольного и пиримидинового колец. В то же время

отщепление молекулы метанола происходит только для интермедиата **A** и не наблюдается для продукта **56**. Важно подчеркнуть, что ранее при обсуждении механизмов 6π-электроциклизации различных терариленов с последующим отщеплением малых молекул, мы рассматривали вероятность реализации [1,9]-*H* сигматропного сдвига [201–206]. Однако во всех случаях мы не обнаруживали эти интермедиаты даже в реакционной смеси с помощью ЯМР-мониторинга. В то время как для алломальтолсодержащих терариленов с пиримидиновым мостиком нам впервые удалось выделить и полностью охарактеризовать продукты данного класса.

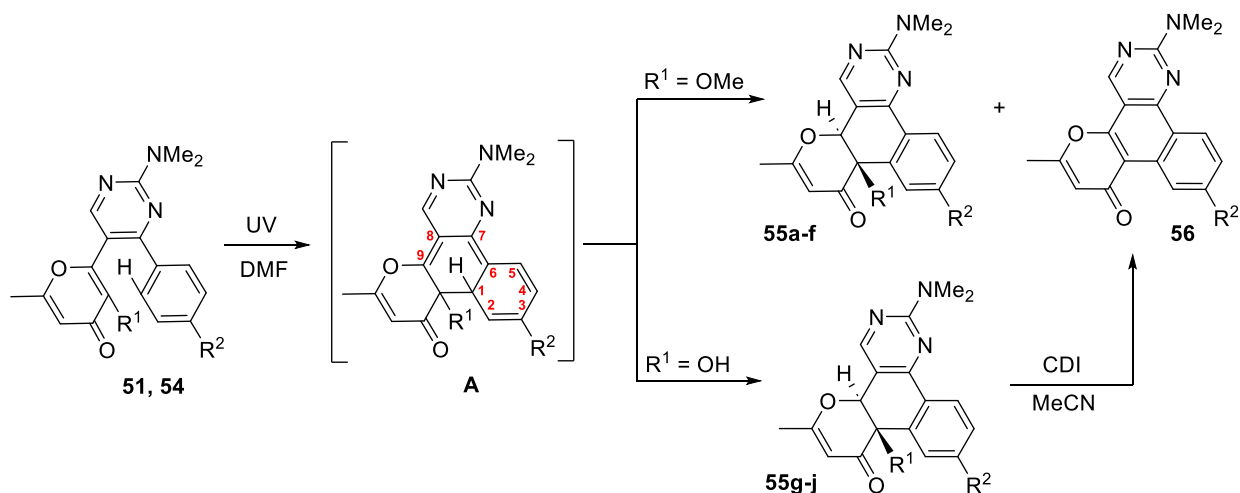
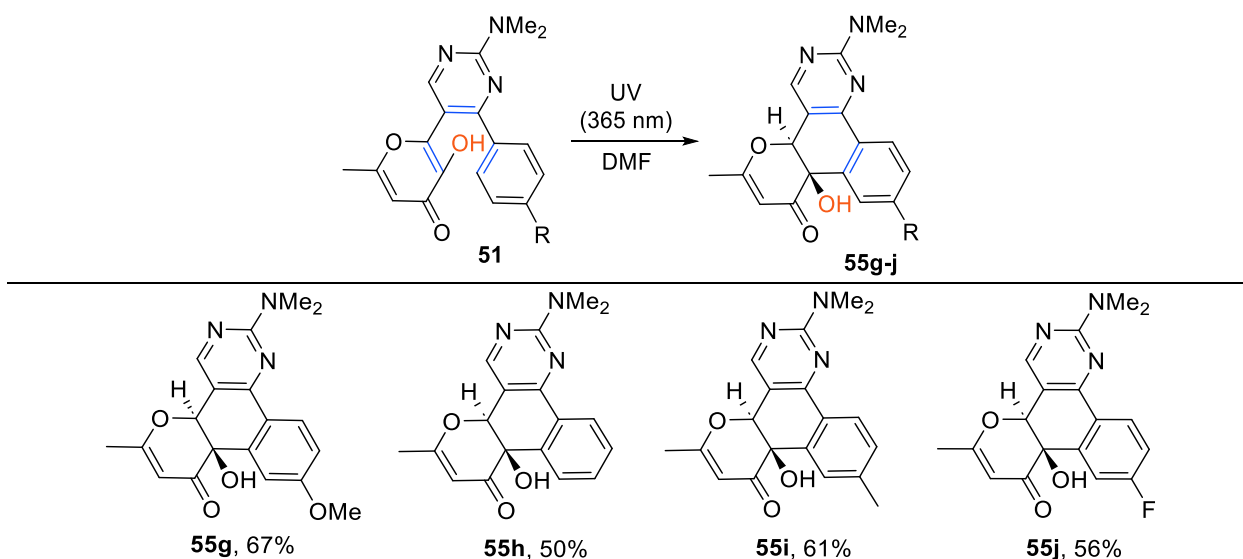


Схема 2.45.

Ранее нами было показано, что альтернативным вариантом блокирования ESIPT процесса для производных алломальтола является использование ДМФА в качестве растворителя. Исходя из этого, мы предположили, что проведение фотореакции в данном случае в ДМФА также позволит превратить исходные пиримидины **51** в соответствующие полициклы **56**. Однако УФ-облучение соединения **51a** длиной волны 365 нм в течение 48 часов приводит только к продукту **55g**, образуемому в результате упомянутого выше [1,9]-*H* сигматропного сдвига. Кроме того, в реакционной смеси присутствует значительное количество непрореагировавшего исходного пиримидина **51a**. При этом увеличение времени процесса до 96 ч. позволило завершить конверсию в **55g**. Отметим также, что фототрансформация в этом случае сопровождается протеканием некоторых побочных реакций, что, по-видимому, связано с неполным подавлением ESIPT-индуцированных процессов. В то же время, как и в случае с метилированными аналогами, длительное облучение реакционной смеси не приводило к превращению соединения **55g** в полиароматический продукт **56a**, а наблюдалось лишь незначительное снижение выхода в результате фоторазложения. Таким образом, использование указанных выше условий (365 нм, ДМФА, 96 ч.) позволило синтезировать продукты **55g-j** (табл. 2.25).

### Фотохимический синтез соединений **55g-j**.



Структура полученных продуктов **55g-j** подтверждена данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированных соединений присутствуют характерные синглеты протонов дигидропиранонового фрагмента в области  $\delta$  5.3 – 5.4 м.д. и протонов гидроксильной группы в области  $\delta$  5.4 – 5.5 м.д. Кристаллическая структура **55g**•0,5EtOH определена методом РСА. Его асимметричная единица содержит 12 кристаллографически уникальных молекул **55g** ( $Z'=12$ ,  $Z=24$ ) и 6 независимых молекул этанола. Одна из молекул **55g** показана на рис. 2.26. Другие молекулы имеют очень похожие конформации, но метоксигруппа в некоторых молекулах имеет противоположную ориентацию.

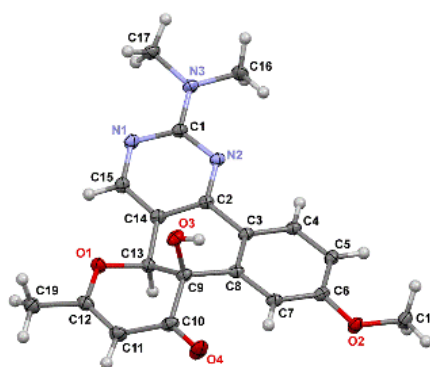


Рис. 2.26. Структура соединения **55g**.

Механизм образования продуктов **55g-j** аналогичен представленному выше для метоксипроизводных **55a-f** (схема 2.45). При этом ключевым отличием является региоселективность процесса и отсутствие пути, связанного с прямым отщеплением молекулы воды и образованием полиароматического соединения **56**. Можно предположить,

что для рассматриваемой системы [1,9]-*H* сигматропный сдвиг является гораздо более предпочтительным процессом по сравнению с ароматизацией.

Упомянутая выше фотохимическая реакция метилированных пиримидинов **54** позволила синтезировать полициклические продукты **56** (схема 2.44). При этом выходы соединений **56** не превышали 41%, что связано с низкой региоселективностью процесса и образованием второго продукта **55a–f**. В то же время увеличить выход полициклических продуктов **56** за счет дополнительной конверсии побочного продукта **55a–f** нам не удалось. Мы предположили, что превращение аналогичного гидроксипроизводного **55g–j** в полициклические соединения **56** может быть достигнуто с использованием различных дегидратирующих агентов (TsOH/толуол, Ac<sub>2</sub>O/MeCN, SOCl<sub>2</sub>/толуол, CDI/MeCN, POCl<sub>3</sub>/толуол). Было показано, что использование 1,1-карбонилдиимдазола (CDI) в ацетонитриле позволяет превратить соединение **55g** в полиароматический продукт **56a** с выходом 94% (схема 2.46).

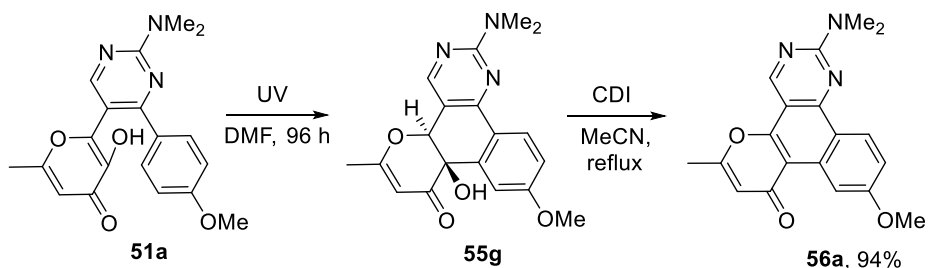
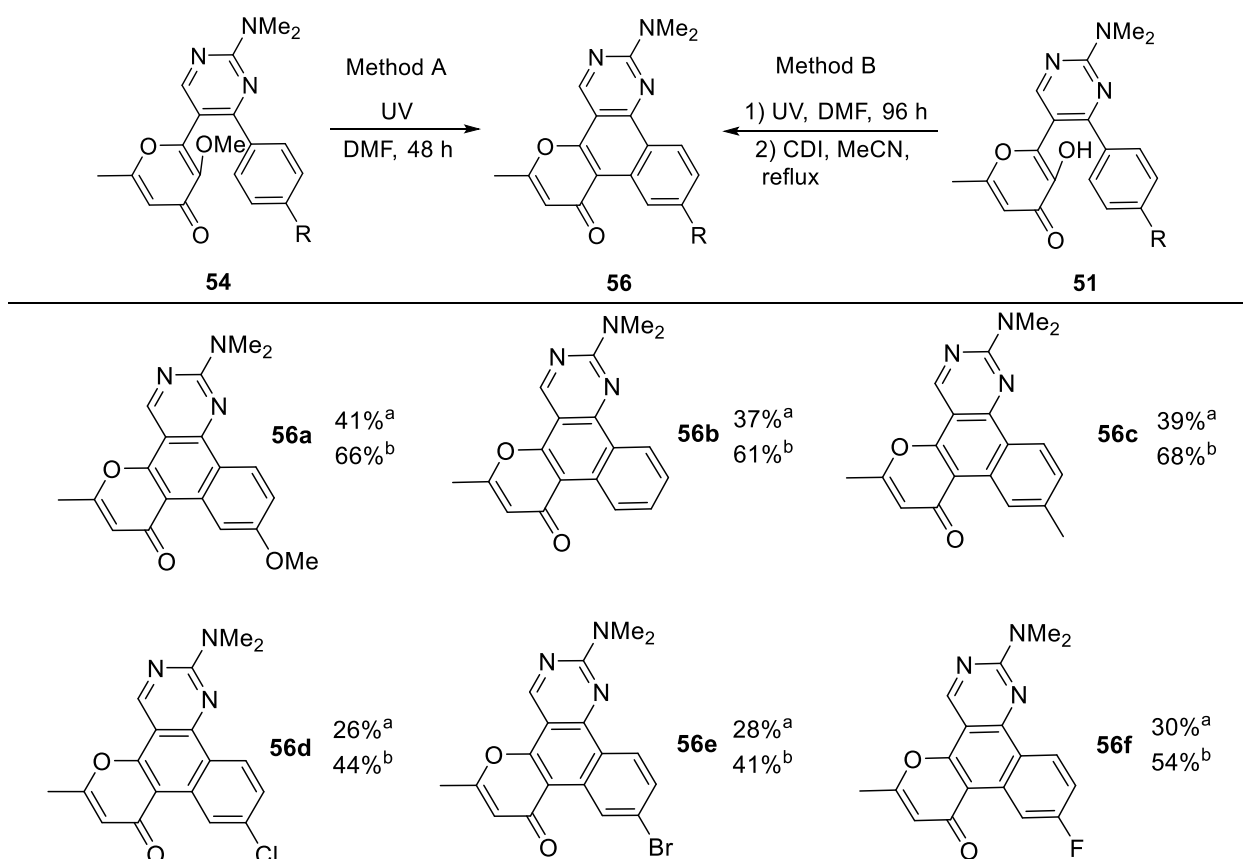


Схема 2.46.

На основании полученных результатов нами был разработан препаративный телескопический метод синтеза полициклических продуктов **56**. Представленный подход включает предварительную фототрансформацию исходных пиримидинов **51** в ДМФА в соответствующие гидроксильные интермедиаты **55** и их последующую дегидратацию с использованием системы CDI/MeCN (табл. 2.26, метод В). Все это позволяет увеличить суммарный выход продуктов **56** по сравнению с представленным выше методом А, включающим фототрансформацию метилированных производных **54**.

Следует отметить, что рассматриваемая фотореакция может быть осуществлена для исходных пиримидинов как с донорными, так и с акцепторными заместителями в арильном фрагменте. При этом интересно отметить, что УФ-облучение терариленов **51g** и **54g**, содержащих тиофеновый цикл, приводило к сложной смеси неидентифицированных продуктов. Вероятно, это связано с реализацией побочных фотохимических процессов с участием тиофенового кольца.

Синтез соединений **56** по методу А, В

<sup>a</sup>Выход фотопродукта **56** по методу А; <sup>b</sup>Общий выход фотопродукта **56** по методу В.

Такими образом, нами впервые было исследовано фотохимическое поведение алломальтолсодержащих терариленов с шестичленным мостиковым фрагментом. Было показано, что их фотохимическое поведение значительно отличается от рассмотренных нами ранее систем. Установлено, что в условиях УФ-облучения для гидроксильных производных реализуется 6π-электроциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы и последующий сигматропный сдвиг [1,9]-H, приводящий к дигидробензо[*h*]пирано[2,3-*f*]хиназолинам. В то же время для аналогичных метилированных аналогов в результате фотопротекса наблюдается образование смеси полиароматического продукта и соответствующего дигидропроизводного. На основании полученных результатов был разработан двухстадийный однореакторный протокол получения полициклических бензо[*h*]пирано[2,3-*f*]хиназолинов.

### 2.2.5. Фотохимические превращения алломальтолсодержащих терариленов с пиразольным мостиковым фрагментом

Проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что изучение фотохимического поведения терариленов, содержащих алломальтольный фрагмент, заслуживает особого внимания. Еще раз отметим, что для таких систем возможны два типа

фотопроцессов: бл-электроциклизация 1,3,5-гекса триеновой системы и ESIPT-индуцированное сужение пиранонового кольца, приводящее к  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонам. При этом направление трансформации в каждом случае, по-видимому, определяется строением мостикового фрагмента. Однако заранее предсказать какое из направлений в данном случае будет реализовано является достаточно сложной задачей. Так, при исследовании фотохимического поведения терариленов с пиразольными мостиками нами была обнаружена интересная особенность, что делает их отличными от ранее рассмотренных систем.

В качестве исходных объектов исследования нами были выбраны пиразолы **57** и изомерные им пиразолы **58** метод синтеза которых был разработан ранее в нашей группе (схема 2.47) [207].

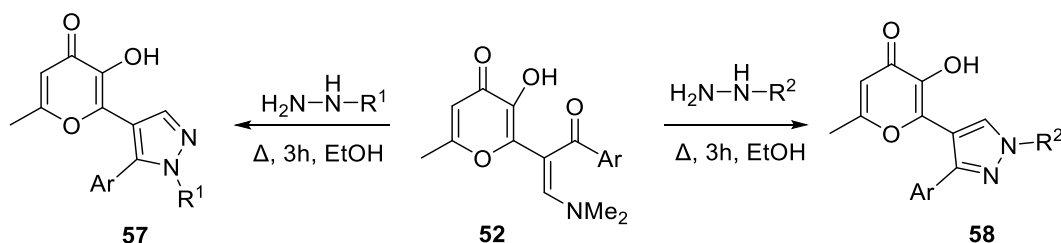


Схема 2.47.

Основываясь на ранее полученных результатах для терариленов с оксазолоновыми, пиррольными и фурановыми мостиками по возможности блокирования ESIPT-индуцированных процессов, на основе пиразола **57a** нами были получены соответствующий метилированный аналог **59a** для изучения его фотохимических свойств (схема 2.48).

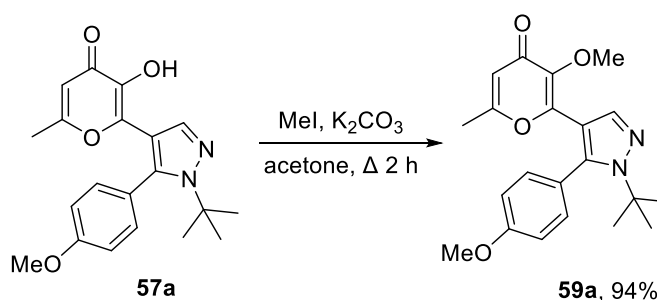


Схема 2.48.

Первоначально фотохимическое поведение пиразола **59a** было изучено с использованием  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в растворе ДМСО- $d_6$ . УФ-облучение проводили при длине волны 365 нм в течение 48 ч. Исходя из ранее полученных результатов можно было ожидать, что УФ-облучение такого соединения приведет только к продукту бл-электроциклизации 1,3,5-гекса триеновой системы. Однако воздействие УФ-света в данном случае не вызывало каких-либо трансформаций и исходный пиразол **59a** оставался в неизменном виде (схема 2.49).

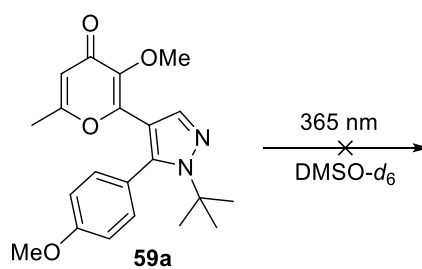


Схема 2.49.

Наши попытки провести фотохимическую реакцию пиразола **59a** в различных растворителях (DMF, MeCN, толуол, EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, диоксан) также не увенчались успехом. Во всех случаях практически без потерь был выдел исходный терарилен **59a**. Аналогичные результаты также были получены при использовании УФ-света с длиной волны 312 нм. Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что для терариленов, содержащих пиразольный мостиковый фрагмент и 3-гидроксипиран-4-оновый заместитель,  $\beta\gamma$ -электроциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы не реализуется, что является ключевым отличием от ранее рассмотренных нами систем.

Ввиду отсутствия направления, связанного с электроциклизацией мы предположили, что для соответствующих пиразолов **57**, содержащих гидроксильную группу в алломальтольном фрагменте, под действием УФ-облучения будет происходить только ESIPT-индуцированное сужение пиранонового цикла. Первоначально, для проверки этой гипотезы нами был выбран пиразол **57a** в качестве модельного объекта. Действительно, нами было показано, что в результате УФ-облучения соединения **57a** протекает региоспецифическая трансформация, приводящая исключительно к образованию 1,2-гидроксидикетона **60a** (схема 2.50).

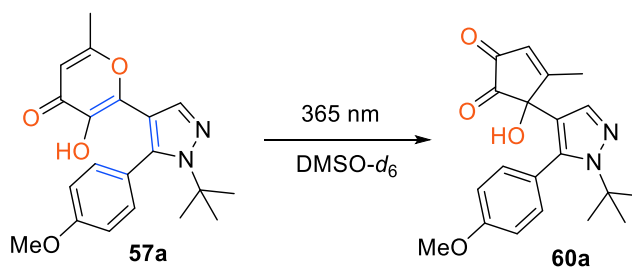


Схема 2.50.

Фототрансформация пиразола **57a** была изучена с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-мониторинга. УФ-облучение проводили при длине волны 365 нм в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> (рис. 2.27). Следует отметить, что после УФ-облучения в течение 8 ч. в ЯМР спектре исследуемого образца наряду с сигналами исходного соединения **57a** присутствовали сигналы протонов фотопродукта **60a** (рис. 2.27, В). При этом полная конверсия в целевой продукт **60a** наблюдалась в результате облучения в течение 24 ч. (рис. 2.27, С). Таким образом,



региоспецифичность исследуемой реакции однозначно подтверждена данными  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинга. При этом образования каких-либо побочных продуктов не наблюдалось.

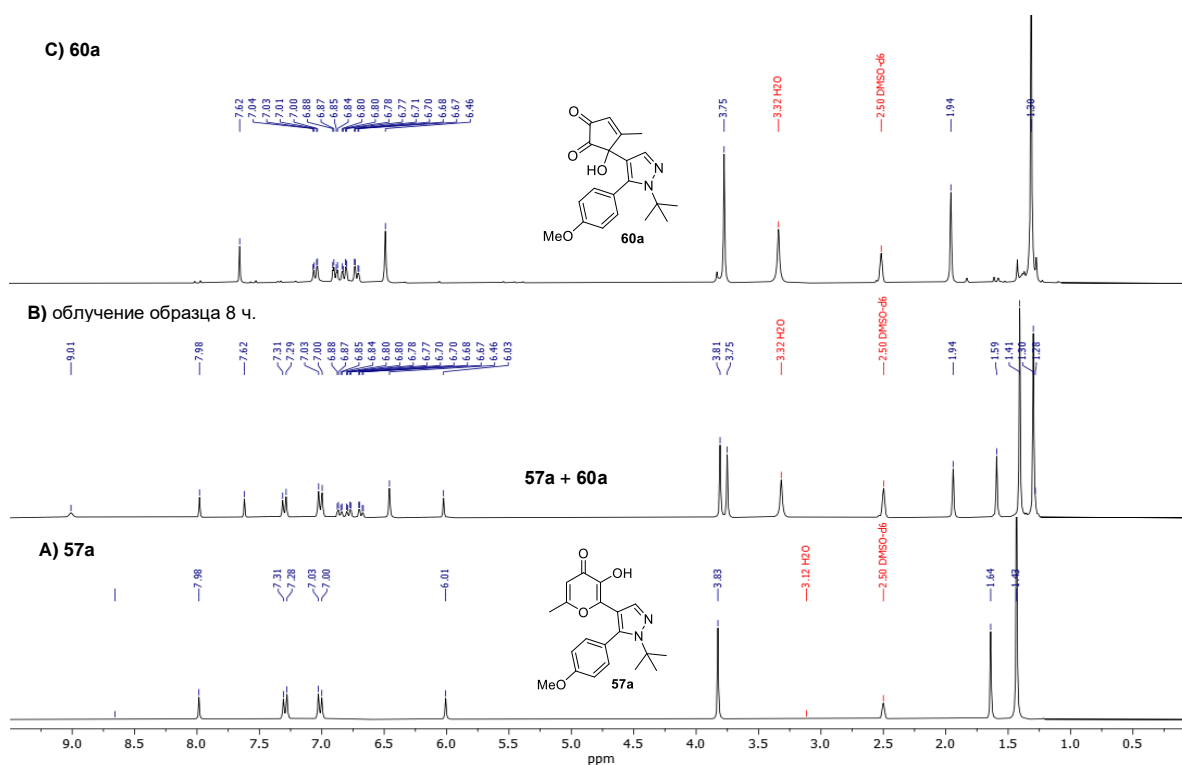


Рис. 2.27.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг для соединения **57a**.

Таким образом, наша гипотеза о том, что под действием УФ-облучения происходит только ESIPT-индуцированное сужение пиранонового цикла, а направление, связанное с бл-электроциклизацией не наблюдается, полностью подтвердилось. Следует отметить, что полученный 1,2-гидроксидикетон **60a** обладает относительно низкой стабильностью и хранение ЯМР-образца соединения **60a** в темноте при комнатной температуре в течение 5 суток приводило к его полному разложению.

Несмотря на лабильный характер 1,2-гидроксидикетона **60a**, мы попытались выделить этот продукт в чистом виде. Следует отметить, что в отличие от метилированного производного **59a** пиразол **57a** мало растворим в большинстве органических растворителей, за исключением уксусной кислоты, ДМСО и ДМФА. Первоначально мы проводили УФ-облучение соединения **57a** при длине волны 365 нм. в растворе ДМСО в течение 24 ч. Однако последующая водная обработка реакционной смеси не позволила выделить целевой продукт **60a**. По-видимому, это связано с тем, что водная среда ускоряет разложение целевого 1,2-гидроксидикетона **60a**. Далее в качестве растворителя для проведения исследуемой фотореакции мы использовали ДМФА. Неожиданно, в этом случае исходный пиразол **57a** был выделен без изменений через 24 часа УФ-облучения. Таким образом, ДМФА также не подходит для осуществления рассматриваемого фотопроцесса. По-видимому, это связано с тем, что молекула ДМФА образует межмолекулярную водородную

связь с гидроксильной группой алломальтольного фрагмента, что приводит к полному подавлению ESIPT-процесса. Наконец, уксусная кислота была использована нами в качестве растворителя для проведения фотохимического синтеза 1,2-гидроксидикетона **60a**. Было найдено, что, облучение раствора **57a** в AcOH в течение 24 ч., последующее упаривание реакционной массы и растирание образующегося остатка с Et<sub>2</sub>O позволяет получить 1,2-гидроксидикетон **60a** в чистом виде с выходом 47% (схема 2.51).

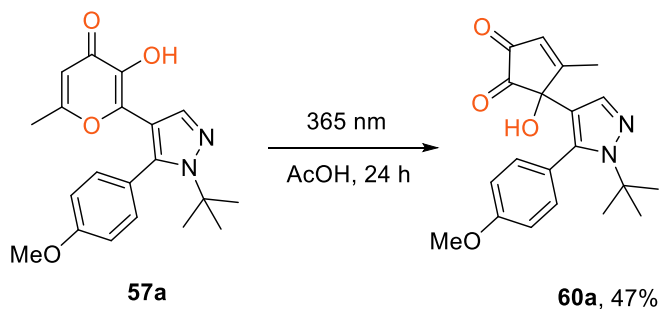


Схема 2.51.

Следует отметить, что представленные условия являются оптимальными. Дальнейшее увеличение времени фотореакции до 48 ч. приводит к снижению выхода целевого продукта **60a** (34%). По-видимому, как уже отмечалось, это связано с низкой стабильностью образующегося  $\alpha$ -гидроксидикетона **60a**, который при выдерживании в растворе подвергается деградации. Также было показано, что облучение длиной волны 312 нм в течение 24 ч приводит к незначительному снижению выхода соединения **60a** (42%).

Строение полученного соединения **60a** подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), а также данными двумерных экспериментов (HMBC, рис. 3.7; HSQC, рис. 3.8; COSY, рис. 3.8). В спектре <sup>1</sup>H ЯМР продукта **60a** наблюдается интересная особенность. Ароматические протоны 4-метоксифенильного заместителя представлены четырьмя различными сигналами. По-видимому, это связано с наличием асимметрического центра, а также заторможенным вращением арильного заместителя относительно пиразольного кольца. Неэквивалентность атомов углерода ароматического кольца также наблюдается и в спектре <sup>13</sup>C ЯМР.

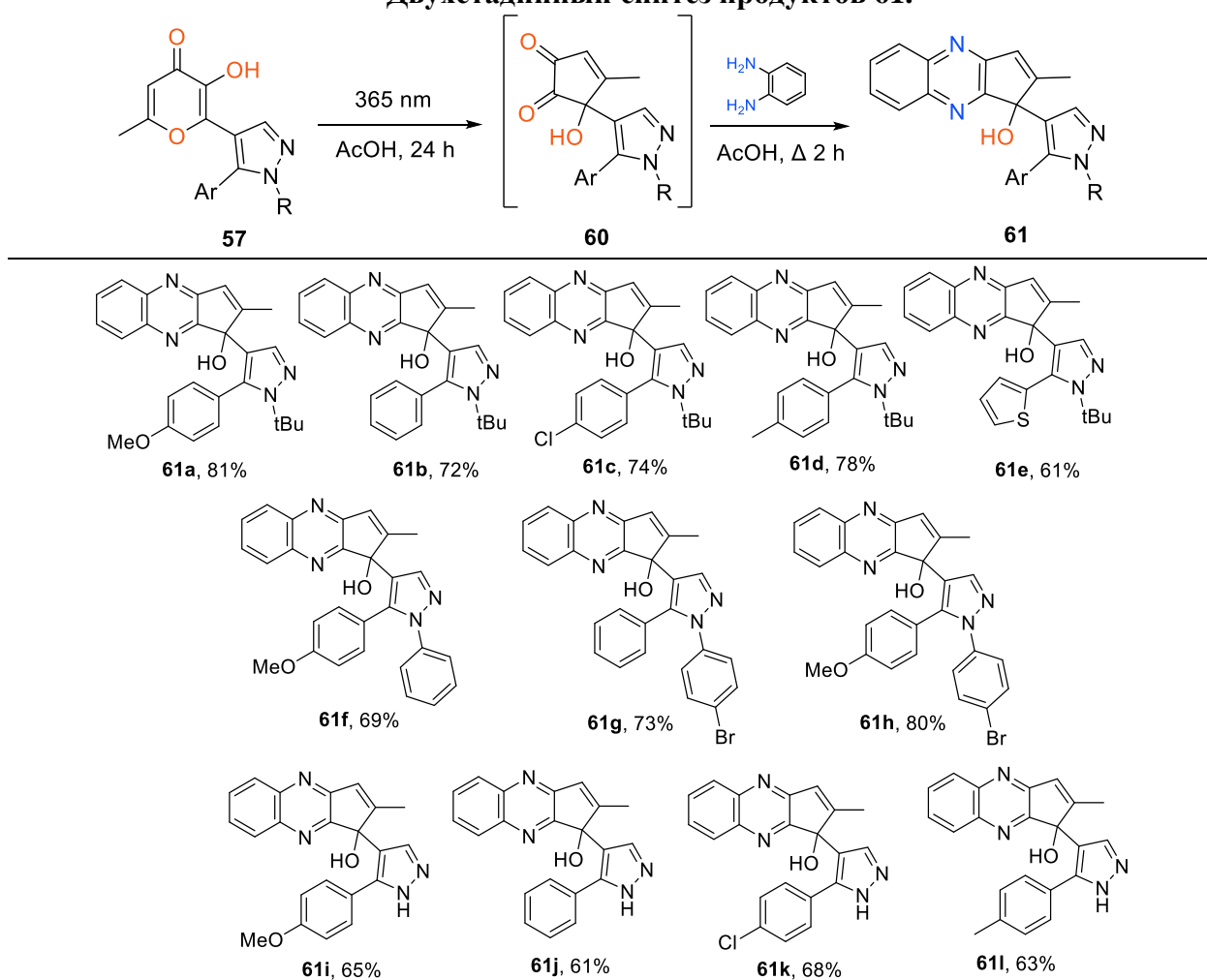
Используя описанные выше условия получения  $\alpha$ -гидроксидикетона **60a**, мы попытались распространить разработанный метод для синтеза широкого круга подобных соединений с различными заместителями. Действительно, предложенный подход позволил получить различные замещенные  $\alpha$ -гидроксидикетоны **60**, однако, по данным ЯМР-спектроскопии, чистота синтезированных соединений не превышала 80%. В то же время наши попытки провести дополнительную очистку этих продуктов с использованием кристаллизации или хроматографическими методами не увенчались успехом. По-видимому, это связано с низкой стабильностью образующихся  $\alpha$ -гидроксидикетонов **60** и

их частичным разложением при очистке. Таким образом, чистота полученных соединений **60** не позволяет провести их полную характеристику различными аналитическими методами.

На основании этого факта нами были предприняты попытки превратить лабильные  $\alpha$ -гидроксидикетоны **60** в стабильные производные. Одним из удобных способов такой стабилизации является одностадийное превращение соответствующих продуктов **60** в хиноксалины **61**, в результате взаимодействия с 1,2-фенилендиамином. Как было показано ранее, оптимальным растворителем для исследуемой фотореакции является уксусная кислота. В то же время этот растворитель широко используется для конденсации  $\alpha$ -дикетонов с 1,2-фенилендиамином. Мы предположили, что возможно исключить стадию выделения нестабильных  $\alpha$ -гидроксидикетонов **60** и тем самым уменьшить потери в выходе. Действительно, УФ-облучение (365 нм) исходных пиразолов **57–I** и последующая конденсация *in situ* с 1,2-фенилендиамином позволила получить соответствующие хиноксалиновые производные **60a–I** с хорошими выходами (табл. 2.27).

Таблица 2.27

Двухстадийный синтез продуктов **61**.



Структура соединения **61a** была однозначно подтверждена методом РСА (рис. 2.28). При этом следует отметить, что рентгеноструктурный анализ конечного хиноксалина однозначно свидетельствует о превращении алломальтольного фрагмента в соответствующий  $\alpha$ -гидроксидикетон, образующийся *in situ* в результате фотореакции.

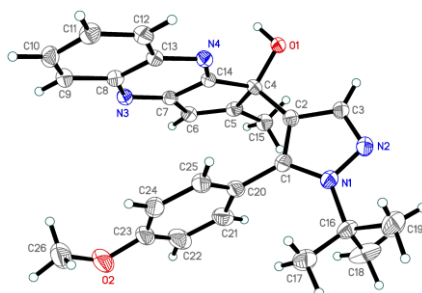
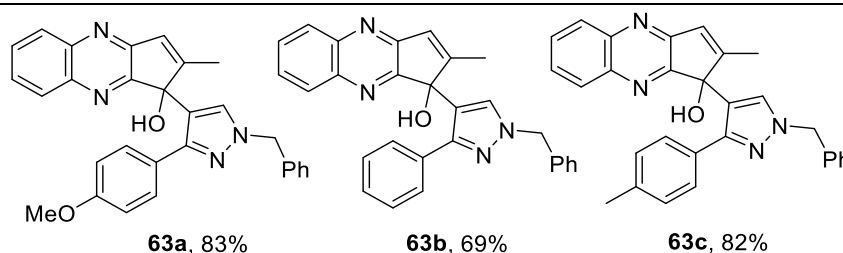
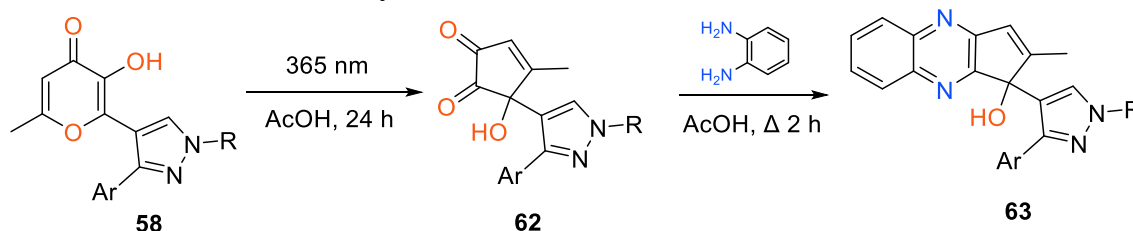


Рис. 2.28. Структура **61a** согласно данным РСА.

Как было показано выше, при УФ-облучении пиразолов **57a–l** происходит только фотопревращение алломальтольного фрагмента, а  $6\pi$ -электроциклизация гексатриеновой системы не наблюдается. Исходя из этого, мы предположили, что структура пиразольного фрагмента не должна влиять на изучаемый фотопроецесс. Поэтому изомерные пиразолы **58a–c** также были использованы нами в качестве исходных соединений. Действительно, УФ-облучение (365 нм.) этих объектов в уксусной кислоте и последующая конденсация с 1,2-фенилендиаминном приводит к получению хиноксалинов **63a–c** с хорошими выходами (табл. 2.28).

Таблица 2.28

### Двухстадийный синтез соединений **63**



Строение структуры **63a** было дополнительно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис.2.29).

Следует отметить, что возможны и другие варианты улавливания фотогенерированных нестабильных  $\alpha$ -гидроксидикетонов. Например, в качестве альтернативного подхода можно использовать восстановление с помощью  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . Так, первоначальное УФ-облучение пиразола **57a** и последующее взаимодействие с  $\text{NaBH}_3\text{CN}$

приводит к образованию продукта **64** с выходом 67% (схема 2.52). Следует отметить, что реакция протекает региоспецифично с участием одной карбонильной группы. Также следует отметить диастереоспецифичность исследуемого процесса, приводящую к образованию только одного диастереомера (смеси S/S- и R/R-энантиомеров).

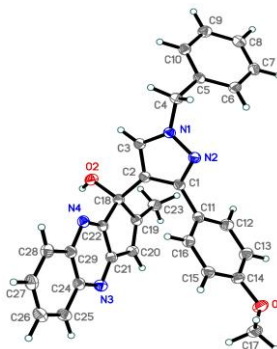


Рис. 2.29. Структура **63a** согласно данным РСА.

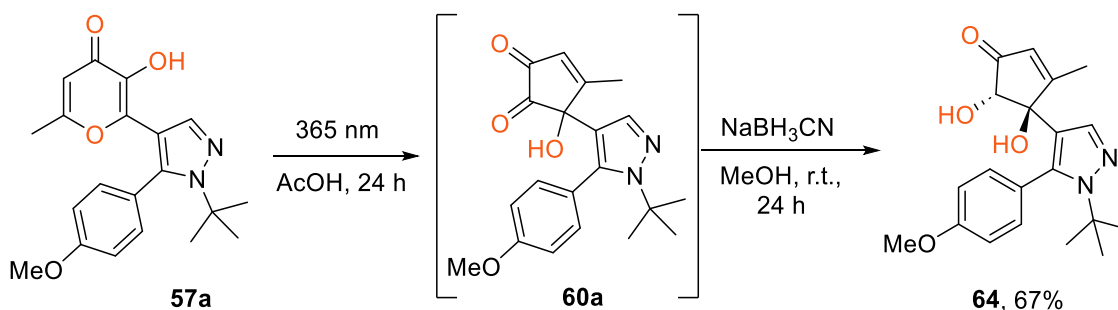


Схема 2.52.

Строение вицинального диола **64** однозначно установлено методом РСА (рис. 2.30).

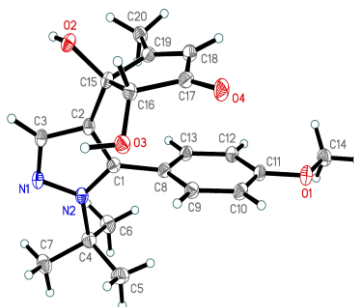


Рис. 2.30. Структура **64** согласно данным РСА.

Таким образом, мы впервые исследовали фотохимическое поведение терариленов, содержащих пиразольный и алломальтольный фрагменты. Показано, что  $\beta\text{-}$ электроциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы для этих объектов не реализуется, в то время как УФ-облучение исходных терариленов приводит исключительно к продуктам сжатия 4-пиранонового цикла. Впервые показана возможность выделения целевого  $\alpha$ -гидроксидикетона в чистом виде. В то же время предложен способ улавливания нестабильных  $\alpha$ -гидроксидикетонов *in situ* с использованием реакции с 1,2-фенилендиамином. На основе вышеупомянутого протокола был предложен метод синтеза широкого спектра конденсированных хиноксалинов.

### 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах “Bruker AM300” (при 300 МГц для  $^1\text{H}$ , при 75 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), “Bruker Fourier 300HD” (при 300 МГц для  $^1\text{H}$ , при 75 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), “Bruker Avance 400” (при 400 МГц для  $^1\text{H}$ , при 101 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), “Bruker DRX500” (при 500 МГц для  $^1\text{H}$ , при 125 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), “Bruker AV600” (при 600 МГц для  $^1\text{H}$ , при 151 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) в растворах ДМСО- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{AcOH-}d_4$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали химические сдвиги сигналов остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя: для ДМСО- $d_6$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.50 м.д.,  $\delta_{\text{C}}$  39.52 м.д.), для  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}}$  7.26 м.д.,  $\delta_{\text{C}}$  77.16 м.д.), для  $\text{AcOH-}d_4$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.04 м.д.,  $\delta_{\text{C}}$  178.99 м.д.), для  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta_{\text{H}}$  4.79 м.д.)

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре “Bruker ALPHA-T FT-IR”. Использовалась прессовка с KBr.

Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на спектрометре “Bruker microTOF II” методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре – 3200 V) ионах. Диапазон сканирования масс –  $m/z$  50–3000 Д, калибровка – внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), при температуре интерфейса – 180°C.

УФ-спектры записывали с помощью “Agilent Cary 60” используя ацетонитрил в качестве растворителя.

Угол оптического вращения измеряли на поляриметре “Jasco P-2000” и калибровали чистым растворителем в качестве холостого опыта.

Температуры плавления определяли на столике Voetius и не корректировали.

Данные рентгеновской дифракции собирали на дифрактометре двух дифрактометрах – “Bruker Quest D8”, оборудованном площадным детектором “Photon-III” (методы беззатворного  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования), с использованием графит-монокроматизированного  $\text{Mo K}\alpha$ -излучения при 100° К. Также использовался четырехкруговой дифрактометр “Rigaku Synergy S”, оснащенный площадным детектором “HyPix600HE” (каппа-геометрия, метод  $\omega$ -сканирования без затвора), с использованием монокроматизированного  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Данные рентгеновской дифракции были собраны при 100° К.

Фотохимические реакции проводили в коммерческих пробирках со шлифом на 10 мл, круглодонных колбах на 25 мл. УФ-облучение проводили с помощью лампы “Vilber Lourmat VL-6.LM” (365 нм, 312 нм, 6 W, интенсивность 8 мВт/см<sup>2</sup>). Для реакций, требующих нагревания, использовали магнитную мешалку “IKA C-MAG HS 7”.

Коммерчески доступные реагенты и растворители использовались без дополнительной очистки.

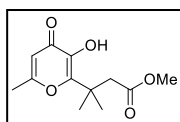
Исходные соединения: илиден **2a** [208], метиловые эфиры **4b-f** [173], монокетоны **17** [174], аминокетоны **30** [174], аминифураны **44** [193], енаминоны **53** [174], соединения **58** и **59** [207] были получены по методам описанным в литературе.

### 3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1.1.

Синтез метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-метилбутаноата **4a**.

Смесь алломальтола **1** (3 ммоль, 0,38 г), 2,2-диметил-5-(пропан-2-илиден)-1,3-диоксана-4 б-диона **2a** (4,5 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (3,3 ммоль) в MeOH (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли H<sub>2</sub>O (5 мл) и полученную смесь оставляли на ночь. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали и промывали 50%-ным водным MeOH (3 x 5 мл). Выход соединения **4a** 68%.

Метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-метилбутаноат (**4a**). Белый



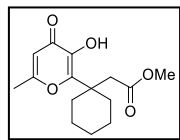
порошок; выход 68% (0,49 г); т.пл. 88-90°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.56 (с, 1H), 6.21 (с, 1H), 3.52 (с, 3H), 2.79 (с, 2H), 2.23 (с, 3H), 1.36 (с, 6H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 171.3, 163.9, 153.5, 141.2, 110.4, 51.1, 42.8, 37.2, 25.2, 19.1. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3250, 2987, 2957, 1740, 1648, 1617, 1580, 1483, 1459, 1435, 1396, 1346, 1212, 1171, 1125, 1011, 962, 846, 770, 705. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 241.1071; найдено: 241.1061.

Синтез метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноатов **4b-и**.

Смесь алломальтола **1** (3 ммоль, 0,38 г), соответствующего карбонильного соединения **3** (3,3 ммоль), кислоты Мельдрума **2b** (3,6 ммоль, 0,52 г) и Et<sub>3</sub>N (3,3 ммоль, 0,33 г) в MeOH (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Выпавший продукт отфильтровывали и промывали MeOH (3 x 5 мл).

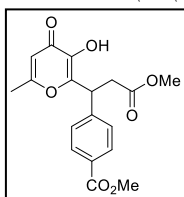
Метил-2-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)циклогексил)ацетат (**4b**). Белый



порошок; выход 78% (0,66 г); 119-121°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.57 (с, 1H), 6.23 (с, 1H), 3.48 (с, 3H), 2.66 (с, 2H), 2.38 – 2.32 (м, 2H), 2.24 (с, 3H), 1.60 – 1.52 (м, 2H), 1.50 – 1.36 (м, 3H), 1.34 – 1.25 (м, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126

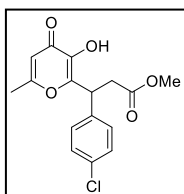
МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 170.8, 164.3, 151.7, 142.2, 110.2, 51.1, 42.4, 41.7, 33.1, 25.2, 22.5, 19.6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3278, 2952, 2923, 2857, 1738, 1642, 1613, 1579, 1460, 1433, 1338, 1208, 1159, 1007, 973, 921, 856, 769, 704. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>[M+H]<sup>+</sup>: 281.1384; найдено: 281.1378.

*Метил-4-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-метокси-3-оксопропил)бензоат*



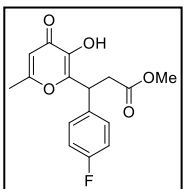
(**4g**). Белый порошок; выход 82% (0,85 г); 151-153°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.04 (с, 1H), 7.91 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7,48 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 6.19 (с, 1H), 4,77 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.55 (с, 3H), 3.17 (дд,  $J = 16.4, 8.4$  Гц, 1H), 3.07 (дд,  $J = 16.4, 7.6$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 171.0, 165.9, 164.4, 149.6, 145.4, 141.2, 129.6, 128.5, 127.9, 111.2, 52.1, 51.6, 39.5, 35.9, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3240, 2956, 1725, 1657, 1619, 1585, 1452, 1436, 1279, 1226, 1203, 1157, 1110, 990, 940, 855, 769, 711. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 347.1125; найдено: 347.1121.

*Метил-3-(4-хлорфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (**4h**).



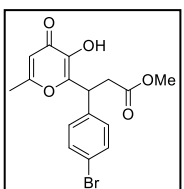
Белый порошок; выход 88% (0,59 г); 151-153°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.00 (с, 1H), 7.37 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 7.35 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.19 (с, 1H), 4.70 (т,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.13 (дд,  $J = 16.4, 8.3$  Гц, 1H), 3.02 (дд,  $J = 16.3, 7.6$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 171.1, 164.3, 149.9, 141.0, 139.0, 131.8, 129.4, 128.6, 111.2, 51.6, 38.9, 36.0, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3268, 1740, 1657, 1619, 1585, 1493, 1457, 1440, 1390, 1365, 1346, 1224, 1203, 1155, 1108, 1095, 991, 859, 832, 758, 680. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 323.0681; найдено: 323.0673.

*Метил 3-(4-фторфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (**4i**).



Белый порошок; выход 73% (0,67 г); 118-120°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.94 (с, 1H), 7.44 – 7.29 (м, 2H), 7.20 – 7.06 (м, 2H), 6.18 (с, 1H), 4.69 (т,  $J = 7,9$  Гц, 1H), 3.54 (с, 3H), 3.13 (дд,  $J = 16.3, 8.3$  Гц, 1H), 3.00 (дд,  $J = 16.3, 7.7$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 171.1, 164.3, 161.3 (д,  $J_{\text{CF}} = 243.2$  Гц), 150.2, 140.9, 136.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 3.1$  Гц), 129.4 (д,  $J_{\text{CF}} = 8.1$  Гц), 115.4 (д,  $J_{\text{CF}} = 21.2$  Гц), 111.2, 51.5, 38.8, 36.3, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3432, 3216, 1722, 1654, 1629, 1594, 1509, 1460, 1437, 1367, 1343, 1248, 1225, 1186, 1165, 1089, 1001, 953, 875, 837. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 307.0976; найдено: 307.0976.

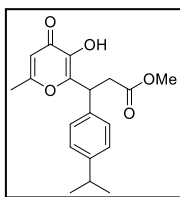
*Метил 3-(4-бромфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (**4j**).



Желтоватый порошок; выход 85% (0,94 г); 134-136°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.98 (уш. с, 1H), 7.51 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.28 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.18 (с, 1H), 4.66 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.12 (дд,  $J = 16.4, 8.3$  Гц, 1H), 3.02 (дд,  $J = 16.4, 7.6$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.45, 171.01, 164.28, 149.79, 140.86, 139.38, 131.53, 129.72, 120.27, 111.14, 51.55, 35.90, 19.07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3269, 1737, 1657, 1618, 1585, 1489, 1456, 1439, 1365, 1346, 1225, 1202, 1156, 991, 829, 756. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 367.0176; найдено: 367.0169.

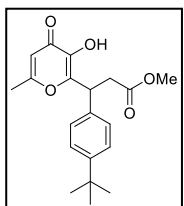


*Метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-3-(4-изопропилфенил)пропаноат*



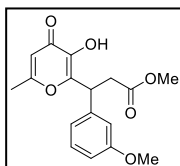
**(4k)**. Желтоватый порошок; выход 70% (0,7 г); 134-136°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.90 (с, 1H), 7.23 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.18 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.17 (с, 1H), 4.65 (т, *J* = 8.0 Гц, 1H), 3.54 (с, 3H), 3.12 (дд, *J* = 16.3, 8.6 Гц, 1H), 2.99 (дд, *J* = 16.3, 7.4 Гц, 1H), 2.83 (п, *J* = 6.9 Гц, 1H), 2.24 (с, 3H), 1.17 (с, 3H), 1.15 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 171.2, 164.1, 150.6, 147.1, 140.8, 137.4, 127.3, 126.6, 111.1, 51.5, 39.1, 36.2, 33.0, 23.8, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3210, 2957, 1736, 1660, 1623, 1590, 1458, 1441, 1387, 1367, 1339, 1232, 1215, 952, 856, 831. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 331.1540; найдено: 331.1541.

*Метил-3-(4-(трет-бутил)фенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)пропаноат*



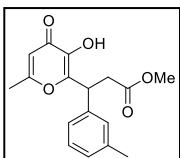
**(4l)**. Желтоватый порошок; выход 74% (0,77 г); 167-169°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.89 (с, 1H), 7.33 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.25 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.18 (с, 1H), 4.67 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.13 (дд, *J* = 16.3, 8.6 Гц, 1H), 3.00 (дд, *J* = 16.3, 7.3 Гц, 1H), 2.24 (с, 3H), 1.24 (с, 9H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 171.2, 164.1, 150.6, 149.4, 140.8, 137.0, 127.1, 125.5, 111.1, 51.5, 38.9, 36.2, 34.1, 31.1, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3212, 2958, 1734, 1659, 1623, 1588, 1516, 1458, 1441, 1388, 1364, 1339, 1215, 1006, 951, 854, 774, 555. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 345.1697; найдено: 345.1686.

*Метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-3-(3-метоксифенил)пропаноат*



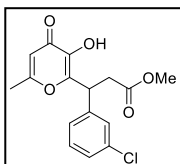
**(4m)**. Белый порошок; выход 67% (0,64 г); т.пл. 131-133°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.93 (с, 1H), 7.26 – 7.21 (м, 1H), 6.91 – 6.86 (м, 2H), 6.82 (дд, *J* = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 6.18 (с, 1H), 4.67 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 3.72 (с, 3H), 3.55 (с, 3H), 3.13 (дд, *J* = 16.3, 8.5 Гц, 1H), 3.01 (дд, *J* = 16.3, 7.4 Гц, 1H), 2.24 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 171.2, 164.3, 159.4, 150.4, 141.6, 141.0, 129.8, 119.6, 113.5, 112.2, 111.2, 55.0, 51.6, 39.5, 36.2, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3273, 2953, 1740, 1656, 1618, 1583, 1456, 1434, 1345, 1293, 1229, 1021, 1154, 1058, 989, 942, 857, 757, 708. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 319.1188; найдено: 319.1176.

*Метил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-3-(*m*-толил)пропаноат* **(4n)**.



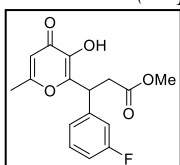
Желтоватый порошок; выход 70% (0,64 г); т.пл. 147-149°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.91 (с, 1H), 7.23 – 7.17 (м, 1H), 7.15 – 7.09 (м, 2H), 7.05 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.18 (с, 1H), 4.67 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.12 (дд, *J* = 16.2, 8.5 Гц, 1H), 3.00 (дд, *J* = 16.3, 7.5 Гц, 1H), 2.27 (с, 3H), 2.24 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 171.2, 164.2, 150.5, 140.9, 140.0, 137.8, 128.6, 128.1, 127.8, 124.4, 111.1, 51.5, 39.4, 36.3, 21.0, 19.1. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3279, 1739, 1654, 1617, 1582, 1457, 1432, 1388, 1344, 1255, 1236, 1205, 1062, 947, 709. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 303.1227; найдено: 303.1230.

*Метил-3-(3-хлорфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (4o).



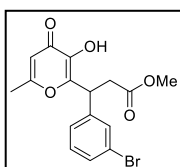
Желтоватый порошок; выход 77% (0,75 г); 195-197°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.02 (с, 1H), 7.41 – 7.25 (м, 4H), 6.19 (с, 1H), 4.68 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.16 (дд,  $J = 16.5, 8.4$  Гц, 1H), 3.04 (дд,  $J = 16.5, 7.5$  Гц, 1H), 2.25 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 171.1, 164.3, 149.7, 142.5, 141.1, 133.2, 130.6, 127.4, 127.2, 126.2, 111.2, 51.6, 39.3, 35.9, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3276, 2954, 1740, 1655, 1617, 1583, 1456, 1434, 1388, 1344, 1252, 1230, 1205, 1083, 1058, 977, 945, 755, 707, 688. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 323.0681; найдено: 323.0675.

*Метил-3-(3-фторфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (4p).



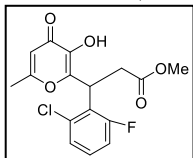
Белый порошок; выход 69% (0,64 г); 139-141°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.98 (с, 1H), 7.43 – 7.30 (м, 1H), 7.20 – 7.02 (м, 3H), 6.18 (с, 1H), 4.70 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.15 (дд,  $J = 16.4, 8.5$  Гц, 1H), 3.04 (дд,  $J = 16.4, 7.4$  Гц, 1H), 2.25 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 171.1, 164.3, 162.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 244.0$  Гц), 149.8, 142.8 (д,  $J_{\text{CF}} = 7.3$  Гц), 141.1, 130.6 (д,  $J_{\text{CF}} = 8.3$  Гц), 123.7 (д,  $J_{\text{CF}} = 2.7$  Гц), 114.3 (д,  $J_{\text{CF}} = 21.7$  Гц), 114.0 (д,  $J_{\text{CF}} = 20.8$  Гц), 111.2, 51.6, 39.2, 35.9, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3270, 1737, 1657, 1617, 1586, 1490, 1442, 1391, 1370, 1346, 1250, 1225, 1199, 1161, 991, 940, 897, 859, 794, 755, 706. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 307.0976; найдено: 307.0975.

*Метил-3-(3-бромфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат* (4q).



Желтоватый порошок; выход 83% (0,91 г); 125-127°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.05 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.46 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1H), 7.36 – 7.24 (м, 2H), 6.19 (с, 1H), 4.67 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.55 (с, 3H), 3.15 (дд,  $J = 16.5, 8.4$  Гц, 1H), 3.04 (дд,  $J = 16.5, 7.5$  Гц, 1H), 2.25 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 171.0, 164.3, 149.7, 142.7, 141.1, 130.9, 130.3, 130.1, 126.5, 121.8, 111.2, 51.6, 39.2, 35.9, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3277, 1741, 1655, 1617, 1583, 1456, 1432, 1388, 1344, 1252, 1230, 1204, 1073, 976, 945, 859, 798, 753, 705. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 367.0176; найдено: 367.0162.

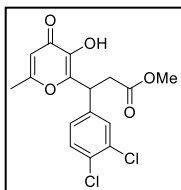
*Метил-3-(2-хлор-6-фторфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат*



(4r). Белый порошок; выход 77% (0,79 г); 169-171°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.93 (с, 1H), 7.38 – 7.29 (м, 2H), 7.23 – 7.14 (м, 1H), 6.22 (с, 1H), 5.19 (дд,  $J = 9.8, 6.3$  Гц, 1H), 3.60 (с, 3H), 3.20 (дд,  $J = 16.5, 9.8$  Гц, 1H), 2.94 (дд,  $J = 16.4, 6.4$  Гц, 1H), 2.22 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.3, 171.0, 163.8, 161.3 (д,  $J_{\text{CF}} = 248.4$  Гц), 147.8, 141.6, 134.0 (д,  $J_{\text{CF}} = 6.4$  Гц), 129.8 (д,  $J_{\text{CF}} = 10.1$  Гц), 125.9 (д,  $J_{\text{CF}} = 3.0$  Гц), 125.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 16.4$  Гц), 115.1 (д,  $J_{\text{CF}} = 23.2$  Гц), 111.3, 51.7, 34.2, 33.6 (д,  $J_{\text{CF}} = 3.1$  Гц), 19.0. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3434, 3235, 3086, 2995, 2951, 2852, 1724, 1654, 1620, 1585, 1461, 1438, 1384, 1371, 1345, 1251, 1222, 1191, 1167, 1093, 1005, 955, 886, 869, 783,

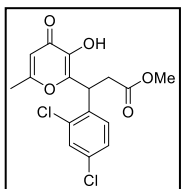
700. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}ClFO_5$   $[M+H]^+$ : 341.0587; найдено: 341.0588.

*Метил-3-(3,4-дихлорфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат (4s).*



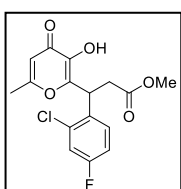
Оранжевый порошок; выход 88% (0,94 г); т.пл. 163-165°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.05 (с, 1H), 7.72 – 7.47 (м, 2H), 7.32 (д,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 6.19 (с, 1H), 4.68 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.56 (с, 3H), 3.16 (дд,  $J = 16.5, 8.4$  Гц, 1H), 3.05 (дд,  $J = 16.4, 7.4$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.7, 170.8, 164.4, 148.3, 141.9, 136.5, 133.7, 132.6, 130.4, 128.9, 127.7, 111.2, 51.7, 36.4, 35.6, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3375, 3273, 1737, 1655, 1618, 1583, 1472, 1456, 1434, 1388, 1345, 1263, 1249, 1229, 1206, 1061, 1034, 980, 945, 856, 756 Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}Cl_2O_5$   $[M+H]^+$ : 357.0291; найдено: 357.0290.

*Метил-3-(2,4-дихлорфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат (4t).*



Белый порошок; выход 86% (0,92 г); 139-141°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.03 (с, 1H), 7.61 (д,  $J = 2.0$  Гц, 1H), 7.45 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.40 (дд,  $J = 8.5, 2.1$  Гц, 1H), 6.20 (с, 1H), 5.06 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.56 (с, 3H), 3.08 (дд,  $J = 16.3, 8.6$  Гц, 1H), 2.99 (дд,  $J = 16.4, 7.3$  Гц, 1H), 2.22 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 171.0, 164.4, 149.3, 141.2, 141.1, 131.2, 130.8, 129.9, 129.6, 127.9, 111.3, 51.6, 38.8, 35.7, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3435, 3207, 2948, 1738, 1663, 1623, 1589, 1472, 1437, 1386, 1345, 1300, 1269, 1249, 1216, 1184, 1149, 1047, 1027, 793, 774. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}Cl_2O_5$   $[M+H]^+$ : 357.0291; найдено: 357.0292.

*Метил-3-(2-хлор-4-фторфенил)-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)пропаноат*

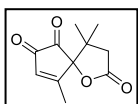


**(4u)**. Белый порошок; выход 84% (0,86 г); т.пл. 95-97°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.99 (с, 1H), 7.51 – 7.42 (м, 2H), 7.25 – 7.17 (м, 2H), 6.21 (с, 1H), 5.07 (т,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 3.56 (с, 3H), 3.08 (дд,  $J = 16.4, 8.7$  Гц, 1H), 2.99 (дд,  $J = 16.3, 7.2$  Гц, 1H), 2.23 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 170.8, 164.4, 160.8 (д,  $J_{CF} = 247.6$  Гц), 148.6, 141.5, 133.66, 133.4 (д,  $J_{CF} = 10.7$  Гц), 130.4 (д,  $J_{CF} = 8.9$  Гц), 116.7 (д,  $J_{CF} = 25.2$  Гц), 114.8 (д,  $J_{CF} = 20.9$  Гц), 111.2, 51.7, 36.2, 35.8, 19.1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3435, 3241, 2951, 1737, 1658, 1621, 1589, 1489, 1456, 1438, 1384, 1348, 1298, 1272, 1228, 1214, 1168, 901, 856. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}ClFO_5$   $[M+H]^+$ : 341.0587; найдено: 341.0596.

Экспериментальная методика фотохимического синтеза спиро- $\gamma$ -бутиролактонов **5**.

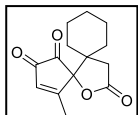
Раствор соединения **4** (1 ммоль) в AcOH (15 мл) облучали лампой Vilber Lourmat VL-6.LM (312 нм, 6 Вт) в течение 48 ч при 27°C в обычной стеклянной посуде. Полученную смесь упаривали в вакууме и перекристаллизовывали из изопропанола (для соединений **4b-u**) или диэтилового эфира (для соединения **4a**). Полученный продукт отфильтровывали и промывали соответствующим растворителем (3 x 5 мл).

4,4,9-Триметил-1-оксастиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5a**). Оранжевый порошок; выход



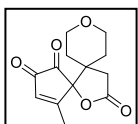
44% (0,09 г); т.пл. 156-158°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 (д,  $J = 1.4$  Гц, 1H), 2.89 (д,  $J = 17.1$  Гц, 1H), 2.41 (д,  $J = 17.0$  Гц, 1H), 2.36 (д,  $J = 1.4$  Гц, 3H), 1.25 (с, 3H), 1.06 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  198.1, 175.5, 154.0, 138.8, 131.7, 108.3, 87.9, 42.8, 41.2, 26.0, 22.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3432, 2982, 1799, 1769, 1724, 1587, 1413, 1376, 1239, 1225, 1188, 1157, 1124, 1110, 996, 969, 929, 858, 693. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 209.0808; найдено: 209.0816.

4-Метил-14-оксадистиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадец-3-ен-1,2,13-трион (**5b**). Желтый порошок;



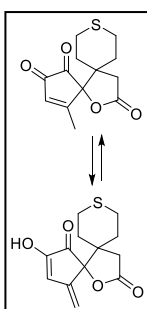
выход 44% (0,11 г); 152-154°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16 (с, 1H), 2.73 (д,  $J = 6.0$  Гц, 2H), 2.35 (с, 3H), 1.82 – 1.73 (м, 3H), 1.42 – 1.14 (м, 7H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  198.4, 175.4, 154.1, 138.6, 131.6, 108.5, 88.8, 47.0, 36.2, 32.4, 31.6, 25.0, 22.9, 21.6. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3429, 3073, 2998, 2939, 2854, 1798, 1773, 1721, 1590, 1440, 1419, 1376, 1235, 1194, 1166, 1023, 988. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 249.1121; найдено: 249.1122.

4-Метил-9,14-диоксадистиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадец-3-ен-1,2,13-трион (**5c**). Оранжевый



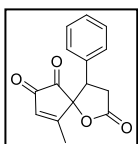
порошок; выход 51% (0,13 г); 177-179°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.22 (с, 1H), 3.93 (дд,  $J = 25.5, 12.4, 4.6$  Гц, 2H), 3.48 (тд,  $J = 12.0, 2.3$  Гц, 1H), 3.31 (тд,  $J = 12.2, 2.3$  Гц, 1H), 2.94 – 2.76 (м, 2H), 2.36 (с, 3H), 1.79–1.63 (м, 2H), 1.59 – 1.52 (м, 1H), 1.24 – 1.16 (м, 1H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  197.7, 175.0, 154.1, 138.4, 132.0, 108.9, 88.0, 63.9, 63.1, 44.5, 35.7, 32.7, 31.8. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3434, 3048, 2995, 2983, 2964, 2945, 2930, 2882, 2861, 1800, 1773, 1725, 1591, 1240, 1196, 1164, 1135, 1102, 1102, 1039, 1020, 988, 977. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 251.0914; найдено: 251.0913.

4-метил-14-окса-9-тиадистиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадек-3-ен-1,2,13-трион (**5d**). Оранжевый



порошок; выход 56% (0,15 г); т.пл. 243-245°C. Енольная форма в растворе  $\text{DMCO-}d_6$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  11.10 (с, 1H), 7.11 (с, 1H), 5.33 (с, 1H), 5.00 (с, 1H), 2.90 – 2.51 (м, 5H), 2.48 – 2.41 (м, 1H), 1.95 – 1.87 (м, 1H), 1.82 – 1.67 (м, 1H), 1.63 (д,  $J = 13.0$  Гц, 1H), 1.42 (тд,  $J = 12.7, 3.8$  Гц, 1H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  198.0, 175.0, 154.1, 138.2, 131.8, 108.8, 88.5, 46.5, 35.3, 33.4, 32.9, 24.5, 23.4. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3421, 2990, 2968, 2952, 2924, 2905, 1795, 1769, 1727, 1581, 1440, 1412, 1221, 1196, 1196, 1169, 1129, 1110, 1039, 985, 953, 930. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 267.0686; найдено: 267.0688.

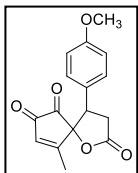
9-Метил-4-фенил-1-оксастиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5e**). Желтый порошок; выход 44%



(0,11 г); 150-152°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 – 7.23 (м, 2H), 7.22 (с, 1H), 7.03 – 6.90 (м, 3H), 3.93 (дд,  $J = 13.5, 8.2$  Гц, 1H), 3.50 (дд,  $J = 13.5, 8.2$  Гц, 1H), дд,  $J = 17.2, 13.5$  Гц, 1H), 2.93 (дд,  $J = 17.2, 8.2$  Гц, 1H), 2.38 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$

ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 196.6, 183.6, 173.2, 168.3, 141.4, 130.0, 129.5, 129.4, 128.6, 85.7, 47.4, 32.0, 14.8. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3434, 1806, 1774, 1725, 1598, 1201, 1160, 1121, 1050, 976, 698, 686. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 257.0808; найдено: 257.0805.

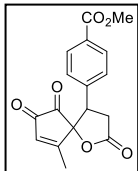
4-(4-метоксифенил)-9-метил-1-окса Spiro[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5f**). Желтый порошок;



выход 55% (0,16 г); 208-210°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.97 (с, 1H), 6.92 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 6.79 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 3.92 (дд, J = 13.6, 8.2 Гц), 1H), 3.75 (с, 3H), 3.47 (дд, J = 17.1, 13.5 Гц, 1H), 2.94 (дд, J = 17.2, 8.2 Гц, 1H), 2.40 (с, 3H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 196.8, 175.2, 158.8, 154.1, 142.4, 131.8, 128.9, 124.9, 113.8, 107.4, 85.1, 55.0, 47.4, 32.3. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3431, 1801, 1774, 1722, 1612, 1598, 1306, 1253, 1205, 1183, 1160, 1127, 1049, 1027, 977, 917, 871, 826. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 287.0914; найдено: 287.0913.

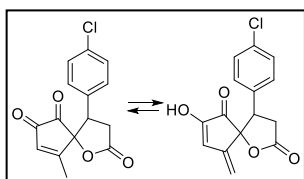
Метил-4-(6-метил-2,8,9-триоксо-1-окса Spiro[4.4]нон-6-ен-4-ил)бензоат (**5g**). Оранжевый



порошок; выход 57% (0,18 г); т.пл. 218-220°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.96 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.10 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.00 (с, 1H), 4.03 (дд, J = 13.4, 8.2 Гц), 1H), 3.90 (с, 3H), 3.57 (дд, J = 17.2, 13.3 Гц, 1H), 3.00 (дд, J = 17.1, 8.2 Гц, 1H), 2.44 (с, 3H).

ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 196.3, 183.4, 172.7, 168.1, 166.1, 141.7, 135.1, 131.2, 130.6, 128.7, 85.3, 52.5, 47.2, 32.0, 14.8. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3430, 2957, 1805, 1774, 1724, 1598, 1429, 1379, 1287, 1242, 1204, 1187, 1161, 1107, 1048, 1018, 978, 960, 917, 856, 790, 768, 706, 687. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 315.0863; найдено: 315.0860.

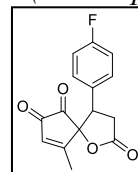
4-(4-хлорфенил)-9-метил-1-окса Spiro[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5h**). Желтый порошок;



выход 63% (0,18 г); 253-255°C. Енольная форма в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 10.79 (с, 1H), 7.35 (д, J = 7.7 Гц, 2H), 7.16 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 6.97 (с, 1H), 5.50 (с, 1H), 5.38 (с, 1H), 4.23 (дд, J = 12.8, 8.3 Гц, 1H), 3.52-3.36 (м, 1H), 2.87 (дд, J = 16.9,

8.1 Гц, 1H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 197.0, 175.4, 154.5, 142.5, 133.1, 132.7, 132.5, 130.1, 128.9, 108.4, 85.3, 47.7, 32.5. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3434, 1807, 1776, 1725, 1635, 1596, 1495, 1421, 1201, 1051, 978, 831. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 291.0419; найдено: 291.0415.

4-(4-Фторфенил)-9-метил-1-окса Spiro[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5i**). Желтый порошок;

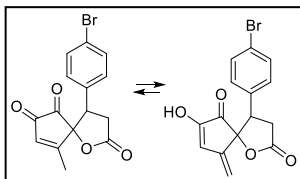


выход 46% (0,13 г); т.пл. 245-247°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.06 – 7.00 (м, 5H), 3.98 (дд, J = 13.5, 8.3 Гц, 1H), 3.51 (дд, J = 17.2, 13.4 Гц, 1H), 3.01 (дд, J = 17.2, 13.4 Гц, 1H), J = 17.2, 8.2 Гц, 1H), 2.44 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц,

CDCl<sub>3</sub>) δ 196.6, 183.5, 172.8, 168.2, 164.0, 141.5, 130.4 (д, J<sub>CF</sub> = 8.4 Гц), 125.5, 116.7 (д, J<sub>CF</sub> = 21.8 Гц), 85.5, 46.7, 32.3, 14.8. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3434, 1809, 1777, 1726, 1597,

1513, 1424, 1226, 1202, 1167, 1128, 1053, 978, 918, 870, 838. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{11}FO_4$   $[M+NH_4]^+$ : 292.0980; найдено: 292.0987.

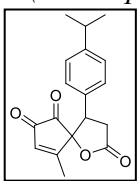
4-(4-бромфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5j**). Желтый порошок;



выход 58% (0,2 г); 247-249°C. Енольная форма в растворе  $DMCO-d_6$ .  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  10.81 (с, 1H), 7.48 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.10 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.97 (с, 1H), 5.50 (с, 1H), 5.38 (с, 1H), 4.22 (дд,  $J = 13.2, 8.3$  Гц, 1H), 3.43 (дд,  $J = 17.1, 13.2$  Гц, 1H), 2.87

(дд,  $J = 17.1, 8.3$  Гц, 1H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (76 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  196.5, 174.9, 154.1, 142.1, 132.7, 132.0, 131.4, 130.0, 121.2, 108.0, 84.8, 47.4, 32.0. ИК спектр,  $\nu, cm^{-1}$ : 3432, 1805, 1775, 1724, 1595, 1490, 1420, 1202, 1164, 1125, 1050, 1008, 977, 917, 827, 689. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{11}BrO_4$   $[M+NH_4]^+$ : 352.0179; найдено: 352.0182.

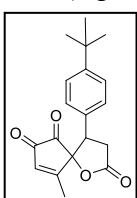
4-(4-изопропилфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5k**). Желтый



порошок; выход 43% (0,13 г); 152-154°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.14 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 6.97 (с, 1H), 6.93 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 3.94 (дд,  $J = 13.6, 8.2$  Гц), 1H), 3.52 (дд,  $J = 17.3, 13.5$  Гц, 1H), 2.94 (дд,  $J = 17.2, 8.1$  Гц, 1H), 2.89 – 2.76 (м, 1H), 2.40 (с, 3H), 1.19 (с, 3H), 1.17 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.7,

183.7, 173.3, 168.3, 150.3, 141.3, 128.6, 127.6, 127.2, 85.8, 47.1, 33.8, 32.2, 23.9, 14.8. ИК спектр,  $\nu, cm^{-1}$ : 3432, 2966, 1794, 1775, 1727, 1603, 1205, 1163, 1124, 1048, 975, 918, 843, 829. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{18}H_{18}O_4$   $[M+H]^+$ : 299.1278; найдено: 299.1277.

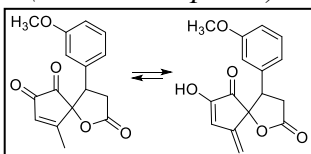
4-(4-(трет-бутил)фенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5l**). Желтый



порошок; выход 48% (0,18 г); 178-180°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.29 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 6.97 (с, 1H), 6.94 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 3.94 (дд,  $J = 13.6, 8.2$  Гц), 1H), 3.52 (дд,  $J = 17.3, 13.6$  Гц, 1H), 2.94 (дд,  $J = 17.1, 8.0$  Гц, 1H), 2.41 (с, 3H), 1.25 (с, 9H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.6, 183.7, 173.3, 168.4, 141.3, 139.4,

130.2, 130.0, 129.3, 129.2, 125.7, 85.8, 47.3, 32.1, 21.5, 14.8. ИК спектр,  $\nu, cm^{-1}$ : 3435, 2964, 1794, 1774, 1729, 1065, 1204, 1049, 976. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{20}O_4$   $[M+H]^+$ : 313.1434; найдено: 313.1434.

4-(3-метоксифенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5m**). Желтый

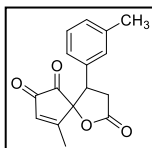


порошок; выход 51% (0,15 г); т.пл. 148-150°C. Енольная форма в растворе  $DMCO-d_6$ .  $^1H$  ЯМР (500 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  10.76 (уш. с, 1H), 7.22 – 7.15 (м, 1H), 6.97 (с, 1H), 6.85 – 6.79 (м, 1H), 6.73 – 6.68

(м, 1H), 6.68 – 6.65 (м, 1H), 5.48 (с, 1H), 5.36 (с, 1H), 4.19 (дд,  $J = 13.3, 8.3$  Гц, 1H), 3.69 (с, 3H), 3.43 (дд,  $J = 17.1, 13.3$  Гц, 1H), 2.86 (дд,  $J = 17.0, 8.2$  Гц, 1H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (76 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  196.7, 175.1, 159.1, 154.1, 142.5, 134.8, 131.8, 129.5, 120.0, 113.7, 113.0, 107.5, 85.0, 55.0, 47.9, 32.2. ИК спектр,  $\nu, cm^{-1}$ : 3430, 2932, 1805, 1774, 1722, 1600, 1469, 1264, 1201,

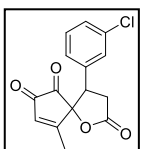
1124, 1050, 1034, 977, 788, 686. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}O_5$   $[M+H]^+$  : 287.0914; найдено: 287.0911.

9-Метил-4-(*m*-толил)-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5n**). Желтый порошок; выход



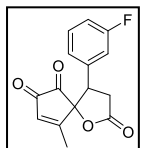
39% (0,11 г); 194-195°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.23 – 7.12 (м, 1H), 7.12 – 7.04 (м, 1H), 6.97 (с, 1H), 6.83 – 6.77 (м, 2H), 3.93 (дд,  $J = 13.5$ , 8.1 Гц, 1H), 3.52 (дд,  $J = 17.2$ , 13.5 Гц, 1H), 2.95 (дд,  $J = 17.2$ , 8.1 Гц, 1H), 2.41 (с, 3H), 2.28 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.6, 183.7, 173.3, 168.4, 141.3, 139.4, 130.2, 130.0, 129.3, 129.2, 125.7, 85.8, 47.3, 32.1, 21.5, 14.8. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3433, 3009, 2921, 1806, 1776, 1724, 1598, 1427, 1379, 1233, 1201, 1161, 1122, 1050, 1020, 978, 795, 704, 689. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{16}H_{14}O_4$   $[M+NH_4]^+$ : 288.1230; найдено: 288.1237.

4-(3-Хлорфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5o**). Желтый порошок;



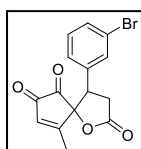
выход 57% (0,17 г); 194-196°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.30 – 7.20 (м, 1H), 7.03 (с, 1H), 6.99 (с, 1H), 6.95 – 6.89 (м, 2H), 3.94 (дд,  $J = 13.5$ , 8.2 Гц, 1H), 3.49 (дд,  $J = 17.2$ , 13.4 Гц, 1H), 2.97 (дд,  $J = 17.2$ , 8.2 Гц, 1H), 2.42 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.4, 183.6, 172.7, 168.2, 141.7, 135.5, 132.4, 130.8, 129.7, 129.1, 126.4, 85.3, 46.8, 32.1, 14.9. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3435, 1808, 1773, 1726, 1595, 1479, 1434, 1195, 1049, 980, 933, 793, 684. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{11}ClO_4$   $[M+H]^+$ : 291.0419; найдено: 291.0419.

4-(3-Фторфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5p**). Желтый порошок;



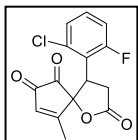
выход 41% (0,11 г); 199-201°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.35 – 7.26 (м, 1H), 7.03 (с, 1H), 7.01–6.94 (м, 1H), 6.86 – 6.77 (м, 1H), 6.77–6.68 (м, 1H), 3.97 (дд,  $J = 13.4$ , 8.2 Гц, 1H), 3.50 (дд,  $J = 17.1$ , 13.5 Гц, 1H), 2.99 (дд,  $J = 17.1$ , 8.2 Гц, 1H), 2.42 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.3, 183.5, 172.7, 168.2, 163.0 (д,  $J_{CF} = 244$  Гц), 141.7, 132.7, 131.3 (д,  $J_{CF} = 8.3$  Гц), 124.1 (д,  $J_{CF} = 3.1$  Гц), 116.6 (д,  $J_{CF} = 20.7$  Гц), 116.0 (д,  $J_{CF} = 22.5$  Гц), 85.3, 46.9, 32.1, 14.8. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3435, 1806, 1775, 1725, 1594, 1491, 1451, 1235, 1202, 1050, 956, 794, 685. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{11}FO_4$   $[M+H]^+$ : 275.0714; найдено: 275.0716.

4-(3-Бромфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5q**). Желтый порошок;



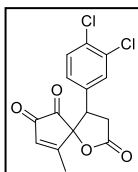
выход 52% (0,18 г); 185-187°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.54 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 7.37 (с, 1H), 7.32 – 7.28 (м, 1H), 7.15 (с, 1H), 7.08 (д,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 4.04 (дд,  $J = 13.4$ , 8.2 Гц, 1H), 3.60 (дд,  $J = 17.2$ , 13.4 Гц, 1H), 3.08 (дд,  $J = 17.1$ , 8.2 Гц, 1H), 2.53 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  196.4, 183.5, 172.6, 168.2, 141.7, 132.6, 132.6, 132.0, 131.0, 126.9, 123.5, 85.2, 46.7, 32.0, 14.8. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3434, 1807, 1774, 1595, 1477, 1430, 1234, 1193, 1160, 1119, 1049, 979, 794, 684. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{11}BrO_4$   $[M+NH_4]^+$ : 352.0179 ; найдено: 352.0184.

4-(2-Хлор-6-фторфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5r**). Желтый



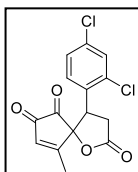
порошок; выход 60% (0,19 г); 202-204°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.15 (м, 2H), 7.07 – 6.94 (м, 2H), 4.54 (т, *J* = 10.2 Гц, 1H), 3.84 (ддд, *J* = 17.8, 11.0, 2.9 Гц, 1H), 2.99 (дд, *J* = 17.7, 9.4 Гц, 1H), 2.44 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (76 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 194.4, 183.8, 172.9, 170.4, 161.9 (д, *J*<sub>CF</sub> = 253.5 Гц), 140.4, 136.0 (д, *J*<sub>CF</sub> = 6.2 Гц), 131.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 10.6 Гц), 126.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 3.4 Гц), 117.7 (д, *J*<sub>CF</sub> = 13.8 Гц), 116.4 (д, *J*<sub>CF</sub> = 24.0 Гц), 84.8, 41.7 (д, *J*<sub>CF</sub> = 2.1 Гц), 31.1 (д, *J*<sub>CF</sub> = 11.7 Гц), 15.5. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3433, 1795, 1774, 1724, 1597, 1457, 1207, 1124, 1053, 978, 926, 888, 785. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ClFO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 309.0324; найдено: 309.0324.

4-(3,4-Дихлорфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5s**). Желтый



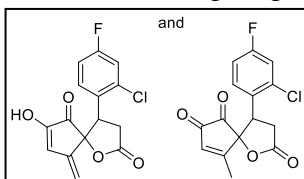
порошок; выход 55% (0,1 г); 229-231°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.38 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.10 (с, 1H), 7.06 (с, 1H), 6.88 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 3.92 (дд, *J* = 13.2, 8.2 Гц, 1H), 3.54 – 3.38 (м, 1H), 2.98 (дд, *J* = 17.1, 8.2 Гц, 1H), 2.42 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 196.3, 183.5, 172.3, 168.1, 141.9, 134.0, 133.9, 131.5, 130.8, 130.5, 127.4, 84.9, 46.2, 32.1, 14.8. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3448, 1811, 1730, 1595, 1473, 1422, 1201, 1051, 978, 927, 826. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 342.0294; найдено: 342.0289.

4-(2,4-Дихлорфенил)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион (**5t**). Желтый



порошок; выход 54% (0,18 г); 242-244°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41 – 7.35 (м, 1H), 7.24 (с, 1H), 7.16 – 7.07 (м, 1H), 6.97 (с, 1H), 4.57 (дд, *J* = 13.3, 8.6 Гц, 1H), 3.39 (дд, *J* = 17.3, 13.2 Гц, 1H), 2.98 (дд, *J* = 17.3, 8.5 Гц, 1H), 2.46 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 196.9, 183.0, 172.3, 169.9, 141.5, 136.2, 136.1, 130.5, 130.3, 128.6, 126.6, 84.9, 42.6, 32.8, 15.7. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3432, 1809, 1773, 1723, 1595, 1476, 1202, 1126, 1049, 977, 823. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 325.0029; найдено: 325.0027.

Смесь 4-(2-хлор-4-фторфенил)-7-гидрокси-9-метилен-1-оксаспиро[4.4]нон-7-ен-2,6-диона



и 4-(2-хлор-4-фторфенила)-9-метил-1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трион в соотношении 3:1. (**5u**). Желтый порошок; выход 65% (0,2 г); т.пл. 255-257°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.80 (с, 1H), 7.52 – 7.38 (м, 0,4H), 7.42 – 7.33 (м, 2H), 7.27 – 7.13 (м, 1,4H), 6.96 (с, 1H), 5.44 (с, 1H), 5.29 (с, 1H), 4.79–4.67 (м, 1,2H), 3.52 (дд, *J* = 17.7, 12.5 Гц, 0,2H), 3.39–3.25 (м, 1,2 H) 3.04 (дд, *J* = 17.4, 8.8 Гц, 1H), 2.44 (с, 0,6H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 197.8, 196.8, 183.4, 174.7, 173.8, 171.4, 161.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 250.1 Гц), 160.9 (д, *J*<sub>CF</sub> = 248.7 Гц), 153.8, 141.8, 140.5, 135.9 (д, *J*<sub>CF</sub> = 10.7 Гц), 135.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 10.5 Гц), 131.8 (д, *J*<sub>CF</sub> = 9.3 Гц), 131.6, 131.0 (д, *J*<sub>CF</sub> = 9.1 Гц), 128.2 (д, *J*<sub>CF</sub> = 3.5 Гц), 125.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 3.5 Гц), 117.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 25.0 Гц), 117.0 (д, *J*<sub>CF</sub> = 24.9 Гц), 115.1 (д, *J*<sub>CF</sub> = 21.2 Гц), 114.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 21.0 Гц), 114.4, 107.8, 85.2, 43.6, 41.8, 40.5, 33.84, 31.94, 21.08, 15.22. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3441, 1808, 1774,

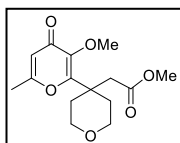


1723, 1597, 1493, 1235, 1204, 1168, 1127, 1050, 977, 922, 865, 826. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{10}ClFO_4$   $[M+H]^+$ : 309.0324; найдено: 309.0324.

Синтез метил-2-(4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)тетрагидро-2H-пиран-4-ил)ацетата **6**.

Смесь соединения **4c** (3 ммоль, 0,85 г),  $K_2CO_3$  (6 ммоль, 0,83 г) и MeI (9 ммоль, 1,28 г) кипятили в ацетоне (10 мл) с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем полученную смесь упаривали в вакууме. К остатку добавляли 20 мл  $H_2O$  и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  (3 x 10 мл). Выход соединения **6** 94%.

Метил-2-(4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)тетрагидро-2H-пиран-4-



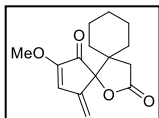
ил)ацетат (**6**). Белый порошок; выход 94% (0,84 г); т.пл. 72-74°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  6.22 (с, 1H), 3.78 – 3.69 (м, 5H), 3.50 (с, 3H), 3.48 – 3.38 (м, 2H), 2.80 (с, 2H), 2.24 (с, 3H), 2.22 – 2.16 (м, 2H), 1.79 – 1.66 (м, 2H).

$^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  175.0, 170.4, 164.2, 160.4, 144.7, 113.6, 63.5, 58.6, 51.1, 42.2, 33.6, 18.6. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3457, 2957, 2871, 2853, 1739, 1650, 1613, 1157, 1435, 1407, 1352, 1213, 1155, 1133, 1023, 1133, 981, 959, 853, 732, 632. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{20}O_6$   $[M+H]^+$ : 297.1333; найдено: 297.1342.

Синтез метилированных енолов **7a** и **7b**.

Смесь соединения **5** (1 ммоль),  $K_2CO_3$  (2 ммоль) и MeI (3 ммоль,) в ацетоне (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем полученную смесь упаривали в вакууме. К полученному остатку добавляли  $H_2O$  (10 мл). Для соединения **7a** конечный раствор экстрагировали  $CHCl_3$  (3x15 мл). Органический слой промывали насыщенным раствором NaCl, сушили безводным  $MgSO_4$ . После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывали из смеси изопропанол/диэтиловый эфир 1:1 (для соединения **7a**). В случае соединения **7b** целевой продукт отфильтровывали и промывали  $H_2O$  (3 x 5 мл).

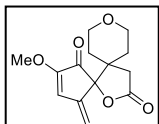
2-метокси-4-метил-14-оксадиспиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадек-2-ен-1,13-дион (**7a**). Оранжевый



порошок; выход 76% (0,2 г); 119-121°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.33 (с, 1H), 5.42 (д,  $J = 0.9$  Гц, 1H), 5.10 (д,  $J = 0.9$  Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 2.81 – 2.60 (м, 2H), 1.64 – 1.52 (м, 5H), 1.50 – 1.26 (м, 3H), 1.21 – 1.06 (м, 2H). ЯМР  $^{13}C$

$\{^1H\}$  (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  196.6, 175.2, 156.1, 138.0, 129.9, 110.3, 89.0, 57.5, 47.0, 36.1, 32.3, 31.5, 24.9, 22.9, 21.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{18}O_4$   $[M+H]^+$ : 263.1278; найдено: 263.1287.

2-метокси-4-метил-9,14-диоксадиспиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадец-2-ен-1,13-дион (**7b**).



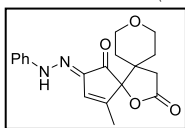
Желтый порошок; выход 82% (0,22 г); 118-120°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.38 (с, 1H), 5.47 (с, 1H), 5.13 (с, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.79 – 3.65 (м, 2H), 3.52 – 3.42 (м, 1H), 3.27 – 3.17 (м, 1H), 2.96 (д,  $J = 17.5$  Гц, 1H), 2.79 (д,  $J = 18.3$  Гц,

1H), 1.84–1.68 (м, 1H), 1.54 – 1.36 (м, 2H), 1.21 (с, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 196.0, 174.9, 156.1, 137.8, 130.3, 110.6, 88.3, 63.9, 63.1, 57.6, 44.6, 35.6, 32.6, 31.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 265.1071; найдено: 265.1082.

#### Синтез моногидразона **8**.

Смесь соединения **5с** (1 ммоль) и фенилгидразина (2 ммоль) кипятили в EtOH (5 мл) с обратным холодильником в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли 5 мл H<sub>2</sub>O и оставляли на ночь. Выпавший продукт отфильтровывали и промывали смесью EtOH/H<sub>2</sub>O 1:1 (3 x 5 мл).

*4-метил-2-(2-фенилгидразинилиден)-9,14-диоксаспиро[4.0.5<sup>6</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадец-3-ен-1,13-*



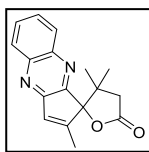
*дион (8)*. Оранжевый порошок; выход 61% (0,21 г); 184-186°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.71 (с, 1H), 7.66 (с, 1H), 7.34 – 7.26 (м, 2H), 7.23 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.97 – 6.90 (м, 1H), 3.80 – 3.67 (м, 2H), 3.49 – 3.41 (м, 1H), 3.30 –

3.22 (м, 1H), 2.95 (д, *J* = 17.6 Гц, 1H), 2.82 (д, *J* = 17.8 Гц, 1H), 2.08 (с, 3H), 1.64 – 1.54 (м, 2H), 1.45 – 1.36 (м, 1H), 1.26 (д, *J* = 13.0 Гц, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.3, 174.8, 143.7, 143.0, 136.5, 130.5, 129.3, 121.7, 113.8, 91.4, 63.8, 63.0, 45.9, 35.4, 32.6, 31.6, 15.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 341.1496; найдено: 341.1496.

#### Синтез хиноксалинов **9**.

Смесь соединения **5** (1 ммоль) и 1,2-фенилендиамина (1,1 ммоль) кипятили в AcOH (6 мл) с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем полученный раствор упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из EtOH. Полученный продукт отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 5 мл).

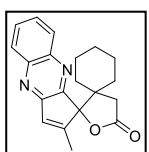
*2,3',3'-триметил-3',4'-дигидро-5'H-спиро[циклопента[*b*]хиноксалин-1,2'-фуран]-5'-он (9а).*



Коричневый порошок; выход 62% (0,17 г); т.пл. 170-172°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.04 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H), 7.98 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 7.83 – 7.70 (м, 2H), 7.11 (с, 1H), 3.27 (д, *J* = 17.1 Гц, 1H), 2.74 (д, *J* = 17.1 Гц, 1H), 2.24 (с, 3H), 1.25

(с, 3H), 0.88 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 175.7, 159.5, 156.9, 156.2, 141.9, 138.1, 133.2, 130.3, 129.4, 129.1, 128.6, 92.6, 43.5, 42.4, 25.4, 23.3, 15.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 281.1285; найдено: 281.1285.

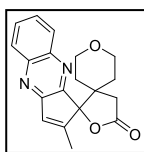
*2''-метилдиспиро[циклогексан-1,3'-фуран-2',1''-циклопента[*b*]хиноксалин]-5'(4'H)-он (9б)*



Бледно-коричневый порошок; выход 73% (0,23 г); 132-134°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.03 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.96 (д, *J* = 9.7 Гц, 1H), 7.84 – 7.68 (м, 2H), 7.11 (с, 1H), 3.16 (д, *J* = 17.5 Гц, 1H), 2.96 (д, *J* = 17.5 Гц, 1H), 2.24 (с, 3H), 1.86 – 1.78 (м, 1H), 1.69 – 1.56 (м, 1H), 1.54 – 1.29 (м, 4H), 1.27 – 1.10 (м, 2H), 1.08 – 0.90 (м, 2H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 175.6, 159.6, 157.5, 156.3, 141.9, 137.9, 133.2, 130.3,

129.3, 129.1, 128.6, 93.4, 48.0, 36.8, 32.8, 31.5, 24.7, 22.6, 22.2, 16.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{20}N_2O_2$   $[M+H]^+$ : 321.1598; найдено: 321.1598.

2-метил-2'',3'',5'',6''-тетрагидродиспиро[циклопента[b]хиноксалин-1,2'-фуран-3',4''-пиран]-5'(4' H)-он (**9c**). Бледно-коричневый порошок; выход 79% (0,26 г); 135-137°C.  $^1H$



ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.04 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.97 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.86 – 7.68 (м, 2H), 7.14 (с, 1H), 3.87 – 3.69 (м, 1H), 3.67 – 3.55 (м, 1H), 3.50 – 3.39 (м, 1H), 3.30 – 3.10 (м, 3H), 2.25 (с, 3H), 1.84 – 1.58 (м, 3H), 2H), 1.35 – 1.18 (м, 1H), 1.13 – 0.95 (м, 1H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  175.3, 159.1, 156.8,

156.3, 141.9, 138.0, 133.4, 130.4, 129.4, 129.1, 128.6, 92.8, 63.8, 63.4, 45.5, 36.3, 33.1, 32.0, 16.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{18}N_2O_3$   $[M+H]^+$ : 323.1390; найдено: 323.1388

Таблица 3.1.

Данные PCA для соединений **5d** и **5u**

Соединение	<b>5d</b>	<b>5u</b>
Брутто формула	$C_{13}H_{14}O_4S$	$C_{15}H_{10}ClFO_4$
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	6.32420(10)	7.8478(2)
b, Å	24.7470(4)	24.0926(5)
c, Å	8.15250(10)	7.5695(2)
$\beta$ , °	109.8776(5)	117.5670(5)
V, Å <sup>3</sup>	1199.89(3)	1268.71(5)
Z	4	4
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1.474	1.616
F(000)	560	632
Собрано отражений	40912	51637
Независимые отражения $[R_{int}]$	5011 [0.0215]	7559 [0.0434]
Отражения ( $I > 2\sigma(I)$ )	4738	6075
GOF, $F^2$	1.076	1.068
Номер CCDC	2070513	2070514

Данные 2D ЯМР (HMBC) для соединения **5a** (енольная форма).

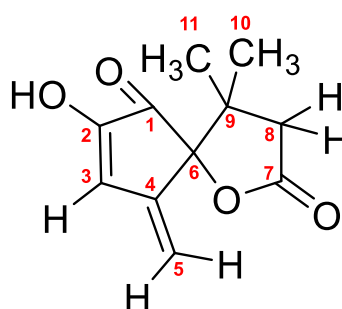


Рис. 3.1. Енольная форма соединения **5a**

Таблица 3.2.

Отнесение сигналов ЯМР и корреляций 2D ЯМР (HMBC) для соединения **5a**

№	$^1H$	$^{13}C$	HMBC
1		198.3	3
2		154.2	
3	7.1 (с)	132	5
4		139	3, 5

5	5.3 (с), 5.0 (с)	108.6	3
6		88.2	3, 5, 8, 10, 11
7		175.8	8
8	2.8 (д, $J = 17.0$ Гц), 2.5 (д, $J = 17.0$ Гц)	41.5	10, 11
9		43.1	8, 10, 11
10	1.1 (с)	26.3	8
11	1.0 (с)	22.6	8

Данные 2D ЯМР (НМВС) для соединения **8**.

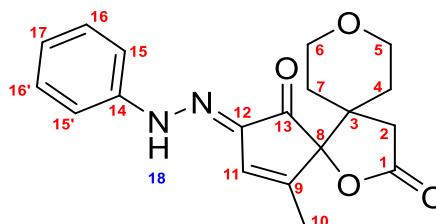


Рис. 3.2. Отнесение сигналов ЯМР и корреляций для соединения **8**

Таблица 3.3.

Отнесение сигналов ЯМР и корреляций 2D ЯМР (НМВС) для соединения **8**

№	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	НМВС
1		174.8	2
2	2.95 (д, $J = 17.6$ Гц, 1H) 2.82 (д, $J = 17.8$ Гц, 1H)	35.4	4
3		45.9	2, 4, 5, 6, 7
4	1.64-1.54 (м, 2H)	32.6	2, 7
5	3.8-3.67 (м, 1H+1H) 3.49-3.41 (м, 1H)	63.0	6
6	3.8-3.67 (м, 1H+1H) 3.3-3.22 (м, 1H)	63.8	5
7	1.45-1.36 (м, 1H) 1.26 (д, $J = 13$ Гц, 1H)	31.6	2, 4
8		91.4	2, 10, 11
9		143.0	10
10	2.08 (с, 3H)	15.9	11
11	7.66 (с, 1H)	130.5	11
12		136.5	10, 11, 18
13		198.3	11
14		143.7	16, 16', 18
15	7.23 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H)	113.8	15', 17, 18
15'	7.23 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H)	113.8	15, 17, 18
16	7.34-7.25 (м, 2H)	129.3	16'
16'	7.34-7.25 (м, 2H)	129.3	16
17	6.97-6.90 (м, 1H)	121.7	15, 15'

### 3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1.2.

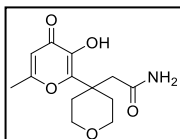
Исходные соединения **10** могут быть получены по двум методам. Соединения **10a-e** были синтезированы по методу А. Соединения **10f-n** были синтезированы по двухстадийному Методу В.

## Метод А

### Синтез незамещенных амидов **10**.

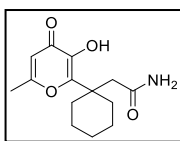
Смесь алломальтола **1** (3 ммоль), соответствующего карбонильного соединения **3** (3,3 ммоль), кислоты Мельдрума **2** (3,6 ммоль),  $\text{AsONH}_4$  (9 ммоль), и  $\text{Et}_3\text{N}$  (3,3 ммоль) в  $\text{MeCN}$  (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $\text{MeCN}$  ( $3 \times 5$  мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 3$ ) мл.

#### 2-(4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)тетрагидро-2H-пиран-4-ил)ацетамид



**(10d)**. Белый порошок, выход 81% (0,65 г), т.пл. 206-208°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  8.31 (уш.с, 1H), 7.19 (с, 1H), 6.68 (с, 1H), 6.21 (с, 1H), 3.82 – 3.63 (м, 2H), 3.47–3.34 (м, 4H), 2.34 (д,  $J = 13.6$  Гц, 2H), 2.22 (с, 3H), 1.79 – 1.56 (м, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  176.6, 175.7, 168.4, 153.4, 142.9, 110.6, 65.1, 44.7, 40.8, 33.9, 19.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3377, 3297, 3176, 2964, 2927, 2897, 2880, 2783, 2721, 2388, 2350, 2134, 1943, 1671, 1641, 1610, 1568, 1487, 1452, 1391, 1353, 1333, 1299, 1281, 1245, 1212, 1190, 1148, 1100, 1063, 1029, 977. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  268.1179; найдено: 268.1184.

#### 2-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)циклогексил)ацетамид (**10e**). Белый



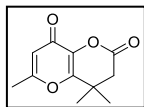
порошок, выход 74% (0,59 г), т.пл. 175-177°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  8.22 (уш. с, 1H), 7.14 (с, 1H), 6.63 (с, 1H), 6.20 (с, 1H), 2.44 (с, 2H), 2.39 – 2.28 (м, 2H), 2.22 (с, 3H), 1.63 – 1.39 (м, 5H), 1.37 – 1.22 (м, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  173.8, 171.7, 164.1, 153.0, 141.8, 110.0, 45.5, 43.5, 41.7, 33.1, 25.5, 22.6, 19.2, 8.8. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3330, 3207, 2922, 2853, 2604, 2530, 2497, 2352, 2290, 1945, 1677, 1642, 1616, 1560, 1469, 1442, 1402, 1387, 1356, 1387, 1356, 1319, 1217, 1179, 1138, 1039, 973. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  266.1387; найдено: 266.1390.

## Метод В

### 1) Синтез 3,4-дигидропирано[3,2-*b*]пиран-2,8-дионов **11**.

Смесь алломальтола **1** (3 ммоль), карбонильного соединения **3** (4 ммоль), и кислоты Мельдрума **2** (3,6 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (3,3 ммоль) в  $\text{MeCN}$  (5 мл). кипяти 20 мин. Затем реакционную смесь упаривали в вакууме и остаток растирали с *i*-PrOH. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали *i*-PrOH ( $3 \times 5$  мл).

#### 4,4,6-триметил-3,4-дигидропирано[3,2-*b*]пиран-2,8-дион (**11a**). Белый порошок, выход



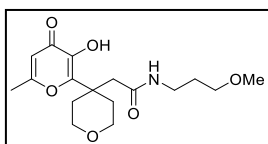
51% (0,32 г), т.пл. 142-144°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  6.30 (с, 1H), 2.91 (с, 2H), 2.30 (с, 3H), 1.28 (с, 6H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  169.7, 165.7, 164.9, 156.4, 136.5, 113.9, 4.,6, 33.6, 24.3, 19.0. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3522, 3250, 3115, 3055, 2994, 2976, 2931, 2915, 2813, 2787, 2751, 2680, 2546, 2421, 2398, 2363, 2335, 2205, 2095, 2039, 2008, 1980, 1950, 1781, 1661, 1631, 1603, 1478, 1430, 1393, 1375, 1340, 1247, 1205, 1189,

1156, 1121, 1044, 1004, 942. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{11}H_{12}O_4$   $[M+H]^+$  209.0808; найдено: 209.0814.

## 2) Синтез замещенных амидов **10**.

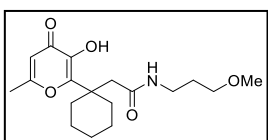
Смесь лактона **11** (1 ммоль) и соответствующего амина **12** (1.1 ммоль) (или гидрохлорида амина (1.1 ммоль) и  $Et_3N$  (1.1 ммоль) кипятили в ацетонитриле в течение 2 ч (или оставляли на ночь при комнатной температуре для соединения **10n**). Для соединений **10h-j,l,m** полученный раствор охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом ( $3 \times 5$  мл) и водой ( $3 \times 5$  мл). Для соединения **10n** образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом ( $3 \times 5$  мл). Для соединений **10f,g,k** раствор упаривали в вакууме, полученный остаток растирали с диэтиловым эфиром.

(4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)тетрагидро-2H-пиран-4-ил)-N-(3-



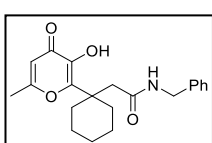
метоксипропил)ацетамид (**10f**). Белый порошок, выход 90% (0,31 г), т.пл. 122-124°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.52 (уш. с, 1H), 7.73 (т,  $J = 5.7$  Гц, 1H), 6.22 (с, 1H), 3.78 – 3.68 (м, 2H), 3.33 – 3.29 (м, 2H), 3.26 – 3.22 (м, 2H), 3.18 (с, 3H), 3.04 – 2.92 (м, 2H), 2.48 (с, 2H), 2.34 (д,  $J = 13.8$  Гц, 2H), 2.22 (с, 3H), 1.72 – 1.59 (м, 2H), 1.52 (п,  $J = 6.6$  Гц, 2H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.9, 168.9, 164.3, 151.4, 142.2, 110.2, 69.5, 64.1, 57.9, 43.9, 39.8, 35.6, 33.5, 29.2, 19.2. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3253, 3080, 2968, 3013, 2968, 2926, 2863, 2822, 2764, 2693, 2464, 2383, 2350, 1962, 1646, 1613, 1567, 1462, 1433, 1389, 1366, 1335, 1285, 1247, 1217, 1198, 1148, 1114, 1069, 1022, 992. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{17}H_{25}NO_6$   $[M+H]^+$  340.1755; найдено: 340.1757.

2-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)циклогексил)-N-(3-



метоксипропил)ацетамид (**10g**). Бледно-желтый порошок, выход 83% (0,28 г), т. пл. 137-139°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.67 (т,  $J = 5.4$  Гц, 1H), 6.20 (с, 1H), 3.25 (т,  $J = 6.3$  Гц, 2H), 3.19 (с, 3H), 2.98 (к,  $J = 6,5$  Гц, 2H), 2.42 (с, 2H), 2.38 – 2.28 (м, 2H), 2.21 (с, 3H), 1.63 – 1.36 (м, 7H), 1.34 – 1.18 (м, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.8, 169.2, 164.1, 152.7, 141.9, 110.0, 69.6, 57.9, 44.2, 42.0, 35.5, 33.2, 29.2, 25.5, 22.6, 19.2. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3390, 3254, 3079, 3015, 2969, 2933, 2869, 2807, 2742, 2352, 2252, 1939, 1643, 1612, 1569, 1461, 1426, 1387, 1369, 1333, 1304, 1286, 1248, 1199, 1116, 1073, 1023, 971. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{18}H_{27}NO_5$   $[M+H]^+$  338.1962; найдено: 338.1963

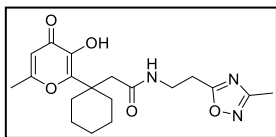
N-бензил-2-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)циклогексил)ацетамид (**10h**).



Белый порошок, выход 80% (0,28 г), т.пл. 149-151°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.32 (уш.с, 1H), 8.17 (т,  $J = 6.0$  Гц, 1H), 7.29 – 7.20 (м, 2H), 7.17 (д,  $J = 6.7$  Гц, 1H), 7.14 – 7.08 (м, 2H), 6.16 (с, 1H), 4.14 (д,  $J = 5.9$  Гц, 2H), 2.46 (с, 2H), 2.37 – 2.25 (м, 2H), 2.14 (с, 3H), 1.55 – 1.38 (м, 5H), 1.30 – 1.18 (м, 3H). ЯМР  $^{13}C$

{<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 169.4, 164.1, 152.8, 141.9, 139.6, 128.2, 127.0, 126.6, 110.0, 43.8, 41.9, 41.9, 33.2, 25.4, 22.6, 19.2. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3322, 3281, 3089, 3065, 3032, 2977, 2934, 2912, 2869, 2855, 2671, 2404, 2358, 2251, 1944, 1863, 1797, 1670, 1636, 1603, 1557, 1534, 1457, 1429, 1388, 1340, 1282, 1215, 1186, 1158, 1087, 1020, 971. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 356.1856; найдено: 356.1851.

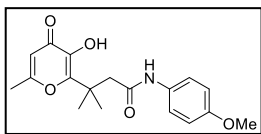
2-(1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)циклогексил)-N-(2-(5-метил-1,3,4-



оксадиазол-2-ил)этил)ацетамид (**10i**). Белый порошок, выход 69% (0,26 г), т.пл. 149-151°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.34 (уш.с, 1H), 7.95 (т, *J* = 5.6 Гц, 1H), 6.19 (с, 1H), 3.43 – 3.33 (м, 2H), 2.94 (т, *J*

= 6.7 Гц, 2H), 2.40 (с, 2H), 2.29 (с, 3H), 2.28 – 2.23 (м, 2H), 2.22 (с, 3H), 1.58 – 1.44 (м, 3H), 1.43 – 1.21 (м, 5H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 177.6, 173.8, 169.6, 166.7, 164.2, 152.6, 141.9, 110.0, 43.9, 41.9, 35.7, 33.1, 26.2, 25.4, 22.6, 19.2, 11.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3290, 2939, 2923, 2856, 2808, 2737, 2677, 2515, 2464, 2387, 2211, 1947, 1670, 1639, 1605, 1562, 1540, 1469, 1432, 1395, 1367, 1335, 1281, 1262, 1222, 1204, 1141, 1065, 1032, 974. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 376.1867; найдено: 376.1866.

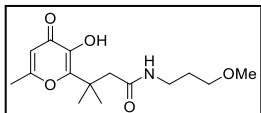
3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-N-(4-метоксифенил)-3-метилбутанамид



(**10j**). Белый порошок, выход 84% (0,28 г), т.пл. 193-195°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.69 (уш.с, 1H), 8.48 (с, 1H), 7.42 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 6.83 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 6.20 (с, 1H), 3.69 (с, 3H), 2.76 (с, 2H), 2.20

(с, 3H), 1.40 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 168.6, 163.7, 155.1, 154.4, 141.1, 132.3, 120.7, 113.7, 110.3, 55.1, 45.2, 37.7, 25.5, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3234, 3141, 3086, 2998, 2978, 2939, 2914, 2879, 2840, 2801, 2634, 2533, 2470, 2415, 2354, 2047, 1982, 1899, 1873, 1846, 1649, 1613, 1585, 1555, 1510, 1461, 1444, 1412, 1381, 1657, 1341, 1245, 1207, 1147, 1113, 1030, 954. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 332.1492; найдено: 332.1487.

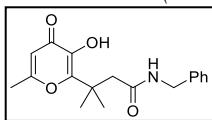
3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-N-(3-метоксипропил)-3-метилбутанамид



(**10k**). Белый порошок, выход 89% (0,26 г), т.пл. 105-107°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.31 (уш.с, 1H), 7.67 (т, *J* = 5.6 Гц, 1H), 6.17 (с, 1H), 3.25 (т, *J* = 6.4 Гц, 2H), 3.17 (с, 3H), 3.04 – 2.95 (м, 2H), 2.49 – 2.46 (м, 2H), 2.20 (с, 3H),

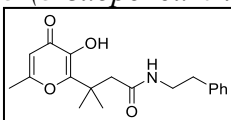
1.53 (п, *J* = 6.7 Гц, 2H), 1.32 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 169.8, 163.7, 154.4, 141.0, 110.2, 69.6, 57.9, 44.5, 37.6, 35.5, 29.3, 25.4, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3296, 3068, 2992, 2966, 2928, 2874, 2827, 2735, 2413, 2353, 1988, 1670, 1641, 1607, 1547, 1462, 1392, 1363, 1343, 1309, 1219, 1190, 1113, 1030, 963. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 298.1649; найдено: 298.1656.

*N*-бензил-3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-3-метилбутанамид (**10g**). Белый



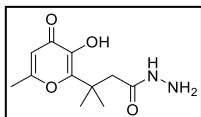
порошок, выход 78% (0,25 г), т.пл. 121-123°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.37 (уш.с, 1H), 8.24 (т, *J* = 5.9 Гц, 1H), 7.36 – 7.25 (м, 2H), 7.25 – 7.15 (м, 3H), 6.19 (уш.с, 1H), 4.27 – 4.15 (м, 2H), 2.63 (с, 2H), 2.19 (с, 3H), 1.36 (с, 6H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 169.9, 163.7, 154.4, 141.1, 139.7, 128.2, 127.1, 126.6, 110.2, 44.4, 41.9, 37.7, 25.5, 19.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3301, 3086, 3061, 3011, 2967, 2929, 2877, 2790, 2411, 2352, 1949, 1877, 1803, 1671, 1639, 1605, 1558, 1537, 1480, 1458, 1389, 1341, 1302, 1269, 1218, 1187, 1150, 1081, 1029, 962. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 316.1543; найдено: 316.1539.

3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-3-метил-*N*-фенетилбутанамид (**10m**).



Белый порошок, выход 77% (0,25 г), т.пл. 100-102°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.37 (уш.с, 1H), 7.83 (т, *J* = 5.6 Гц, 1H), 7.32 – 7.23 (м, 2H), 7.23 – 7.13 (м, 3H), 6.19 (с, 1H), 3.25 – 3,16 (м, 2H), 2.71 – 2.61 (м, 2H), 2.53 (с, 2H), 2.21 (с, 3H), 1.31 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.8, 169.8, 163.7, 154.5, 141.0, 139.5, 128.6, 128.3, 126.0, 110.2, 44.3, 40.0, 37.5, 35.2, 25.3, 19.2. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3398, 3258, 3065, 3025, 3004, 2984, 2962, 2931, 2871, 2748, 2354, 1943, 1858, 1802, 1728, 1640, 1613, 1572, 1549, 1500, 1477, 1456, 1428, 1389, 1365, 1333, 1297, 1277, 1211, 1180, 1147, 1130, 1070, 1037, 1021, 991. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 330.1700; найдено: 330.1703.

3-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-3-метилбутангидразид



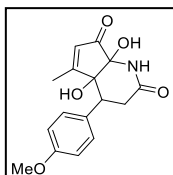
(**10n**). Белый порошок, выход 65% (0,16 г), т.пл. 161-163°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.90 (уш.с, 1H), 8.38 (уш.с, 1H), 6.19 (с, 1H), 4.13 (уш.с, 2H), 2.48 (с, 2H), 2.22 (с, 3H), 1.33 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.9, 169.6, 163.9, 154.5, 141.1, 110.3, 42.5, 37.6, 25.4, 19.2. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3324, 3207, 3030, 3994, 3970, 2932, 2907, 2648, 2542, 2417, 2350, 2252, 2208, 2142, 1990, 1950, 1925, 1647, 1613, 1572, 1478, 1460, 1386, 1360, 1338, 1297, 1217, 1185, 1152, 1104, 1026, 1004, 963. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 241.1183; найдено: 241.1187.

Общий метод синтеза фотопродуктов **13**.

Раствор соединения **10** (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила облучали лампой Vilber Lourmat VL-6.LM (312 нм, 6 Вт) в течение 72 часов при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали в вакууме и перекристаллизовывали из изопропанола (для соединений **13a-e,h,j,l,m,n**), из смеси изопропанола и воды (1:1) (для соединений **13f,g**), из смеси диэтилового эфира и изопропанола (3:1) (для соединения **13k**) или из диэтилового эфира (для соединения **13i**). Полученный продукт отфильтровывали и промывали соответствующим растворителем или соответствующей смесью растворителей (3 x 5 мл).

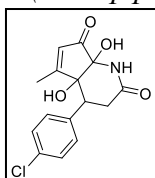


*4a,7a-дигидрокси-4-(4-метоксифенил)-5-метил-3,4,4a,7a-тетрагидро-1H-*



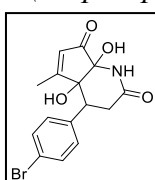
*циклопента[b]пиридин-2,7-дион (13a)*. Белый порошок, выход 56% (0,17 г), т.пл. 210-212°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.57 (с, 1H), 7.26 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.85 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 6.70 (уш. с, 1H), 6.04 (с, 1H), 5.74 (уш.с, 1H), 3.73 (с, 3H), 3.05 – 2.92 (м, 1H), 2.74 (дд, *J* = 13.6, 3.1 Гц, 1H), 2.00 – 1.90 (м, 1H), 1.35 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.8, 179.3, 170.8, 158.4, 131.6, 130.2, 126.5, 113.3, 85.4, 79.0, 55.0, 48.5, 35.0, 15.6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3464, 3293, 3272, 3181, 3119, 3078, 3041, 3011, 2978, 2950, 2931, 2907, 2858, 2836, 2379, 2349, 2072, 1896, 1734, 1641, 1611, 1516, 1484, 1460, 1441, 1409, 1375, 1309, 1267, 1243, 1186, 1123, 1084, 1039, 984. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 304.1179; найдено: 304.1178.

*4-(4-хлорфенил)-4a,7a-дигидрокси-5-метил-3,4,4a,7a-тетрагидро-1H-*



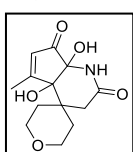
*циклопента[b]пиридин-2,7-дион (13b)*. Белый порошок, выход 62% (0,19 г), т.пл. 254-256°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.64 (уш.с, 1H), 7.40 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.36 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.75 (уш.с, 1H), 6.07 (с, 1H), 5.88 (уш.с, 1H), 3.00 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H), 2.93 – 2.84 (м, 1H), 1.97 (д, *J* = 14.9 Гц, 1H), 1.36 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.7, 178.6, 170.6, 138.8, 131.9, 131.1, 127.9, 126.8, 85.4, 78.9, 48.3, 34.6, 15.6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3468, 3272, 3181, 3077, 2948, 2894, 2603, 2383, 2294, 1903, 1834, 1733, 1642, 1608, 1493, 1410, 1371, 1295, 1279, 1249, 1221, 1197, 1120, 1086, 1044, 1013, 983. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 308.0684; найдено: 308.0681.

*4-(4-бромфенил)-4a,7a-дигидрокси-5-метил-3,4,4a,7a-тетрагидро-1H-*



*циклопента[b]пиридин-2,7-дион (13c)*, белый порошок, выход 74 % (0,26 г), т.пл. 242-244°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.65 (с, 1H), 7.50 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.33 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.76 (уш.с, 1H), 6.07 (с, 1H), 5.90 (уш.с, 1H), 3.04 – 2.81 (м, 2H), 1.97 (д, *J* = 15.5 Гц, 1H), 1.36 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.7, 178.5, 170.5, 139.2, 131.5, 130.8, 126.8, 120.4, 85.4, 78.8, 48.3, 34.6, 15.6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3467, 3426, 3178, 3075, 2947, 2295, 1903, 1832, 1732, 1642, 1607, 1489, 1408, 1370, 1308, 1294, 1278, 1250, 1221, 1197, 1118, 1080, 1043, 1012, 982. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 352.0179; найдено: 352.0184.

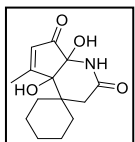
*4a,7a-дигидрокси-5-метил-2',3',4a,5',6',7a-гексагидроспиро[циклопента[b]пиридин-4,4'-*



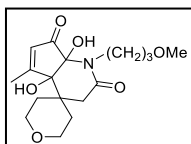
*пиран]-2,7(1H,3H)-дион (13d)*. Бледно-желтый порошок, выход 86% (0,23 г), т.пл. 117-119°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.57 (с, 1H), 6.63 (уш.с, 1H), 6.22 (с, 1H), 5.61 (уш.с, 1H), 3.69 (дд, *J* = 11.9, 5.1 Гц, 1H), 3.62 – 3.56 (м, 1H), 3.54 – 3.45 (м, 1H), 3.30 (д, *J* = 12.1 Гц, 1H), 2.61 (д, *J* = 16.3 Гц, 1H), 2.53 (д, *J* = 6.2 Гц, 1H), 2.18 (с, 3H), 1.86 (тд, *J* = 13.2, 5.3 Гц, 1H), 1.57 (д, *J* = 14.0 Гц, 1H), 1.21 (тд, *J* = 13.1, 4.9 Гц, 1H),

0.95 (д,  $J = 13.7$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  198.8, 176.3, 169.5, 129.4, 83.9, 81.7, 62.8, 61.9, 39.1, 33.3, 31.4, 30.5, 17.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3521, 3408, 3295, 3209, 3114, 2997, 2963, 2947, 2912, 2881, 2823, 2786, 2677, 2619, 2445, 2351, 1952, 1909, 1719, 1655, 1613. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_5$  268.1179  $[\text{M}+\text{H}]^+$  найдено: 268.1184.

*4a',7a'-дигидрокси-5'-метил-4a',7a'-дигидроспиро[циклогексан-1,4'-*



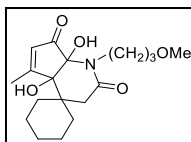
*циклопента[b]пиридин]-2',7'(1'H,3'H)-дион (13e).* Бледно-желтый порошок, выход 73% (0,19 г), т.пл. 223-225°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.45 (с, 1H), 6.69 (с, 1H), 6.18 (с, 1H), 5.34 (с, 1H), 2.46 – 2.33 (м, 2H), 2.17 (с, 3H), 1.82 (д,  $J = 12.9$  Гц, 1H), 1.63 – 1.31 (м, 5H), 1.26 – 1.01 (м, 3H), 0.82 (т,  $J = 12.3$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  198.9, 176.7, 169.7, 129.0, 84.0, 82.0, 40.9, 33.8, 30.8, 30.4, 25.5, 21.0, 20.9, 17.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3460, 3231, 3087, 2975, 2941, 2920, 2855, 2689, 1712, 1666, 1607, 1458, 1399, 1374, 1316, 1279, 1258, 1237, 1201, 1180, 1117, 1092, 1079, 1039, 998. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  266.1387; найдено: 266.1386.



*4a,7a-дигидрокси-1-(3-метоксипропил)-5-метил-2',3',4a,5',6',7a-гексагидроспиро[циклопента[b]пиридин-4,4'-пиран]-2,7(1H,3H)-дион (13f).*

Белый порошок, выход 70% (0,24 г), т.пл. 96-98°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  6.79 (уш.с, 1H), 6.24 (с, 1H), 5.81 (уш.с, 1H), 3.71 – 3.56 (м, 2H), 3.54 – 3.44 (м, 3H), 3.41 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 3.38 – 3.34 (м, 1H), 3.31 – 3.27 (м, 3H), 3.21 (с, 3H), 2.62 (д,  $J = 4.0$  Гц, 2H), 2.16 (с, 3H), 1.89 – 1.66 (м, 1H), 1.54 (д,  $J = 13.8$  Гц, 1H), 1.43 – 1.30 (м, 1H), 0.98 (д,  $J = 13.3$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  198.6, 174.3, 168.6, 130.4, 87.5, 85.3, 83.0, 70.6, 62.7, 62.0, 57.8, 37.9, 33.8, 31.1, 30.5, 28.2, 17.5. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3235, 3063, 2979, 2945, 2928, 2887, 2841, 2767, 2744, 2698, 2478, 2396, 2202, 1955, 1722, 1642, 1620, 1461, 1417, 1382, 1329, 1303, 1252, 1208, 1175, 1140, 1105, 1072, 1030, 998. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  340.1755; найдено: 340.1748.

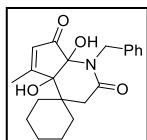
*4a',7a'-дигидрокси-1'-(3-метоксипропил)-5'-метил-4a',7a'-дигидроспиро[циклогексан-1,4'-*



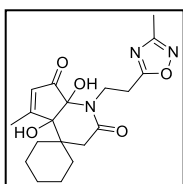
*циклопента[b]пиридин]-2',7'(1'H,3'H)-дион (13g).* Коричневый порошок,

выход 63% (0,21 г), т.пл. 78-80°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  6.75 (с, 1H), 6.19 (с, 1H), 5.61 (с, 1H), 3.49 (т,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 3.32 – 3.28 (м, 2H), 3.21 (с, 3H), 2.48 (с, 1H), 2.14 (с, 3H), 1.88 – 1.71 (м, 3H), 1.57 (д,  $J = 12.6$  Гц, 1H), 1.52 – 1.37 (м, 3H), 1.36 – 1.19 (м, 2H), 1.18 – 0.87 (м, 4H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  198.6, 174.6, 168.9, 129.9, 87.6, 83.5, 70.7, 57.7, 39.7, 34.1, 30.9, 30.3, 28.2, 25.5, 21.1, 20.8, 17.4. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3434, 3213, 3003, 2983, 2945, 2927, 2879, 2858, 2830, 2734, 2348, 1792, 1718, 1644, 1622, 1461, 1416, 1377, 1334, 1318, 1289, 1267, 1241, 1204, 1159, 1145, 1118, 1102, 1069, 1024, 980. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  338.1962; найдено: 338.1962.

*1'-бензил-4а',7а'-дигидрокси-5'-метил-4а',7а'-дигидроспиро[циклогексан-1,4'-*

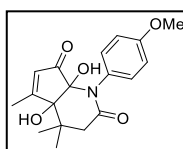


*циклопента[*b*]пиридин]-2',7'(1*H*,3*H*)-дион (13h). Белый порошок, выход 67% (0,24 г), т.пл. 213-215°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.27 – 7.09 (м, 5H), 6.23 (с, 1H), 4.78 (д, *J* = 15.7 Гц, 1H), 4.66 (д, *J* = 15.7 Гц, 1H), 2.54 (д, *J* = 3.3 Гц, 2H), 2.18 (с, 3H), 1.85 (д, *J* = 12.0 Гц, 1H), 1.59 (д, *J* = 12.2 Гц, 1H), 1.53 – 1.41 (м, 4H), 1.38 – 1.17 (м, 3H), 1.15 – 0.94 (м, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.5, 174.8, 169.3, 140.0, 129.9, 127.5, 126.8, 125.6, 87.6, 83.7, 45.5, 40.1, 34.2, 30.9, 30.7, 25.4, 20.9, 20.8, 17.4. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3439, 3065, 3031, 2944, 2866, 2635, 2388, 1950, 1716, 1615, 1472, 1409, 1352, 1313, 1276, 1264, 1230, 1206, 1177, 1127, 1109, 1065, 1026, 999. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 356.1856; найдено: 356.1857.*



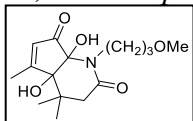
*4а',7а'-дигидрокси-5'-метил-1'-(2-(5-метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)этил)-4а',7а'-дигидроспиро[циклогексан-1,4'-циклопента[*b*]пиридин]-2',7'(1*H*,3*H*)-дион (13i). Коричневый порошок, выход 78% (0,29 г), т.пл. 92-94°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 6.89 (уш.с, 1H), 6.23 (с, 1H), 5.78 (уш.с, 1H), 3.88 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 3.22 – 3.11 (м, 2H), 2.57 – 2.51 (м, 2H), 2.30 (с, 3H), 2.16 (с, 3H), 1.87 – 1.77 (м, 1H), 1.63 – 1.53 (м, 1H), 1.52 – 1.34 (м, 6H), 1.34 – 0.99 (м, 1H), 0.99 – 0.85 (м, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.7, 177.6, 175.1, 169.4, 166.6, 129.9, 87.8, 83.6, 38.8, 33.9, 31.0, 30.3, 25.5, 25.3, 21.1, 20.8, 17.4, 11.1. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3400, 3250, 3018, 3001, 2966, 2931, 2863, 2673, 1788, 1716, 1646, 1621, 1583, 1457, 1414, 1401, 1380, 1353, 1331, 1305, 1280, 1232, 1213, 1178, 1157, 1123, 1067, 1037, 1017, 1002, 980. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 376.1867; найдено: 376.1858.*

*4а,7а-дигидрокси-1-(4-метоксифенил)-4,4,5-триметил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1*H*-*



*циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион (13j). Белый порошок, выход 85% (0,28 г), т.пл. 185-187°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.07 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.84 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.81 (с, 1H), 6.12 (д, *J* = 1.6 Гц, 1H), 5.79 (с, 1H), 3.75 (с, 3H), 2.76 (д, *J* = 16.4 Гц, 1H), 2.13 (с, 3H), 1.96 (д, *J* = 16.4 Гц, 1H), 1.17 (с, 3H), 0.93 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (76 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 197.6, 174.3, 170.3, 157.9, 132.0, 131.1, 129.8, 112.7, 87.7, 82.8, 55.2, 42.5, 36.9, 24.5, 24.0, 16.7. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3429, 3233, 3073, 3045, 2969, 2936, 2842, 2749, 2543, 2380, 2345, 2028, 1886, 1721, 1646, 1625, 1607, 1509, 1465, 1438, 1397, 1377, 1316, 1302, 1271, 1250, 1217, 1182, 1142, 1107, 1089, 1038, 1019, 975. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 332.1492; найдено: 332.1487.*

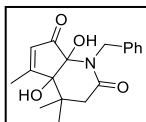
*4а,7а-дигидрокси-1-(3-метоксипропил)-4,4,5-триметил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1*H*-*



*циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион (13k). Белый порошок, выход 56% (0,17 г), т.пл. 114-116°C. <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 6.78 (с, 1H), 6.16 (с, 1H), 5.67 (с, 1H), 3.54 – 3.45 (м, 2H), 3.34 – 3.29 (м, 2H), 3.22 (с, 3H), 2.65 (д, *J* = 16.5 Гц, 1H), 2.10 (с, 3H), 1.84 (д, *J* = 16.3 Гц, 1H), 1.81 – 1.74 (м, 2H), 1.08 (с, 3H), 0.69 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.6, 174.7, 169.2, 129.3, 87.3, 82.2, 70.6, 57.7.*

42.1, 36.5, 28.1, 24.4, 23.7, 16.5. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3381, 3268, 3071, 2966, 2924, 2889, 2870, 2827, 2806, 2746, 1715, 1702, 1628, 1545, 1461, 1421, 1391, 1375, 1321, 1268, 1246, 1191, 1148, 1116, 1085, 1042, 1025, 992. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 298.1649; найдено: 298.1652.

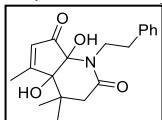
*1-бензил-4а,7а-дигидрокси-4,4,5-триметил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1Н-*



*циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион (13l)*. Белый порошок, выход 62% (0,2 г), т.пл. 165-167°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  7.29 – 7.08 (м, 5H), 7.03 (с, 1H), 6.25 – 6.16 (д,  $J = 1.5$  Гц, 1H), 5.73 (с, 1H), 4.90 – 4.76 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 4.71 – 4.58

(д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 2.78 – 2.67 (д,  $J = 16.6$  Гц, 1H), 2.14 (с, 3H), 1.96 – 1.85 (д,  $J = 16.6$  Гц, 1H), 1.13 (с, 3H), 0.82 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  198.5, 175.1, 169.8, 140.0, 129.3, 127.5, 126.9, 125.6, 87.3, 82.4, 45.5, 42.2, 36.7, 24.5, 24.1, 16.6. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3443, 3077, 3055, 3024, 3005, 2987, 2969, 2955, 2920, 2740, 2686, 2552, 2379, 2338, 2204, 2165, 2059, 1977, 1955, 1931, 1876, 1852, 1810, 1724, 1622, 1497, 1467, 1453, 1409, 1375, 1354, 1325, 1269, 1203, 1186, 1146, 1120, 1103, 1068, 1027, 994. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  316.1543; найдено: 316.1537.

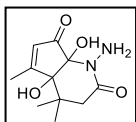
*4а,7а-дигидрокси-4,4,5-триметил-1-фенетил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1Н-*



*циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион (13m)*. Белый порошок, выход 59% (0,19 г), т.пл. 167-169°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  7.32 – 7.24 (м, 4H), 7.22 – 7.17 (м, 1H), 6.92 (с, 1H), 6.20 (д,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 5.70 (с, 1H), 3.70 – 3.62 (м, 2H),

2.91 (тд,  $J = 11.9, 5.4$  Гц, 1H), 2.79 (тд,  $J = 11.7, 4.9$  Гц, 1H), 2.71 (д,  $J = 16.6$  Гц, 1H), 2.11 (с, 3H), 1.90 (д,  $J = 16.6$  Гц, 1H), 1.10 (с, 3H), 0.73 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  199.0, 175.5, 169.8, 140.3, 129.5, 128.7, 128.6, 126.2, 87.5, 82.4, 44.1, 42.2, 36.8, 34.4, 24.6, 23.9, 16.7. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3429, 3307, 3084, 3063, 3025, 2998, 2979, 2961, 2947, 2874, 2751, 2380, 1717, 1614, 1496, 1463, 1440, 1414, 1392, 1366, 1337, 1308, 1291, 1262, 1213, 1183, 1134, 1112, 1074, 1021, 994. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  330.1700; найдено: 330.1700.

*1-амино-4а,7а-дигидрокси-4,4,5-триметил-3,4,4а,7а-тетрагидро-1Н-*



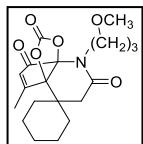
*циклопента[*b*]пиридин-2,7-дион (13n)*. Белый порошок, выход 71% (0,17 г), т.пл. 175-177°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  7.29 (уш.с, 1H), 6.17 (с, 1H), 5.56 (с, 1H), 4.66 (уш.с, 2H), 2.68 (д,  $J = 16.6$  Гц, 1H), 2.09 (с, 3H), 1.93 (д,  $J = 16.5$  Гц,

1H), 1.08 (с, 3H), 0.71 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ )  $\delta$  199.3, 175.2, 167.1, 129.0, 87.0, 82.3, 41.6, 36.5, 24.3, 23.7, 16.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3510, 3432, 3309, 3205, 3062, 2995, 2973, 2942, 2920, 2882, 2745, 1722, 1671, 1639, 1617, 1472, 1452, 1417, 1394, 1361, 1332, 1269, 1234, 1217, 1179, 1153, 1120, 1101, 1036, 993. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  241.1183; найдено: 241.1182.

Синтез *1'-(3-метоксипропил)-5'-метил-3'-гидро-1'Н,7'Н-спиро[циклогексан-1,4'-[4а,7а](эпоксиметаноокси)циклопента[*b*]пиридин]-2',7',9'-триона 15*.

Смесь **13j** (1 ммоль) и CDI **14** (4 ммоль) в MeCN (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду (30 мл) и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3×15 мл). Объединенный экстракт CHCl<sub>3</sub> промывали 2% HCl (2×15 мл), затем H<sub>2</sub>O (3×15 мл) и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Органический слой упаривали в вакууме с получением целевого продукта **15**.

*1'-(3-метоксипропил)-5'-метил-3'-гидро-1'H,7'H-спиро[циклогексан-1,4'-*



*[4a,7a](эпоксиметаноокси)циклопента[b]пиридин]-2',7',9'-трион (15). Белый порошок, выход 82% (0,3 г), т.пл. 108-110°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.30 (с, 1H), 3.85 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H), 3.40 (т, *J* = 6.3 Гц, 2H), 3.27 (с, 3H), 3.00 (д, *J* = 17.2 Гц, 1H), 2.41 – 2.32 (м, 4H), 2.00 – 0.82 (м, 12H). ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 190.3, 169.4, 168.7, 151.3, 133.7, 92.3, 91.9, 77.6, 77.2, 76.7, 70.7, 58.5, 40.9, 38.7, 34.4, 31.2, 29.6, 28.7, 25.5, 20.7, 20.6, 18.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 364.1755; найдено: 364.1751.*

Таблица 3.4.

Данные PCA для соединений **9c** и **9n**.

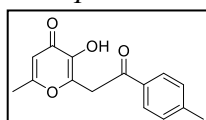
Соединение	<b>9c</b>	<b>9n</b>
Брутто формула	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	6.70863(6)	9.2023(3)
b, Å	31.0104(3)	10.5800(3)
c, Å	6.93722(7)	20.2538(5)
β, °	110.1997(10)	101.5857(8)
V, Å <sup>3</sup>	1354.43(2)	1931.74(10)
Z	4	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.727	1.353
F(000)	712	840
Собранно отражений	16633	79433
Независимые отражения R <sub>(int)</sub>	2906 [0.0289]	8190 [0.0397]
Отражения (I>2σ(I))	2758	6789
GOF, F <sup>2</sup>	1.101	1.056
Номер CCDC	2110941	2110942

### 3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.1.3.

Общий метод синтеза соединений **17**.

Смесь алломальтола **1** 31,26 г (10 ммоль), 4-метоксианилина **12a** 11,23 г (10 ммоль) и соответствующего гидрата арилглиоксаля **18** (10 ммоль) кипятили с обратным холодильником в 20 мл этанола в течение 10 часов. Затем реакционную смесь упаривали в вакууме. Полученный остаток перекристаллизовывали из ацетона (10 мл). Смесь выдерживали в течение ночи, осадок отфильтровывали и промывали ацетоном (3 x 10 мл).

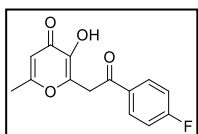
*3-гидрокси-6-метил-2-(2-оксо-2-(*n*-толил)этил)-4H-пиран-4-он (17c). Желтый порошок;*



*выход 33% (0,85 г); 180-182°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.98 (уш.с, 1H), 7.93 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.35 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.23 (с, 1H), 4.38 (с, 2H), 2.38 (с, 3H), 2.21 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 193.99,*

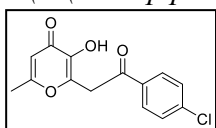
173.47, 164.65, 145.99, 144.37, 142.85, 133.38, 129.47, 128.43, 111.49, 38.54, 21.25, 19.26. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{14}O_4$   $[M+H]^+$  259.0965; найдено 259.0964.

**2-(2-(4-фторфенил)-2-оксоэтил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (17e).** Белый



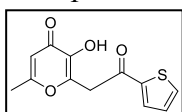
порошок; выход 34% (0,89 г); т.пл. 162-164°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.04 (с, 1H), 8.19 – 8.07 (м, 2H), 7.45 – 7.33 (м, 2H), 6.24 (с, 1H), 4.43 (с, 2H), 2.22 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  193.11, 173.42, 165.37 (д,  $J_{CF} = 252.6$  Гц), 164.62, 145.66, 142.89, 132.55 (д,  $J_{CF} = 2.9$  Гц), 131.37 (д,  $J_{CF} = 9.6$  Гц), 115.93 (д,  $J_{CF} = 21.9$  Гц), 111.49, 38.60, 19.23. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{11}FO_4$   $[M+H]^+$  263.0720; найдено: 263.0716.

**2-(2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (17g).** Желтый



порошок; выход 31% (0,86 г); 201-203°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.01 (уш. с, 1H), 8.04 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.62 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.23 (с, 1H), 4.43 (с, 2H), 2.22 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  193.53, 173.37, 164.59, 145.49, 142.88, 138.73, 134.46, 130.18, 128.97, 111.47, 38.63, 19.20. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{11}ClO_4$   $[M+H]^+$  279.0419; найдено 279.0424.

**3-гидрокси-6-метил-2-(2-оксо-2-(тиофен-2-ил)этил)-4H-пиран-4-он (17h).** Желтый

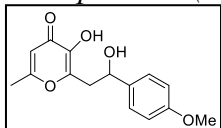


порошок; выход 27% (0,68 г); 122-124°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.04 (уш.с, 1H), 8.09 (д,  $J = 3.9$  Гц, 1H), 8.06 (д,  $J = 4.9$  Гц, 1H), 7.33 – 7.22 (м, 1H), 6.23 (с, 1H), 4.37 (с, 2H), 2.22 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  187.37, 173.46, 164.66, 145.33, 142.92, 142.71, 135.81, 134.39, 128.96, 111.52, 38.82, 19.25. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{12}H_{10}O_4S$   $[M+H]^+$  251.0373; найдено 251.0386.

#### Общий метод синтеза соединений **16**.

К раствору соответствующего кетона **17** (1 ммоль) в MeOH (10 мл) порциями добавляли  $NaBH_4$  (3 ммоль) и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Полученную реакционную массу выливали в  $H_2O$  (100 мл) и, наконец, к полученному раствору добавляли AcOH (1 мл). Выпавший осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  (3×5 мл).

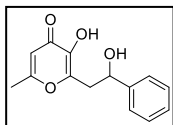
**3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-(4-метоксифенил)этил)-6-метил-4H-пиран-4-он (16a).** Белый



порошок; выход 93% (0,26 г); т.пл. 193-195°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.57 (с, 1H), 7.23 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.86 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.40 (д,  $J = 4.5$  Гц, 1H), 4.92 – 4.81 (м, 1H), 3.72 (с, 3H), 2.96 (дд,  $J = 14.1, 7.9$  Гц, 1H), 2.82 (дд,  $J = 14.1, 6.1$  Гц, 1H), 2.16 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.4, 164.1, 158.4, 148.9, 142.2, 136.9, 127.0, 113.4, 111.0, 69.7, 55.1, 38.3, 19.2. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{16}O_5$   $[M+H]^+$  277.1076; найдено: 277.1081.

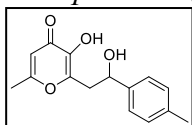
*3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-фенилэтил)-6-метил-4H-пиран-4-он (16b)*. Белый порошок;



выход 88% (0,22 г); т.пл. 153-155°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.60 (с, 1H), 7.39 – 7.18 (м, 5H), 6.14 (с, 1H), 5.48 (уш.с, 1H), 4,91 (дд,  $J = 8.0, 6.0$  Гц, 1H), 2.98 (дд,  $J = 14.1, 8.0$  Гц, 1H), 2.85 (дд,  $J = 14.1, 6.0$  Гц, 1H), 2.14 (с, 3H).

ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.1, 148.7, 144.9, 142.2, 128.0, 127.1, 125.7, 111.0, 70.1, 38.3, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{14}O_4$   $[M+H]^+$  247.0970; найдено: 247.0966.

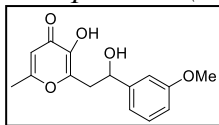
*3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-(*n*-толил)этил)-6-метил-4H-пиран-4-он (16c)*. Белый порошок;



выход 89% (0,23 г); т.пл. 182-184°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.57 (с, 1H), 7.20 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 7.11 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.43 (д,  $J = 4.6$  Гц, 1H), 4.93 – 4.83 (м, 1H), 2.95 (дд,  $J = 14.1, 8.0$  Гц, 1H), 2.83 (дд,  $J = 14.1, 6.0$  Гц, 1H), 2.27 (с, 3H), 2.15 (с, 3H).

ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.0, 148.8, 142.2, 141.9, 136.0, 128.6, 125.7, 111.0, 69.9, 38.2, 20.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{16}O_4$   $[M+H]^+$  261.1126; найдено: 261.1126.

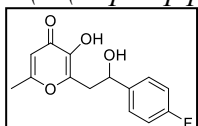
*3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-(3-метоксифенил)этил)-6-метил-4H-пиран-4-он (16d)*. Белый порошок;



порошок; выход 87% (0,24 г); т.пл. 205-207°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.60 (с, 1H), 7.27 – 7.17 (м, 1H), 6.92 – 6.84 (м, 2H), 6.83 – 6.76 (м, 1H), 6.15 (с, 1H), 5.51 (д,  $J = 4.6$  Гц, 1H), 4.95 – 4.84 (м, 1H), 3.73 (с, 3H), 2.96 (дд,  $J = 14.1, 8.0$  Гц, 1H), 2.85 (дд,  $J = 14.1, 5.9$  Гц, 1H), 2.16 (с, 3H).

$^{13}C$  ЯМР  $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.1, 159.1, 148.7, 146.6, 142.2, 129.1, 117.9, 112.6, 111.1, 111.0, 70.0, 54.9, 38.2, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{16}O_5$   $[M+H]^+$  277.1076; найдено: 277.1080.

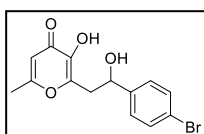
*2-(2-(4-фторфенил)-2-гидроксиэтил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (16e)*. Белый порошок;



порошок; выход 90% (0,24 г); т.пл. 185-187°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.63 (с, 1H), 7.40 – 7.29 (м, 2H), 7.18 – 7.06 (м, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.59 (д,  $J = 4.6$  Гц, 1H), 4.97 – 4.85 (м, 1H), 2,97 (дд,  $J = 14.1, 7.7$  Гц, 1H), 2.84 (дд,  $J = 14.1, 6.2$  Гц, 1H), 2.15 (с, 3H).

ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.4, 164.1, 161.3 (д,  $J_{CF} = 242.2$  Гц), 148.5, 142.3, 141.0 (д,  $J_{CF} = 2.9$  Гц), 127.7 (д,  $J_{CF} = 8.1$  Гц), 114.7 (д,  $J_{CF} = 21.1$  Гц), 111.1, 69.5, 38.2, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{13}FO_4$   $[M+H]^+$  265.0876; найдено: 265.0864.

*2-(2-(4-бромфенил)-2-гидроксиэтил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (16f)*. Белый порошок;

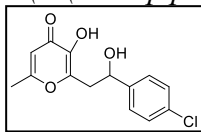


порошок; выход 94% (0,3 г); т.пл. 169-171°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.58 (с, 1H), 7.50 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 7.27 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.61 (д,  $J = 4.6$  Гц, 1H), 4.95 – 4.84 (м, 1H), 2.96 (дд,  $J = 14.1, 7.7$  Гц, 1H), 2.84 (дд,  $J = 14.1, 6.2$  Гц, 1H), 2.15 (с, 3H).

ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.1,

148.3, 144.2, 142.3, 130.9, 128.0, 120.0, 111.0, 69.5, 38.0, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{13}BrO_4$   $[M+H]^+$  325.0075; найдено: 325.0077.

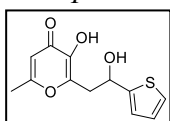
2-(2-(4-хлорфенил)-2-гидроксиэтил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (**16g**). Белый



порошок; выход 92% (0,26 г); т.пл. 180-182°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  8.60 (с, 1H), 7.36 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.32 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.64 (д,  $J = 4.6$  Гц, 1H), 4.97 – 4.84 (м, 1H), 2.96 (дд,  $J = 14.1, 7.7$  Гц, 1H),

2.84 (дд,  $J = 14.1, 6.3$  Гц, 1H), 2.14 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.0, 148.3, 143.8, 142.2, 131.5, 127.9, 127.6, 111.0, 69.4, 38.0, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{13}ClO_4$   $[M+H]^+$  281.0580; найдено: 281.0890.

3-гидрокси-2-(2-гидрокси-2-(тиофен-2-ил)этил)-6-метил-4H-пиран-4-он (**16h**). Белый



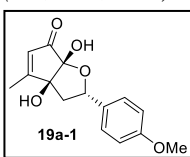
порошок; выход 90% (0,23 г); т.пл. 151-153°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  8.67 (с, 1H), 7.40 (д,  $J = 4.4$  Гц, 1H), 6.98 – 6.90 (м, 2H), 6.16 (с, 1H), 5.89 (д,  $J = 4.9$  Гц, 1H), 5.22 – 5.13 (м, 1H), 3.05 (дд,  $J = 14.2, 7.9$  Гц, 1H), 2.95 (дд,  $J =$

14.2, 6.0 Гц, 1H), 2.18 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  173.3, 164.1, 149.1, 148.1, 142.3, 126.5, 124.4, 123.0, 111.0, 66.0, 38.5, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{12}H_{12}O_4S$   $[M+H]^+$  253.0534; найдено: 253.0524.

Общий метод синтеза фотопродуктов **18**.

Раствор соединения **17** (1 ммоль) в 20 мл  $AcOH$  облучали лампой Vilber Lourmat VL-6.LM (312 нм, 6 Вт) в течение 72 ч при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали в вакууме, получая неочищенный продукт в виде желтого масла. Соединения **18b,c,e,f,h** были выделены только в виде смеси диастереомеров без дополнительной очистки. Соединения **18a,g** очищали колоночной хроматографией на силикагеле (Merck 60) (подвижная фаза  $n$ -гексан/ $EtOAc$  1 : 3) с получением обоих диастереомеров. Соединение **18d** очищали колоночной хроматографией на силикагеле (подвижная фаза  $n$ -гексан/ $EtOAc$  1 : 3) с получением только одного из двух диастереомеров.

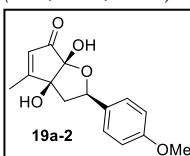
(2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-2-(4-метоксифенил)-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-он (**18a-1**): Желтое масло.  $R_f = 0.29$  ( $n$ -гексан/ $EtOAc$  1 : 3).  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.16 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.80 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 5.84 (д,  $J = 1.6$  Гц, 1H), 5.57 (дд,  $J = 10.5, 5.2$  Гц, 1H), 5.33 (уш.с, 1H),

3.76 (с, 3H), 3.59 (уш.с, 1H), 2.56 (дд,  $J = 13.3, 5.2$  Гц, 1H), 2.12 (с, 3H), 1.94 (дд,  $J = 13.3, 10.5$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  199.0, 176.8, 159.5, 131.4, 127.4, 126.2, 113.9, 101.9, 86.4, 83.0, 55.4, 45.8, 14.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{15}H_{16}O_5$   $[M+H]^+$  277.1071; найдено: 277.1082.

(2*R*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-2-(4-метоксифенил)-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-

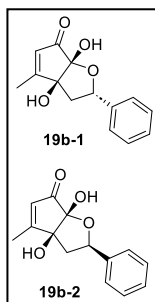


циклопента[*b*]фуран-6-он (**18a-2**): Желтое масло.  $R_f = 0.23$  ( $n$ -гексан/ $EtOAc$  1 : 3).  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.27 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.82 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.13 (с, 1H), 4.46 (дд,  $J = 11.5, 5.1$  Гц, 1H), 3.76 (с, 3H), 2.53 (дд,  $J = 13.3,$



5.2 Гц, 1H), 2.20 (с, 3H), 2.19 – 2.08 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.7, 174.9, 159.7, 131.2, 130.0, 127.9, 114.0, 100.2, 84.7, 55.4, 43.0, 29.8, 14.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  277.1071; найдено: 277.1076.

Смесь

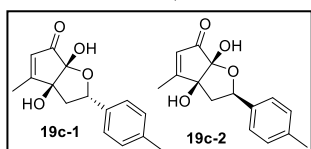


(2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2-фенил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18b-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2-фенил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18b-2**) (1:1).

Желтое масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.41 – 7.19 (м, 5H), 7.00 (с, 0.4H), 6.93 (с, 0.6H), 6.16 (с, 0.4H), 5.84 (с, 0.6H), 5.65 (д,  $J = 4.5$  Гц, 1H), 5.44 (дд,  $J = 9.9, 5.8$  Гц, 0.6H), 4.33 (дд,  $J = 11.7, 5.0$  Гц, 0.4H), 2.59 – 2.54 (м, 0.4H), 2.47 – 2.40 (м, 0.6H), 2.14 (с, 1.2H), 2.02 (с, 1.8H), 1.96 – 1.84 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$

(75 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  199.6, 199.0, 176.2, 174.6, 140.8, 129.6, 128.3, 128.2, 127.7, 127.6, 126.2, 125.8, 125.7, 102.9, 101.1, 85.6, 84.1, 80.6, 75.3, 45.1, 42.4, 14.3, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  269.0784; Найдено: 269.0789.

Смесь

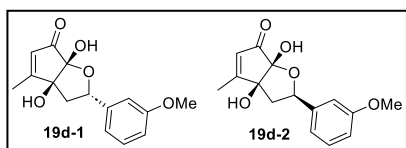


(2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2-(*p*-толил)-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18c-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-

дигидрокси-4-метил-2-(*p*-толил)-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18c-2**) (1:1). Желтое масло.  $^1\text{H}$  ЯМР

(300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.27 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.17 – 7.07 (м, 3H), 6.15 (с, 0.5H), 5.83 (с, 0.5H), 5.40 (с, дд,  $J = 9.9, 5.7$  Гц, 0.5H), 4.28 (дд,  $J = 11.7, 5.0$  Гц, 0.5H), 2.51 – 2.46 (м, 0.5H), 2.41 (дд,  $J = 13.3, 5.8$  Гц, 0.5H), 2.28 – 2.26 (м, 3H), 2.14 (с, 1.5H), 2.02 (с, 1.5H), 1.95 – 1.83 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  199.7, 199.1, 176.2, 174.6, 137.7, 136.8, 129.6, 128.8, 128.7, 126.2, 125.7, 125.7, 102.8, 101.1, 85.7, 84.0, 80.6, 75.2, 45.1, 42.4, 20.8, 20.7, 14.3, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  283.0941; найдено: 283.0949.

Смесь (2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-2-(3-метоксифенил)-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-



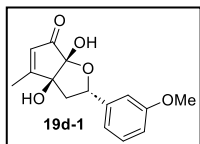
6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18d-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-

3*a*,6*a*-дигидрокси-2-(3-метоксифенил)-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-

тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18d-2**) (1:1).

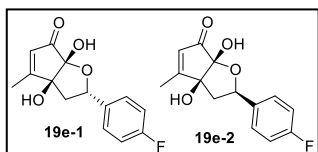
Желтое масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.29 – 7.18 (м, 1H), 7.01 – 6.88 (м, 1H), 6.86 – 6.74 (м, 2H), 6.15 (д,  $J = 1.6$  Гц, 0.5H), 5.84 (д,  $J = 1.6$  Гц, 0.5H), 5.47 – 5.37 (м, 0.5H), 4.33 – 4.26 (м, 0.5H), 3.74 (с, 1.5H), 3.71 (с, 1.5H), 2.60 – 2.52 (м, 0.5H), 2.47 – 2.38 (м, 0.5H), 2.14 (с, 1.5H), 2.01 (с, 1.5H), 1.97 – 1.83 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  199.6, 199.1, 176.2, 174.6, 159.3, 159.2, 142.6, 142.5, 129.6, 129.5, 129.3, 125.9, 118.4, 117.7, 113.3, 112.9, 111.6, 111.2, 102.9, 101.2, 85.6, 84.0, 80.4, 75.3, 55.1, 55.0, 44.8, 42.4, 14.4, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  277.1071; найдено: 277.1082.

(2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-2-(3-метоксифенил)-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-он (**19d-1**). Желтое масло.  $R_f = 0.31$  (*n*-гексан/ЕтОАс 1 : 3).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.20 – 7.12 (м, 1H), 6.83 – 6.73 (м, 3H), 5.82 (с, 1H), 5.59 (дд,  $J = 10.2, 5.4$  Гц, 1H), 4.59 (уш.с, 2H), 3.73 (с, 3H), 2.61 (дд,  $J = 13.3, 5.4$  Гц, 1H), 2.08 (с, 3H), 1.94 (дд,  $J = 13.3, 10.2$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0, 176.7, 159.7, 141.3, 129.5, 126.4, 118.0, 113.5, 111.3, 102.2, 86.3, 82.7, 55.3, 45.5, 14.8 Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  277.1071; найдено: 277.1074.

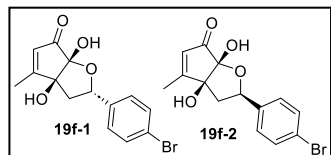
Смесь (2*S*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-фторфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-



6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**19e-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-фторфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**19e-2**) (1:1). Жёлтое масло.  $^1\text{H}$

ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.49 – 7.38 (м, 1H), 7.33 – 7.23 (м, 1H), 7.22 – 7.08 (м, 2H), 6.15 (д,  $J = 1.6$  Гц, 0.5H), 5.84 (д,  $J = 1.5$  Гц, 0.5H), 5.44 (дд,  $J = 9.7, 5.7$  Гц, 0.5H), 4.35 (дд,  $J = 11.6, 5.0$  Гц, 0.5H), 2.59 – 2.51 (м, 0.5H), 2.46 – 2.39 (м, 0.5H), 2.14 (д,  $J = 1.4$  Гц, 1.5H), 2.02 (д,  $J = 1.4$  Гц, 1.5H), 1.95 – 1.82 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (75 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  199.5, 199.0, 176.2, 174.5, 137.0, 129.6, 128.3 (д,  $J_{\text{CF}} = 8.2$  Гц), 127.8 (д,  $J_{\text{CF}} = 8.2$  Гц), 125.8, 115.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 6,6$  Гц), 114.9 (д,  $J_{\text{CF}} = 6,5$  Гц), 102.9, 101.2, 85.6, 84.1, 80.0, 74.7, 45.0, 42.4, 14.4, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FO}_4$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  287.0690; найдено: 287.0689.

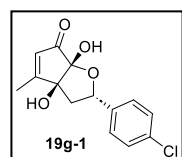
Смесь (2*S*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-бромфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-она (**19f-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-бромфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**19f-2**) (1:1). Жёлтое масло.  $^1\text{H}$

ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.58 – 7.47 (м, 2H), 7.35 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 7.20 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 7.07 (с, 0.5H), 7.00 (с, 0.5H), 6.15 (с, 0.5H), 5.84 (с, 0.5H), 5.69 (с, 0.5H), 5.67 (с, 0.5H), 5.41 (дд,  $J = 9.5, 5.9$  Гц, 0.5H), 4.34 (дд,  $J = 11.7, 5.0$  Гц, 0.5H), 2.61 – 2.52 (м, 0.5H), 2.49 – 2.39 (м, 0.5H), 2.14 (с, 1.5H), 2.01 (с, 1.5H), 1.95 – 1.80 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (75 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  199.4, 198.9, 176.1, 174.5, 140.4, 131.2, 131.1, 129.5, 128.4, 127.9, 125.9, 120.7, 120.6, 102.9, 101.2, 85.5, 84.0, 79.8, 74.7, 44.8, 42.3, 14.3, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  325.0070; найдено: 325.0080.

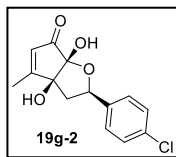
(2*S*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-хлорфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-он (**19g-1**). Белый порошок, т.пл. 141-143°.  $R_f = 0.3$  (*n*-гексан/ЕтОАс 1 : 3).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.17 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 5.86 (с, 1H), 5.58 (дд,  $J = 10.4, 5.3$  Гц, 1H), 4.97 (уш.с, 1H), 3.37 (уш.с, 1H), 2.61 (дд,  $J = 13.3, 5.3$  Гц, 1H), 2.14 (с, 3H), 1.91 (дд,  $J = 13.3, 10.4$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.6, 176.8, 138.0, 134.0, 128.8, 127.2, 126.3, 101.9,

86.4, 82.5, 45.9, 14.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{13}ClO_4$   $[M+Na]^+$  303.0395; найдено: 303.0385.

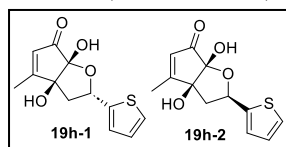
(2*R*,3*aS*,6*aR*)-2-(4-хлорфенил)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-он (**18g-2**). Белый порошок, т.пл. 162-164°C.  $R_f = 0.24$

(*n*-гексан/EtOAc 1 : 3).  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.41 (с, 4H), 7.06 (с, 1H), 6.15 (д,  $J = 1.5$  Гц, 1H), 5.68 (с, 1H), 4.36 (дд,  $J = 11.6, 5.1$  Гц, 1H), 2.57 (дд,  $J = 12.8, 5.2$  Гц, 1H), 2.14 (с, 3H), 1.93 – 1.80 (м, 1H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  199.4, 174.5, 139.9, 132.1, 129.5, 128.2, 128.1, 101.2, 84.0, 74.6, 42.3, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{14}H_{13}ClO_4$   $[M+H]^+$  281.0575; найдено: 281.0578.

Смесь (2*S*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2-(тиофен-2-ил)-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-



циклопента[*b*]фуран-6-она (**18h-1**) и (2*R*,3*aS*,6*aR*)-3*a*,6*a*-дигидрокси-4-метил-2-(тиофен-2-ил)-2,3,3*a*,6*a*-тетрагидро-6*H*-циклопента[*b*]фуран-6-она (**18h-2**) (1:1). Коричневое масло.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.16 (м, 1H), 7.01 – 6.98 (м, 0.5H), 6.95 – 6.82 (м, 1.5H), 6.13 (с, 0.5H), 5.85 – 5.75 (м м, 1H), 4.74 (дд,  $J = 11.2, 5.2$  Гц, 0.5H), 2.71 – 2.57 (м, 1H), 2.37 (дд,  $J = 13.2, 11.2$  Гц, 0.5H), 2.18 (с, 1.5H), 2.12 (с, 1.5H), 2.10 – 2.01 (м, 0.5H). ЯМР  $^{13}C$   $\{^1H\}$  (126 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  199.6, 198.9, 176.6, 175.0, 142.6, 142.1, 130.2, 130.2, 126.8, 126.6, 126.6, 125.9, 125.5, 125.5, 101.9, 100.4, 86.3, 84.5, 78.8, 73.1, 45.5, 42.9, 14.8, 14.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{12}H_{12}O_4S$   $[M+H]^+$  253.0529; найдено: 253.0532.

Таблица 3.5.

Данные PCA для соединений **18g-1** и **18g-2**.

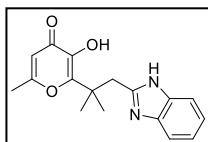
Соединение	<b>18g-1</b>	<b>18g-2</b>
Брутто формула	$C_{14}H_{13}ClO_4$	$C_{14}H_{13}ClO_4$
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	7.10630(10)	7.0843(2)
b, Å	29.6246(3)	28.9150(8)
c, Å	12.19850(10)	12.1722(3)
$a^\circ$	90	90
$b^\circ$	90.4560(10)	90.254(3)
$g^\circ$	90	90
V, Å <sup>3</sup>	2567.96(5)	2493.36(12)
Z	8	8
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1.452	1.495
F(000)	1168	1168
Собрано отражений	19318	15204
Независимые отражения $[R_{(int)}]$	5279 [0.0284]	4933 [0.0496]
GOF, $F^2$	1.071	1.092
Номер CCDC	2209997	2241842

### 3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.1.4.

Общий метод синтеза соединений **19**.

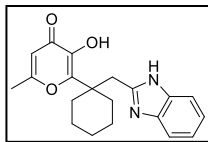
Смесь соединения **11** (1 ммоль, 1 экв.) и *o*-фенилендиамина **20** (1,4 ммоль, 0,15 г, 1,4 экв.) в толуоле (7 мл) кипятили с обратным холодильником в течение на 2 ч. Затем полученную смесь упаривали в вакууме. К остатку добавляли гидрат паратолуолсульфоновой кислоты (0,1 ммоль, 0,02 г) и AcOH (6 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Полученную смесь упаривали в вакууме, добавляли NaOAc (1,2 ммоль, 0,1 г) и перекристаллизовывали из EtOH (5 мл). Выпавший продукт отфильтровывали и промывали EtOH (3 × 5 мл) и H<sub>2</sub>O (3 × 5 мл).

2-(1-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-2-метилпропан-2-ил)-3-гидрокси-6-метил-4*H*-пиран-4-он



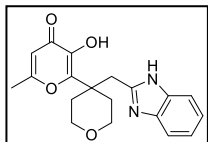
**(19a)**. Белый порошок; выход 66% (0,2 г); 221-223°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.08 (с, 1H), 8.55 (уш. с, 1H), 7.58 – 7.43 (м, 1H), 7.44 – 7.32 (м, 1H), 7.20 – 6.98 (м, 2H), 6.20 (с, 1H), 3.22 (с, 2H), 2.12 (с, 3H), 1.41 (с, 6H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.0, 164.0, 153.5, 151.8, 141.6, 121.1, 118.3, 110.8, 110.2, 39.3, 38.2, 25.3, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 299.1390; найдено: 299.1391.

2-(1-((1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)циклогексил)-3-гидрокси-6-метил-4*H*-пиран-4-он



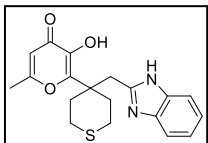
**(19b)**. Белый порошок; выход 74% (0,25 г); 235-237°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.03 (с, 1H), 8.47 (уш.с, 1H), 7.47 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.36 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.14 – 7.02 (м, 2H), 6.17 (с, 1H), 3.05 (с, 2H), 2.50 – 2.46 (м, 2H), 1.90 (с, 3H), 1.66 – 1.56 (м, 2H), 1.54 – 1.47 (м, 1H), 1.46 – 1.36 (м, 2H), 1.27 – 1.13 (м, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.0, 164.4, 151.2, 151.1, 142.8, 121.0, 109.8, 44.1, 38.8, 33.6, 25.3, 22.9, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[M+H]<sup>+</sup> 339.1703; найдено: 339.1704.

2-(4-((1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)тетрагидро-2*H*-пиран-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-



4*H*-пиран-4-он **(19c)** : белый порошок; выход 78% (0,27 г); 281-283°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.09 (с, 1H), 8.66 (уш.с, 1H), 7.57 – 7.44 (м, 1H), 7.44 – 7.32 (м, 1H), 7.17 – 7.03 (м, 2H), 6.19 (с, 1H), 3.79 (д, *J* = 11.9 Гц, 2H), 3.32 – 3.23 (м, 2H), 3.14 (с, 2H), 2.44 (д, *J* = 13.6 Гц, 2H), 1.92 (с, 3H), 1.84 – 1.68 (м, 2H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.9, 164.6, 163.4, 150.2, 149.3, 143.1, 140.8, 124.9, 124.3, 119.3, 110.4, 110.3, 64.1, 41.6, 37.3, 33.5, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 341.1496; найдено: 341.1503.

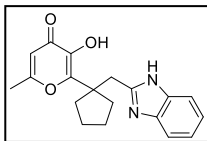
2-(4-((1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)тетрагидро-2*H*-тиопиран-4-ил)-3-гидрокси-6-



метил-4*H*-пиран-4-он **(19d)** : белый порошок; выход 82% (0,12 г); 258-260°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.09 (уш.с, 1H), 8.67 (уш.с, 1H), 7.59 – 7.44 (м, 1H), 7.43 – 7.33 (м, 1H), 7.19 – 7.03 (м, 2H), 6.19 (с, 1H), 3.07 (с, 2H), 2.84 (д, *J* = 13.8 Гц, 2H), 2.63 – 2.52 (м, 4H), 1.92 (с, 3H), 1.85 – 1.71 (м, 2H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.0, 164.7, 150.6, 149.6, 143.0, 121.4, 120.9, 117.9, 110.9, 110.0,

43.5, 34.7, 24.4, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{21}N_2O_3S[M+H]^+$  357.1267; найдено: 357.1264.

2-(1-((1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)циклопентил)-3-гидрокси-6-метил-4*H*-пиран-4-он



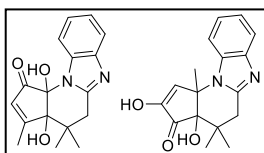
(**19e**). Белый порошок; выход 74% (0,24 г); 243-245°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.02 (с, 1H), 8.51 (уш.с, 1H), 7.54 – 7.44 (м, 1H), 7.42 – 7.31 (м, 1H), 7.15 – 7.02 (м, 2H), 6.14 (с, 1H), 3.33 (с, 2H), 2.24 – 2.10 (м, 2H), 2.06 – 1.96 (м, 2H), 1.93 (с, 3H), 1.75 – 1.55 (м, 4H).  $^{13}C$  { $^1H$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.9, 163.8, 153.2, 152.0, 141.6, 121.4, 110.1, 50.5, 35.7, 35.0, 23.1, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{21}N_2O_3 [M+H]^+$  325.1547; найдено: 325.1546.

Общий метод синтеза смеси фотопродуктов **21** и **22**.

Раствор соединения **19** (1 ммоль) в AcOH (20 мл) облучали лампой Vilber Lourmat VL-6.LM (312 нм, 6 Вт) в течение 72 ч при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали в вакууме и перекристаллизовывали из ацетона. Полученный продукт отфильтровывали и промывали ацетоном (3 x 5 мл).

Смесь

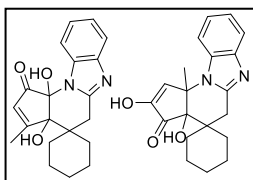
3*a*,11*a*-дигидрокси-3,4,4-триметил-3*a*,4,5,11*a*-тетрагидро-1*H*-



бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин-1-она (**21a**) и 2,3*a*-дигидрокси-4,4,11*a*-триметил-3*a*,4,5,11*a*-тетрагидро-3*H*-бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин-3-она (**22a**) (1.5:1).

Белый порошок; выход 84% (0,25 г); 249-251°C.  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.30 (с, 0.4H), 7.90 – 7.81 (м, 1H), 7.61 – 7.52 (м, 0.4H), 7.52 – 7.43 (м, 1.2H), 7.23 – 7.18 (м, 0.6H), 7.18 – 7.09 (м, 1.8H), 6.35 (д,  $J = 1.5$  Гц, 0.6H), 6.23 (с, 0.4H), 6.08 (с, 0.6H), 3.23 (д,  $J = 16.5$  Гц, 0.6H), 3.11 (д,  $J = 15.9$  Гц, 0.4H), 2.62 (д,  $J = 16.5$  Гц, 0.6H), 2.56 (д,  $J = 17.1$  Гц, 0.4H), 2.21 (д,  $J = 1.4$  Гц, 1.8H), 1.63 (с, 1.2H), 1.29 (с, 1.8H), 1.23 (с, 1.2H), 0.66 (с, 1.8H), 0.57 (с, 1.2H).  $^{13}C$  { $^1H$ } ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  200.1, 197.1, 175.6, 152.8, 150.8, 150.6, 143.2, 143.0, 133.8, 132.1, 129.5, 127.4, 121.6, 121.5, 121.4, 120.9, 118.8, 117.9, 115.5, 112.0, 87.8, 83.1, 81.4, 63.7, 38.5, 38.3, 35.0, 34.3, 26.7, 25.0, 24.0, 22.7, 16.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{17}H_{19}N_2O_3 [M+H]^+$  299.1390; найдено: 299.1384.

Смесь 3*a*,11*a*-дигидрокси-3-метил-3*a*,11*a*-дигидро-1*H*,5*H*-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин-4,1'-циклогексана]-1-она (**21b**) и 2-2,3*a*-дигидрокси-11*a*-метил-

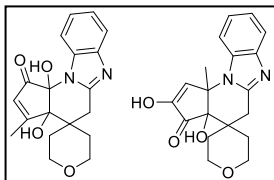


3*a*,11*a*-дигидро-3*H*,5*H*-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин-4,1'-циклогексан]-3-она (**22b**) (1:1.5). Белый порошок; выход 87% (0,29 г); 275-277°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.27 (с, 0.6H), 7.92 – 7.74 (м, 1H), 7.60 – 7.52 (м, 0.6H), 7.51 – 7.41 (м,

0.8H), 7.28 – 7.05 (м, 2.6H), 6.38 (с, 0.4H), 6.18 (с, 0.6H), 6.03 (с, 0.4H), 3.30 – 3.20 (м, 1H), 3.02 (д,  $J = 16.6$  Гц, 0.4H), 2.85 (д,  $J = 16.1$  Гц, 0.6H), 2.24 (с, 0.8H), 2.05 – 1.86 (м, 1H), 1.82 – 1.38 (м, 6H), 1.38 – 0.79 (м, 4.6 H), 0.73 – 0.54 (м, 0.6H).  $^{13}C$  { $^1H$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  200.3, 196.9, 175.4, 152.9, 150.5, 150.3, 143.2, 142.9, 133.8, 132.1, 130.1, 127.3, 121.5,

121.5, 121.4, 120.9, 118.8, 117.8, 115.4, 111.9, 88.0, 84.4, 82.4, 63.8, 41.8, 32.5, 31.1, 30.1, 28.1, 26.9, 26.6, 26.1, 25.5, 25.4, 20.8, 17.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{23}N_2O_3$   $[M+H]^+$  339.1703; найдено: 339.1715.

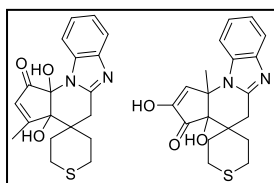
Смесь *3а,11а-дигидрокси-3-метил-2',3а,3',5',6',11а-гексагидро-1Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,4'-пиран]-1-она (21с)* и *2,3а-*



*дигидрокси-11а-метил-2',3а,3',5',6',11а-гексагидро-3Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,4'-пиран]-3-она (22с)* (1:2.33). Белый порошок; выход 89% (0,3 г); 249-251°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.36 (с, 0.7Н), 7.91 – 7.78 (м, 1Н), 7.61 –

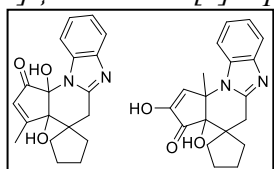
7.53 (м, 0.7Н), 7.52 – 7.44 (м, 0.6Н), 7.28 – 7.04 (м, 2.7Н), 6.40 (с, 0.3Н), 6.35 (с, 0.7Н), 6.20 (с, 0.3Н), 3.84 – 3.43 (м, 4Н), 3.32 – 3.23 (м, 1Н), 3.19 (д,  $J = 16.9$  Гц, 0.3Н), 2.95 (д,  $J = 16.2$  Гц, 0.7Н), 2.26 (с, 0.9Н), 2.18 – 2.09 (м, 0.7Н), 2.02 – 1.91 (м, 0.3Н), 1.76 – 1.56 (м, 3.1Н), 1.53 – 1.41 (м, 0.3Н), 1.08 – 0.92 (м, 0.7Н), 0.86 – 0.64 (м, 1Н).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  200.1, 196.8, 174.9, 152.8, 150.0, 149.8, 143.2, 143.0, 133.7, 132.1, 130.5, 127.5, 121.6, 121.6, 121.5, 121.0, 118.9, 117.9, 115.3, 112.0, 87.9, 83.8, 81.8, 63.8, 62.7, 62.6, 61.8, 61.6, 32.4, 31.1, 30.7, 30.1, 28.6, 26.7, 26.3, 25.7, 17.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{21}N_2O_4$   $[M+H]^+$  341.1496; Найдено: 341.1495.

Смесь *3а,11а-дигидрокси-3-метил-2',3а,3',5',6',11а-гексагидро-1Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,4'-тиопиран]-1-она (21d)* и *2,3а-дигидрокси-11а-метил-2',3а,3',5',6',11а-гексагидро-3Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2а]циклопента[е]пиридин-4,4'-*



*тиопиран]-3-она (22d)* (1:2.33). Белый порошок; выход 81% (0,29 г); 265-267°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.36 (с, 0.7Н), 7.93 – 7.79 (м, 1Н), 7.64 – 7.53 (м, 1Н), 7.51 – 7.43 (м, 0.3Н), 7.29 – 7.07 (м, 2.7Н), 6.42 (с, 0.3Н), 6.37 (с, 0.7Н), 6.23 (с, 0.3Н), 3.55 – 3.24 (м, 1Н), 3.13 – 2.79 (м, 2.4Н), 2.72 – 2.53 (м, 1.3Н), 2.40 (д,  $J = 14.9$  Гц, 0.7Н), 2.33 – 2.11 (м, 2.5Н), 2.07 – 1.94 (м, 0.7Н), 1.93 – 1.81 (м, 0.3 Н), 1.63 (с, 2.1Н), 1.39 – 1.15 (м, 1.3Н), 1.09 – 0.91 (м, 0.7Н).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  199.9, 196.8, 174.9, 152.9, 149.8, 149.6, 143.2, 143.0, 133.8, 132.1, 130.5, 127.6, 121.6, 121.6, 121.5, 121.0, 118.9, 117.9, 115.4, 111.9, 87.9, 84.1, 82.0, 63.8, 41.5, 41.0, 33.7, 32.5, 31.7, 29.4, 26.9, 26.0, 25.6, 22.7, 22.5, 22.1, 22.0, 17.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{19}H_{21}N_2O_3S$   $[M+H]^+$  357.1267; найдено: 357.1266.

Смесь *3а,11а-дигидрокси-3-метил-3а,11а-дигидро-1Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,1'-циклопентана]-1-она (21е)* и *2,3а-дигидрокси-11а-метил-*



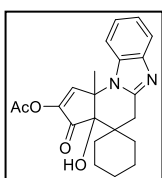
*3а,11а-дигидро-3Н,5Н-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,1'циклопентан]-3-она (22е)* (1:1). Белый порошок; выход 85% (0,28 г); 269-271°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО-

$d_6$ )  $\delta$  10.31 (с, 0.5H), 7.94 (дд,  $J = 6.2, 3.2$  Гц, 0.5H), 7.88 – 7.79 (м, 0.5H), 7.59 – 7.52 (м, 0.5H), 7.47 (дд,  $J = 6.0, 3.2$  Гц, 0.5H), 7.28 – 7.09 (м, 3H), 6.31 – 6.21 (м, 1H), 6.03 (с, 0.5H), 3.16 – 3.05 (м, 1H), 2.80 – 2.63 (м, 1H), 2.45 – 2.33 (м, 0.5H), 2.28 – 2.18 (м, 2H), 1.79 – 1.45 (м, 6H), 1.40 – 1.14 (м, 2H), 0.88 – 0.72 (м, 0.5H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  200.4, 197.5, 175.4, 153.0, 150.8, 150.4, 143.1, 142.9, 133.5, 132.3, 130.0, 127.7, 121.7, 121.5, 121.4, 121.1, 118.8, 117.9, 115.1, 112.0, 87.6, 82.0, 81.0, 64.4, 50.6, 48.3, 33.9, 33.5, 33.3, 32.7, 32.0, 31.9, 26.2, 24.9, 24.4, 24.4, 22.8, 17.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  325.1547; найдено: 325.1547.

Экспериментальный метод синтеза соединений **24**.

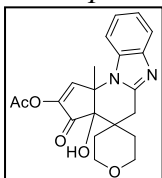
Раствор смеси соединений **21** и **22** (1 ммоль) в 3 мл  $\text{Ac}_2\text{O}$  кипятили 1 ч. Полученную смесь упаривали в вакууме и полученный остаток перекристаллизовывали из  $i$ -PrOH. Конечный продукт отфильтровывали и промывали  $i$ -PrOH ( $3 \times 5$  мл).

*3а-гидрокси-11а-метил-3-оксо-3а,11а-дигидро-3H,5H-спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-*



*а]циклопента[е]пиридин-4,1'-циклогексан ]-2-илацетат (24а). Белый порошок; выход 72% (0,27 г); т.пл. 220-222°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.22 (с, 1H), 7.87 (д,  $J = 6.9$  Гц, 1H), 7.58 (д,  $J = 6.9$  Гц, 1H), 7.34 – 7.11 (м, 2H), 6.45 (с, 1H), 3.28 – 3.20 (м, 1H), 2.88 (д,  $J = 16.3$  Гц, 1H), 2.26 (с, 3H), 2.01 – 1.81 (м, 2H), 1.68 (с, 3H), 1.65 – 1.40 (м, 3H), 1.34 – 1.12 (м, 2H), 1.06 – 0.76 (м, 3H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  197.5, 167.2, 150.3, 147.7, 143.5, 143.2, 131.9, 121.7, 121.6, 118.9, 111.9, 83.0, 64.0, 41.8, 32.1, 28.0, 26.0, 25.4, 20.8, 20.7, 20.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  381.1809; найдено: 381.1816.*

*3а-гидрокси-11а-метил-3-оксо-2',3а,3',5',6',11а-гексагидро-3H,5H-*

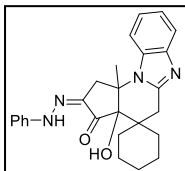


*спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,4'-пиранин]-2-илацетат (24b). Белый порошок; выход 76% (0,29 г); 232-234°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.25 (с, 1H), 7.89 (д,  $J = 7.1$  Гц, 1H), 7.58 (д,  $J = 7.0$  Гц, 1H), 7.32 – 7.14 (м, 2H), 6.62 (с, 1H), 3.83 – 3.72 (м, 1H), 3.71 – 3.57 (м, 1H), 3.53 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 3.32 – 3.24 (м, 1H), 2.98 (д,  $J = 16.3$  Гц, 1H), 2.26 (с, 3H), 2.25 – 2.17 (м, 1H), 2.14 – 1.98 (м, 1H), 1.70 (с, 3H), 1.67 – 1.58 (м, 1H), 1.47 – 1.32 (м, 1H), 0.66 (д,  $J = 13.8$  Гц, 1H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (151 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  197.3, 167.2, 149.8, 147.7, 143.8, 143.1, 131.9, 121.8, 121.7, 119.0, 111.9, 82.4, 63.9, 62.6, 61.6, 31.9, 28.5, 25.8, 25.5, 20.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  383.1601; найдено: 383.1597.*

Экспериментальный метод синтеза соединений **25**.

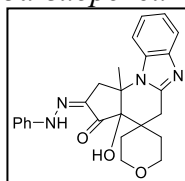
Смесь соединений **21** и **22** (1 ммоль) и фенилгидразина (2 ммоль) в 5 мл EtOH кипятили 1 ч. Затем полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  (3 мл) и перемешивали в течение 1 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 50%-ным EtOH ( $3 \times 5$  мл).

*3α-гидрокси-11а-метил-2-(2-фенилгидразинилиден)-1,2,3а,11а-тетрагидро-3Н,5Н-*



*спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,1'-циклогексан]-3-он (25а).* Желтый порошок; выход 68% (0,29 г); 187-189°C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.44 (с, 1Н), 7.78 (д, *J* = 7.5 Гц, 1Н), 7.59 (д, *J* = 7.4 Гц, 1Н), 7.40 – 7.16 (м, 6Н), 6.99 (с, 1Н), 5.95 (с, 1Н), 3.79 (д, *J* = 18.7 Гц, 1Н), 3.29 – 3.21 (м, 1Н), 2.92 (д, *J* = 17.4 Гц, 2Н), 1.91 (г, *J* = 13.4 Гц, 1Н), 1.76 – 1.39 (м, 7Н), 1.38 – 1.18 (м, 3Н), 1.02 – 0.86 (м, 2Н). ЯМР <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 199.1, 150.3, 143.5, 143.3, 136.7, 132.6, 129.2, 122.3, 121.4, 121.3, 118.7, 114.5, 112.2, 83.1, 62.5, 42.2, 39.3, 29.2, 28.9, 26.6, 25.3, 24.8, 20.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 429.2285; Найдено: 429.2287.

*3α-гидрокси-11а-метил-2-(2-фенилгидразинилиден)-1,2,2',3а,3',5',6',11а-октагидро-3Н,5Н-*



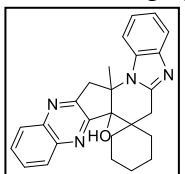
*спиро[бензо[4,5]имидазо[1,2-а]циклопента[е]пиридин-4,4'-пиран]-3-он (25b).* Желтый порошок; выход 76% (0,33 г); 194-196°C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.51 (с, 1Н), 7.79 (д, *J* = 7.5 Гц, 1Н), 7.59 (д, *J* = 7.4 Гц, 1Н), 7.39 – 7.30 (м, 4Н), 7.30 – 7.18 (м, 2Н), 7.06 – 6.94 (м, 1Н), 6.14 (с, 1Н), 3.88 – 3.70 (м, 2Н), 3.60 (д, *J* = 12.3 Гц, 1Н), 3.55 – 3.43 (м, 3Н), 3.03 (д, *J* = 16.4 Гц, 1Н), 2.89 (д, *J* = 18.6 Гц, 1Н), 2.17 – 2.01 (м, 1Н), 1.64 (с, 3Н), 1.61 (с, 1Н), 1.41 – 1.25 (м, 1Н), 1.17 – 1.10 (м, 1Н). <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 198.9, 150.0, 143.5, 143.4, 136.5, 132.7, 129.4, 122.5, 121.7, 121.5, 118.9, 114.6, 112.4, 82.6, 62.9, 62.5, 61.7, 39.0, 29.6, 29.6, 26.3, 24.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 431.2078; найдено: 431.2081.

Экспериментальный метод синтеза соединений **26**.

Смесь соединений **21** и **22** (1 ммоль) и бензол-1,2-диамина **20** (1,2 ммоль) в АсОН (5 мл) кипятили в течение 1 ч. Затем полученную смесь упаривали в вакууме и остаток перекристаллизовывали из ЕтОН (4 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали ЕтОН (3 × 5 мл).

*14а-метил-14,14а-дигидро-*

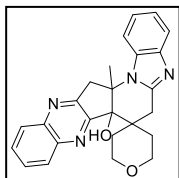
*6Н,7аНспиро[бензо[4'',5'']имидазо[1'',2'':1',6']пиридо[3',2':3,4]циклопента[1,2-*



*b]хиноксалин-7,1'-циклогексан]-7а-ол (26а).* Белый порошок; выход 79% (0,32 г); 183-185°C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.29 – 8.16 (м, 1Н), 8.12 – 8.00 (м, 1Н), 7.94 – 7.76 (м, 3Н), 7.58 (д, *J* = 7.0 Гц, 1Н), 7.30 – 7.12 (м, 2Н), 6.27 (с, 1Н), 4.16 (д, *J* = 18.0 Гц, 1Н), 3.66 (д, *J* = 17.8 Гц, 1Н), 3.39 – 3.35 (м, 1Н), 3.15 (д, *J* = 16.3 Гц, 1Н), 2.14 (д, *J* = 17.5 Гц, 2Н), 1.67 (с, 3Н), 1.63 – 1.32 (м, 4Н), 1.29 – 1.02 (м, 2Н), 0.82 – 0.59 (м, 1Н), 0.42 – 0.22 (м, 1Н). <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 157.6, 156.3, 150.5, 143.3, 142.3, 141.6, 133.2, 130.2, 129.6, 129.4, 128.7, 121.5, 118.7, 112.3, 83.7, 66.4, 44.2, 43.0, 28.4, 28.4, 26.8, 25.4, 23.9, 20.8, 20.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 411.2179; найдено: 411.2173.



14a-метил-2',3',5',6',14,14a-гексагидро-6H,7aH-



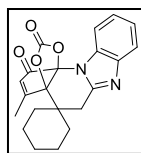
спиро[бензо[4'',5'']имидазо[1'',2'':1',6']пиридо[3',2':3,4]циклопента[1,2-*b*]хиноксалин-7,4'-пиран]-7a-ол (**26b**). Белый порошок; выход 84% (0,35 г); т.пл. 191–193°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.30 – 8.18 (м, 1H), 8.10 (д, *J* = 6.7, 3.3 Гц, 1H), 7.97 – 7.81 (м, 3H), 7.58 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.35 – 7.13 (м, 2H), 6.45 (с, 1H), 4.17 (д, *J* = 17.8 Гц, 1H), 3.87 – 3.73 (м, 1H), 3.70 – 3.46 (м, 3H), 3.34 – 3.17 (м, 3H), 2.59 (с, 1H), 1.78 (д, *J* = 14.4 Гц, 1H), 1.69 (с, 3H), 1.45 – 1.19 (м, 1H), 0.91 – 0.63 (м, 1H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 157.3, 156.4, 150.0, 143.4, 142.4, 141.6, 133.2, 130.4, 129.8, 129.4, 128.7, 121.6, 118.7, 112.4, 83.1, 67.2, 62.8, 61.6, 43.8, 40.8, 29.2, 28.7, 26.5, 23.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 413.1972; найдено: 413.1984.

Экспериментальный метод синтеза соединений **27**.

Смесь соединений **21** и **22** (1 ммоль) и CDI (2 ммоль) в MeCN (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 5 мл).

3'-метил-1'H,5'H-спиро[циклогексан-1,4'-

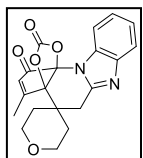
[3a,11a](эпоксиметаноокси)бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин]-1',13'-дион



(**27a**). Белый порошок; выход 73% (0,27 г); 238-240°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.12 – 7.93 (м, 1H), 7.69 – 7.55 (м, 1H), 7.41 – 7.19 (м, 2H), 6.88 (с, 1H), 3.68 (д, *J* = 17.3 Гц, 1H), 3.11 (д, *J* = 17.3 Гц, 1H), 2.48 (с, 3H), 2.12 – 1.81 (м, 2H), 1.79 – 1.52 (м, 3H), 1.49 – 1.03 (м, 4H), 1.04 – 0.87 (м, 1H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 190.1, 170.8, 150.6, 149.8, 143.2, 133.2, 132.5, 123.4, 122.7, 118.9, 114.5, 92.7, 90.0, 30.5, 29.2, 26.5, 24.5, 20.0, 17.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 365.1496; найдено: 365.1489.

3'-метил-2,3,5,6-тетрагидро-1'H,5'H-спиро[пиран-4,4'-

[3a,11a](эпоксиметаноокси)бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]циклопента[*e*]пиридин]-1',13'-дион



(**27b**). Белый порошок; выход 81% (0,3 г); 247-249°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.03 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 7.63 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 7.41 – 7.21 (м, 2H), 6.88 (с, 1H), 3.93 (д, *J* = 17.5 Гц, 1H), 3.86 – 3.71 (м, 2H), 3.68 – 3.47 (м, 2H), 3.22 (д, *J* = 17.3 Гц, 1H), 2.48 (с, 3H), 2.39 – 2.22 (м, 1H), 1.70 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H), 1.53 – 1.35 (м, 1H), 0.95 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 189.9, 170.4, 150.4, 149.6, 143.3, 133.7, 132.5, 123.4, 122.8, 118.9, 114.5, 92.0, 89.8, 61.7, 61.2, 37.4, 30.7, 29.1, 26.1, 17.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 367.1288; найдено: 367.1281.

Данные 2D ЯМР для смеси соединений **21a** и **22a**.

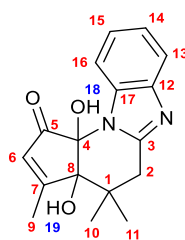


Рис. 3.3. Структура 21а

Таблица 3.6.

Отнесение сигналов ЯМР и корреляций 2D ЯМР (НМВС) для соединения 21а

№	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	НМВС
1	-	38.5	19, 2, 10, 11
2	3.23 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H); 2.62 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H);	35.0	10, 11
3	-	150.8	2, 11
4	-	87.8	6
5	-	197.1	6, 9
6	6.35 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H)	129.5	9
7	-	175.6	6, 9
8	-	83.1	2, 6, 9, 10, 11
9	2.21 (д, $J = 1.5$ Гц, 3H)	16.8	6
10	0.66 (с, 3H)	24.0	2, 11
11	1.29 (с, 3H)	25.0	10
12	-	143.0	13, 14
13	7.91 – 7.81 (м, 1H)	115.5	14, 15
14	7.17 – 7.09 (м, 1H)	121.6	13
15	7.17 – 7.09 (м, 1H)	120.9	16
16	7.51 – 7.44 (м, 2H)	117.9	14, 15
17	-	133.8	15, 16
18	7.48 (с, 1H)	-	-
19	6.08 (с, 1H)	-	-

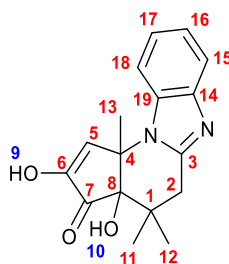


Рис. 3.4. Структура 22а

Таблица 3.7.

Отнесение сигналов ЯМР и корреляций 2D ЯМР (НМВС) для соединения 22а

№	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	НМВС
1	-	38.4	2, 10, 11, 12
2	3.11 (д, $J = 16$ Гц, 1H) 2.56 (д, $J = 17.1$ Гц, 1H)	34.3	11, 12
3	-	150.6	2
4	-	63.7	5, 10, 13
5	7.17 – 7.09 (м, 1H)	127.4	13
6	-	152.8	-
7	-	202.0	5, 10
8	-	81.4	2, 5, 10, 11, 12, 13
9	10.3 (уш. с, 1H)	-	-

10	6.23 (с, 1H)	-	-
11	1.22 (с, 3H)	22.6	12
12	0.56 (с, 3H)	25.0	11
13	1.62 (с, 3H)	26.7	5
14	-	143.2	2, 15, 16
15	7.91 – 7.81 (м, 1H)	112.0	16, 18
16	7.26 – 7.19 (м, 1H)	121.5	15, 17, 18
17	7.17 – 7.09 (м, 1H)	121.4	15, 18
18	7.59 – 7.54 (м, 1H)	118.8	16
19	-	132.1	18, 16

Таблица 3.8.

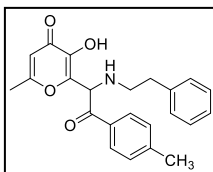
Данные PCA для набора соединений						
Соединение	21b(1)-(2)	21c	24b	25a	26b	27a
Брутто формула	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Кристаллическая система	Моноклинная	-/-	-/-	-/-	-/-	Триклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c (P2 <sub>1</sub> )	P2 <sub>1</sub>	P12 <sub>1</sub> /c1	P2 <sub>1</sub> /c	I2/a	P $\bar{1}$
a, Å	22.38682(16) (11.68226(12))	11.38512(6)	8.16824(5)	8.48626(8)	18.1847(2)	7.48251(7)
b, Å	12.13681(9) (9.54123(6))	9.48447(4)	16.10854(12)	24.4487(2)	9.88774(11)	8.97191(13)
c, Å	13.54889(7) (15.99352(16))	15.80604(8)	13.62304(8)	12.18602(9)	27.3603(4)	13.67021(19)
V, Å <sup>3</sup>	3676.17(4) (1665.73(3))	1596.950(14)	1791.71(2)	2471.89(4)	4715.65(11)	852.40(2)
Z	8 (4)	4	4	4	8	2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.328 (1.349)	1.416	1.418	1.275	1.162	1.420
F(000)	1568 (720)	720	808	1016	1744	384
Независимые отражения [R <sub>(int)</sub> ]	7887 [0.0528] (6684 [0])	6778 [0.0282]	3879 [0.0305]	5343 [0.0324]	5013 [0.0370]	3679 [0.0308]
Отражения (I>2σ(I))	7522 (6666)	6769	3770	5026	4797	3503
GOF, F <sup>2</sup>	1.187 (1.067)	1.040	1.048	1.076	1.092	1.034
Номер CCDC	2233462 (2233466)	2233460	2233471	2233463	2233468	2233465

### 3.5. Экспериментальная часть к разделу 2.2.1.

Общий метод синтеза аминокетонов **29**.

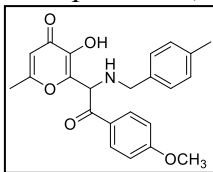
Смесь алломальтола **1** (3 ммоль, 0,38 г), арилглиоксаля (3 ммоль) и первичных аминов (3 ммоль) в EtOH (6 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут. Осажденный продукт отфильтровывали и промывали EtOH (3×5 мл).

*3-гидрокси-6-метил-2-(2-оксо-1-(фенетиламино)-2-(*n*-толил)этил)-4H-пиран-4-он* (**29a**).



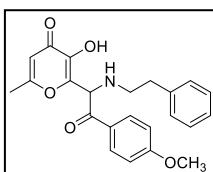
Белый порошок; выход 61% (0,69 г, 1,8 ммоль); 172-124°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.87 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.29 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.26 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.22 – 7.15 (м, 3H), 6.13 (с, 1H), 5.68 (с, 1H), 2.83 – 2.67 (м, 4H), 2.34 (с, 3H), 2.09 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 194.6, 173.4, 164.8, 146.8, 144.4, 142.3, 140.0, 132.1, 129.4, 128.6, 128.3, 128.1, 125.9, 111.3, 59.4, 48.1, 35.7, 21.2, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 378.1700; найдено 378.1696.

*3-гидрокси-2-(2-(4-метоксифенил)-1-((4-метилбензил)амино)-2-оксоэтил)-6-метил-4H-*



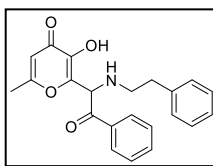
*пиран-4-он* (**29b**). Белый порошок; выход 69% (0,82 г, 2,1 ммоль); 155-157°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.38 (с, 1H), 7.94 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.19 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.09 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.01 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 5.56 (с, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.67 (с, 2H), 2.26 (с, 3H), 2.15 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 193.3, 173.5, 164.8, 163.7, 146.8, 142.1, 136.9, 135.8, 130.4, 128.7, 128.0, 127.4, 114.1, 111.3, 58.7, 55.6, 50.3, 20.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 394.1649; найдено 394.1642.

*3-гидрокси-2-(2-(4-метоксифенил)-2-оксо-1-(фенетиламино)этил)-6-метил-4H-пиран-4-он*



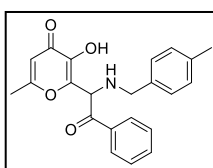
(**29c**). Белый порошок; выход 72% (0,85 г, 2,2 ммоль); 178-180°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.30 – 7.23 (м, 2H), 7.21 – 7.15 (м, 3H), 7.01 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.15 (с, 1H), 5.66 (с, 1H), 3.81 (с, 3H), 2.82 – 2.68 (м, 4H), 2.09 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 193.3, 173.4, 164.8, 163.7, 147.0, 142.2, 140.0, 130.4, 128.6, 128.3, 127.4, 125.9, 114.1, 111.3, 59.1, 55.6, 48.1, 35.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 394.1649; найдено 394.1643.

*3-гидрокси-6-метил-2-(2-оксо-1-(фенетиламино)-2-фенилэтил)-4H-пиран-4-он* (**29g**).



Белый порошок; выход 52% (0,55 г, 1,6 ммоль); 163-163°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.50 (уш. с, 1H), 7.97 (д, *J* = 6.9 Гц, 2H), 7.66 – 7.60 (м, 1H), 7.53 – 7.47 (м, 2H), 7.30 – 7.24 (м, 2H), 7.21 – 7.13 (м, 3H), 6.15 (с, 1H), 5.73 (с, 1H), 2.83 – 2.71 (м, 4H), 2.10 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 195.2, 173.4, 164.8, 146.7, 142.4, 140.0, 134.6, 133.8, 128.8, 128.6, 128.3, 128.0, 125.9, 111.3, 59.6, 48.2, 35.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 354.1543; найдено 354.1538.

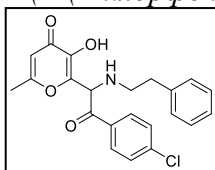
*3-гидрокси-6-метил-2-(1-((4-метилбензил)амино)-2-оксо-2-фенилэтил)-4H-пиран-4-он*



(**29h**). Белый порошок; выход 53% (0,58 г, 1,6 ммоль); 147-149°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.94 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.63 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.53 – 7.45 (м, 2H), 7.19 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.09 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.13 (с, 1H), 5.61 (с, 1H), 3.70 (с, 2H), 2.26 (с, 3H), 2.15 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц,

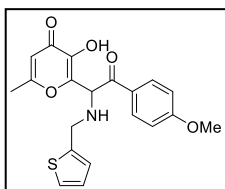
ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  195.2, 173.4, 164.8, 146.5, 142.3, 136.9, 135.8, 134.6, 133.9, 128.8, 128.7, 128.0, 111.3, 59.3, 50.3, 20.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{22}H_{21}NO_4$   $[M+H]^+$  364.1543; найдено 364.1538.

2-(2-(4-хлорфенил)-2-оксо-1-(фенетиламино)этил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



(**29i**). Белый порошок; выход 44% (0,52 г, 1,3 ммоль); 150-152°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.96 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.56 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.31 – 7.23 (м, 2H), 7.23 – 7.15 (м, 3H), 6.15 (с, 1H), 5.70 (с, 1H), 2.82 – 2.70 (м, 4H), 2.10 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  194.4, 173.4, 164.9, 146.4, 142.5, 140.0, 138.7, 133.4, 129.4, 128.9, 128.6, 128.3, 125.9, 111.4, 59.8, 48.2, 35.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{22}H_{20}ClNO_4$   $[M+H]^+$  398.1154; найдено 398.1150.

3-гидрокси-2-(2-(4-метоксифенил)-2-оксо-1-((тиофен-2-илметил)амино)этил)-6-метил-

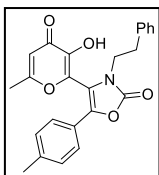


4H-пиран-4-он (**29k**). Белый порошок; выход 72% (0,5 г, 1,3 ммоль); 157-159°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.94 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.41 – 7.33 (м, 1H), 7.01 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.96 – 6.90 (м, 2H), 6.15 (с, 1H), 5.63 (с, 1H), 3.93 (с, 2H), 3.81 (с, 3H), 2.16 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  193.1, 173.5, 164.9, 163.7, 146.6, 143.8, 142.1, 130.5, 127.4, 126.7, 125.2, 125.0, 114.1, 111.4, 58.5, 55.6, 45.4, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{19}NO_5S$   $[M+H]^+$  386.1057; найдено 386.1054.

Общий метод синтеза оксазол-2(3H)-онов **28**.

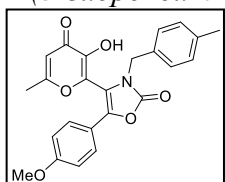
Смесь соответствующего  $\alpha$ -аминокетона **29** (3 ммоль) и 1,1'-карбонилдиимдазола (4,5 ммоль) в MeCN (8 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем добавляли AcOH (10 ммоль, 0,6 г) и реакционную смесь выливали в воду (50 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из EtOH (5 мл).

4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-фенетил-5-(*n*-толил)оксазол-2(3H)-он



(**28a**). Белый порошок; выход 73% (0,88 г, 2,2 ммоль); 167-169°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.30 – 7.15 (м, 7H), 7.11 – 7.04 (м, 2H), 6.42 (с, 1H), 3.76 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.83 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.29 (с, 3H), 2.25 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 166.2, 153.0, 145.5, 138.6, 137.6, 136.8, 134.0, 129.6, 128.6, 128.5, 126.5, 124.3, 123.8, 112.9, 112.0, 43.9, 34.0, 20.8, 19.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{21}NO_5$   $[M+H]^+$  404.1492; найдено: 404.1482.

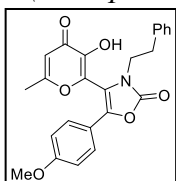
4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(4-



метилбензил)оксазол-2(3H)-он (**28b**). Белый порошок; выход 76% (0,95 г, 2,3 ммоль); 187-189°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.31 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.10 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.05 – 6.92 (м, 4H), 6.30 (с, 1H), 4.68 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 2.25 (с, 3H), 2.09 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )

$\delta$  173.4, 166.0, 159.7, 153.4, 145.7, 137.2, 136.9, 134.0, 132.9, 129.1, 127.1, 126.1, 119.0, 114.5, 111.8, 111.3, 55.3, 45.6, 20.6, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{21}NO_6$   $[M+H]^+$  420.1442; найдено 420.1432.

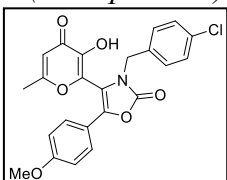
4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-фенилоксазол-



2(3H)-он (**28c**). Белый порошок; выход 72% (0,91 г, 2,2 ммоль); 175-177°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.33 – 7.13 (м, 5H), 7.09 (д,  $J = 6.3$  Гц, 2H), 6.98 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 3.82 – 3.69 (м, 5H), 2.83 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.25 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 166.3, 159.7, 153.0, 145.5,

137.6, 136.9, 134.2, 128.6, 128.5, 126.5, 126.1, 119.1, 114.6, 112.0, 111.8, 55.3, 43.9, 34.1, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{21}NO_6$   $[M+H]^+$  420.1442; найдено 420.1431.

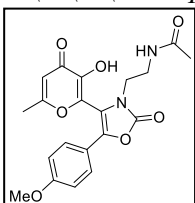
3-(4-хлорбензил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-



метоксифенил)оксазол-2(3H)-он (**28d**). Белый порошок; выход 81% (1,06 г, 2,4 ммоль); 112-114°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.37 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.32 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2H), 7.18 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.98 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2H), 6.30 (с, 1H), 4.74 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 2.09 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75

МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.4, 166.0, 159.8, 153.4, 145.7, 137.5, 135.0, 133.9, 132.3, 129.0, 128.5, 126.2, 119.0, 114.6, 111.8, 111.2, 55.3, 45.2, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{18}ClNO_6$   $[M+H]^+$  440.0895; найдено 440.0891.

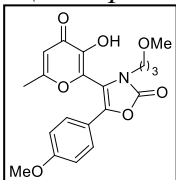
N-(2-(4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-оксооксазол-



3(2H)-ил)этил )ацетамид (**28e**). Белый порошок; выход 74% (0,89 г, 2,2 ммоль); 107-109°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.97 (с, 1H), 7.29 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 3.76 (с, 3H), 3.53 (т,  $J = 6.1$  Гц, 2H), 3.32 – 3.07 (м, 2H), 2.30 (с, 3H), 1.70 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц,

ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.7, 169.7, 166.4, 159.6, 153.2, 145.5, 136.9, 134.2, 126.1, 119.2, 114.6, 112.2, 112.0, 55.3, 42.0, 37.0, 22.5, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{20}N_2O_7$   $[M+H]^+$  401.1343; найдено 401.1338.

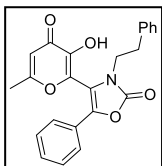
4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(3-



метоксипропил)оксазол-2(3H)-он (**28f**). Желтый порошок; выход 62% (0,72 г, 1,9 ммоль); 166-168°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.00 (уш. с, 1H), 7.31 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2H), 6.43 (с, 1H), 3.76 (с, 3H), 3.55 (т,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 3.28 (т,  $J = 5.9$  Гц, 3H), 3.14 (с, 3H), 2.31 (с, 3H), 1.82 – 1.68 (м,

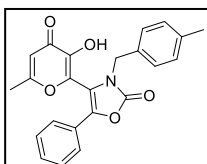
2H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.7, 166.4, 159.7, 153.2, 145.7, 137.1, 134.3, 126.1, 119.2, 114.6, 111.9, 111.8, 68.7, 57.9, 55.3, 39.9, 28.2, 19.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{21}NO_7$   $[M+H]^+$  388.1377; найдено 388.1391.

4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-фенетил-5-фенилоксазол-2(3H)-он (28g).



Белый порошок; выход 69% (0,8 г, 2,1 ммоль); 123-125°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.49 – 7.29 (м, 5H), 7.26 – 7.16 (м, 3H), 7.10 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 6.42 (с, 1H), 3.77 (т, *J* = 7,1 Гц, 2H), 2.84 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 166.3, 153.0, 145.6, 137.5, 136.6, 133.9, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 126.6, 126.5, 124.3, 113.7, 112.1, 44.0, 34.0, 19.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 390.1336; найдено 390.1331.

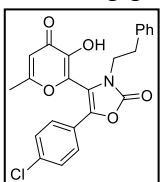
4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-(4-метилбензил)-5-фенилоксазол-2(3H)-он



(28h). Белый порошок; выход 70% (0,82 г, 2,1 ммоль); 174-176°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.47 – 7.30 (м, 5H), 7.10 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.02 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.31 (с, 1H), 4.71 (с, 2H), 2.25 (с, 3H), 2.09 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.4, 166.1, 153.4, 145.8, 137.0, 133.8, 132.8,

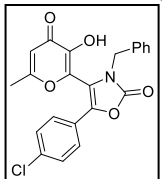
129.1, 129.1, 129.0, 127.1, 126.5, 124.4, 113.2, 111.9, 45.7, 20.7, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 390.1336; найдено 390.1320.

5-(4-хлорфенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-фенэтилоксазол-2(3H)-он



(28i). Белый порошок; выход 66% (0,84 г, 2,0 ммоль); т.пл. 120-122°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.48 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.32 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.22 (д, *J* = 6.8 Гц, 3H), 7.09 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 3.78 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.84 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 166.3, 152.9, 145.5, 137.5, 135.6, 133.6, 133.3, 129.2, 128.6, 128.5, 126.6, 126.1, 125.4, 114.3, 112.1, 44.1, 34.0, 19.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 424.0946; найдено 424.0934.

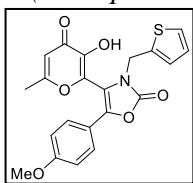
3-бензил-5-(4-хлорфенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)оксазол-2(3H)-он



(28j). Белый порошок; выход 68% (0,83 г, 2,0 ммоль); 229-231°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.05 (уш. с, 1H), 7.48 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.38 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 7.34 – 7.22 (м, 3H), 7.14 (д, *J* = 6.3 Гц, 2H), 6.30 (с, 1H), 4.78 (с, 2H), 2.06 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.3, 166.0, 153.3, 145.6, 136.0,

135.8, 133.4, 129.1, 128.5, 127.7, 127.0, 126.2, 125.4, 113.7, 111.8, 46.0, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 410.0790; найдено 410.0781.

4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(тиофен-2-



илметил)оксазол-2(3H)-он (28k). Бледно-желтый порошок; выход 77% (0,86 г, 2,1 ммоль); 173-175°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.97 (уш.с, 1H), 7.46 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H), 7.31 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.04 – 6.90 (м, 3H), 6.87 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 6.39 (с, 1H), 4.92 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 2.21 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 166.2, 159.8, 152.9, 145.7, 137.8, 137.4, 133.9, 127.1, 127.0,

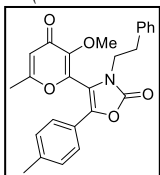
127.0.

126.6, 126.2, 118.9, 114.5, 111.9, 111.1, 55.3, 40.8, 19.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{21}H_{17}NO_6S$   $[M+H]^+$  412.0849; найдено 412.0841.

Общий метод синтеза соединений **30**.

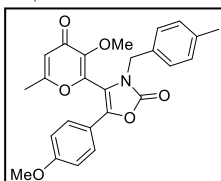
Смесь соответствующего оксазол-2(3*H*)-она **28** (1 ммоль),  $K_2CO_3$  (2 ммоль) и MeI (3 ммоль, 0,43 г) в ацетоне (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, добавляли  $H_2O$  (20 мл) и смесь оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  ( $3 \times 10$  мл), получая соответствующий продукт **30**.

4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-3-фенетил-5-(*n*-толил)оксазол-2(3*H*)-он



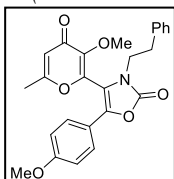
(**30a**). Белый порошок; выход 96% (0,4 г, 1,0 ммоль); 125-127°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.31 – 7.17 (м, 7H), 7.13 – 7.07 (м, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.78 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.64 (с, 3H), 2.86 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.30 (с, 3H), 2.23 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  174.5, 166.2, 152.9, 146.9, 142.7, 139.1, 137.5, 137.4, 129.7, 128.6, 128.5, 126.6, 124.6, 123.5, 115.1, 112.5, 59.8, 44.0, 33.9, 20.9, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{23}NO_5$   $[M+H]^+$  418.1649; найдено 418.1648.

4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(4-



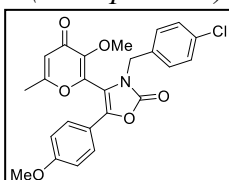
метилбензил)оксазол-2(3*H*)-он (**30b**). Белый порошок; выход 97% (0,42 г, 1,0 ммоль); 140-142°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.32 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.12 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 7.03 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.74 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.39 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.14 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  174.4, 166.1, 160.0, 153.4, 146.9, 142.9, 138.0, 137.3, 132.8, 129.2, 127.3, 126.5, 118.7, 114.8, 114.6, 110.7, 59.4, 55.3, 45.7, 20.6, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{23}NO_6$   $[M+H]^+$  434.1598; найдено 434.1590.

4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-фенэтилоксазол-



2(3*H*)-он (**30c**). Белый порошок; выход 94% (0,4 г, 0,9 ммоль); т.пл. 95-97°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.35 – 7.16 (м, 5H), 7.11 (д,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.43 (с, 1H), 3.86 – 3.70 (м, 5H), 3.64 (с, 3H), 2.86 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.24 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  174.5, 166.2, 159.9, 152.9, 146.9, 142.8, 137/5, 137.5, 128.6, 128.5, 126.6, 126.4, 118.7, 115.0, 114.6, 111.5, 59.8, 55.3, 44.0, 33.9, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{23}NO_6$   $[M+H]^+$  434.1598; найдено 434.1588.

3-(4-хлорбензил)-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил)-5-(4-

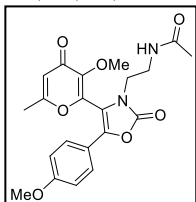


метоксифенил)оксазол-2(3*H*)-он (**30d**). Белый порошок; выход 97% (0,44 г, 1 ммоль); 127-129°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.39 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 7.33 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 7.21 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.7$  Гц,



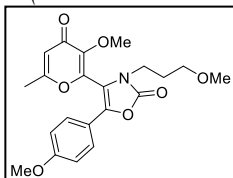
2H), 6.33 (с, 1H), 4.79 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.45 (с, 3H), 2.12 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.3, 166.1, 160.01, 153.4, 147.0, 142.6, 138.1, 134.9, 132.5, 129.2, 128.6, 126.5, 118.6, 114.8, 114.6, 110.7, 59.5, 55.3, 45.2, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClNO}_6$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  454.1052; найдено 454.1043.

*N*-(2-(4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-оксооксазол-



3(2H)-ил)этил)ацетамид (**30e**). Белый порошок; выход 91% (0,38 г, 0,9 ммоль); 183-185°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.05 – 7.94 (м, 1H), 7.32 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 7.01 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.63 (с, 3H), 3.58 – 3.50 (м, 2H), 3.25 – 3.18 (м, 2H), 2.31 (с, 3H), 1.71 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6, 169.7, 166.4, 159.9, 153.1, 146.9, 143.0, 137.5, 126.4, 118.9, 115.0, 114.6, 111.6, 59.7, 55.3, 42.1, 37.0, 22.5, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  415,1500; найдено 415.1496.

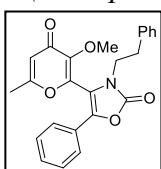
4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(3-



метоксипропил)оксазол-2(3H)-он (**30f**). Белый порошок; выход 92% (0,37 г, 0,9 ммоль); 166-168°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.33 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.00 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.45 (с, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.62 (с, 3H), 3.61 – 3,51 (м, 2H), 3.30 – 3.23 (м, 2H), 3.16 (с, 3H), 2,31 (с, 3H), 1.77

(п,  $J = 6.4$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6, 166.4, 159.9, 153.1, 147.0, 143.0, 137.7, 126.5, 118.8, 115.0, 114.6, 111.3, 68.7, 59.7, 57.9, 55.3, 40.4, 28.2, 19.1 Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$   $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_7$  402.1547; найдено 402.1540.

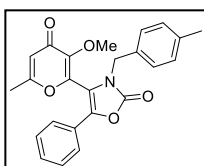
4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-фенетил-5-фенилоксазол-2(3H)-он (**30g**).



Белый порошок; выход 95% (0,38 г, 0,9 ммоль); т.пл. 85-87°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.48 – 7.30 (м, 5H), 7.30 – 7.16 (м, 3H), 7.11 (д,  $J = 6.5$  Гц, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.79 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.64 (с, 3H), 2.87 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.23 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.4, 166.2, 152.9, 146.9,

142.5, 137.5, 137.1, 129.2, 129.1, 128.6, 128.5, 126.6, 126.2, 124.6, 115.1, 113.3, 59.8, 44.0, 33.8, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  404.1492; найдено 404.1489.

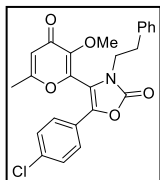
4-(3-этил-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-(4-метилбензил)-5-фенилоксазол-2(3H)-он



(**30h**). Белый порошок; выход 96% (0,39 г, 1,0 ммоль); т.пл. 99-101°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.48 – 7.32 (м, 5H), 7.12 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 7.04 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.34 (с, 1H), 4.75 (с, 2H), 3.41 (с, 3H), 2.25 (с, 3H), 2.14 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.3, 166.1, 153.4, 147.0, 142.5,

137.6, 137.2, 132.7, 129.3, 129.2, 129.1, 127.3, 126.2, 124.7, 114.8, 112.4, 59.4, 45.7, 40.4, 20.6, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  404.1492; найдено 404.1492.

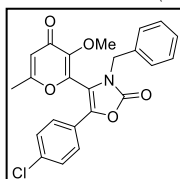
5-(4-хлорфенил)-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-3-фенэтилоксазол-2(3H)-он



**(30i)**. Белый порошок; выход 92% (0,4 г, 0,9 ммоль); т.пл. 120-122°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.49 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.35 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.30 – 7.16 (м, 3H), 7.11 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.80 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.66 (с, 3H), 2.87 (т, *J* = 6.9 Гц, 2H), 2.24 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)

δ 174.4, 166.2, 152.7, 146.9, 142.1, 137.5, 136.1, 133.7, 129.3, 128.6, 128.5, 126.6, 126.4, 125.1, 115.1, 113.8, 59.9, 44.1, 40.4, 40.1, 39.8, 39.5, 39.2, 39.0, 38.7, 33.8, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 438.1103; Найдено 438.1095.

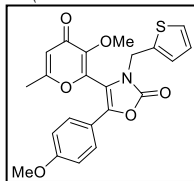
3-бензил-5-(4-хлорфенил)-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)оксазол-2(3H)-он



**(30j)**. Белый порошок; выход 95% (0,4 г, 0,9 ммоль); 191-193°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.49 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.41 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.31 (д, *J* = 7.3 Гц, 3H), 7.16 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 6.34 (с, 1H), 4.82 (с, 2H), 3.40 (с, 3H), 2.13 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.2, 166.1, 153.3, 146.9, 142.1,

136.7, 135.6, 133.8, 129.2, 128.7, 127.9, 127.2, 126.5, 125.1, 114.8, 113.0, 59.5, 46.0, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 424.0946; найдено 424.0935.

4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(тиофен-2-илметил)оксазол-2(3H)-он



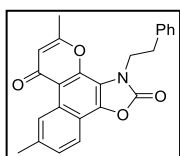
**(30k)**. Белый порошок; выход 91% (0,47 г, 1,1 ммоль); 149-151°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.48 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H), 7.33 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.06 – 6.86 (м, 4H), 6.40 (с, 1H), 4.98 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.44 (с, 3H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.4,

166.2, 160.1, 152.9, 146.9, 142.8, 138.1, 137.7, 127.3, 127.0, 126.8, 126.6, 118.6, 114.9, 114.6, 110.4, 59.5, 55.3, 40.9, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 426.1006; найдено 426.1005.

Общий метод по получения фотопродуктов **31**.

Раствор соединения **30** (0,5 ммоль) в MeCN (15 мл) облучали в обычной стеклянной посуде на приборе Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 8 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растирали с EtOH (5 мл) с получением соответствующего фотопродукта **31**.

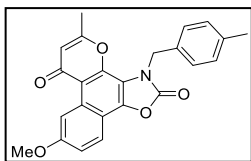
5,9-диметил-3-фенетил-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3H)-дион **(31a)**. Белый



порошок; выход 84% (0,16 г, 0,4 ммоль); 205-207°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.60 (с, 1H), 7.77 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.49 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.28 – 7.11 (м, 5H), 6.28 (с, 1H), 4.18 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 3.07 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H), 2.49 (с, 3H), 2.38 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 177.9, 163.1, 153.5, 145.1, 14.1, 137.7, 137.6, 129.2, 128.9, 128.4, 126.6, 126.5, 125.9, 119.0, 115.5, 114.4, 112.8, 112.4, 45.2,

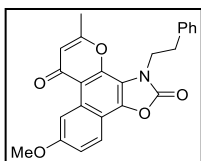
34.7, 22.1, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{19}NO_4$   $[M+H]^+$  386.1387; найдено 386.1388.

9-метокси-5-метил-3-(4-метилбензил)-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3Н)-дион



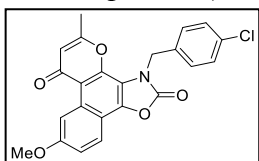
**(31b)**. Белый порошок; выход 84% (0,17 г, 0,4 ммоль); 202-204°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.44 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H), 7.94 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.36 (дд,  $J = 9.1, 2.5$  Гц, 1H), 7.28 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 7.17 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 6.28 (с, 1H), 5.24 (с, 2H), 3.89 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 2.26 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  178.0, 163.1, 159.3, 153.0, 145.4, 139.9, 136.8, 133.5, 129.3, 128.3, 126.7, 120.9, 118.9, 114.5, 112.7, 111.8, 106.9, 46.9, 20.7, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{19}NO_5$   $[M+H]^+$  402.1336; найдено 402.1326.

9-метокси-5-метил-3-фенетил-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3Н)-дион **(31c)**.



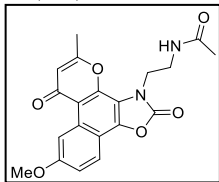
Белый порошок; выход 83% (0,17 г, 0,4 ммоль); 201-203°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.49 (д,  $J = 2.5$  Гц, 1H), 7.95 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.38 (дд,  $J = 9.0, 2.6$  Гц, 1H), 7.25 – 7.20 (м, 4H), 7.19 – 7.12 (м, 1H), 6.35 (с, 1H), 4.29 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 3.90 (с, 3H), 3.11 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.5, 162.5, 158.9, 153.1, 145.0, 140.1, 137.4, 128.4, 128.0, 127.8, 126.2, 120.3, 118.2, 113.8, 112.3, 111.7, 111.0, 106.9, 55.0, 44.8, 34.3, 18.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{19}NO_5$   $[M+H]^+$  402.1336; найдено 402.1328.

3-(4-хлорбензил)-9-метокси-5-метил-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3Н)-дион



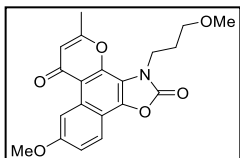
**(31d)**. Белый порошок; выход 80% (0,17 г, 0,4 ммоль); 251-253°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.49 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H), 7.99 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.54 – 7.30 (м, 5H), 6.27 (с, 1H), 5.32 (с, 2H), 3.92 (с, 3H), 2.27 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.5, 162.5, 159.1, 153.9, 144.9, 140.9, 135.2, 132.1, 128.4, 128.3, 128.1, 120.4, 118.4, 112.4, 111.9, 111.2, 107.0, 55.0, 46.3, 18.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{16}ClNO_5$   $[M+H]^+$  422.0790; найдено 422.0781.

*N*-(2-(9-метокси-5-метил-2,7-диоксо-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-3(2Н)-



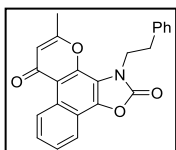
ил)этил)ацетамид **(31e)**. Желтый порошок; выход 82% (0,16 г, 0,4 ммоль); 285-287°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.46 (с, 1H), 7.97 – 7.79 (м, 2H), 7.43 – 7.28 (м, 1H), 6.29 (с, 1H), 4.11 (т,  $J = 5.9$  Гц, 2H), 3.92 (с, 3H), 3.53 – 3.40 (м, 2H), 2.46 (с, 3H), 1.64 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.8, 169.6, 163.1, 158.9, 153.6, 144.9, 140.4, 127.8, 120.4, 118.5, 114.2, 112.4, 111.5, 111.0, 106.5, 55.2, 43.6, 37.4, 22.3, 18.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{18}N_2O_6$   $[M+H]^+$  383.1238; найдено 383.1235.

9-метокси-3-(3-метоксипропил)-5-метил-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-d]оксазол-2,7(3H)-



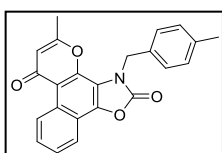
дион (**31f**). Белый порошок; выход 72% (0,13 г, 0,4 ммоль); 194-196°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.31 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H), 7.75 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.27 (дд,  $J = 9.0, 2.6$  Гц, 1H), 6.21 (с, 1H), 4.03 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.88 (с, 3H), 3.44 (т,  $J = 5.8$  Гц, 2H), 3.18 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 1.99 (п,  $J = 6.2$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.5, 162.6, 158.8, 153.3, 145.1, 140.3, 127.8, 120.2, 118.2, 114.0, 112.3, 111.7, 111.0, 106.9, 69.1, 57.6, 55.0, 41.6, 28.6, 18.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_6$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  370.1285; найдено 370.1278.

5-метил-3-фенетил-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-d]оксазол-2,7(3H)-дион (**31g**). Белый



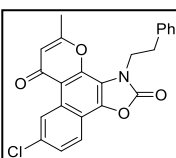
порошок; выход 76% (0,14 г, 0,4 ммоль); 205-207°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.87 (д,  $J = 9.2$  Гц, 1H), 8.04 – 7.94 (м, 1H), 7.76 – 7.60 (м, 2H), 7.29 – 7.08 (м, 5H), 6.32 (с, 1H), 4.31 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 3.13 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 2.43 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.4, 162.7, 153.2, 144.8, 139.7, 137.4, 128.5, 128.0, 127.4, 127.0, 126.4, 126.2, 126.0, 118.7, 116.2, 116.1, 112.7, 112.5, 44.9, 34.3, 18.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  372.1230; найдено 372.1239.

5-метил-3-(4-метилбензил)-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-d]оксазол-2,7(3H)-дион (**31h**).



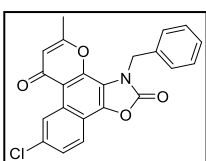
Белый порошок; выход 75% (0,14 г, 0,4 ммоль); 297-299°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.92 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 8.08 (д,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 7.78 – 7.65 (м, 2H), 7.30 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 7.17 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 6.30 (с, 1H), 5.32 (с, 2H), 2.31 (с, 3H), 2.28 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.1, 162.4, 153.8, 144.7, 140.0, 136.5, 132.9, 128.7, 127.4, 126.9, 126.4, 126.2, 126.1, 118.6, 116.2, 115.9, 112.9, 112.4, 46.7, 20.0, 18.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  372.1230; найдено 372.1220.

9-хлор-5-метил-3-фенетил-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-d]оксазол-2,7(3H)-дион (**31i**). Белый



порошок; выход 78% (0,16 г, 0,4 ммоль); 236-238°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.90 (с, 1H), 7.97 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 7.68 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.35 – 7.04 (м, 5H), 6.34 (с, 1H), 4.33 (с, 2H), 3.28 – 3.00 (м, 2H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.2, 163.2, 153.1, 145.3, 139.6, 137.3, 132.6, 128.5, 128.0, 127.5, 126.5, 126.2, 125.2, 120.9, 116.6, 114.6, 112.5, 111.9, 45.0, 34.3, 18.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  406.0841; найдено 406.0844.

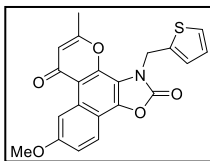
3-бензил-9-хлор-5-метил-7H-бензо[5,6]хромено[8,7-d]оксазол-2,7(3H)-дион (**31j**). Белый



порошок; выход 80% (0,15 г, 0,4 ммоль); 247-249°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.95 (д,  $J = 2.2$  Гц, 1H), 8.06 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 7.72 (дд,  $J = 8.8, 2.1$  Гц, 1H), 7.47 – 7.26 (м, 5H), 6.32 (с, 1H), 5.36 (с, 2H), 2.27 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.1, 163.1, 153.8, 145.3, 140.1, 136.0, 132.7, 128.4, 127.5,

127.4, 126.7, 126.4, 125.3, 121.0, 116.5, 114.8, 112.6, 112.1, 47.0, 18.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{22}H_{14}ClNO_4$   $[M+H]^+$  392.0684; найдено 392.0675.

9-метокси-5-метил-3-(тиофен-2-илметил)-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3Н)-



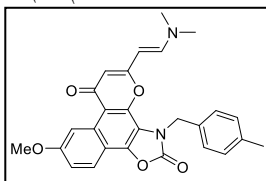
дион (**31k**). Белый порошок ; выход 79% (0,16 г, 0,4 ммоль); 209-211°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.36 (д,  $J = 2.5$  Гц, 1H), 7.80 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.48 (д,  $J = 5.0$  Гц, 1H), 7.29 (дд,  $J = 9.0, 2.5$  Гц, 1H), 7.21 (д,  $J = 3.5$  Гц, 1H), 7.01 (м, 1H), 6.32 (с, 1H), 5.42 (с, 2H), 3.87 (с, 3H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.7, 162.9, 159.1, 153.4, 145.0, 140.6, 138.0, 128.1, 127.3, 127.2,

126.6, 120.5, 118.6, 113.2, 112.8, 111.8, 111.0, 106.5, 55.2, 42.2, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{21}H_{15}NO_5S$   $[M+H]^+$  394.0744; найдено 394.0738.

Процедура синтеза соединения **32**.

Продукт **31b** (1 ммоль, 0,4 г) в ДМФ-ДМА (37 ммоль) кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из EtOH (5 мл) с получением соответствующего продукта **33**.

5-(2-(диметиламино)винил)-9-метокси-3-(4-метилбензил)-7Н-бензо[5,6]хромено[8,7-



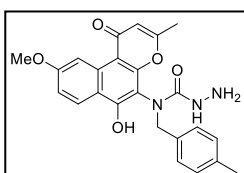
*d*]оксазол-2,7(3Н)-дион (**32**). Коричневый порошок; выход 76% (0,35 г, 0,8 ммоль); 232-234°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.71 (с, 1H), 7.96 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1H), 7.34 (д,  $J = 9.3$  Гц, 1H), 7.25 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 7.16 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 6.97 (д,  $J = 12.9$  Гц, 1H), 5.95 (с, 1H), 5.33 (с,

2H), 4.78 (д,  $J = 13.1$  Гц, 1H), 3.90 (с, 3H), 3.09 (с, 1H), 2.80 (с, 6H), 2.26 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  176.5, 163.4, 158.5, 153.8, 146.3, 144.0, 139.8, 136.6, 133.1, 129.1, 128.3, 125.8, 120.1, 118.0, 114.2, 112.2, 111.0, 107.1, 102.4, 85.4, 55.0, 46.7, 20.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{27}H_{24}N_2O_5$   $[M+H]^+$  457.1758; найдено 457.1749.

Процедура синтеза соединения **33**.

Смесь соединения **31b** (1 ммоль) и гидрата гидразина (2 ммоль) кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч в EtOH (6 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали EtOH (3×5 мл) и  $H_2O$  (3×5 мл).

*N*-(6-гидрокси-9-метокси-3-метил-1-оксо-1H-бензо[*ff*]хромен-5-ил)-*N*-(4-



метилбензил)гидразинкарбоксамид (**33**). Бледно-желтый порошок; выход 81% (0,35 г, 0,8 ммоль); 149-151°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.40 (с, 1H), 8.21 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 7.17 (д,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 7.01 – 6.86 (м, 3H), 6.82 – 6.55 (м, 1H), 5.78 (с, 1H), 4.92 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1H), 4.45 (д,

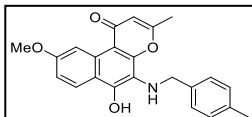
$J = 15.0$  Гц, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.57 (с, 2H в  $H_2O$ ), 2.19 (с, 3H), 2.05 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.2, 166.2, 160.7, 160.0, 159.4, 158.6, 136.4, 135.2, 132.9, 128.3, 128.1, 125.7, 122.9, 113.2, 110.9, 108.6, 106.6, 102.7, 54.9, 51.1, 20.7, 18.8. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{23}N_3O_5$   $[M+H]^+$  434.1710; найдено 434.1709.

#### Процедура синтеза соединения **34**.

Смесь соединения **31b** (1 ммоль) и КОН (3 ммоль) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа в растворе диоксан/ $H_2O$  (9 мл/3 мл). Затем реакционную смесь охлаждали АсОН (5 ммоль, 0,3 г) и добавляли воду (50 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из EtOH (4 мл), получая соответствующий продукт **34**.

*6-гидрокси-9-метокси-3-метил-5-((4-метилбензил)амино)-1H-бензо[*ff*]хромен-1-он* (**34**).

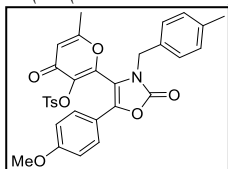


Серый порошок; выход 66% (0,25 г, 0,7 ммоль); 165-167°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.44 (д,  $J = 2.7$  Гц, 1H), 8.12 (д,  $J = 9.2$  Гц, 1H), 7.24 – 7.13 (м, 3H), 7.02 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 6.18 (с, 1H), 4.29 (с, 2H), 3.85 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.20 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  178.6, 162.5, 158.4, 154.4, 149.0, 137.4, 135.8, 128.6, 128.0, 123.0, 118.7, 117.9, 116.2, 111.8, 109.0, 106.2, 55.0, 50.9, 20.6, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{21}NO_4$   $[M+H]^+$  376.1543; найдено 376.1540.

#### Метод синтеза соединений **35a-c**.

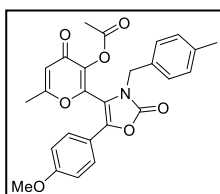
Смесь оксазол-2(3H)-она **28b** (1 ммоль), соответствующего хлорангирида (1,5 ммоль) и  $Et_3N$  (1,5 ммоль) в MeCN (6 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из *i*-PrOH (5 мл) с получением соответствующих продуктов **35a-c**.

*2-(5-(4-метоксифенил)-3-(4-метилбензил)-2-оксо-2,3-дигидрооксазол-4-ил)-6-метил-4-*



*оксо-4H-пиран-3-ил-4-метилбензолсульфонат* (**35a**). Белый порошок; выход 73% (0,42 г, 0,7 ммоль); 203-205°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.55 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.40 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 7.24 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.15 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.08 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.00 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.45 (с, 1H), 4.76 (д,  $J = 16.1$  Гц, 1H), 4.43 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 3.80 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 1.93 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  171.9, 166.9, 160.3, 152.9, 146.9, 146.1, 139.1, 138.5, 136.9, 132.9, 132.7, 130.0, 129.1, 128.1, 127.2, 126.9, 126.9, 125.5, 118.1, 115.0, 114.5, 109.7, 55.3, 46.1, 21.3, 20.6, 18.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{31}H_{27}NO_8S$   $[M+H]^+$  574.1530; найдено 574.1527.

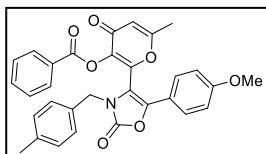
*2-(5-(4-метоксифенил)-3-(4-метилбензил)-2-оксо-2,3-дигидрооксазол-4-ил)-6-метил-4-*



*оксо-4H-пиран-3-илацетат* (**35b**). Белый порошок; выход 66% (0,46 г, 1,0 ммоль); т.пл. 83-85°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.33 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.14 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 7.05 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.99 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 4.70 (с, 2H), 3.77 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.02 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  171.3, 167.1, 166.8, 160.2, 153.3, 144.6, 140.6, 138.7,

137.1, 132.6, 129.1, 127.2, 126.7, 118.2, 114.6, 114.2, 109.7, 55.3, 45.7, 20.6, 19.8, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{26}H_{23}NO_7$   $[M+H]^+$  462.1547; найдено 462.1538.

2-(5-(4-метоксифенил)-3-(4-метилбензил)-2-оксо-2,3-дигидрооксазол-4-ил)-6-метил-4-

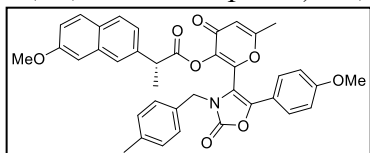


оксо-4H-пиран-3-илбензоат (**35c**). Белый порошок; выход 80% (0,42 г, 0,8 ммоль); 188-190°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.75 – 7.63 (м, 1H), 7.57 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 7.48 – 7.40 (м, 2H), 7.37 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.18 – 7.07 (м, 4H), 7.00 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.47 (с, 1H), 4.81 (с, 2H), 3.80 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 2.13 (с, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  171.2, 167.2, 161.6, 160.4, 153.4, 144.9, 140.1, 139.1, 137.1, 134.4, 132.7, 129.7, 129.2, 128.8, 127.2, 127.1, 127.0, 118.3, 114.6, 114.2, 109.8, 55.4, 46.0, 20.7, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{31}H_{25}NO_7$   $[M+H]^+$  524.1704; найдено 524.1701.

Метод синтеза соединения **35d**.

Смесь (*S*)-2-(6-метоксинафталин-2-ил)пропановой кислоты (1,5 ммоль) и оксалилхлорида (47 ммоль) выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь упаривали при пониженном давлении. К полученному остатку добавляли раствор оксазол-2(3H)-она **28b** (1 ммоль),  $Et_3N$  (1,5 ммоль) в MeCN (6 мл). Полученную смесь кипятили 2 часа. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из *i*-PrOH (5 мл) с получением целевого продукта **35d**.

2-(5-(4-метоксифенил)-3-(4-метилбензил)-2-оксо-2,3-дигидрооксазол-4-ил)-6-метил-4-

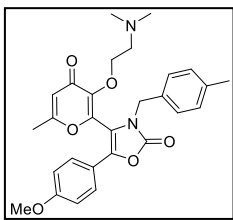


оксо-4H-пиран-3-ил- 2-(7-метоксинафталин-2-ил)пропаноат (**35d**). Белый порошок; выход 84% (0,63 г, 1 ммоль); т.пл. 162-164°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.68 (дд,  $J = 8.8, 2.8$  Гц, 2H), 7.55 (с, 1H), 7.29 (д,  $J = 2.5$  Гц, 1H), 7.19 – 7.01 (м, 6H), 6.96 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.86 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 4.55 (с, 2H), 3.98 (д,  $J = 7.0$  Гц, 1H), 3.89 (с, 3H), 3.74 (с, 3H), 2.22 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 1.35 (д,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  171.2, 170.1, 167.2, 160.0, 157.3, 153.0, 144.6, 140.3, 138.5, 137.1, 134.2, 133.4, 132.5, 129.1, 128.3, 127.1, 127.0, 126.4, 125.8, 125.4, 118.7, 117.9, 114.4, 114.3, 109.1, 105.9, 55.2, 45.5, 43.8, 20.6, 18.9, 17.9.  $[\alpha_D^{25}] = -83.8$  (с=1.2, MeOH). Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{38}H_{33}NO_8$   $[M+H]^+$  632.2279; найдено 632.2272.

Метод синтеза соединения **36**.

Смесь оксазол-2(3H)-она **28b** (1 ммоль), гидрохлорида 2-диметиламиноэтилхлорида (3 ммоль) и  $K_2CO_3$  (4 ммоль) в ДМФА (7 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем реакционную смесь выливали в воду (50 мл) и оставляли на 12 часов. Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из *i*-PrOH (5 мл) с получением соответствующего продукта **36**.

4-(3-(2-(диметиламино)этокси)-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-3-(4-

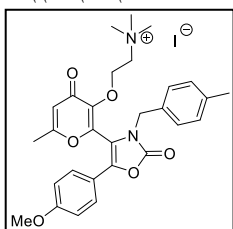


метилбензил)оксазол-2(3H)-он (36). Оранжевый порошок; выход 52% (0,26 г, 0,5 ммоль); т.пл. 95-97°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.31 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.03 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.98 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.73 (с, 2H), 3.79 (т, *J* = 5.7 Гц, 2H), 3.76 (с, 3H), 2.25 (с, 3H), 2.14 (т, *J* = 5.7 Гц, 2H), 2.10 (с, 3H), 1.92 (с, 6H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.5, 165.9, 159.9, 153.4, 146.2, 143.1, 137.9, 137.1, 132.9, 129.1, 127.3, 126.4, 118.8, 114.7, 114.5, 111.0, 69.8, 58.1, 55.3, 45.7, 45.1, 20.6, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 491.2177; найдено 491.2173.

Метод синтеза соединения 37.

Смесь соединения 36 (1 ммоль) и MeI (3 ммоль) в ацетоне (8 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем удаляли растворитель при пониженном давлении, добавляли диэтиловый эфир (10 мл) и отфильтровывали образовавшийся осадок.

2-((2-(5-(4-метоксифенил)-3-(4-метилбензил)-2-оксо-2,3-дигидрооксазол-4-ил)-6-метил-4-



оксо-4H-пиран-3-ил)окси)-*N,N,N*-триметилэтан-1-аминия иодид (37).

Оранжевый порошок; выход 98% (0,49 г, 1,0 ммоль); 101-103°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.35 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.06 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.98 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.40 (с, 1H), 4.78 (с, 2H), 3.94 – 3.85 (м, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.42 (т, *J* = 4.2 Гц, 2H), 2.93 (с, 9H), 2.24

(с, 3H), 2.20 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.1, 166.7, 160.1, 153.5, 144.9, 143.9, 138.4, 137.2, 132.8, 129.1, 127.3, 126.7, 118.7, 114.7, 114.6, 110.2, 65.2, 64.7, 55.4, 52.8, 45.8, 20.6, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M] 505.2333; найдено 505.2328.

Таблица 3.8.

Данные РСА для соединения 31b

Соединение	31b
Брутто формула	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	7.13210(10)
b, Å	28.3347(5)
c, Å	9.0500(2)
V, Å <sup>3</sup>	1828.87(6)
Z	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.458
F(000)	840
Собрано отражений	61745
Независимые отражения [R <sub>int</sub> ]	6388 [0.0668]
Отражения (I > 2σ(I))	4791
GOF, F <sup>2</sup>	1.034
Номер CCDC	2080836



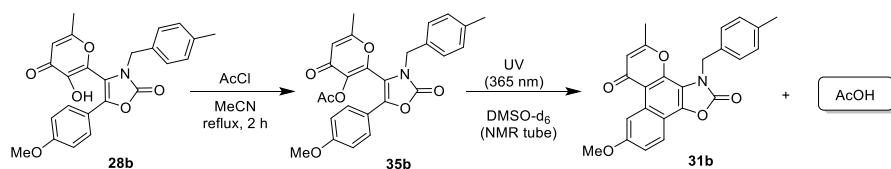


Схема 3.1.

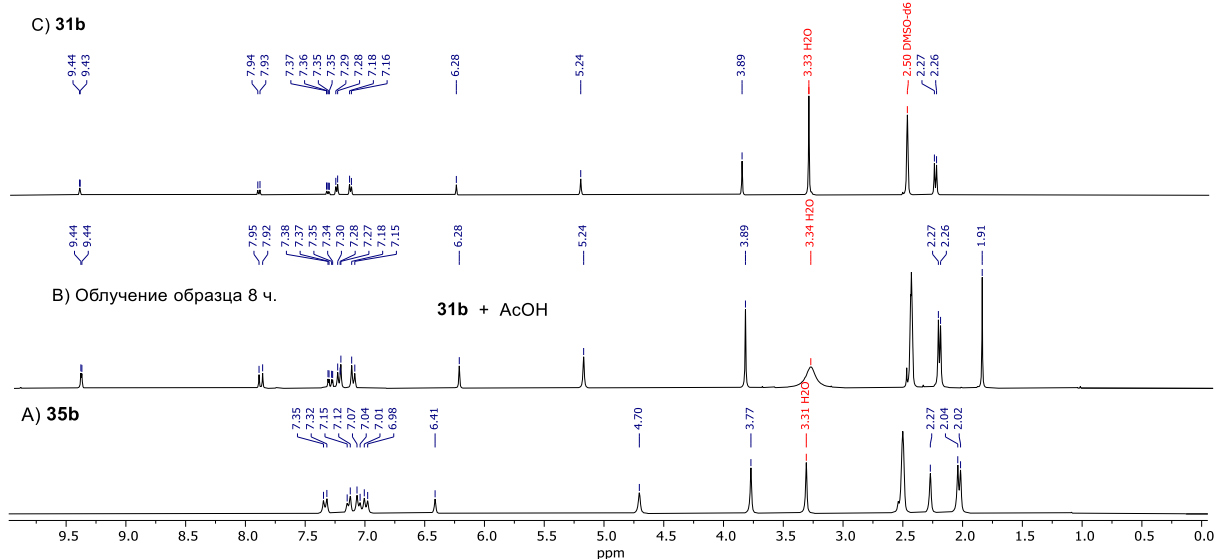


Рис. 3.5.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **35b** под действием УФ-облучения (365 нм) в растворе  $\text{DMSO-d}_6$ .

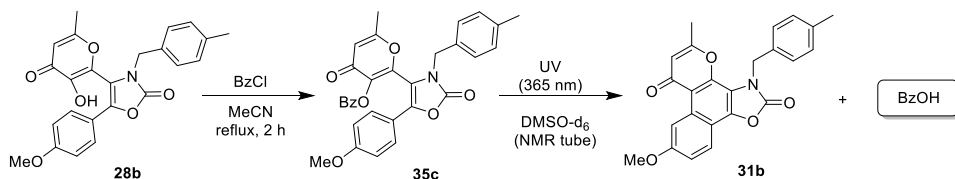


Схема 3.2.

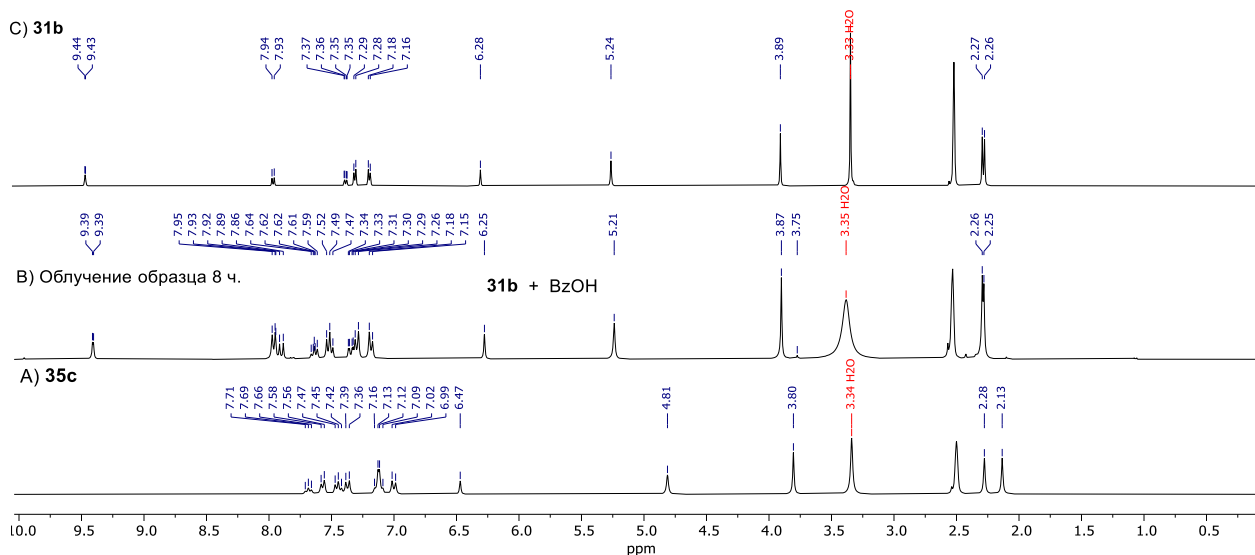


Рис. 3.6.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **35c** под действием УФ-облучения (365 нм) в растворе  $\text{DMSO-d}_6$ .

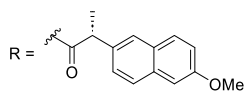
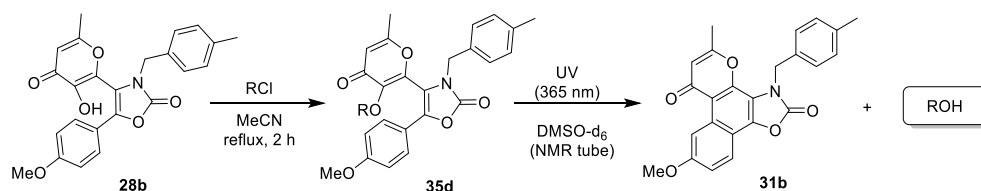


Схема 3.3.

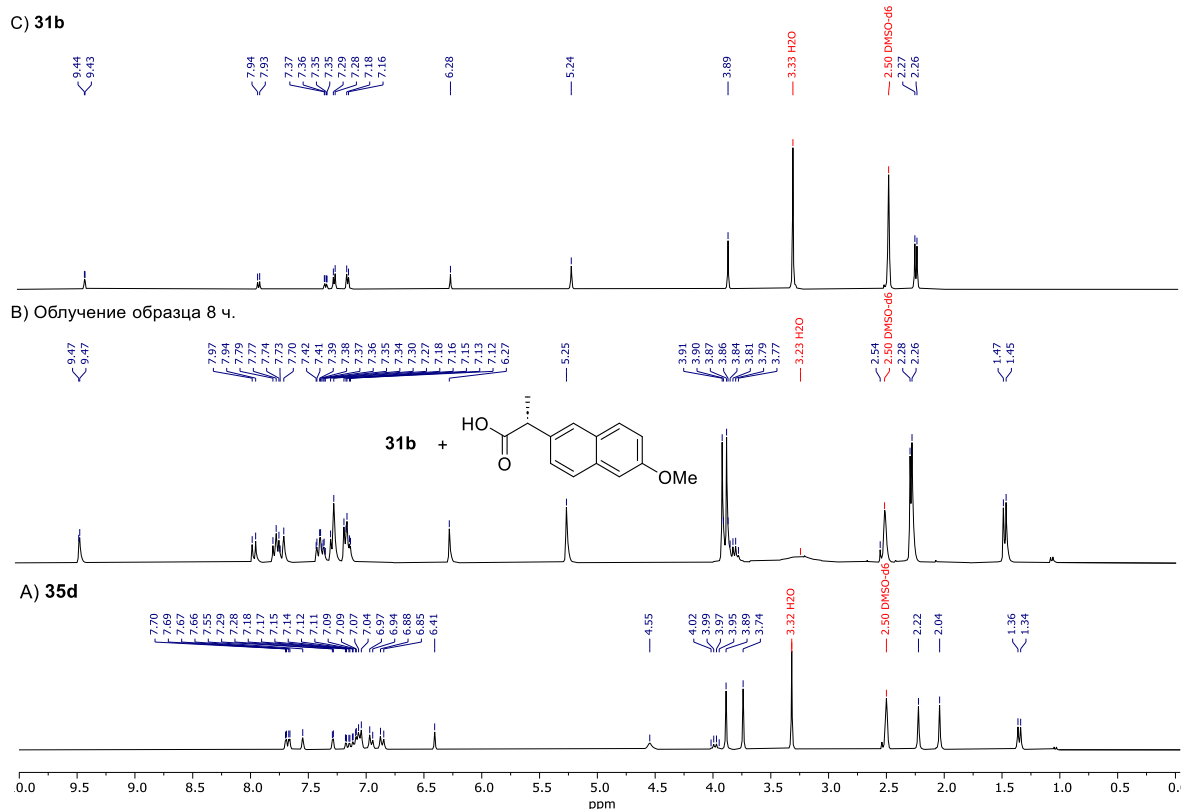


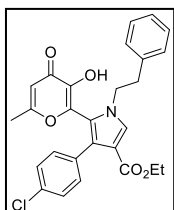
Рис.3.7. <sup>1</sup>H ЯМР-мониторинг фотореакции соединения **35d** под действием УФ-облучения (365 нм) в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub>.

### 3.6. Экспериментальная часть к разделу 2.2.2.

Общий метод синтеза соединений **38**.

Смесь  $\alpha$ -аминокетона **29** (2 ммоль) и соответствующего ацетилена **39** (2,2 ммоль) в 10 мл растворителя (для синтеза соединений **38a–f** использовали – EtOH, для соединений **38g–I** – MeOH) кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали соответствующим спиртом (3×5 мл).

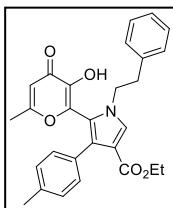
4-(4-хлорфенил)-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-1H-пиррол-3-



карбоксилат (**38a**). Белый порошок; выход 76% (0,73 г); 179-181°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9.44 (с, 1H), 7.75 (с, 1H), 7.35 – 7.15 (м, 7H), 7.08 (д,  $J = 6.5$  Гц, 2H), 6.25 (с, 1H), 4.15 – 4.01 (м, 4H), 2.94 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.07 (с, 3H), 1.13 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  173.7, 165.5, 163.1, 144.8, 138.4, 137.8, 132.8, 131.4, 131.3, 129.5, 128.6, 128.4, 127.3, 126.5, 126.0,

121.9, 112.8, 111.3, 59.1, 49.3, 36.9, 19.3, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{28}H_{24}ClNO_7$   $[M+H]^+$  522.1314; найдено: 522.1303.

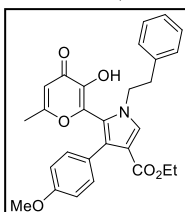
*Этил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-4-(*n*-толил)-1H-пиррол-3-*



*карбоксилат (38b)*. Белый порошок; выход 72% (0,66 г); 178-180°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.37 (с, 1H), 7.71 (с, 1H), 7.31 – 7.15 (м, 3H), 7.14 – 6.97 (м, 6H), 6.24 (с, 1H), 4.15 – 4.00 (м, 4H), 2.94 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.27 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 1.14 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.7,

165.4, 163.2, 144.9, 138.8, 137.9, 135.5, 130.8, 129.5, 129.2, 128.6, 128.4, 127.8, 127.4, 126.5, 121.5, 112.8, 111.2, 58.9, 49.2, 37.0, 20.7, 19.2, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{28}H_{27}NO_5$   $[M+H]^+$  458.1962; найдено: 458.1955.

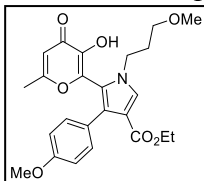
*Этил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-фенетил-1H-*



*пиррол-3-карбоксилат (38c)*. Белый порошок; выход 81% (0,77 г); 142-144°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.36 (уш.с, 1H), 7.70 (с, 1H), 7.30 – 7.19 (м, 3H), 7.15 – 7.04 (м, 4H), 6.81 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.25 (с, 1H), 4.14 – 4.00 (м, 4H), 3.72 (с, 3H), 2.93 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 2.08 (с, 3H), 1.14 (т,  $J = 7.1$

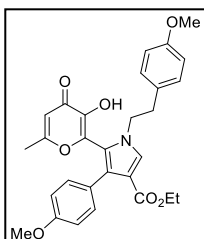
Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.3, 166.1, 163.8, 158.4, 145.1, 139.4, 138.2, 131.1, 129.6, 128.9, 128.8, 127.6, 126.9, 126.2, 121.8, 113.2, 113.0, 111.5, 59.4, 55.3, 49.6, 37.3, 19.6, 14.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{28}H_{27}NO_6$   $[M+H]^+$  474.1911; найдено: 474.1922.

*Этил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксипропил)-1-(3-*



*метоксипропил)-1H-пиррол-3-карбоксилат (38d)*. Белый порошок; выход 64% (0,56 г); 142-144°C.  $^1H$  ЯМР (600 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.25 (с, 1H), 7.70 (с, 1H), 7.13 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.80 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.25 (с, 1H), 4.08 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.90 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 3.72 (с, 3H), 3.23 (т,  $J = 6.0$  Гц, 2H),

3.15 (с, 3H), 2.13 (с, 3H), 1.84 (п,  $J = 6.4$  Гц, 2H), 1.15 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.8, 165.5, 163.3, 158.0, 145.0, 138.7, 130.7, 129.2, 127.2, 125.9, 121.5, 112.8, 112.7, 111.3, 68.5, 58.9, 57.8, 54.9, 44.9, 30.6, 19.3, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{27}NO_7$   $[M+H]^+$  442.1860; найдено: 442.1858



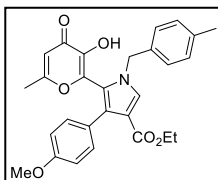
*Этил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-(4-*

*метоксифенетил)-4-(4-метоксифенил)-1H-пиррол-3-карбоксилат (38e)*.

Белый порошок; выход 83% (0,83 г); 171-173°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.33 (с, 1H), 7.69 (с, 1H), 7.12 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.98 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.86 – 6.76 (м, 4H), 6.24 (с, 1H), 4.14 – 3.97 (м, 4H), 3.72 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 2.86 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 2.07 (с, 3H), 1.14 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$

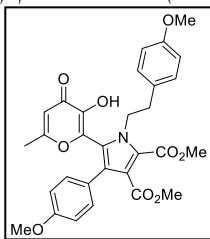
173.7, 165.5, 163.3, 158.0, 157.9, 144.8, 138.9, 130.7, 129.7, 129.6, 129.2, 127.1, 126.0, 121.5, 113.8, 112.7, 112.6, 111.2, 58.9, 55.0, 54.9, 49.5, 36.1, 19.2, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{29}NO_7$   $[M+H]^+$  504.2017; найдено: 504.2016.

*Этил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-(4-*



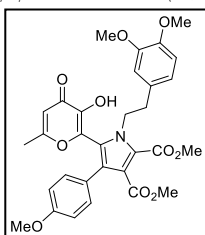
*метилбензил)-1H-пиррол-3-карбоксилат (38f)*. Белый порошок; выход 74% (0,7 г); 217-219°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.24 (уш.с, 1H), 7.81 (с, 1H), 7.17 – 7.06 (м, 4H), 6.97 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.79 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.18 (с, 1H), 5.04 (с, 2H), 4.08 (к, *J* = 7,1 Гц, 2H), 3.71 (с, 3H), 2.25 (с, 3H), 1.95 (с, 3H), 1.15 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.7, 165.3, 163.2, 158.0, 145.1, 138.7, 136.9, 133.9, 130.7, 129.5, 129.0, 127.5, 127.5, 125.8, 121.4, 112.8, 112.7, 111.2, 59.0, 54.9, 51.2, 20.6, 19.1, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 474.1911; найдено: 474.1901.

*Диметил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-(4-метоксифенил)-4-(4-*



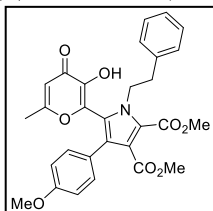
*метоксифенил)-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (38g)*. Белый порошок; выход 71% (0,78 г); 159-161°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.70 (с, 1H), 7.09 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.94 – 6.85 (м, 4H), 6.81 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 6.30 (с, 1H), 4.35 – 4.23 (м, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 2,84 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 2.11 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.9, 165.5, 160.2, 158.5, 158.0, 145.3, 137.6, 129.5, 129.5, 129.4, 124.9, 124.6, 124.4, 122.2, 121.6, 113.9, 113.7, 111.5, 55.0, 52.2, 52.1, 48.4, 36.3, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>9</sub> [M+H]<sup>+</sup> 548.1915; найдено: 548.1902.

*Диметил-1-(3,4-диметоксифенетил)-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-*



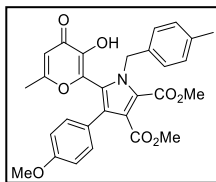
*метоксифенил)-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (38h)*. Белый порошок; выход 62% (0,72 г); 121-123°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.71 (с, 1H), 7.07 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.86 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.79 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 6.48 (дд, *J* = 8.2, 2.0 Гц, 1H), 6.39 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H), 6.27 (с, 1H), 4.32 (с, 2H), 3.78 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.67 (с, 3H), 3.62 (с, 3H), 2.80 (с, 2H), 2.05 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.9, 165.5, 160.3, 158.5, 148.7, 147.5, 145.0, 137.7, 129.9, 129.6, 125.1, 124.5, 124.5, 122.5, 121.6, 120.5, 113.7, 111.9, 111.8, 111.4, 55.5, 55.1, 55.0, 52.2, 52.1, 48.4, 36.6, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>10</sub> [M+H]<sup>+</sup> 578.2021; найдено: 578.2010.

*Диметил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-фенетил-*



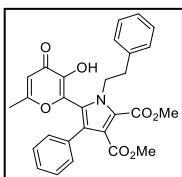
*1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (38i)*. Белый порошок; выход 67% (0,7 г); 134-136°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.71 (уш.с, 1H), 7.31 – 7.17 (м, 3H), 7.09 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.00 (д, *J* = 6.4 Гц, 2H), 6.87 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.31 (с, 1H), 4.37 – 4.28 (м, 2H), 3.80 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 2.91 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.12 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.9, 165.5, 160.2, 158.5, 145.4, 137.6, 137.5, 129.5, 128.5, 126.6, 124.9, 124.6, 124.4, 122.2, 121.7, 113.7, 111.6, 55.0, 52.2, 52.1, 48.1, 37.1, 19.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup> 518.1809; найдено: 518.1799.

Диметил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-(4-

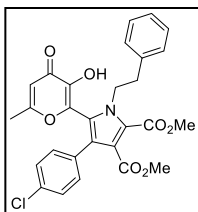


метилбензил)-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (**38j**). Белый порошок; выход 61% (0,63 г); 179-181°C. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.59 (с, 1H), 7.14 – 7.05 (м, 4H), 6.88 – 6.83 (м, 4H), 6.23 (с, 1H), 5.37 (уш.с, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 1.96 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.7, 165.4, 160.3, 158.5, 145.5, 137.3, 136.6, 134.2, 129.5, 129.0, 126.5, 125.2, 124.9, 124.3, 122.9, 121.5, 113.7, 111.5, 55.0, 52.3, 52.1, 49.3, 20.6, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup> 518.1809; найдено: 518.1796.

Диметил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-4-фенил-1H-пиррол-



2,3-дикарбоксилат (**38k**). Белый порошок; выход 59% (0,29 г); 213-215°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.76 (уш.с, 1H), 7.36 – 7.19 (м, 6H), 7.16 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.01 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 6.29 (с, 1H), 4.40 – 4.29 (м, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.68 (с, 3H), 2.92 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.08 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.8, 165.3, 160.2, 145.3, 137.5, 137.3, 132.3, 128.5, 128.3, 128.2, 127.3, 126.6, 125.1, 124.8, 122.4, 121.7, 111.5, 52.2, 52.1, 48.2, 37.1, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> 488.1704; найдено: 488.1697.

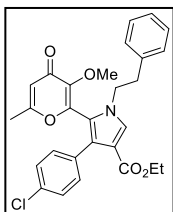


Диметил-4-(4-хлорфенил)-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (**38l**). Белый порошок; выход 65% (0,68 г); 131-133°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.79 (с, 1H), 7.38 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.28 – 7.19 (м, 3H), 7.15 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.00 (д, *J* = 7.0 Гц, 2H), 6.31 (с, 1H), 4.34 (с, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 2.91 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.11 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.9, 165.0, 160.2, 145.3, 137.4, 137.0, 132.1, 131.2, 130.1, 128.5, 128.3, 126.6, 125.1, 123.6, 123.1, 121.1, 111.6, 52.4, 52.2, 48.2, 37.1, 19.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> 522.1314; найдено: 522.1303.

Общий метод синтеза соединений **41**.

Смесь соответствующего соединения **38** (1 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 ммоль) и MeI (3 ммоль) в 10 мл ацетона кипятили 2 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, добавляли H<sub>2</sub>O (20 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали H<sub>2</sub>O (3×10 мл), получая соответствующий продукт **41**.

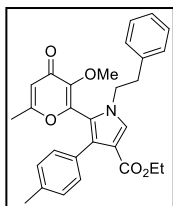
Этил-4-(4-хлорфенил)-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-1H-



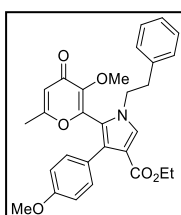
пиррол-3-карбоксилат (**41a**). Белый порошок; выход 96% (0,47 г); т.пл. 91-93°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.79 (с, 1H), 7.34 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.31 – 7.14 (м, 5H), 7.09 (д, *J* = 6.5 Гц, 2H), 6.26 (с, 1H), 4.20 – 4.01 (м, 4H), 3.38 (с, 3H), 2.95 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.12 (с, 3H), 1.14 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.7, 165.5, 162.0, 146.9, 146.0, 137.7, 132.5, 131.6, 131.5,

129.9, 128.6, 128.4, 127.4, 126.5, 126.4, 121.3, 114.4, 112.9, 59.1, 59.0, 49.2, 36.8, 19.0, 14.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{28}H_{26}ClNO_5$   $[M+H]^+$  492.1572; найдено: 492.1570.

*Этил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-1-фенетил-4-(п-толил)-1Н-пиррол-3-*



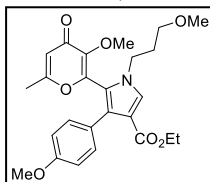
*карбоксилат (41b)*. Белый порошок. ; выход 96% (0,45 г); 125-127°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.74 (с, 1H), 7.32 – 7.17 (м, 3H), 7.14 – 7.05 (м, 6H), 6.25 (с, 1H), 4.17 – 4.01 (м, 4H), 3.32 (с, 3H в  $H_2O$ ), 2.95 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.27 (с, 3H), 2.13 (с, 3H), 1.14 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.7, 165.5, 163.1, 147.4, 146.0, 137.7, 135.8, 130.5, 129.7, 129.6, 128.6, 128.4, 127.9, 127.8, 126.5, 121.0, 114.3, 112.8, 59.0, 58.9, 49.1, 36.8, 20.7, 19.0, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{29}NO_5$   $[M+H]^+$  472.2118; найдено: 472.2109.



*Этил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-*  
*фенетил-1Н-пиррол-3-карбоксилат (41c)*. Белый порошок ; выход 97% (0,47 г); 134-136°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.73 (с, 1H), 7.32 – 7.17 (м, 3H), 7.16 – 7.05 (м, 4H), 6.84 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.26 (с, 1H), 4.16 – 4.01 (м, 4H), 3.73 (с, 3H), 3.34 (с, 3H), 2.94 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 2.14 (с, 3H), 1.14 (т,  $J = 7.1$

Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.8, 165.5, 163.1, 158.2, 147.5, 146.0, 137.7, 130.8, 129.7, 128.6, 128.4, 127.6, 126.5, 125.68, 120.9, 114.3, 112.8, 59.0, 58.9, 55.0, 49.1, 36.8, 19.0, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{29}NO_6$   $[M+H]^+$  488.2068; найдено: 488.2057.

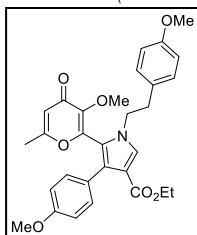
*Этил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-(3-*



*метоксипропил)-1Н-пиррол-3-карбоксилат (41d)*. Белый порошок; выход 94% (0,43 г); 102-104°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.74 (с, 1H), 7.13 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.84 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 6.27 (с, 1H), 4.09 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.93 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 3.72 (с, 3H), 3.33 (с, 3H), 3.25 – 3.22 (м, 2H),

3.16 (с, 3H), 2.21 (с, 3H), 1.85 (п,  $J = 6.4$  Гц, 2H), 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.9, 165.6, 163.2, 158.3, 147.5, 146.1, 130.9, 129.7, 127.5, 125.7, 120.9, 114.3, 112.9, 68.5, 59.0, 58.8, 57.9, 55.0, 45.0, 30.6, 19.0, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{29}NO_7$   $[M+H]^+$  456.2017; найдено: 456.2010.

*Этил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-1-(4-метоксифенетил)-4-(4-*

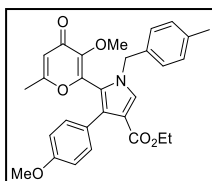


*метоксифенил)-1Н-пиррол-3-карбоксилат (41e)*. Белый порошок; выход 95% (0,49 г); т.пл. 93-95°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.72 (с, 1H), 7.11 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 7.00 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.88 – 6.78 (м, 4H), 6.25 (с, 1H), 4.14 – 4.01 (м, 4H), 3.73 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 3.34 (с, 3H), 2.87 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 2.13 (с, 3H), 1.15 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$

174.7, 165.5, 163.1, 158.2, 157.9, 147.6, 145.9, 130.8, 129.6, 129.6, 127.5, 125.7, 120.9, 114.3,

113.9, 112.8, 58.9, 58.9, 55.0, 49.4, 36.0, 18.9, 14.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{30}H_{31}NO_7$   $[M+H]^+$  518.2173; найдено: 518.2170.

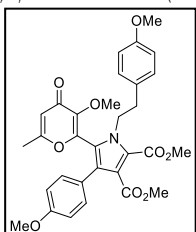
*Этил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-(4-*



*метилбензил)-1Н-пиррол-3-карбоксилат (41f)*. Белый порошок; выход 96% (0,47 г); т.пл. 72-74°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.86 (с, 1H), 7.15 – 7.06 (м, 4H), 6.98 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.82 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 6.19 (с, 1H), 5.10 (с, 2H), 4.09 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.71 (с, 3H), 3.18 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.8, 165.5, 163.2,

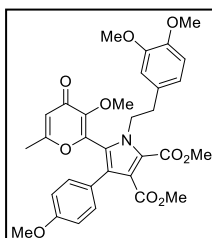
158.3, 147.4, 146.2, 137.1, 133.8, 130.8, 130.3, 129.1, 128.2, 127.5, 125.6, 120.8, 114.3, 112.9, 112.8, 59.3, 58.7, 55.0, 51.4, 20.7, 18.9, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{29}NO_6$   $[M+H]^+$  488.2068; найдено: 488.2060.

*Диметил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-1-(4-метоксифенетил)-4-(4-*



*метоксифенил)-1Н-пиррол-2,3-дикарбоксилат (41g)*. Белый порошок; выход 95% (0,53 г); 123-125°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.09 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.97 – 6.86 (м, 4H), 6.82 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.53 – 4.07 (м, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.38 (с, 3H), 2.85 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 2.18 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6,

165.9, 165.3, 160.1, 158.7, 158.0, 146.4, 146.0, 129.7, 129.5, 129.2, 124.8, 124.2, 124.1, 122.7, 121.4, 114.6, 114.0, 113.8, 59.1, 55.0, 55.0, 52.3, 52.1, 48.4, 36.3, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{31}H_{31}NO_9$   $[M+H]^+$  562.2072; найдено: 562.2071.

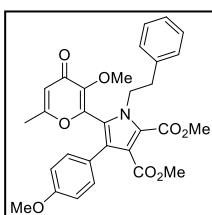


*Диметил-1-(3,4-диметоксифенетил)-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1Н-пиррол-2,3-дикарбоксилат (41h)*.

Белый порошок; выход 97% (0,57 г); 131-133°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.08 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.89 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.80 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 6.50 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 6.40 (с, 1H), 6.29 (с, 1H), 4.35 (уш. с, 2H),

3.77 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.67 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 3.41 (с, 3H), 2.80 (с, 2H), 2.12 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6, 165.9, 165.2, 160.2, 158.7, 148.6, 147.6, 146.2, 146.1, 129.8, 129.7, 124.9, 124.4, 124.1, 123.1, 121.3, 120.5, 114.5, 113.8, 111.9, 59.2, 55.5, 55.1, 52.3, 52.1, 48.4, 36.5, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{32}H_{33}NO_{10}$   $[M+H]^+$  592.2177; найдено: 592.2178.

*Диметил-5-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-фенетил-*

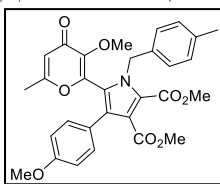


*1Н-пиррол-2,3-дикарбоксилат (41i)*. Белый порошок; выход 96% (0,51 г); 145-147°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.31 – 7.19 (м, 3H), 7.10 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 7.04 (д,  $J = 6.4$  Гц, 2H), 6.90 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.34 (с, 1H), 4.53 – 4.20 (м, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.38 (с, 3H), 2.92 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 2.20 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6, 165.9, 165.3, 160.1, 158.7,

146.5, 146.0, 137.4, 129.7, 128.5, 128.5, 126.7, 124.9, 124.2, 124.1, 122.7, 121.5, 114.7, 113.8,

59.1, 55.1, 52.3, 52.1, 48.1, 37.2, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{30}H_{29}NO_8$   $[M+H]^+$  532.1966; найдено: 532.1962.

*Диметил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1-(4-*



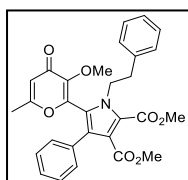
*метилбензил)-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (41j)*. Белый порошок; выход 95% (0,5 г); 144-146°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.15 – 7.06 (м, 4H), 6.94 – 6.83 (м, 4H), 6.25 (с, 1H), 5.43 – 5.37 (м, 2H), 3.77 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 3.23 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.05 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР

(75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6, 165.8, 165.2, 160.2, 158.7, 146.7, 145.8, 136.7, 134.0, 129.7, 129.0, 126.4, 125.3, 124.5, 124.1, 123.5, 121.2, 114.5, 113.9, 58.8, 55.0, 52.4, 52.1, 49.4, 20.6, 18.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{30}H_{29}NO_8$   $[M+H]^+$  532.1966; найдено: 532.1958.

*Диметил-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-4-фенил-1H-пиррол-*

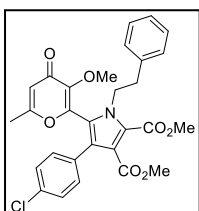
*2,3-дикарбоксилат (41k)*. Белый порошок; выход 97% (0,49 г); 127-129°C.  $^1H$  ЯМР (300



МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.38 – 7.20 (м, 6H), 7,17 (д,  $J = 6.4$  Гц, 2H), 7.04 (д,  $J = 6.5$  Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.50 – 4.23 (м, 2H), 3.82 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.35 (с, 3H), 2.93 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.17 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.6,

165.9, 165.2, 160.1, 146.5, 145.8, 137.4, 132.1, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 127.6, 126.7, 125.1, 124.5, 122.9, 121.4, 114.7, 59.1, 52.4, 52.2, 48.2, 37.2, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{27}NO_7$   $[M+H]^+$  502.1860; найдено: 502.1860.

*Диметил-4-(4-хлорфенил)-5-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-1H-*



*пиррол-2,3-дикарбоксилат (41l)*. Белый порошок; выход 96% (0,51 г); 136-138°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.41 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.32 – 7.19 (м, 3H), 7.17 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.03 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.34 (с, 1H), 4.49 – 4.27 (м, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.42 (с, 3H), 2.93 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H),

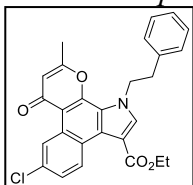
2.18 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.5, 165.9, 164.8, 160.1, 146.5, 145.4, 137.3, 132.4, 130.9, 130.3, 128.5, 128.4, 126.7, 124.4, 123.9, 123.5, 121.0, 114.7, 59.2, 52.4, 52.2, 48.2,

37.1, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{26}ClNO_7$   $[M+H]^+$  536.1471; найдено: 536.1467.

Общий метод синтеза фотопродуктов **40**.

Раствор соединения **41** (0.5 ммоль) в MeCN (15 мл) облучали в обычной стеклянной посуде на приборе Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 16 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растирали с EtOH (5 мл) с получением соответствующего фотопродукта **40**.

*Этил-6-хлор-2-метил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9-*

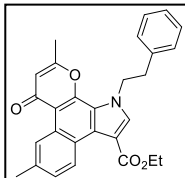


*карбоксилат (40a)*. Белый порошок; выход 88% (0,2 г); 244-246°C.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.13 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 9.67 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 8.23 (с, 1H), 7.62 (дд,  $J = 9.0, 2.4$  Гц, 1H), 7.28 – 7.23 (м, 2H), 7.21 – 7.16 (м, 3H),



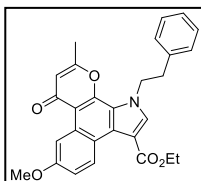
6.38 (с, 1H), 4.86 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 4.34 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.22 – 3.19 (м, 2H), 2.45 (с, 3H), 1.36 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.6, 163.5, 162.3, 139.7, 139.6, 137.5, 130.8, 128.4, 128.0, 127.8, 126.2, 125.9, 125.5, 125.5, 124.9, 123.5, 121.8, 112.9, 111.0, 109.2, 59.7, 51.0, 36.8, 18.6, 13.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  460.1310; найдено: 460.1305.

*Этил-2,6-диметил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9-*



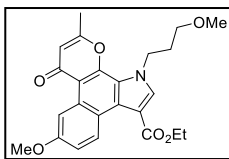
*карбоксилат (40b)*. Белый порошок; выход 82% (0,18 г); 269-271°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.89 (с, 1H), 9.53 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 8.18 (с, 1H), 7.45 (дд,  $J = 8.5, 2.0$  Гц, 1H), 7.32 – 7.14 (м, 5H), 6.34 (с, 1H), 4.85 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 4.33 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.24 – 3.18 (м, 2H в  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.52 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 1.36 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.3, 164.5, 160.9, 148.6, 138.7, 137.4, 136.6, 128.8, 128.6, 128.1, 127.8, 127.1, 126.7, 126.7, 123.9, 121.6, 114.2, 113.0, 110.2, 60.4, 52.2, 38.0, 22.3, 19.6, 14.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  440.1856; найдено: 440.1859.

*Этил-6-метокси-2-метил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9-*



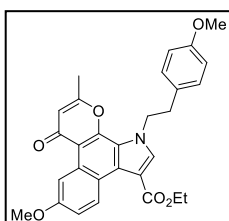
*карбоксилат (40c)*. Белый порошок; выход 86% (0,2 г); 206-208°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.68 (д,  $J = 2.8$  Гц, 1H), 9.58 (д,  $J = 9.2$  Гц, 1H), 8.13 (с, 1H), 7.30 – 7.20 (м, 4H), 7.20 – 7.14 (м, 2H), 6.30 (с, 1H), 4.79 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 4.33 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.90 (с, 3H), 3.16 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 2.41 (с, 3H), 1.36 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.4, 164.5, 161.0, 158.5, 148.9, 138.9, 137.4, 129.3, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 127.1, 120.8, 120.6, 117.0, 114.0, 112.6, 109.7, 107.4, 60.4, 55.5, 52.2, 38.0, 19.6, 14.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  456.1805; найдено: 456.1808.

*Этил-6-метокси-11-(3-метоксипропил)-2-метил-4-оксо-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-*



*g]индол-9-карбоксилат (40d)*. Белый порошок; выход 74% (0,16 г); 170-172°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.67 (д,  $J = 2.8$  Гц, 1H), 9.59 (д,  $J = 9.3$  Гц, 1H), 8.21 (с, 1H), 7.26 (дд,  $J = 9.2, 2.9$  Гц, 1H), 6.31 (с, 1H), 4.59 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 4.35 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.91 (с, 3H), 3.35 (т,  $J = 5.9$  Гц, 2H), 3.18 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 2.07 (п,  $J = 6.4$  Гц, 2H), 1.39 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  178.1, 163.9, 162.1, 157.5, 148.4, 139.5, 128.6, 127.5, 126.9, 120.6, 119.7, 115.2, 112.9, 111.4, 108.6, 107.7, 68.7, 59.7, 57.8, 54.9, 47.8, 30.9, 18.5, 14.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  424.1755; найдено: 424.1745.

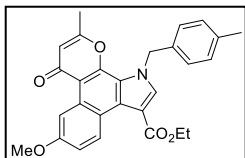
*Этил-6-метокси-11-(4-метоксифенетил)-2-метил-4-оксо-4,11-*



*дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9-карбоксилат (40e)*. Белый порошок; выход 83% (0,2 г); 195-197°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.69 (д,  $J = 2.9$  Гц, 1H), 9.60 (д,  $J = 9.2$  Гц, 1H), 8.15 (с, 1H), 7.27 (дд,  $J = 9.2, 2.9$  Гц, 1H), 7.09 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 6.81 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.34 (с,

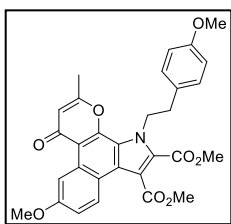
1H), 4.79 (т,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 4.33 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.91 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 3.11 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 2.45 (с, 3H), 1.35 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.6, 164.6, 161.0, 158.8, 158.6, 139.0, 129.7, 129.4, 129.3, 128.3, 121.0, 120.7, 117.2, 114.3, 114.2, 107.4, 60.4, 55.5, 55.4, 52.8, 37.3, 19.7, 14.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  486.1911; найдено: 486.1912.

*Этил-6-метокси-2-метил-11-(4-метилбензил)-4-оксо-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-*



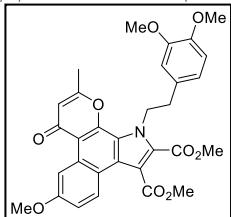
*g]*индол-9-карбоксилат (**40f**). Белый порошок; выход 87% (0,2 г); 253-255°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ )  $\delta$  9.66 (д,  $J = 2.8$  Гц, 1H), 9.62 (д,  $J = 9.2$  Гц, 1H), 8.42 (с, 1H), 7.29 (дд,  $J = 9.2, 2.8$  Гц, 1H), 7.13 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.97 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 6.24 (с, 1H), 5.85 (с, 2H), 4.39 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 3.91 (с, 3H), 2.28 – 2.22 (м, 6H), 1.40 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.4, 164.6, 161.3, 158.5, 148.7, 139.3, 137.6, 134.2, 129.6, 129.5, 128.3, 125.5, 123.5, 121.3, 120.5, 116.9, 113.7, 112.6, 110.1, 107.4, 60.5, 55.5, 54.0, 21.1, 19.4, 14.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  456.1805; найдено: 456.1792.

*Диметил-6-метокси-11-(4-метоксибензил)-2-метил-4-оксо-4,11-*



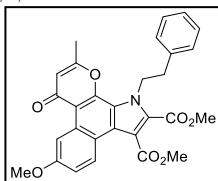
*дигидробензо[e]пирано[3,2-g]*индол-9,10-дикарбоксилат (**40g**). Белый порошок; выход 78% (0,21 г); 178-180°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.78 (с, 1H), 8.21 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.35 – 7.27 (м, 1H), 7.06 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.84 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 6.34 (с, 1H), 5.09 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 4.06 (с, 3H), 4.03 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.11 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 2.43 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.5, 167.6, 161.4, 161.0, 158.7, 149.2, 129.8, 129.3, 129.0, 124.4, 124.2, 122.4, 119.5, 117.9, 116.1, 114.9, 114.5, 114.2, 108.5, 55.5, 55.4, 52.9, 52.7, 49.3, 37.4, 19.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  530.1809; найдено: 530.1808.

*Диметил-11-(3,4-диметоксибензил)-6-метокси-2-метил-4-оксо-4,11-*



*дигидробензо[e]пирано[3,2-g]*индол-9,10-дикарбоксилат (**40h**). Белый порошок; выход 76% (0,21 г); 189-191°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ )  $\delta$  9.63 (с, 1H), 8.16 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 7.28 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 6.89 – 6.75 (м, 1H), 6.72 – 6.59 (м, 1H), 6.51 (с, 1H), 6.36 (с, 1H), 5.06 – 4.87 (м, 2H), 3.93 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.68 (с, 3H), 3.57 (с, 3H), 3.14 – 2.93 (м, 2H), 2.44 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.5, 167.5, 161.3, 161.1, 158.8, 149.3, 149.2, 148.2, 130.2, 129.6, 129.0, 124.6, 124.3, 122.5, 120.8, 119.5, 118.0, 116.2, 115.0, 114.6, 112.1, 111.6, 108.5, 56.3, 55.9, 55.6, 53.0, 52.6, 49.2, 37.9, 19.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_9$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  560.1915; найдено: 560.1908.

*Диметил-6-метокси-2-метил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9,10-дикарбоксилат (40i).*

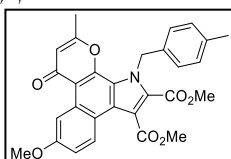


Белый порошок; выход 75% (0,19 г); 151-153°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.59 (с, 1H), 8.11 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.32 – 7.16 (м, 4H), 7.11 (д,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 6.29 (с, 1H), 4.87 (т,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 3.92 (с, 3H), 3.88 – 3.79 (м, 6H), 3.09 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 2.35 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$

ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.4, 167.5, 161.4, 161.0, 158.6, 149.1, 137.8, 129.2, 128.9, 128.7, 127.0, 124.3, 124.2, 122.4, 119.4, 117.8, 116.2, 114.8, 114.4, 108.5, 55.5, 52.9, 52.7, 49.0, 38.2, 19.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_7$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  500.1704; найдено: 500.1712.

*Диметил-6-метокси-2-метил-11-(4-метилбензил)-4-оксо-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9,10-дикарбоксилат (40j).*



Белый порошок; выход 73% (0,18 г);

252-254°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.61 (д,  $J = 2.8$  Гц, 1H), 8.25

(д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.33 (дд,  $J = 9.1, 2.8$  Гц, 1H), 7.09 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H),

6.82 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.26 (с, 1H), 6.01 (с, 2H), 4.00 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 2.22

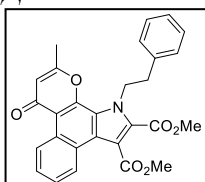
(с, 3H), 2.14 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.5, 167.5, 161.7, 161.0, 158.8, 137.0, 135.0,

129.9, 129.5, 129.2, 128.3, 125.2, 124.6, 124.3, 123.1, 119.4, 117.9, 116.3, 114.9, 114.2, 108.5,

55.6, 53.0, 52.8, 51.0, 21.1, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено

для  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_7$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  500.1704; найдено: 500.1705.

*Диметил-2-метил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-9,10-*



дикарбоксилат (40k). Белый порошок; выход 81% (0,19 г); 202-204°C.  $^1\text{H}$

ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.09 – 10.00 (м, 1H), 8.26 – 8.17 (м, 1H), 7.71

– 7.59 (м, 2H), 7.30 – 7.19 (м, 3H), 7.19 – 7.12 (м, 2H), 6.45 (с, 1H), 5.11 (т,  $J$

= 7.5 Гц, 2H), 3.97 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.20 (т,  $J = 7.5$  Гц, 2H), 2.48 (с, 3H).

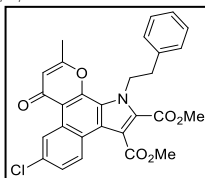
$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  178.3, 166.5, 162.8, 160.4, 148.4, 137.7, 129.4, 128.7, 128.4,

127.2, 127.0, 126.6, 126.6, 126.6, 124.3, 123.0, 122.6, 122.4, 115.8, 114.1, 113.6, 52.9, 52.9, 48.8,

37.1, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$

470.1598; найдено: 470.1588.

*Диметил-6-хлор-2-метил-4-оксо-11-фенетил-4,11-дигидробензо[e]пирано[3,2-g]индол-*



9,10-дикарбоксилат (40l). Белый порошок; выход 80% (0,2 г); 165-167°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.03 (с, 1H), 8.18 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 7.63

(д,  $J = 9.4$  Гц, 1H), 7.33 – 7.16 (м, 3H), 7.11 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 6.37 (с, 1H),

4.94 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 3.93 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.12 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.41

(с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  177.9, 166.1, 163.0, 160.4, 148.7, 137.6, 131.5, 130.4,

128.6, 128.5, 127.6, 127.0, 126.7, 125.9, 124.5, 122.7, 122.7, 122.1, 115.1, 113.5, 112.9, 53.1,

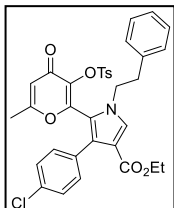
53.0, 48.8, 37.0, 19.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClNO}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  504.1208; найдено: 504.1204.

Экспериментальный метод синтеза тозилированного продукта **42**.

Смесь соединения **38a** (1 ммоль, 0,52 г), тозилхлорида (1,5 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (1,5 ммоль) в MeCN (6 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из *i*-PrOH (5 мл) с получением соответствующего продукта **42**.

Этил-4-(4-хлорфенил)-5-(6-метил-4-оксо-3-(тозилокси)-4H-пиран-2-ил)-1-фенетил-1H-



пиррол-3-карбоксилат (**42**). Белый порошок; выход 72% (0,45 г); 124-126°C.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.65 (с, 1H), 7.52 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.38 – 7.18 (м, 7H), 7.12 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 7.01 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.36 (с, 1H), 4.25 – 3.94 (м, 4H), 3.02 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.38 (с, 3H), 2.10 (с, 3H), 1.17 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 172.1, 166.3, 162.6, 150.8, 145.2, 137.6,

133.3, 132.0, 131.7, 131.3, 131.1, 129.7, 128.6, 128.4, 127.6, 127.3, 127.1, 126.5, 119.4, 114.4, 113.3, 59.2, 49.4, 36.9, 21.1, 18.9, 14.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>7</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 632.1504; найдено: 632.1494.

Таблица 3.10.

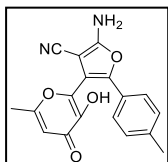
Данные РСА для соединения **40j**

Соединение	<b>40j</b>
Брутто формула	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>7</sub>
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	15.3025(4)
b, Å	10.2435(3)
c, Å	15.3132(4)
V, Å <sup>3</sup>	2336.34(11)
Z	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.420
F(000)	1048
Собрано отражений	68102
Независимые отражения [R <sub>(int)</sub> ]	7762 [0.0516]
Отражения (I > 2σ(I))	6342
GOF, F <sup>2</sup>	1.053
Номер CCDC	2144679

### 3.7. Экспериментальная часть к разделу 2.2.3.

Характеристика соединений **43c,g,i**.

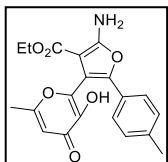
2-Амино-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-карбонитрил



(**43c**). Желтый порошок; выход 78% (0,75 г); т.пл. 212-214°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.32 (уш.с, 1H), 7.74 (с, 2H), 7.22 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.18 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.36 (с, 1H), 2.28 (с, 3H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-

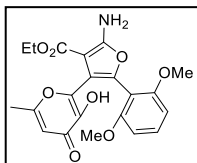
*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.4, 163.3, 143.3, 139.8, 139.0, 137.3, 129.3, 126.1, 124.3, 114.9, 111.5, 110.3, 67.7, 20.9, 19.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 323.1026; найдено: 323.1033.

Этил-2-амино-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-



карбоксилат (**43g**). Желтый порошок; выход 73% (0,81 г); т.пл. 210-212°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.86 (уш.с, 1H), 7.32 (с, 2H), 7.26 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.16 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.03 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.36 – 2.21 (м, 6H), 1.05 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.7, 165.1, 163.4, 162.2, 143.3, 141.4, 139.9, 136.9, 129.4, 126.6, 123.9, 111.2, 109.2, 88.2, 58.7, 20.8, 19.4, 14.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 370.1285; найдено: 370.1281.

2-Амино-5-(2,6-диметоксифенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)фуран-3-

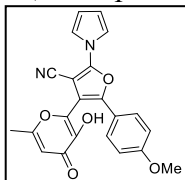


карбонитрил (**43i**). Белый порошок; выход 81% (0,89 г); т.пл. 205-207°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.76 (уш.с, 1H), 7.45 (с, 2H), 7.37 – 7.27 (м, 1H), 6.69 – 6.61 (м, 2H), 6.18 (с, 1H), 3.62 (с, 6H), 2.02 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 164.3, 158.7, 141.9, 140.5, 135.0, 131.3, 115.4, 114.5, 113.3, 110.6, 107.2, 104.3, 104.0, 66.2, 55.7, 18.8 Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 369.1081; найдено: 369.1095.

Общий метод синтеза производных **46**.

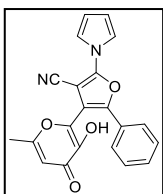
Смесь соединения **43** (1 ммоль), 2,5-диметокситетрагидрофурана **45** (2 ммоль) в MeCN (6 мл) и AcOH (3 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Затем полученный раствор упаривали в вакууме и остаток перекристаллизовывали из EtOH (6 мл). Полученный продукт отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 5 мл).

4-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-(1Н-пиррол-1-



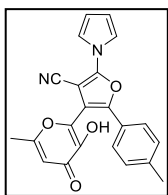
ил)фуран-3-карбонитрил (**46a**). Коричневый порошок; выход 73% (0,28 г); т.пл. 242-244°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.75 (с, 1H), 7.69 – 7.42 (м, 4H), 7.03 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.49 (с, 2H), 6.42 (с, 1H), 3.80 (с, 3H), 2.28 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 165.6, 160.1, 151.3, 146.1, 143.8, 137.3, 127.5, 120.0, 119.4, 11.4, 112.7, 112.5, 111.7, 109.8, 81.3, 55.3, 19.2 Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 389.1132; найдено: 389.1135.

4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-фенил-2-(1Н-пиррол-1-ил)фуран-3-



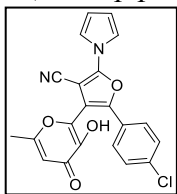
карбонитрил (**46b**). Бледно-коричневый порошок; выход 71% (0,25 г); т.пл. 192-194°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.82 (уш.с, 1H), 7.60 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 7.56 (с, 2H), 7.51 – 7.36 (м, 3H), 6.49 (с, 2H), 6.43 (с, 1H), 2.27 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.7, 165.8, 151.8, 145.8, 144.0, 137.1, 129.6, 128.9, 127.6, 125.8, 119.4, 113.0, 112.5, 111.8, 111.7, 81.4, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 359.1026; найдено: 359.1025.

4-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(1Н-пиррол-1-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-



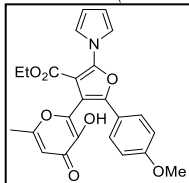
карбонитрил (**46c**). Коричневый порошок; выход 69% (0,26 г); т.пл. 217-219°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.78 (с, 1H), 7.55 (с, 2H), 7.49 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.27 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.49 (с, 2H), 6.42 (с, 1H), 2.33 (с, 3H), 2.28 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 165.6, 151.5, 146.0, 143.9, 139.3, 137.2, 129.4, 125.6, 124.8, 119.3, 112.8, 112.4, 111.8, 110.8, 81.3, 20.9, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 373.1183; найдено: 373.1181.

5-(4-Хлорфенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(1Н-пиррол-1-ил)фуран-3-



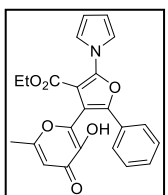
3-карбонитрил (**46d**). Бледно-коричневый порошок; выход 78% (0,31 г); т.пл. 209-211°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.82 (уш.с, 1H), 7.71 – 7.44 (м, 6H), 6.49 (с, 2H), 6.42 (с, 1H), 2.29 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 165.7, 151.9, 144.5, 143.8, 136.8, 134.0, 128.9, 127.5, 126.4, 119.4, 112.9, 112.3, 112.2, 111.8, 81.2, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 393.0637; найдено: 393.0630.

Этил-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-(1Н-пиррол-1-ил)фуран-3-



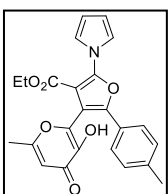
карбоксилат (**46e**). Бледно-желтый порошок; выход 76% (0,33 г); т.пл. 142-144°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.18 (с, 1H), 7.51 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.47 (с, 2H), 7.02 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.38 (с, 1H), 6.35 (с, 2H), 4.09 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.78 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 1.04 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.7, 165.2, 160.9, 159.9, 148.2, 146.6, 143.6, 140.2, 127.1, 121.9, 120.6, 114.5, 111.6, 110.8, 109.6, 104.5, 60.5, 55.3, 19.3, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> 436.1391; найдено: 436.1388.

Этил-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-фенил-2-(1Н-пиррол-1-ил)фуран-3-



карбоксилат (**46f**). Бледно-коричневый порошок; выход 66% (0,27 г); т.пл. 157-159°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.25 (с, 1H), 7.58 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.50 (с, 2H), 7.47 – 7.33 (м, 3H), 6.39 (с, 1H), 6.36 (с, 2H), 4.11 (к, *J* = 7.0 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H), 1.05 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.7, 165.3, 160.9, 148.7, 146.2, 143.7, 139.9, 129.3, 129.1, 128.1, 125.5, 121.9, 111.7, 111.4, 110.9, 104.4, 60.6, 19.3, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 406.1285; найдено: 406.1288.

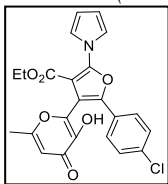
Этил-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(1Н-пиррол-1-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-



3-карбоксилат (**46g**). Белый порошок; выход 68% (0,28 г); 181-183°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.20 (с, 1H), 7.52 – 7.42 (м, 4H), 7.26 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 6.38 (с, 1H), 6.35 (с, 2H), 4.10 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.32 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 1.04 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 165.2, 160.9, 148.5, 146.5, 143.6, 140.0, 139.0, 129.6, 125.4, 125.3, 121.9, 111.6, 110.8, 110.6, 104.4, 60.5, 20.9, 19.3,

13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{21}NO_6$   $[M+H]^+$  420.1442; найдено: 420.1443.

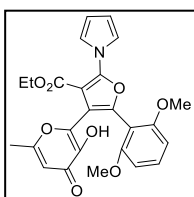
*Этил-5-(4-хлорфенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(1Н-пиррол-1-*



*ил)фуран-3-карбоксилат (46h)*. Бледно-коричневый порошок; выход 70% (0,31 г); т.пл. 182-184°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.31 (с, 1H), 7.59 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.55 – 7.46 (м, 4H), 6.40 (с, 1H), 6.36 (с, 2H), 4.10 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.28 (с, 3H), 1.12 – 1.00 (м, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6,

165.3, 160.8, 148.8, 145.0, 143.6, 139.5, 133.8, 129.1, 127.2, 126.9, 121.9, 111.9, 111.7, 111.0, 104.4, 60.6, 19.3, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{18}ClNO_6$   $[M+H]^+$  440.0895; найдено: 440.0887.

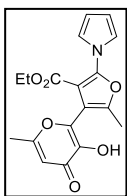
*5-(2,6-Диметоксифенил)-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(1Н-пиррол-1-*



*ил)фуран-3-карбонитрил (46i)*. Оранжевый порошок; выход 80% (0,33 г); т.пл. 225-227°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.32 (с, 1H), 7.48 – 7.40 (м, 3H), 6.73 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.48 (с, 2H), 6.26 (с, 1H), 3.67 (с, 6H), 2.05 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 164.7, 158.7, 152.2, 142.6, 141.9,

138.7, 132.6, 119.2, 115.8, 112.7, 111.1, 105.6, 104.2, 80.3, 55.9, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{18}N_2O_6$   $[M+H]^+$  419.1238; найдено: 419.1254.

*Этил-4-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-метил-2-(1Н-пиррол-1-ил)фуран-3-*



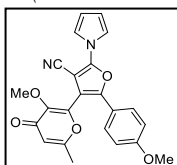
*карбоксилат (46j)*. Бледно-желтый порошок; выход 59% (0,2 г); 116-118°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.16 (с, 1H), 7.35 – 7.27 (м, 2H), 6.32 (с, 1H), 6.31 – 6.26 (м, 2H), 4.08 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.28 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 1.03 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.8, 164.9, 161.1, 148.0, 147.8, 142.5, 140.3,

121.8, 111.7, 111.1, 110.5, 103.5, 60.4, 19.3, 13.6, 12.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{18}H_{17}NO_6$   $[M+H]^+$  344.1129; найдено: 344.1120.

Общий метод синтеза соединений **47**.

Смесь соответствующего соединения **46** (1 ммоль),  $K_2CO_3$  (2 ммоль, 0.27 г) и MeI (3 ммоль, 0.43 г) в ацетоне (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, добавляли  $H_2O$  (20 мл) и смесь оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  ( $3 \times 10$  мл), получая соответствующий продукт **47**.

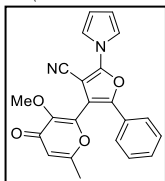
*4-(3-Метокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-(1Н-пиррол-1-*



*ил)фуран-3-карбонитрил (47a)*. Коричневый порошок; выход 94% (0,38 г); т.пл. 178-180°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.61 – 7.47 (м, 4H), 7.05 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.49 (с, 2H), 6.43 (с, 1H), 3.80 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 2.25 (с, 3H).

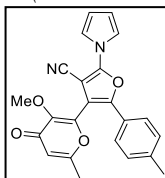
$^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.5, 165.7, 160.4, 151.5, 146.9, 146.0, 145.4, 127.7, 119.6, 119.4, 114.8, 114.5, 112.8, 112.3, 109.3, 81.1, 59.8, 55.3, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{18}N_2O_5$   $[M+H]^+$  403.1288; найдено: 403.1298.

4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-фенил-2-(1H-пиррол-1-ил)фуран-3-



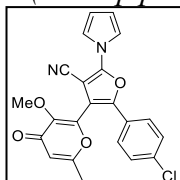
карбонитрил (**47b**). Бледно-желтый порошок; выход 95% (0,35 г); т.пл. 188-190°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.66 – 7.41 (м, 7H), 6.51 (с, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.68 (с, 3H), 2.24 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.5, 165.7, 151.9, 146.5, 145.7, 145.4, 129.9, 129.0, 127.2, 126.0, 119.4, 114.9, 112.9, 112.2, 111.1, 81.1, 59.7, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 373.1183; найдено: 373.1173.

4-(3-Метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-(1H-пиррол-1-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-

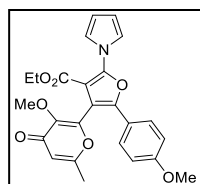


карбонитрил (**47c**). Коричневый порошок; выход 97% (0,37 г); т.пл. 191-193°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.61 – 7.40 (м, 4H), 7.30 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.50 (с, 2H), 6.38 (с, 1H), 3.71 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 165.8, 151.7, 146.8, 145.9, 145.4, 139.8, 129.6, 125.9, 124.5, 119.4, 114.9, 112.9, 112.3, 110.4, 81.1, 59.8, 21.0, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для: C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 387.1339; найдено: 387.1347.

5-(4-Хлорфенил)-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-(1H-пиррол-1-ил)фуран-3-

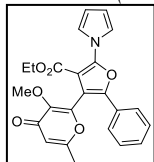


3-карбонитрил (**47d**). Бледно-коричневый порошок; выход 94% (0,38 г); т.пл. 164-166°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.78 – 7.41 (м, 6H), 6.51 (с, 2H), 6.44 (с, 1H), 3.69 (с, 3H), 2.25 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.5, 165.7, 152.0, 145.4, 145.3, 134.4, 129.1, 127.7, 126.1, 119.4, 114.9, 113.0, 112.2, 111.7, 81.1, 59.8, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для: [M+H]<sup>+</sup> C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 407.0793; найдено: 407.0786.



Этил-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2-(1H-пиррол-1-ил)фуран-3-карбоксилат (**47e**). Бледно-коричневый порошок; выход 96% (0,43 г); т.пл. 83-85°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.63 – 7.42 (м, 4H), 7.04 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 6.35 (с, 2H), 4.12 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.78 (с, 3H), 3.52 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 1.06 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.8, 165.7, 160.8, 160.2, 149.7, 148.6, 146.8, 145.3, 127.3, 121.9, 120.2, 114.7, 111.0, 109.4, 104.0, 60.6, 59.2, 55.4, 19.1, 13.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для: C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> 450.1547; найдено: 450.1547.

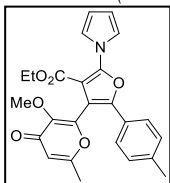
Этил-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-5-фенил-2-(1H-пиррол-1-ил)фуран-3-



карбоксилат (**47f**). Бледно-коричневый порошок; выход 97% (0,41 г); т.пл. 99-101°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.65 – 7.37 (м, 7H), 6.42 (с, 1H), 6.37 (с, 2H), 4.13 (к, *J* = 7.0 Гц, 2H), 3.51 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 1.07 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 165.6, 160.6, 149.3, 149.0, 146.4, 145.2, 129.5, 129.1, 127.6, 125.5, 121.9, 114.7, 111.0, 103.9, 60.6, 59.1, 19.0, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для: C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 420.1442; найдено: 420.1441.

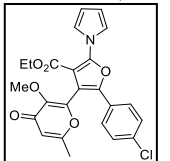


*Этил-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-(1H-пиррол-1-ил)-5-(*n*-толил)фуран-3-карбоксилат (47g)*. Бледно-коричневый порошок; выход 96% (0,42 г); т.пл.



123-125°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.52 (с, 2H), 7.46 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.28 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 6.36 (с, 2H), 4.12 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.51 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.29 (с, 3H), 1.06 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 165.5, 160.6, 149.4, 148.7, 146.7, 145.2, 139.3, 129.7, 125.5, 124.9, 121.9, 114.7, 110.9, 110.3, 103.9, 60.6, 59.1, 20.9, 19.1, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 434.1598; найдено: 434.1592.

*Этил-5-(4-хлорфенил)-4-(3-метокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-(1H-пиррол-1-*

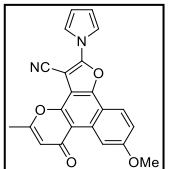


*ил)фуран-3-карбоксилат (47h)*. Белый порошок; выход 94% (0,43 г); т.пл. 115-117°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.68 – 7.46 (м, 6H), 6.43 (с, 1H), 6.36 (с, 2H), 4.13 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.54 (с, 3H), 2.29 (с, 3H), 1.06 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 165.6, 160.5, 149.1, 148.9, 145.2, 134.1, 129.3, 127.2, 126.5, 121.9, 114.7, 111.6, 111.1, 103.9, 60.7, 59.2, 19.0, 13.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 454.1052; найдено: 454.1066.

Общая процедура синтеза фотопродуктов **48**.

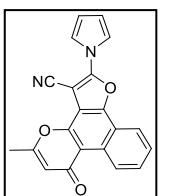
Раствор соединения **47** (0,5 ммоль) в MeCN (15 мл) облучали в обычной стеклянной посуде на приборе Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 48 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растирали с EtOH (5 мл) с получением соответствующего фотопродукта **48**. Фильтровали и промывали EtOH (3x5 мл).

*9-метокси-5-метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-*



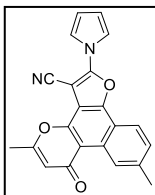
*карбонитрил (48a)*. Бледно-коричневый порошок; выход 76% (0,14 г); 260-262°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.59 (с, 1H), 8.01 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H), 7.60 (с, 2H), 7.34 – 7.28 (м, 1H), 6.52 (с, 2H), 6.30 (с, 1H), 4.00 (с, 3H), 2.49 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.3, 163.4, 160.4, 155.1, 154.2, 151.7, 148.0, 131.1, 121.3, 120.6, 119.3, 119.2, 114.0, 113.8, 112.8, 112.6, 110.3, 107.7, 55.7, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 371.1026; найдено: 371.1021.

*5-Метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-карбонитрил (48b)*.



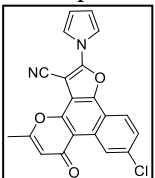
Бледно-желтый порошок; выход 72% (0,12 г); 180-182°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.91 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.96 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.67 – 7.48 (м, 4H), 6.51 (с, 2H), 6.22 (с, 1H), 2.40 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.6, 163.2, 154.4, 150.8, 147.2, 129.9, 129.0, 128.8, 128.8, 128.0, 127.4, 126.3, 119.1, 119.0, 118.8, 117.8, 115.5, 114.6, 114.0, 114.0, 113.2, 112.5, 112.4, 73.5, 19.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 341.0921; найдено: 341.0926.

5,9-Диметил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-карбонитрил



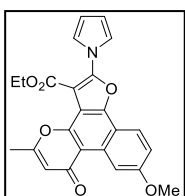
(48c). Бледно-коричневый порошок; выход 74% (0,13 г); т.пл. 263-265°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.82 (с, 1H), 7.97 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.60 (с, 2H), 7.46 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 6.53 (с, 2H), 6.31 (с, 1H), 2.59 (с, 3H), 2.46 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.1, 163.3, 154.4, 151.3, 147.8, 139.6, 129.3, 129.3, 127.5, 119.2, 119.0, 116.0, 114.4, 114.0, 113.9, 112.7, 111.7, 73.7, 22.6, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 355.1077; найдено: 355.1083.

9-Хлор-5-метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-карбонитрил



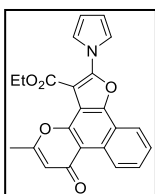
(48d). Бледно-коричневый порошок; выход 66% (0,12 г); т.пл. 275-277°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.14 (с, 1H), 8.11 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.71 – 7.58 (м, 3H), 6.55 (с, 2H), 6.36 (с, 1H), 2.52 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 177.1, 163.2, 133.4, 128.5, 127.3, 125.5, 121.1, 119.2, 116.4, 115.8, 113.2, 112.8, 112.7, 112.5, 18.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 375.0531; найдено: 375.0525.

Этил-9-метокси-5-метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-



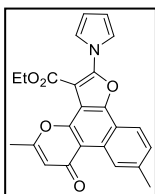
карбоксилат (48e). Белый порошок; выход 76% (0,16 г); т.пл. 121-123°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.66 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H), 8.11 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H), 7.36 (с, 2H), 7.32 – 7.27 (м, 1H), 6.43 (с, 2H), 6.37 (с, 1H), 4.43 (к, *J* = 7.1 Гц, 2H), 4.01 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 1.38 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.7, 162.7, 162.4, 160.1, 152.8, 149.7, 149.2, 130.9, 121.7, 120.9, 118.7, 113.8, 113.6, 113.0, 111.6, 110.5, 107.6, 100.0, 61.7, 55.5, 19.6, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> 418.1285; найдено: 418.1289.

Этил-5-метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-карбоксилат



(48f). Белый порошок; выход 69% (0,13 г); т.пл. 159-161°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.03 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 8.15 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.74 – 7.53 (м, 2H), 7.38 (д, *J* = 2.4 Гц, 2H), 6.44 (с, 2H), 6.33 (с, 1H), 4.43 (к, *J* = 7.0 Гц, 2H), 2.42 (с, 3H), 1.39 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.5, 162.7, 162.4, 152.3, 150.1, 148.8, 128.9, 128.6, 128.0, 127.2, 121.7, 119.5, 118.4, 114.6, 113.9, 112.7, 111.8, 100.0, 61.9, 19.6, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 388.1179; найдено: 388.1182.

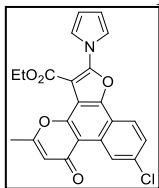
Этил-5,9-диметил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фууро[2,3-*h*]хромен-3-



карбоксилат (48g). Бледно-коричневый порошок; выход 77% (0,15 г); т.пл. 164-166°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.87 (с, 1H), 8.05 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.44 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.38 – 7.31 (м, 2H), 6.48 – 6.40 (м, 2H), 6.34 (с, 1H), 4.43 (к, *J* = 7.2 Гц, 2H), 2.58 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 1.38 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.7, 162.7, 162.5, 152.5, 149.8, 149.1, 139.0, 129.2, 129.0, 127.4, 121.7,

119.4, 116.4, 114.2, 113.8, 111.8, 111.7, 99.9, 61.8, 22.6, 19.6, 14.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{24}H_{19}NO_5$   $[M+H]^+$  402.1336; найдено: 402.1327.

*Этил-9-хлор-5-метил-7-оксо-2-(1H-пиррол-1-ил)-7H-бензо[*ff*]фурано[2,3-*h*]хромен-3-*



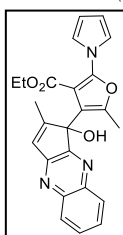
*карбоксилат (48h)*. Белый порошок; выход 71% (0,15 г); т.пл. 183-185°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  10.02 (д,  $J = 2.0$  Гц, 1H), 7.95 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 7.47 (дд,  $J = 8.7, 2.1$  Гц, 1H), 7.36 (с, 2H), 6.43 (с, 2H), 6.26 (с, 1H), 4.44 (к,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.40 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  178.9,

162.9, 162.2, 152.5, 150.2, 148.1, 134.9, 129.4, 127.8, 127.1, 121.6, 120.7, 116.4, 113.8, 113.6, 112.9, 112.0, 99.6, 62.0, 19.6, 14.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{23}H_{16}ClNO_5$   $[M+H]^+$  422.0790; найдено: 422.0792.

Экспериментальный метод синтеза соединений **50**.

Раствор соединения **46i** (**46j**) (0,5 ммоль) в  $AcOH$  (15 мл) облучали в обычной стеклянной посуде на приборе Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм. – для соединения **46i**, 312 нм. для соединения **46j**) в течение 72 ч. Далее, к реакционной смеси добавляли 1,2-фенилендиамин (0,6 ммоль,) и полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и сырую смесь очищали флэш-хроматографией (силикагель,  $EtOAc$ /гексан, 3/1;  $R_f = 0,9$  для соединения **50a**,  $R_f = 0,81$  для соединения **50b**). Далее удаляли растворитель при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали: соединение **50a** из диэтилового эфира (5 мл), соединение **50b** из  $EtOH$  (5 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали соответствующим растворителем (3 x 5 мл).

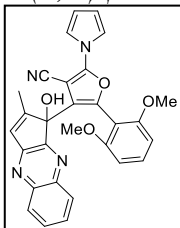
*Этил-4-(1-гидрокси-2-метил-1H-циклопента[*b*]хиноксалин-1-ил)-5-метил-2-(1H-пиррол-1-*



*ил)фуран-3-карбоксилат (50a)*. Бледно-коричневый порошок; выход 61% (0,13 г); т.пл. 135-137°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.95 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 7.76 – 7.60 (м, 2H), 7.01 (с, 2H), 6.83 (с, 1H), 6.40 (с, 1H), 6.21 (с, 2H), 3.55 – 3.34 (м, 2H), 2.79 – 2.51 (м, 3H), 2.06 (с, 3H), 0.80 – 0.52 (м, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  163.8, 161.4, 158.4, 141.6, 139.0, 129.2, 128.9, 128.3, 128.0, 127.5, 121.4, 110.2,

78.6, 60.2, 14.1, 13.3, 13.11. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{24}H_{21}N_3O_4$   $[M+H]^+$  416.1605; найдено: 416.1609.

*5-(2,6-Диметоксифенил)-4-(1-гидрокси-2-метил-1H-циклопента[*b*]хиноксалин-1-ил)-2-*



*(1H-пиррол-1-ил)фуран-3-карбонитрил (50b)*. Коричневый порошок; выход 65% (0,16 г); т.пл. 259-261°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.92 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.81 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.71 – 7.59 (м, 2H), 7.44 (с, 2H), 7.17 – 7.07 (м, 1H), 6.59 (с, 1H), 6.52 – 6.41 (м, 4H), 6.04 (д,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 3.67 (с, 3H), 2.87 (с, 3H), 1.98 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (126 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  162.1, 160.7, 159.1,

158.9, 156.9, 152.4, 141.6, 138.9, 132.8, 129.3, 129.1, 128.1, 127.9, 126.9, 123.4, 119.0, 114.1,

112.3, 103.2, 102.6, 77.7, 55.4, 54.9, 13.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{29}H_{22}N_4O_4$   $[M+H]^+$  491.1714; найдено: 491.1719.

Таблица 3.11.

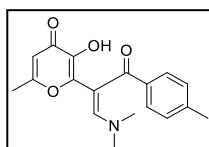
Данные РСА для соединений 49с и 50а		
Соединение	49с	50а
Брутто формула	$C_{24}H_{17}N_3O_3$	$C_{24}H_{21}N_3O_4$
Кристаллическая система	Моноклинная	Monoclinic
Пространственная группа	$P 2_1/m$	$C2/c$
a, Å	12.0059(2)	15.9627(2)
b, Å	6.69650(10)	11.39440(10)
c, Å	12.5927(3)	23.1900(2)
V, Å <sup>3</sup>	925.95(3)	4049.66(7)
Z	2	8
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.418	1.363
F(000)	412	1744
Собрано отражений	13356	27305
Независимые отражения $[R_{(int)}]$	2177 [0.0344]	4281 [0.0312]
GOF, $F^2$	1.072	1.045
Номер, CCDC	2182618	2182619

### 3.8. Экспериментальная часть к разделу 2.2.4.

Метод синтеза енаминонов 52.

Смесь советующего монокетона **17** (1 ммоль) и ДМФ-ДМА (1.9 ммоль) кипятили в толуоле (5 мл) в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, полученный остаток перекристаллизовывали из EtOH (3 мл). Полученный осадок отфильтровывали и промывали EtOH (3×5 мл).

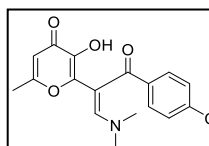
2-(1-(диметиламино)-3-оксо-3-(*n*-толил)проп-1-ен-2-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-



он (**52c**). Желтый порошок; выход 82% (0,26 г); 174-176°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.41 (уш.с, 1H), 7.46 (с, 1H), 7.29 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 7.13 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 6.15 (с, 1H), 3.73 – 3.10 (м, 6H), 2.29 (с, 3H), 2.15 (с, 3H).

<sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 190.7, 173.5, 164.2, 154.5, 146.4, 143.0, 139.6, 138.4, 129.5, 128.3, 127.7, 111.1, 98.7, 21.0, 19.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{18}H_{19}NO_4$   $[M+H]^+$  312.1230; найдено 312.1228.

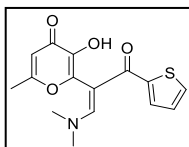
2-(3-(4-хлорфенил)-1-(диметиламино)-3-оксопроп-1-ен-2-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-



пиран-4-он (**52d**). Желтый порошок; выход 70% (0,23 г); 189-191°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.61 (уш.с, 1H), 7.52 (с, 1H), 7.43 – 7.31 (м, 4H), 6.16 (с, 1H), 3.16 (с, 3H), 2.72 (с, 3H), 2.16 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 164.5, 155.0, 146.4, 143.3, 140.2, 134.7, 129.5, 128.1, 111.4, 98.5, 19.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $[M+H]^+$   $C_{17}H_{16}NO_4$  332.0684; найдено 332.0678.

2-(1-(диметиламино)-3-оксо-3-(тиофен-2-ил)проп-1-ен-2-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-

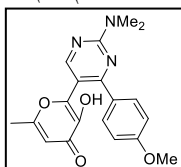


тиран-4-он (**52g**). Коричневый порошок; выход 77% (0,23 г); 167-169°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.56 (уш.с, 1H), 7.77 – 7.56 (м, 2H), 7.16 (с, 1H), 7.03 (с, 1H), 6.27 (с, 1H), 3.02 (с, 6H), 2.23 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 180.5, 173.5, 164.6, 154.3, 146.3, 145.1, 143.8, 131.1, 129.6, 127.5, 111.5, 97.5, 19.6 Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 304.0638; найдено 304.0632.

Общий метод синтеза пиримидинов **51**.

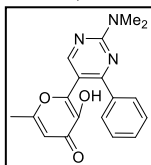
Смесь соответствующего енаминона **52** (1 ммоль) и цианамиды **53** (3 ммоль) в EtOH (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали EtOH (3×5 мл).

2-(2-(диметиламино)-4-(4-метоксифенил)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-



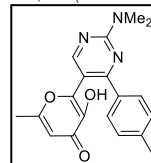
4-он (**51a**). Белый порошок; выход 80% (0,28 г); 236-238°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.93 (уш.с, 1H), 8.49 (с, 1H), 7.49 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.95 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.24 (с, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.22 (с, 6H), 1.98 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 164.5, 163.0, 161.3, 160.5, 159.6, 145.3, 142.1, 130.6, 129.5, 113.6, 111.3, 109.7, 55.2, 36.6, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 354.1454; найдено: 354.1468.

2-(2-(диметиламино)-4-фенилпиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он (**51b**).



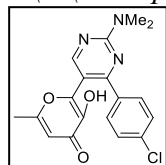
Белый порошок; выход 71% (0,23 г); 175-177°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.99 (с, 1H), 8.57 (с, 1H), 7.54 – 7.32 (м, 5H), 6.20 (с, 1H), 3.22 (с, 6H), 1.87 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 164.3, 163.9, 161.3, 159.6, 144.8, 142.2, 138.5, 129.5, 128.1, 127.8, 111.2, 110.2, 36.7, 18,86. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 324.1348; найдено: 324.1345.

2-(2-(диметиламино)-4-(*n*-толил)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он



(**51c**). Белый порошок; выход 74% (0,25 г); 234-236°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.93 (уш.с, 1H), 8.52 (с, 1H), 7.40 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.20 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.21 (с, 1H), 3.21 (с, 6H), 2.32 (с, 3H), 1.93 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.5, 164.4, 163.7, 161.3, 159.6, 145.0, 142.1, 139.2, 135.6, 128.6, 127.7, 111.2, 110.0, 36.6, 20.8, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 338.1504; найдено: 338.1516.

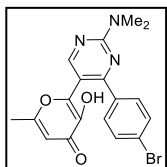
2-(4-(4-хлорфенил)-2-(диметиламино)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он



(**51d**). Белый порошок; выход 77% (0,27 г); 204-206°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.99 (уш.с, 1H), 8.57 (с, 1H), 7.51 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.47 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.22 (с, 1H), 3.22 (с, 6H), 1.96 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.6, 164.6, 162.7, 161.3, 159.8, 144.6, 142.2, 137.3, 134.4, 129.7, 128.3, 111.3, 110.1, 36.8,

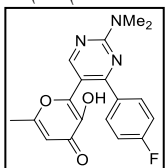
11.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{18}H_{17}ClN_3O_3[M+H]^+$  358.0958; найдено: 358.0969.

2-(4-(4-бромфенил)-2-(диметиламино)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



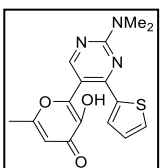
(**51e**). Белый порошок; выход 85% (0,34 г); 211-213°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.98 (уш.с, 1H), 8.57 (с, 1H), 7.61 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.44 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.22 (с, 1H), 3.22 (с, 6H), 1.96 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.5, 164.4, 162.6, 161.3, 159.8, 144.5, 142.1, 137.7, 131.2, 129.9, 123.1, 111.3, 110.0, 36.7, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{18}H_{17}BrN_3O_3$ :  $[M+H]^+$  402.0453; найдено: 402.0447.

2-(2-(диметиламино)-4-(4-фторфенил)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-



он (**51f**). Серый порошок; выход 68% (0,23 г); т.пл. 136-138°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.99 (с, 1H), 8.56 (с, 1H), 7.62 – 7.49 (м, 2H), 7.32 – 7.18 (м, 2H), 6.22 (с, 1H), 3.22 (с, 6H), 1.95 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.6, 164.5, 162.9 (д,  $J_{CF} = 241.4$  Гц), 161.3, 161.2, 159.7, 144.7, 142.1, 134.9 (д,  $J_{CF} = 3.1$  Гц), 130.1 (д,  $J_{CF} = 8,6$  Гц), 115.1 (д,  $J_{CF} = 21,7$  Гц), 111.2, 110.0, 36.7, 19.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{18}H_{17}FN_3O_3$   $[M+H]^+$  342.1254; найдено: 342.1270.

2-(2-(диметиламино)-4-(тиофен-2-ил)пиримидин-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он

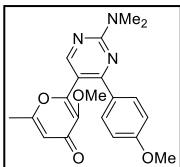


(**51g**). Серый порошок; выход 65% (0,21 г); 217-219°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.10 (уш.с, 1H), 8.40 (с, 1H), 7.75 (д,  $J = 4.9$  Гц, 1H), 7.21 – 7.15 (м, 1H), 7.14 – 7.07 (м, 1H), 6.38 (с, 1H), 3.21 (с, 6H), 2.21 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.8, 165.2, 161.1, 160.5, 156.2, 144.4, 143.2, 141.7, 130.9, 128.8, 128.5, 111.8, 107.6, 36.5, 19.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $C_{16}H_{16}N_3O_3S$   $[M+H]^+$  330.0912; найдено: 330.0929.

#### Метод синтеза соединений **54**.

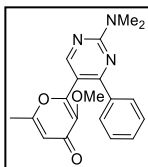
Смесь соответствующих пиримидинов **51** (1 ммоль),  $K_2CO_3$  (3 ммоль) и MeI (3 ммоль) в ДМФА (5 мл) перемешивали 4 ч. при комнатной температуре. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, к остатку добавляли  $H_2O$  (20 мл) и смесь оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  ( $3 \times 10$  мл).

2-(2-(диметиламино)-4-(4-метоксифенил)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-



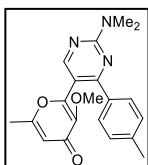
4-он (**54a**). Белый порошок; выход 97% (0,36 г); 140-142°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.47 (с, 1H), 7.50 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.98 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.24 (с, 1H), 3.78 (с, 3H), 3.49 (с, 3H), 3.22 (с, 6H), 2.03 (с, 3H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  174.7, 164.7, 163.4, 161.4, 160.7, 159.4, 154.7, 143.7, 130.3, 129.6, 114.3, 113.7, 109.3, 58.9, 55.3, 36.7, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $[M+H]^+$   $C_{20}H_{22}N_3O_4$  368.1610; найдено: 368.1601.

2-(2-(диметиламино)-4-фенилпиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он (54b).



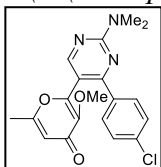
Коричневый порошок; выход 95% (0,32 г); 103-105°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.54 (с, 1H), 7.55 – 7.38 (м, 5H), 6.21 (с, 1H), 3.49 (с, 3H), 3.23 (с, 6H), 1.95 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 175.0, 164.9, 164.4, 161.6, 159.5, 154.5, 143.8, 138.3, 129.9, 128.4, 128.0, 114.3, 109.0, 96.1, 36.8, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 338.1505; найдено: 338.1512.

2-(2-(диметиламино)-4-(*n*-толил)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он



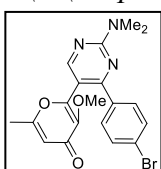
(54c). Белый порошок; выход 93% (0,33 г); т.пл. 127-129°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.50 (с, 1H), 7.41 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H), 7.23 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.22 (с, 1H), 3.48 (с, 3H), 3.23 (с, 6H), 2.33 (с, 3H), 1.99 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.8, 164.8, 161.5, 159.3, 154.5, 143.7, 139.6, 135.4, 128.9, 127.9, 114.3, 109.7, 96.4, 58.9, 36.7, 20.9, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 352.1661; найдено: 352.1660.

2-(4-(4-хлорфенил)-2-(диметиламино)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он



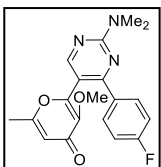
(54d). Бледно-желтый порошок; выход 96% (0,36 г); 102-104°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.55 (с, 1H), 7.58 – 7.46 (м, 4H), 6.23 (с, 1H), 3.52 (с, 3H), 3.23 (с, 6H), 1.99 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 164.6, 162.9, 161.4, 159.5, 153.8, 143.7, 137.0, 134.6, 129.7, 128.4, 114.3, 109.6, 58.9, 36.7, 18.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 372.1114; найдено: 372.1120.

2-(4-(4-бромфенил)-2-(диметиламино)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он

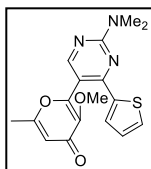


(54e). Бледно-желтый порошок; выход 97% (0,4 г); 105-107°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.55 (с, 1H), 7.64 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.45 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.23 (с, 1H), 3.52 (с, 3H), 3.22 (с, 6H), 1.99 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.6, 164.6, 163.0, 161.4, 159.6, 153.8, 143.7, 137.4, 131.3, 129.9, 123.3, 114.3, 109.6, 58.9, 36.7, 18.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 416.0610; найдено: 416.0609.

2-(2-(диметиламино)-4-(4-фторфенил)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он



(54f). Бледно-желтый порошок; выход 94% (0,33 г); 123-125°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.53 (с, 1H), 7.64 – 7.53 (м, 2H), 7.34 – 7.22 (м, 2H), 6.23 (с, 1H), 3.52 (с, 3H), 3.23 (с, 6H), 1.99 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 174.7, 164.7, 163.0, 162.6 (д, *J*<sub>CF</sub> = 247.6 Гц), 161.4, 159.5, 158.1, 154.0, 143.7, 134.6 (д, *J*<sub>CF</sub> = 3.0 Гц), 130.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 8.8 Гц), 115.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 21.8 Гц), 114.3, 109.6, 59.0, 36.7, 18.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 356.1410; найдено: 356.1410.



2-(2-(диметиламино)-4-(тиофен-2-ил)пиримидин-5-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он (**54g**). Бледно-желтый порошок; выход 95% (0,33 г); 112-114°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.43 (с, 1H), 7.78 (д,  $J = 4.9$  Гц, 1H), 7.21 – 7.10 (м, 2H), 6.39 (с, 1H), 3.58 (с, 3H), 3.22 (с, 6H), 2.20 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  175.1, 165.7, 161.3, 160.1, 156.5, 154.4, 145.1, 141.5, 131.2, 129.0, 128.7, 115.0, 107.4, 59.6, 36.7, 19.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  344.1069; найдено: 344.1070.

Общий метод синтеза полициклических соединений **55**.

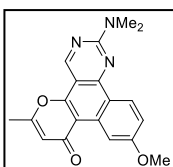
#### Метод А

Раствор 0,5 ммоль соответствующего соединения **54** в ДМФА (15 мл) облучали при 356 нм. в течение 48 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из MeCN (5 мл). Полученный продукт **55** отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 5 мл).

#### Метод В

Раствор 0.5 ммоль соответствующего соединения **51** в ДМФА (15 мл) облучали 365 нм. в течение 96 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении. К полученному остатку добавляли CDI (1,75 ммоль) и MeCN (5 мл) и полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 10 мл).

Выход соединений **55** приведен по методу В.



2-(диметиламино)-10-метокси-6-метил-8H-бензо[h]пирано[2,3-

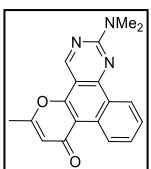
f]хиназолин-8-он (**55a**). Бледно-желтый порошок; выход 66% (0,11 г); т.пл.

221-223°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.51 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H), 9.20 (с, 1H),

8.79 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.16 (дд,  $J = 9.0, 2.6$  Гц, 1H), 6.23 (с, 1H), 4.01 (с, 3H),

3.37 (с, 6H), 2.42 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.2, 162.5, 162.3, 155.8, 155.2, 154.6, 134.5, 126.1, 121.0, 116.9, 114.2, 111.4, 108.2, 105.8, 55.7, 37.5, 19.7 Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  336.1348; найдено: 336.1348.

2-(диметиламино)-6-метил-8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-он (**55b**). Белый



порошок; выход 61% (0,09 г); 259-261°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.96 (д,  $J$

$= 8.5$  Гц, 1H), 9.32 (с, 1H), 9.00 (дд,  $J = 8.1, 1.6$  Гц, 1H), 7.83 – 7.74 (м, 1H), 7.67

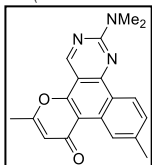
– 7.58 (м, 1H), 6.29 (с, 1H), 3.42 (с, 6H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  179.1, 162.3, 161.1, 155.6, 155.4, 155.2, 132.5, 131.6, 127.6, 127.3, 126.8, 124.5,

114.4, 111.9, 106.9, 37.5, 19.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  306.1242; найдено: 306.1259.

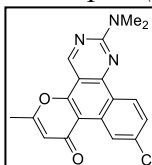


2-(диметиламино)-6,10-диметил-8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-он (**55c**). Бледно-



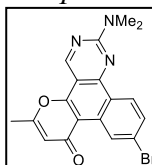
желтый порошок; выход 68% (0,11 г); т.пл. 252-254°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.79 (с, 1H), 9.35 (с, 1H), 8.91 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.45 (дд,  $J = 8.3, 1.8$  Гц, 1H), 6.30 (с, 1H), 3.42 (с, 6H), 2.61 (с, 3H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.3, 162.1, 161.5, 155.9, 155.7, 155.0, 142.0, 132.6, 128.3, 127.3, 125.2, 124.4, 123.8, 114.4, 111.7, 106.6, 37.4, 22.6, 19.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  320.1399; найдено: 320.1381.

10-хлор-2-(диметиламино)-6-метил-8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-он (**55d**). Белый



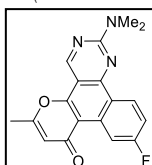
порошок; выход 44% (0,07 г); т.пл.  $> 300^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.04 (с, 1H), 9.37 (с, 1H), 8.93 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 7.57 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 6.31 (с, 1H), 3.42 (с, 6H), 2.47 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  178.8, 162.5, 161.6, 156.2, 156.0, 154.6, 138.0, 133.4, 127.3, 126.9, 125.9, 125.8, 114.4, 110.9, 106.8, 37,5, 19.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  340.0852; найдено: 340.0839.

10-бром-2-(диметиламино)-6-метил-8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-он (**55e**). Белый



порошок; выход 41 % (0,08 г); т.пл.  $> 300^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.21 (д,  $J = 2.1$  Гц, 1H), 9.37 (с, 1H), 8.86 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 7.72 (дд,  $J = 8.7, 2.1$  Гц, 1H), 6.30 (с, 1H), 3.42 (с, 6H), 2.47 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  178.7, 162.5, 161.4, 156.1, 155.9, 154.8, 133.7, 130.1, 130.0, 126.9, 126.1, 126.0, 114.4, 110.9, 106.8, 37.5, 19.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrN}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  384.0347; найдено: 384.0342.

2-(диметиламино)-10-фтор-6-метил-8H-бензо[h]пирано[2,3-f]хиназолин-8-он (**55f**). Белый

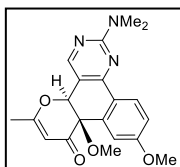


порошок; выход 54 % (0,09 г); т.пл. 255-257°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  9.54 (д,  $J = 13.0$  Гц, 1H), 9.25 (с, 1H), 8.91 – 8.81 (м, 1H), 7.55 – 7.40 (м, 1H), 6.31 (с, 1H), 3.33 (с, 6H), 2.45 (с, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  177.2, 163.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 245.9$  Гц), 162.9, 160.6, 156.3, 155.8, 155.2, 153.0, 133.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 12.6$  Гц), 126.5 (д,  $J_{\text{CF}} = 9.9$  Гц), 123.1, 114.5 (д,  $J_{\text{CF}} = 23.6$  Гц), 112.9, 111.2 (д,  $J_{\text{CF}} = 26.0$  Гц), 105.6, 36.5, 18.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FN}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  324.1148; найдено: 324.1163.

Экспериментальный метод фотохимического синтеза соединений **55a,b** и **56a,b** из пиримидинов **54a,b**.

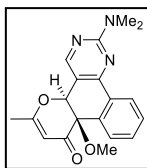
Раствор соединения **54a,b** (0.5 ммоль) в ДМФА (15 мл) облучали УФ-светом 365 нм. в течение 48 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из MeCN (3 мл). Выпавший осадок продукта **55a,b** отфильтровывали и промывали MeCN (3  $\times$  5 мл). После выделения соединения **55a,b** насыщенный раствор концентрировали в вакууме и осадок перекристаллизовывали из EtOH (2 мл). Полученный продукт **56a,b** отфильтровывали и промывали EtOH (3  $\times$  3 мл).

2-(диметиламино)-8а,10-диметокси-6-метил-4b,8а-дигидро-8Н-бензо[*h*]пирано[2,3-



*f*]хиназолин-8-он (**56a**). Бледно-желтый порошок; выход 32 % (0,06 г); 144-146°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.43 (с, 1H), 8.41 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H), 8.28 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.16 (дд, *J* = 8.7, 2.7 Гц, 1H), 5.65 (с, 1H), 5.52 (с, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.19 (с, 6H), 2.82 (с, 3H), 2.17 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 188.7, 172.1, 161.8, 160.5, 156.3, 153.7, 134.0, 127.6, 125.5, 116.8, 114.4, 110.1, 104.2, 79.0, 69.7, 55.5, 51.7, 36.7, 20.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 368.1610; найдено: 368.1623.

2-(диметиламино)-8а-метокси-6-метил-4b,8а-дигидро-8Н-бензо[*h*]пирано[2,3-

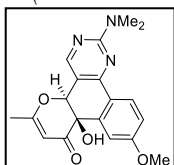


*f*]хиназолин-8-он (**56b**). Бледно-желтый порошок; выход 24 % (0,04 г); т.пл. 128-130°C <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.89 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 8.61 (с, 1H), 8.44 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.58 – 7.44 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 5.48 (с, 1H), 5.45 (с, 1H), 3.29 (с, 6H), 2.95 (с, 3H), 2.20 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.4, 171.8, 162.4, 157.3, 154.3, 133.7, 132.4, 131.2, 130.3, 129.9, 126.4, 110.5, 105.1, 80.1, 70.7, 52.7, 37.4, 20.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 338.1505; найдено: 338.1527.

Общий экспериментальный метод синтеза фотопродуктов **56g-j** из соединений **51**.

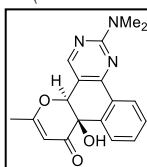
Раствор соответствующего соединения **52** (0,5 ммоль) в ДМФА (15 мл) облучали УФ-светом 365 нм, в течение 96 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из EtOH (3 мл) для получения соединения **56g,j**. Соединения **56h** и **56i** очищали колоночной хроматографией на силикагеле (Merck 60) подвижная фаза (*n*-гексан/EtOAc 1 : 3).

2-(диметиламино)-8а-гидрокси-10-метокси-6-метил-4b,8а-дигидро-8Н-



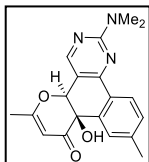
бензо[*h*]пирано[2,3-*f*]хиназолин-8-он (**56g**). Белый порошок; выход 67 % (0,12 г); 189-191°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.52 – 8.39 (м, 2H), 8.24 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H), 7.09 (дд, *J* = 8.7, 2.7 Гц, 1H), 6.28 (с, 1H), 5.47 (с, 1H), 5.41 (с, 1H), 3.84 (с, 3H), 3.20 (с, 6H), 2.16 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 191,3, 171.5, 161.8, 160.9, 156.5, 153.8, 138.6, 126,99, 125.0, 114.9, 113.9, 110.2, 104.3, 79.3, 65.2, 55.4, 36.7, 20.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 354.1453; найдено: 354.1455.

2-(диметиламино)-8а-гидрокси-6-метил-4b,8а-дигидро-8Н-бензо[*h*]пирано[2,3-



*f*]хиназолин-8-он (**56h**). Желтый порошок; выход 50 % (0,08 г); т.пл. 163-165°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.92 – 8.80 (м, 1H), 8.47 (с, 1H), 8.39 – 8.30 (м, 1H), 7.60 – 7.43 (м, 2H), 5.49 (с, 1H), 5.33 (с, 1H), 3.05 (с, 6H), 2.20 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 190.9, 172.0, 136.2, 131.8, 129.7, 129.4, 126.3, 110.5, 105.1, 79.7, 66.8, 37.3, 29.8, 20.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 324.1348; найдено: 324.1331.

2-(диметиламино)-8а-гидрокси-6,10-диметил-4b,8а-дигидро-8Н-бензо[*h*]пирано[2,3-



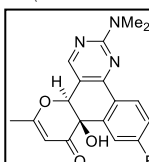
*f*]хиназолин-8-он (**56i**). Желтый порошок; выход 61 % (0,1 г); т.пл. 221-223°C.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.64 (с, 1H), 8.48 (с, 1H), 8.21 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H),

7.34 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 6.23 (с, 1H), 5.47 (с, 1H), 5.44 (с, 1H), 3.21 (с, 6H), 2.39

(с, 3H), 2.16 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 191.2, 171.4, 161.8, 157.0, 154.1, 140.4, 136.9, 129.7, 129.5, 125.3, 110.7, 104.3, 79.4, 65.5, 36.7, 21.6, 20.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 338.1505; найдено: 338.1526.

2-(диметиламино)-10-фтор-8а-гидрокси-6-метил-4b,8а-дигидро-8Н-бензо[*h*]пирано[2,3-



*f*]хиназолин-8-он (**56j**). Желтый порошок; выход 56 % (0,1 г); т.пл. 156-158°C.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.64 (дд, *J* = 10.9, 2.7 Гц, 1H), 8.39 (с, 1H), 8.32 (дд,

*J* = 8.8, 6.0 Гц, 1H), 7.19 – 7.11 (м, 1H), 5.47 (с, 1H), 5.27 (с, 1H), 3.00 (с, 6H),

2.19 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 190.7, 172.3, 164.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 251.2 Гц), 161.6, 156.6, 154.6, 138.6 (д, *J*<sub>CF</sub> = 9.4 Гц), 128.7, 128.3 (д, *J*<sub>CF</sub> = 8.9 Гц), 117.1 (д, *J*<sub>CF</sub> = 25.3 Гц), 116.5 (д, *J*<sub>CF</sub> = 21.8 Гц), 109.3, 104.8, 79.5, 66.1, 37.1, 20.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 342.1253; найдено: 342.1241.

Таблица 3.12.

Данные PCA для соединений **56a** и **56g**

Соединение	<b>56a</b>	<b>56a</b>	<b>56g•0.5EtOH</b>
Брутто формула	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> •0.5(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a, Å	14.02520(10)	8.52217(11)	16.08584(4)
b, Å	12.13380(10)	9.33488(11)	20.06358(5)
c, Å	20.89040(10)	12.93524(16)	33.61021(8)
α, °	90	78.6790(10)	88.0844(2)
β, °	94.5520(10)	74.8488(11)	81.2905(2)
γ, °	90	62.9464(12)	80.7090(2)
V, Å <sup>3</sup>	3543.89(4)	880.99(2)	10581.15(4)
Z / Z'	8 / 2	2 / 1	24 / 12
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.377	1.385	1.418
F(000)	1552	388	4776
Собрано отражений	76143	11169*	331136
Независимые отражения [R <sub>int</sub> ]	7475 [0.0440]	11169 [0*]	45527 [0.0417]
Отражения (I > 2σ(I))	6923	10441	44246
GOF, F <sup>2</sup>	1.065	1.099	1.062
CCDC number	2248034	2248033	2248035

Асимметричная единица моноклинной модификации **56a** состоит из двух кристаллографически независимых молекул **56a** (рис. 3.5). Их конформации практически идентичны (RMSD = 0,0443 Å), в которых положения атомов C16A/C16B и C19A/C19B немного различаются. Триклинная призматическая модификация **56a** содержит только одну независимую молекулу (рис. 3.5).

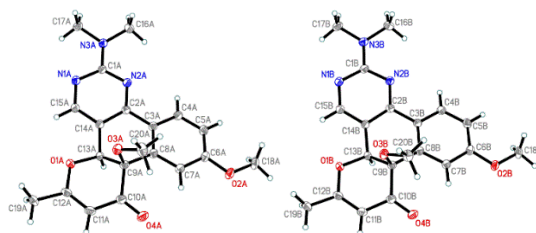


Рис. 3.8. Две уникальные модификации молекулы **56a**

С) Смесь соединений **55a** и **56a**

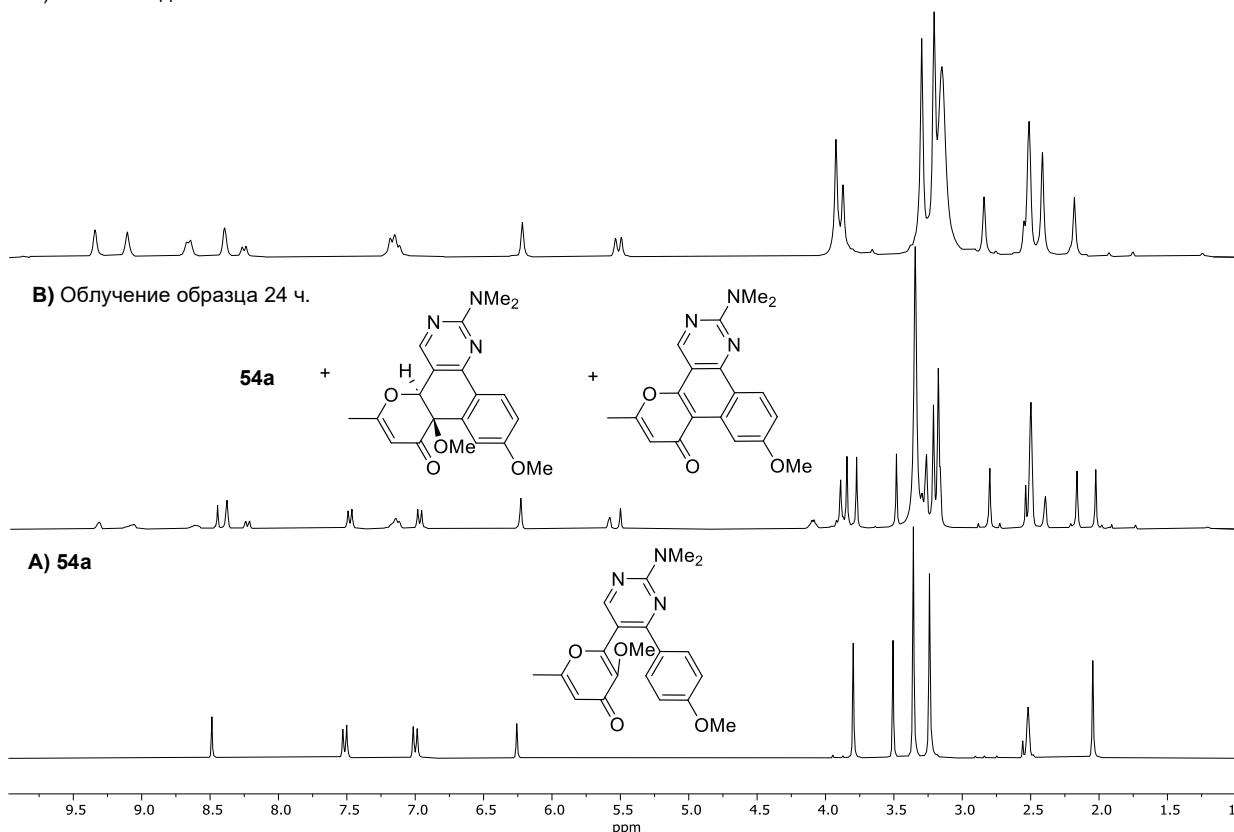


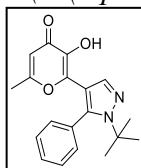
Рис.3.9. ЯМР-мониторинг соединения **54a**

### 3.9. Экспериментальная часть к разделу 2.2.5.

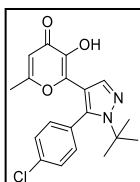
Синтез соединений **57** и **58**.

Смесь енаминона **52** (1 ммоль) и соответствующего гидразина (1.1 ммоль) с кипятили в EtOH в течение 1 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 5 мл).

2-(1-(*трет*-бутил)-5-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4*H*-пиран-4-он (**57b**).

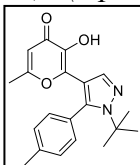


Белый порошок; выход 74% (0,72 г); т.пл. 246-248°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.68 (уш.с, 1H), 8.01 (с, 1H), 7.53 – 7.42 (м, 3H), 7.43 – 7.33 (м, 2H), 5.99 (с, 1H), 1.55 (с, 3H), 1.48 – 1.38 (м, 9H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.1, 162.8, 140.2, 136.5, 133.1, 130.6, 128.6, 127.7, 113.1, 110.2, 61.9, 30.7, 18.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 325.1547; найдено 325.1546.



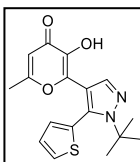
2-(1-(*tert*-бутил)-5-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (**57c**). Белый порошок; выход 70% (0,75 г); 263-265°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.79 (уш.с, 1H), 8.02 (с, 1H), 7.52 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.44 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.02 (с, 1H), 1.62 (с, 3H), 1.48 – 1.36 (м, 9H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.0, 162.8, 140.3, 138.8, 136.5, 133.6, 132.5, 132.0, 129.3, 127.8, 113.3, 110.3, 62.0, 30.7, 18.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 359.1157; найдено 359.1148.

2-(1-(*tert*-бутил)-5-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



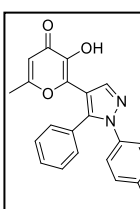
(**57d**). Белый порошок; выход 68% (0,69 г); 207-209°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9,01 (уш.с, 1H), 7.99 (с, 1H), 7.33 – 7.19 (м, 4H), 6.00 (с, 1H), 2.37 (с, 3H), 1.53 (с, 3H), 1.39 (с, 9H). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 172.7, 162.9, 142.2, 140.2, 139.9, 137.8, 136.3, 130.1, 129.6, 127.8, 112.7, 109.6, 61.5, 30.4, 20.3, 17.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 339.1703; найдено 339.1700.

2-(1-(*tert*-бутил)-5-(тиофен-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он

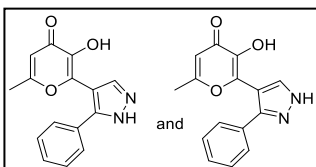


(**57e**). Серый порошок; выход 56% (0,55 г); 237-239°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.17 (уш.с, 1H), 8.01 (с, 1H), 7.85 – 7.71 (м, 1H), 7.25 (с, 1H), 7.20 – 7.12 (м, 1H), 6.08 (с, 1H), 1.71 (с, 3H), 1.58 – 1.34 (м, 9H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.1, 163.1, 141.8, 140.8, 136.6, 132.5, 131.7, 131.1, 128.8, 126.8, 115.2, 110.4, 62.3, 30.4, 18.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 331.1111; найдено 331.1114.

2-(1-(4-бромфенил)-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (**57g**).

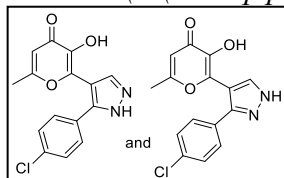


Белый порошок; выход 75% (0,95 г); т.пл. 245-247°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.28 (с, 1H), 7.54 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.47 – 7.35 (м, 3H), 7.35 – 7.27 (м, 2H), 7.22 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.11 (с, 1H), 1.73 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.3, 163.4, 141.5, 141.0, 140.5, 140.0, 138.3, 131.9, 130.2, 129.8, 128.9, 128.2, 127.3, 120.8, 113.0, 110.6, 18.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 423.0339; найдено 423.0331.



Смесь 3-гидрокси-6-метил-2-(5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-4H-пиран-4-она и 3-гидрокси-6-метил-2-(3-фенил-1H-пиразол-4-ил)-4H-пиран-4-она (**57j**). Желтый порошок; выход 59% (0,47 г); 233-240°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 13.64 – 13.31 (м, 1H), 9.14 (уш.с, 1H), 8.23 (уш.с, 0.5H), 8.03 (уш.с, 0.5H), 7.56 – 7.28 (м, 5H), 6.21 (с, 1H), 1.92 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.4, 163,71, 142,68, 140,66, 140,08, 134,10, 129,63, 128,70, 128,30, 127,92, 127,67, 110,83, 108. 90, 108,51, 18,76. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 269.0921; найдено 269.0917.

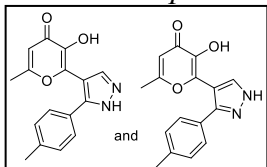
Смесь 2-(5-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-она и 2-(3-(4-



хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-она (57k). Желтый порошок; выход 61% (0,55 г); т.пл. 285-287°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 13.48 (уш.с, 1H), 9.13 (уш.с, 1H), 8.18 (уш.с, 1H), 7.59 – 7.38 (м, 4H), 6.22 (с, 1H), 1.98 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.4, 163.8, 142.3, 140.6, 131.2, 130.0, 128.0, 110.8, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 303.0531; найдено 303.0530.

ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.4, 163.8, 142.3, 140.6, 131.2, 130.0, 128.0, 110.8, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 303.0531; найдено 303.0530.

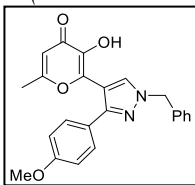
Смесь 3-гидрокси-6-метил-2-(5-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-4H-пиран-4-она и 3-гидрокси-



6-метил-2-(3-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-4H-пиран-4-она (57l).

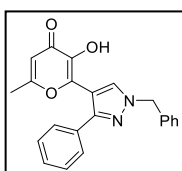
Бледно-желтый порошок; выход 63% (0,53 г); 253-255°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 13.37 (уш.с, 1H), 9.04 (уш.с, 1H), 8.09 (уш.с, 1H), 7.38 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.23 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 6.21 (с, 1H), 2.33 (с, 3H), 1.96 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.4, 163.8, 148.3, 142.8, 140.7, 140.1, 138.3, 137.8, 136.9, 131.1, 128.9, 128.5, 128.2, 126.4, 110.8, 108.7, 108.3, 20.9, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 283.1077; найдено 283.1078.

2-(1-бензил-3-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



(58a). Белый порошок; выход 68% (0,79 г); 194-196°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.19 (шир.с, 1H), 8.34 (с, 1H), 7.47 – 7.24 (м, 7H), 6.95 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.21 (с, 1H), 5.43 (с, 2H), 3.76 (с, 3H), 1.95 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.3, 163.7, 159.0, 148.9, 142.3, 140.5, 137.1, 132.5, 129.5, 128.7,

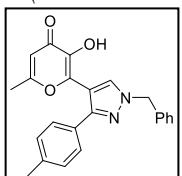
127.8, 126.0, 113.3, 110.9, 108.9, 55.0, 55.1, 18.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 389.1496; найдено 389.1503.



2-(1-бензил-3-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (58b). Бледно-коричневый порошок; выход 63% (0,68 г); т.пл. 156-158°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.24 (уш.с, 1H), 8.39 (с, 1H), 7.52 – 7.44 (м, 2H), 7.41 – 7.25 (м, 8H), 6.21 (с, 1H), 5.46 (с, 2H), 1.89 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.3, 163.5, 149.1, 142.1, 140.5, 137.0, 133.6, 132.5, 128.6, 128.3, 127.8, 127.8,

110.8, 109.2, 55.0, 18.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 359.1390; найдено 359.1384.

2-(1-бензил-3-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (58с). Белый



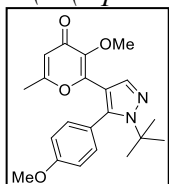
порошок; выход 72% (0,8 г); 211-213°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.18 (шир.с, 1H), 8.35 (с, 1H), 7.43 – 7.26 (м, 7H), 7.19 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.21 (с, 1H), 5.45 (с, 2H), 2.32 (с, 3H), 1.93 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.3, 163.6, 149.1, 142.2, 140.5, 137.0, 132.5, 130.7, 128.6, 128.4, 128.1, 127.8,

110.8, 109.0, 55.0, 20.8, 18.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 373.1547; найдено 373.1542.

Метод синтеза соединения 59а.

Смесь соединения **57a** (1 ммоль),  $K_2CO_3$  (2 ммоль) и MeI (3 ммоль) в ацетоне (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, добавляли  $H_2O$  (20 мл) и смесь оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали  $H_2O$  ( $3 \times 10$  мл), получая соответствующий продукт **59a**.

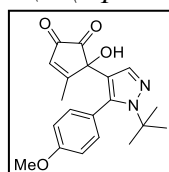
*2-(1-(трет-бутил)-5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-3-метокси-6-метил-4H-пиран-4-он (59a)*. Белый порошок; выход 94% (0,35 г); т.пл. 149-151°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.96 (с, 1H), 7.30 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.02 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 6.01 (с, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.75 (с, 3H), 1.58 (с, 3H), 1.41 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  174.4, 163.2, 159.6, 151.3, 142.1, 141.4, 136.7, 131.8, 124.3, 113.3, 113.2, 112.4, 62.0, 58.9, 55.3, 30.7, 18.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{21}H_{24}N_2O_4$   $[M+H]^+$  369.1809; найдено 369.1809.



Экспериментальный метод синтеза фотопродукта **60a**.

Раствор соединения **57a** (0,5 ммоль) в AcOH (25 мл) УФ-светом 365 нм в течение 24 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растирали с  $Et_2O$  (10 мл) с получением соответствующего фотопродукта **60a**.

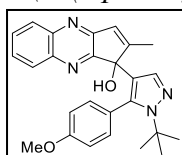
*5-(1-(трет-бутил)-5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-5-гидрокси-4-метилциклопент-3-ен-1,2-дион (60a)*. Оранжевый порошок; выход 47% (0,08 г); 161-163°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.62 (с, 1H), 7.02 (дд,  $J = 8.5, 2.2$  Гц, 1H), 6.86 (дд,  $J = 8.5, 2.7$  Гц, 1H), 6.78 (дд,  $J = 8.4, 2.7$  Гц, 1H), 6.68 (дд,  $J = 8.4, 2.2$  Гц, 1H), 6.52-6.41 (м, 2H), 3.75 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 1.30 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  201.0, 186.0, 176.7, 159.6, 137.6, 135.5, 135.2, 132.7, 132.3, 122.5, 119.4, 113.5, 72.4, 61.1, 55.2, 30.6, 14.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{20}H_{22}N_2O_4$   $[M+H]^+$  355.1652; найдено 355.1655.



Экспериментальный метод синтеза соединения **61** и **63**.

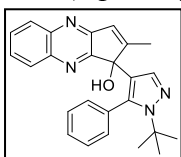
Раствор соединения **57** или **58** (0.5 ммоль) в AcOH (25 мл) облучали УФ-светом 365 нм. в течение 24 ч. Далее, к реакционной смеси добавляли 1,2-фенилендиамин (0,6 ммоль) и полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из EtOH (5 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали EtOH ( $3 \times 5$  мл), получая соответствующий продукт **61** или **63**.

*1-(1-(трет-бутил)-5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61a)*. Белый порошок; выход 81% (0,17 г); т.пл. 243-245°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  7.98 – 7.90 (м, 1H), 7.82 – 7.75 (м, 1H), 7.73 (с, 1H), 7.71 – 7.59 (м, 2H), 6,86 (дд,  $J = 8.5, 2.2$  Гц, 1H), 6.69 (дд,  $J = 8.5, 2.7$  Гц, 1H), 6.21 (с, 1H), 6.08 (с, 1H), 5.86 (дд,  $J = 8.5, 2.2$  Гц, 1H), 5.70 (дд,  $J = 8.5, 2.7$  Гц, 1H), 3.52 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 1.25 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  164.6,



162.1, 158.7, 157.0, 141.5, 139.1, 136.9, 136.1, 131.9, 131.4, 128.9, 128.8, 128.0, 127.8, 125.9, 122.7, 120.2, 113.4, 111.0, 78.1, 60.8, 54.8, 30.6, 13.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{26}H_{26}N_4O_2$   $[M+H]^+$  427.2129; найдено 427.2128.

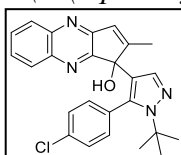
*1-(1-(трет-бутил)-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол*



**(61b)**. Бледно-желтый порошок; выход 72% (0,14 г); т.пл. 255-257°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.99 – 7.90 (м, 1H), 7.80 (с, 1H), 7.79 – 7.72 (м, 1H), 7.69 – 7.59 (м, 2H), 7.22 – 7.12 (м, 1H), 7.04 – 6.95 (м, 2H), 6.28 – 6.21 (м, 1H),

6.14 (д,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 6.10 (с, 1H), 5.95 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 1.89 (с, 3H), 1.24 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  164.5, 162.1, 157.1, 141.5, 139.1, 137.2, 136.3, 131.1, 130.6, 130.4, 129.1, 128.9, 128.2, 127.9, 127.5, 126.1, 119.9, 78.1, 61.1, 30.6, 13.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{24}N_4O$   $[M+H]^+$  397.2023; найдено 397.2013.

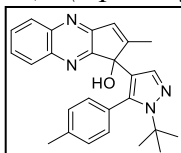
*1-(1-(трет-бутил)-5-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-*



*циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61c)*. Бледно-желтый порошок; выход 74% (0,16 г); 228-230°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.99 – 7.88 (м, 1H), 7.81 (с, 1H), 7.77 (д,  $J = 6.0$  Гц, 1H), 7.71 – 7.59 (м, 2H), 7.22 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H),

7.03 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 6.26 (с, 1H), 6.26 – 6.13 (м, 2H), 6.03 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 1.91 (с, 3H), 1.24 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  164.3, 162.4, 157.0, 141.6, 139.0, 136.3, 135.7, 133.1, 132.5, 132.1, 129.9, 129.1, 128.9, 128.1, 128.0, 127.5, 126.2, 126.0, 120.1, 78.1, 61.1, 30.6, 13.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{25}H_{23}ClN_4O$   $[M+H]^+$  431.1633; найдено 431.1634.

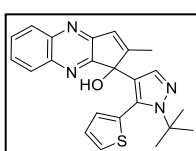
*1-(1-(трет-бутил)-5-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-*



*1-ол (61d)*. Белый порошок; выход 78% (0,16 г); т.пл. 243-245°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.91 (с, 1H), 7.84 – 7.72 (м, 2H), 7.70 – 7.60 (м, 2H), 6.95 (д,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 6.83 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 6.19 (с, 1H), 6.09 (с, 1H), 5.97 (д,  $J =$

7.8 Гц, 1H), 5.86 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 2.04 (с, 3H), 1.89 (с, 3H), 1.24 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  164.5, 162.2, 157.1, 141.7, 139.1, 137.5, 137.2, 136.3, 130.7, 130.0, 129.02, 128.9, 127.9, 126.7, 126.0, 120.0, 78.2, 61.0, 30.7, 20.8, 13.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{26}H_{26}N_4O$   $[M+H]^+$  411.2179; найдено 411.2189.

*1-(1-(трет-бутил)-5-(тиофен-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-*

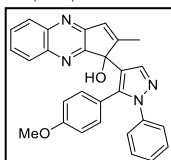


*циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61e)*. Серый порошок; выход 61% (0,12 г); 235-237°C. Смесь изомеров:  $^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.95 (д,  $J = 6.8$  Гц, 1H), 7.86 (с, 1H), 7.83 – 7.76 (м, 1H), 7.73 – 7.59 (м, 2H), 7.47 (уш.с, 1H),

7.22 (уш.с, 0.5H), 6.90 (уш.с, 0.5H), 6.28 (с, 1H), 6.23 – 6.12 (м, 1.5H), 5.59 (уш.с, 0.5H), 1.88 (с, 3H), 1.32 (с, 9H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  157.3, 141.5, 139.3, 136.6, 130.6, 129.7, 129.1, 128.9, 128.6, 128.2, 127.9, 126.4, 78.0, 61.4, 30.2, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):  $m/z$ : вычислено для  $C_{23}H_{22}N_4OS$   $[M+H]^+$  403.1587; найдено 403.1596

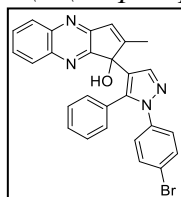


*1-(5-(4-метоксифенил)-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61f)*



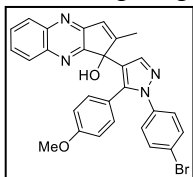
*1-ол (61f)*. Бледно-коричневый порошок; выход 69% (0,15 г); т.пл. 213-215°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.06 (с, 1H), 7.88 (дд, *J* = 7.8, 1.9 Гц, 1H), 7.81 (дд, *J* = 7.9, 1.8 Гц, 1H), 7.71 – 7.58 (м, 2H), 7.29 – 7.16 (м, 3H), 7.16 – 7.08 (м, 2H), 6.48 – 6.36 (м, 3H), 6.32 – 6.23 (м, 3H), 3.48 (с, 3H), 1.97 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.0, 162.5, 158.8, 157.3, 141.6, 140.0, 139.6, 139.1, 137.9, 130.9, 129.1, 128.9, 128.7, 128.1, 128.0, 127.1, 126.4, 124.6, 121.1, 120.6, 112.9, 78.0, 54.9, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 447.1816; найдено 447.1825.

*1-(1-(4-бромфенил)-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61g)*



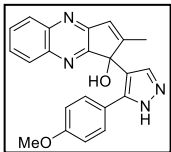
*1-ол (61g)*. Бежевый порошок; выход 73% (0,18 г); 228-230°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.11 (с, 1H), 7.89 (дд, *J* = 7.6, 2.0 Гц, 1H), 7.81 (дд, *J* = 7.7, 1.9 Гц, 1H), 7.71 – 7.57 (м, 2H), 7.42 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.07 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.01 – 6.92 (м, 1H), 6.84 – 6.74 (м, 2H), 6.54 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.40 (д, *J* = 1.7 Гц, 1H), 6.35 (с, 1H), 1.95 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.0, 162.3, 157.3, 141.6, 140.4, 139.0, 138.7, 138.1, 131.6, 129.6, 129.2, 128.9, 128.3, 128.2, 128.0, 127.5, 126.6, 126.4, 120.8, 120.0, 77.9, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 495.0815; найдено 495.0817.

*1-(1-(4-бромфенил)-5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61h)*



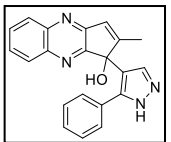
*1-ол (61h)*. Бледно-коричневый порошок; выход 80% (0,21 г); 193-195°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.08 (с, 1H), 7.92 – 7.78 (м, 2H), 7.73 – 7.57 (м, 2H), 7.44 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.08 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.52 – 6.38 (м, 3H), 6.35 – 6.25 (м, 3H), 3.49 (с, 3H), 1.96 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 163.9, 162.5, 159.0, 157.3, 141.6, 140.4, 139.8, 139.1, 138.8, 138.0, 131.7, 131.0, 129.2, 128.9, 128.2, 128.0, 126.4, 121.0, 120.8, 119.9, 113.0, 78.0, 54.9, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 525.0921; найдено 525.0916.

*1-(5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61i)*



Бледно-коричневый порошок; выход 65% (0,12 г); 222-224°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.81 (с, 1H), 7.92 – 7.73 (м, 3H), 7.73 – 7.55 (м, 2H), 6.76 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.56 (с, 1H), 6.49 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.16 (с, 1H), 3.58 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.4, 163.1, 159.0, 158.6, 141.6, 139.1, 129.9, 129.2, 128.9, 128.2, 128.1, 126.5, 116.9, 112.8, 78.2, 55.0, 13.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 371.1503; найдено 371.1496.

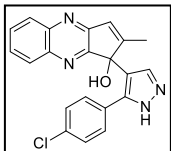
*2-метил-1-(5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол (61j)*



Бледно-коричневый порошок; выход 61% (0,1 г); 282-284°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.53 (уш.с, 1H), 7.93 – 7.79 (м, 3H), 7.72 – 7.56 (м, 2H), 7.11 – 7.01

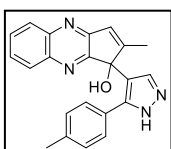
(м, 1H), 6.99 – 6.77 (м, 4H), 6.53 (с, 1H), 6.19 (с, 1H), 1.89 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.5, 163.0, 157.6, 141.6, 139.1, 129.3, 129.0, 128.7, 128.3, 128.1, 127.5, 127.3, 126.7, 117.1, 78.2, 13.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 341.1397; найдено 341.1394.

*1-(5-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол* (**61k**).



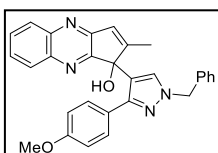
Бежевый порошок; выход 68% (0,13 г); т.пл. 275-277°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 13.0 (с, 1H), 8.04 – 7.76 (м, 3H), 7.71 – 7.53 (м, 2H), 7.24 – 6.86 (м, 4H), 6.63 (с, 1H), 6.21 (с, 1H), 1.93 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.2, 163.1, 157.4, 141.6, 139.0, 130.5, 129.3, 128.9, 128.2, 128.1, 127.2, 126.6, 117.2, 78.2, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 375.1007; найдено 375.1001.

*2-метил-1-(5-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол* (**61l**). Бледно-



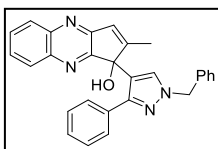
коричневый порошок; выход 63% (0,11 г); т.пл. 278-280°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.86 (с, 1H), 8.07 – 7.81 (м, 2H), 7.77 – 7.53 (м, 3H), 6.87 – 6.50 (м, 5H), 6.16 (с, 1H), 2.09 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.4, 163.0, 157.6, 141.7, 139.1, 129.2, 128.9, 128.4, 128.2, 128.0, 127.8, 126.6, 78.2, 20.6, 13.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 355.1553; найдено 355.1548.

*1-(1-бензил-3-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-*



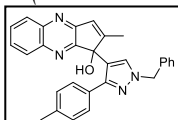
*1-ол* (**63a**). Коричневый порошок; выход 83% (0,19 г); 167-169°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.02 (с, 1H), 7.87 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.73 – 7.56 (м, 2H), 7.47 – 7.26 (м, 5H), 6.69 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.55 (с, 1H), 6.41 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.20 (с, 1H), 5.36 (с, 2H), 3.55 (с, 3H), 1.88 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 16.2, 162.6, 158.3, 157.5, 147.9, 141.6, 139.1, 137.4, 131.5, 129.7, 129.1, 128.9, 128.6, 128.2, 128.0, 127.7, 126.7, 126.0, 118.1, 112.4, 78.1, 54.9, 13.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 461.1972; найдено 461.1966.

*1-(1-бензил-3-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол* (**63b**).



Коричневый порошок; выход 69% (0,15 г); 162-164°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.05 (с, 1H), 7.91 – 7.81 (м, 2H), 7.73 – 7.54 (м, 2H), 7.45 – 7.26 (м, 5H), 7.03 – 6.92 (м, 1H), 6.92 – 6.81 (м, 2H), 6.78 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.53 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H), 6.22 (с, 1H), 5.38 (с, 2H), 1.87 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.2, 162.5, 157.6, 148.2, 141.6, 139.0, 137.3, 133.7, 131.7, 129.2, 128.9, 128.6, 128.5, 128.2, 128.0, 127.8, 127.1, 127.0, 126.8, 118.1, 78.1, 55.0, 13.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 431.1866; найдено 431.1872.

*1-(1-бензил-3-(*n*-толил)-1H-пиразол-4-ил)-2-метил-1H-циклопента[b]хиноксалин-1-ол*



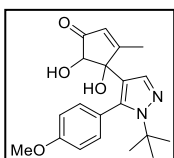
(**63c**). Белый порошок; выход 82% (0,19 г); 184-186°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.1 (с, 1H), 7.9 – 7.8 (м, 2H), 7.7 – 7.6 (м, 2H), 7.4 – 7.3 (м, 5H),

6.7 – 6.6 (м, 4H), 6.6 (с, 1H), 6.2 (с, 1H), 5.4 (с, 2H), 2.1 (с, 3H), 1.9 (с, 3H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.1, 162.5, 157.6, 148.1, 141.7, 139.0, 137.4, 136.2, 131.7, 130.8, 129.2, 128.9, 128.6, 128.3, 128.2, 128.0, 127.8, 127.6, 126.8, 118.1, 78.1, 55.0, 20.6, 13.1 Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 445.2023; найдено 445.2034.

Экспериментальный метод синтеза соединения **64**.

Смесь соединения **60a** (1 ммоль) и NaBH<sub>3</sub>CN (5 ммоль) в MeOH<sub>abs</sub> (10 мл) перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученную смесь выливали в H<sub>2</sub>O (100 мл) и добавляли AcOH (10 ммоль). Затем раствор экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3×25 мл). Объединенную органическую фазу сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Органический слой упаривали в вакууме и остаток перекристаллизовывали из Et<sub>2</sub>O (5 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали Et<sub>2</sub>O (3×5 мл), получая соответствующий продукт **64**.

4-(1-(*трет*-бутил)-5-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил)-4,5-дигидрокси-3-



метилциклопент-2-ен-1-он (**64**). Белый порошок; выход 67% (0,24 г); т.пл.

170-172°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.39 (с, 1H), 7.09 (дд, *J* = 8.4, 2.3

Гц, 1H), 7.04 – 6.98 (м, 1H), 6.84 (дд, *J* = 8.4, 2.8 Гц, 1H), 6.72 (дд, *J* = 8.5, 2.7

Гц, 1H), 5.52 (с, 1H), 5.37 – 5.29 (м, 2H), 3.96 (с, 1H), 3.76 (с, 3H), 1.77 (с, 3H), 1.27 (с, 9H).

<sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 202.6, 173.4, 159.1, 138.2, 136.4, 133.4, 132.0, 127.5, 124.4,

120.3, 112.5, 112.2, 82.2, 80.7, 60.6, 55.1, 30.8, 14.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):

*m/z*: вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 357.1809; найдено 357.1807.

## 2D ЯМР Спектры для соединения 60a

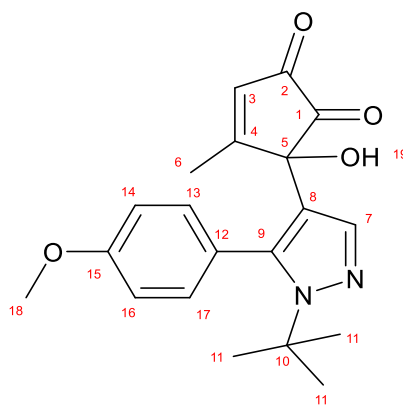


Таблица 3.13

### Отнесение сигналов ЯМР и корреляций 2D ЯМР (HMBC) для соединения 60a.

№	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	HMBC
1		201.1	3, 19
2		186.1	3, 6
3	6.47 (q, <i>J</i> = 1.4 Hz, 1H)	135.3	6
4		176.8	3, 6
5		72.43	3, 6, 19
6	1.94 (d, <i>J</i> = 1.3 Hz, 3H)	14.6	2, 3, 4, 5
7	7.62 (s, 1H)	135.5	----
8		119.4	7, 19

9		137.6	7, 13, 17, 19
10		61.2	11
11	1.30 (s, 9H)	30.6	11
12		122.5	14, 16
13	7.02 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 1H)	132.3	17
14	6.86 (dd, $J = 8.5, 2.8$ Hz, 1H)	113.5	16
15		159.7	13, 17, 18
16	6.78 (dd, $J = 8.5, 2.8$ Hz, 1H)	113.5	14
17	6.68 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H)	132.7	13
18	3.75 (s, 3H)	55.3	
19	6.48 (s, 1H)	----	-----

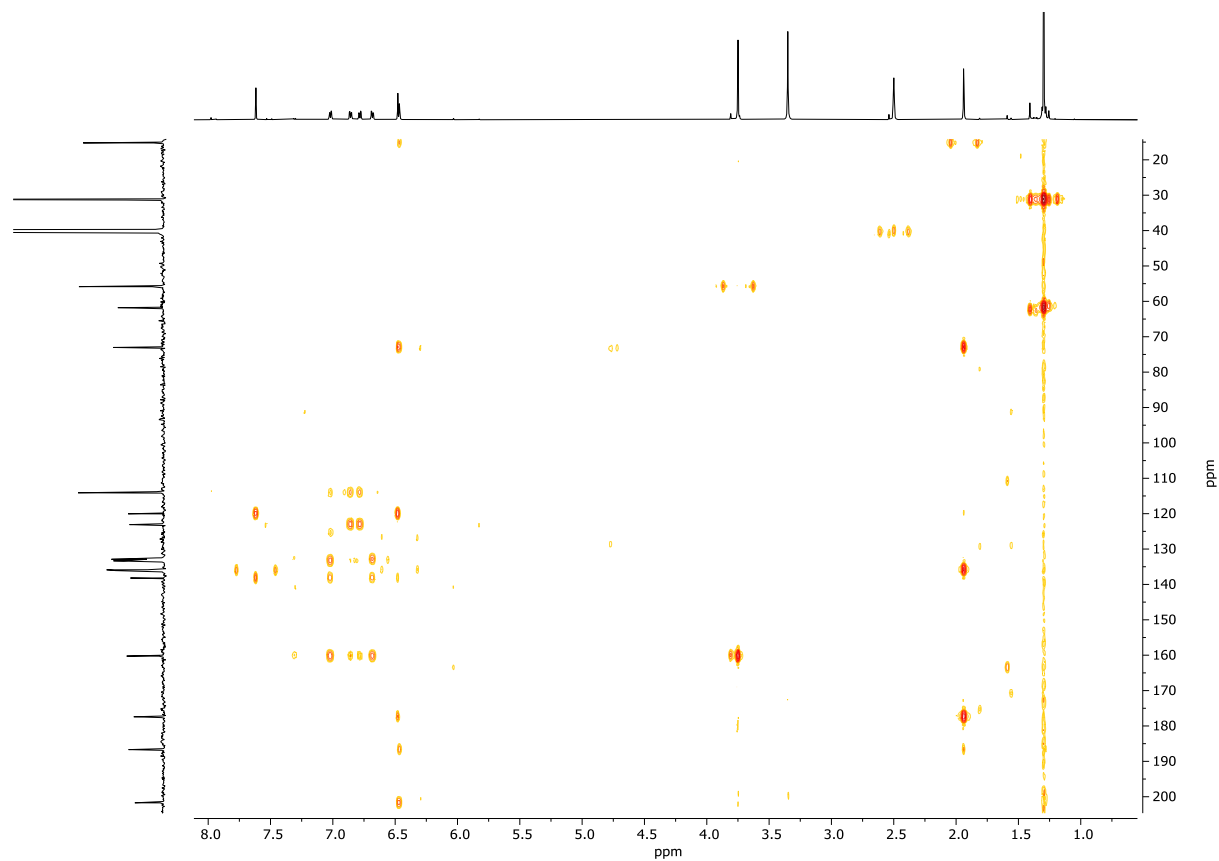


Рис. 3.10. Спектр НМВС для соединения **60а**.

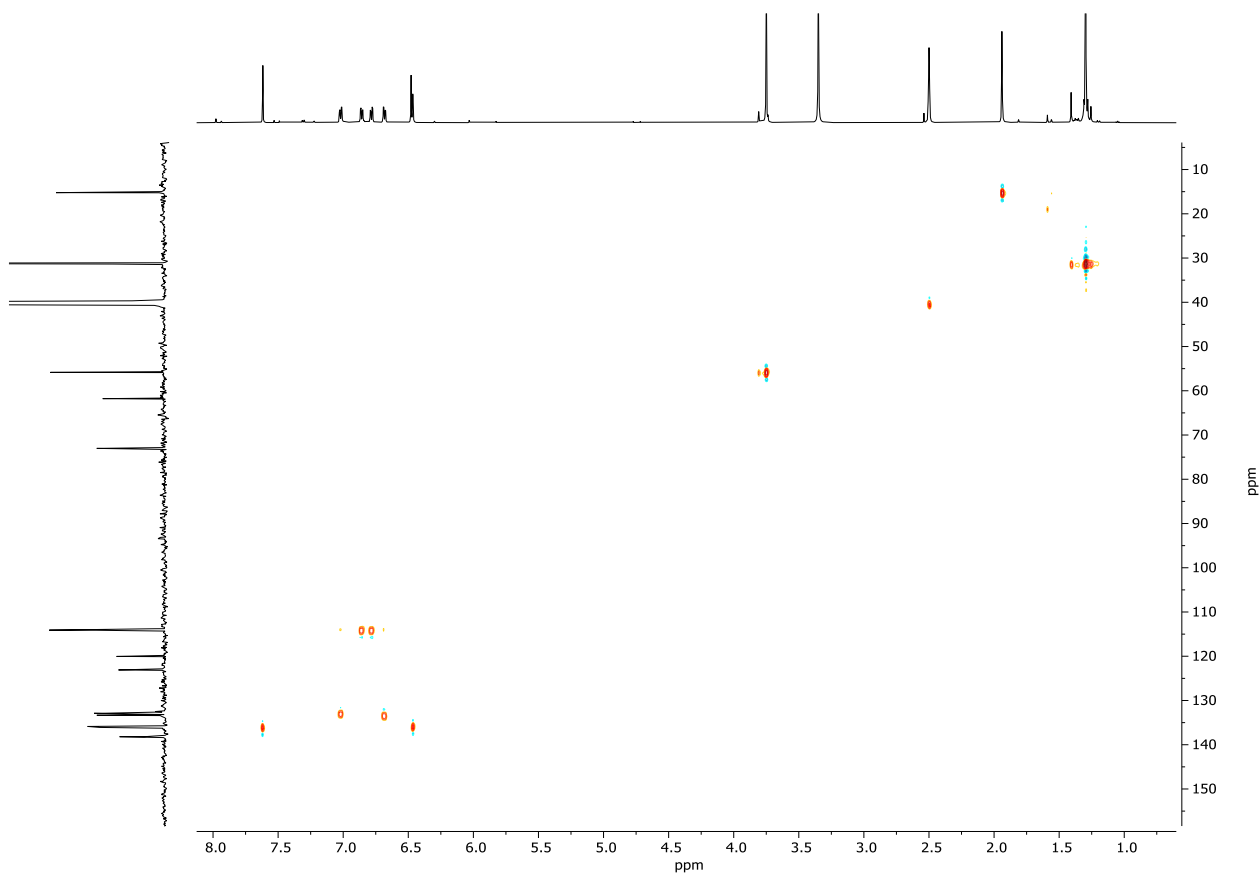


Рис. 3.11. Спектр HSQC для соединения **60a**.

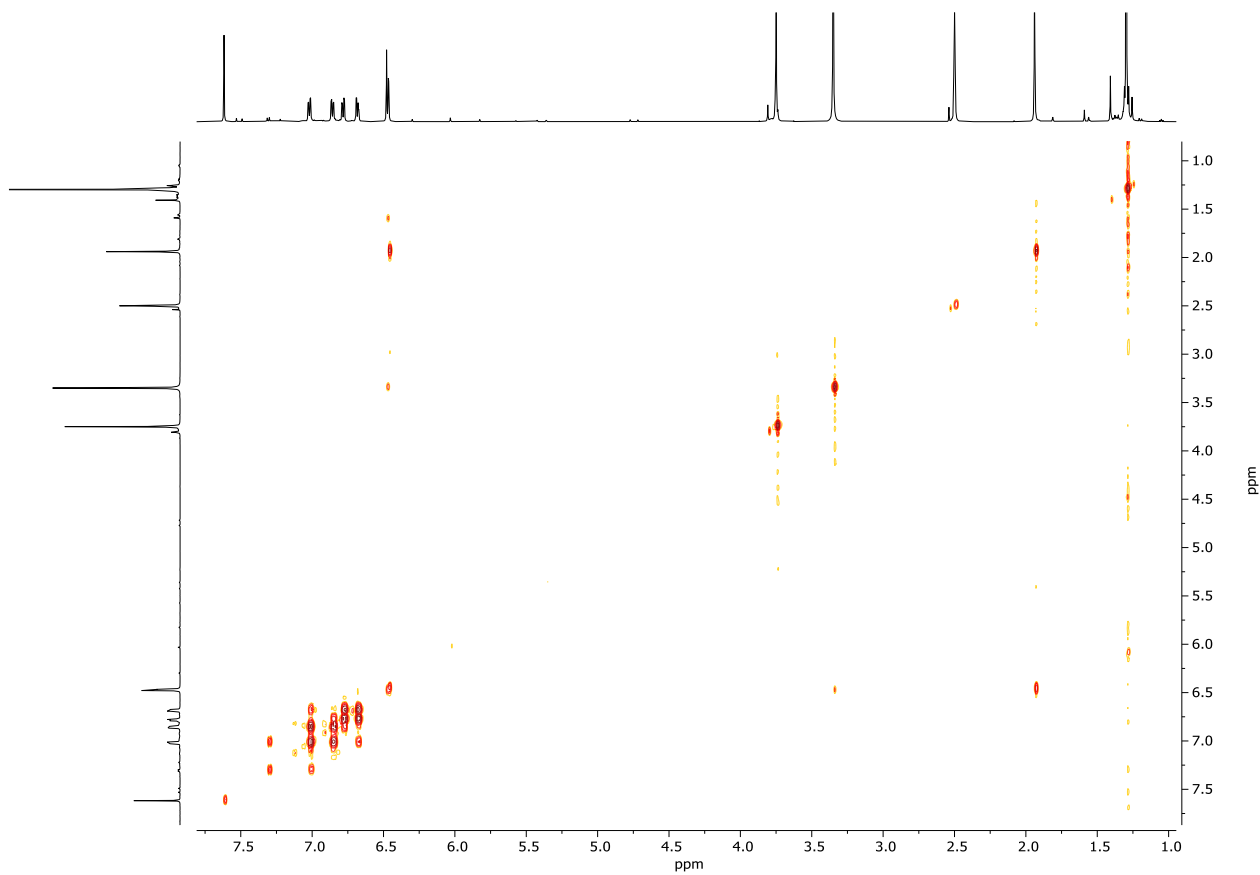


Рис. 3.12. Спектр COSY для соединения **60a**.

Таблица 3.14.

Данные PCA для соединений <b>61a</b> , <b>63a</b> , <b>64a</b>			
Соединение	<b>61a</b>	<b>63a</b>	<b>64a</b>
Брутто формула	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P21/n	P $\bar{1}$
a, Å	6.59886(6)	15.06336(14)	7.0064(2)
b, Å	19.0031(3)	7.17340(5)	10.6340(4)
c, Å	20.1060(3)	22.2144(2)	13.5148(5)
V, Å <sup>3</sup>	2273.28(6)	2261.07(4)	897.17(6)
Z	4	4	2
Плотность г/см <sup>3</sup>	1.295	1.353	1.319
F(000)	939.5	968	380
Собрано отражений	11269	32034	15589
Независимые отражения [R <sub>(int)</sub> ]	11269 [0]	4916 [0.0239]	3705 [0.0454]
Observed reflections	9934	4630	3149
GOF, F <sup>2</sup>	1.088	1.055	1.032
Номер CCDC	2159683	2159682	2159684

## Основные результаты и выводы

1. Исследовано фотохимическое поведение широкого круга замещенных 3-гидроксипиран-4-онов и разработаны общие эффективные подходы к синтезу ранее неизвестных гетероциклических систем;

2. Установлено, что разнообразные производные алломальтола под действием УФ-света претерпевают ESIPT-индуцированное сжатие пиран-4-онового цикла с образованием нестабильного  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонного интермедиата. При этом впервые показана возможность последующей внутримолекулярной циклизации с участием различных функциональных групп в составе боковой цепи, что позволяет получить большой массив бициклических и спироциклических гетероциклических продуктов. В то же время алкилирование гидроксильной группы в составе алломальтольного фрагмента приводит к полной блокировке исследуемой фотореакции, что свидетельствует о ключевой роли ESIPT-процесса в реализации рассматриваемого превращения;

3. Подробно изучены фотохимические свойства новых гибридных систем, содержащих два фоточувствительных центра в составе одной молекулы, на примере алломальтолсодержащих терариленов с оксазолоновыми, пиррольными, фурановыми, пиримидиновыми и пиразольными мостиковыми фрагментами. Впервые обнаружено, что для таких систем под действием УФ-света возможно одновременное протекание двух фото процессов: классической бл-электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла, что существенно снижает региоселективность исследуемой фотореакции;

4. Разработаны региоспецифичные методы синтеза полиароматических гетероциклических систем, основанные на возможности блокирования направления, связанного с протеканием ESIPT-процесса, как за счёт модификации гидроксильной функции алломальтольного цикла, так и с использованием различных добавок и растворителей;

5. Обнаружена корреляция между строением мостикового фрагмента в составе алломальтолсодержащих терариленов и направлением протекающего фотопревращения. Установлено, что терарилены, содержащие пиразольный фрагмент в результате облучения подвергаются исключительно ESIPT-индуцированному сжатию пиранонового кольца, в то время как для 1,3,5-гексатриеновых систем с пиримидиновыми мостиками практически полностью реализуется классический вариант бл-электроциклизации с последующим [1,9]-H сигматропным сдвигом, продукты которого удалось впервые выделить и полностью охарактеризовать;

6. Продемонстрирована возможность использования терариленов с оксазолоновым и пиррольным мостиковыми фрагментами в качестве эффективных фотогенераторов сильных кислот, а также биологически активных соединений, например, таких как нестероидного противовоспалительного средства (S)-напроксена и йодида холина.



## Список литературы

1. Kärkäs M. D. Photochemical Approaches to Complex Chemotypes: Applications in Natural Product Synthesis / M. D. Kärkäs, J. A. Porco, C. R. J. Stephenson // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 17. – P. 9683-9747.
2. Bach T. Photochemical reactions as key steps in natural product synthesis / T. Bach, J. P. Hehn // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2011. – Vol. 50. – № 5. – P. 1000-1045.
3. Stereoselective synthesis of dienyl-carboxylate building blocks: Formal synthesis of inthomycin C / C. Souris, F. Frébault, A. Patel [et al.] // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15. – № 13. – P. 3242-3245.
4. Bauer A. A Short, Efficient, and Stereoselective Synthesis of Piperine and its Analogues / A. Bauer, J. H. Nam, N. Maulide // *Synlett.* – 2019. – Vol. 30. – № 4. – P. 413-416.
5. Gutenkunst W. R. Total Synthesis and Structural Revision of the Piperarborenines via Sequential Cyclobutane C - H Arylation / W. R. Gutenkunst, P. S. Baran // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 113. – № 47. – P. 19076-19079.
6. From Stereodefined Cyclobutenes to Dienes: Total Syntheses of Ieodomycin D and the Southern Fragment of Macrolactin A / C. Souris, A. Misale, Y. Chen [et al.] // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – № 18. – P. 4486-4489.
7. Total Syntheses of the Isomeric Aglain Natural Products Foveoglin A and Perviridisin B: Selective Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Photocycloaddition / W. Wang, A. Clay, R. Krishnan [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2017. – Vol. 129. – № 46. – P. 14671-14674.
8. Enantioselective photocycloaddition mediated by chiral Brønsted acids: Asymmetric synthesis of the rocaglamides / B. Gerard, S. Sangji, D. J. O'Leary, J. A. Porco // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 24. – P. 7754-7755.
9. Berridge J. C. The Photochemical Cycloaddition of Furan and Benzene / J. C. Berridge, A. Gilbert, G. N. Taylor. – Text : electronic // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1980. – P. 2174-2178. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1980/p1/p19800002174> (date accessed: 24.11.2022).
10. Gilbert A. The Stereo- and Regio-specific Formation of 11-Oxatetracyclo[6.2.1.0.0]undeca-5,9-dienes by the Substituent-directed Photocycloaddition of Furan to the Benzene Ring / A. Gilbert, P. W. Rodwell // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1990. – P. 931-935.
11. Modular access to functionalized 5-8-5 fused ring systems: Via a photoinduced cycloisomerization reaction / A. E. Salvati, J. A. Law, J. Liriano, J. H. Frederich // *Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 9. – № 24. – P. 5389-5393.
12. Schenck G. O. Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Olefine / G. O. Schenck, W. Hartmann, R. Steinmetz // *Chem. Ber.* – 1963. – Vol. 96. – № 2. – P. 498-508.
13. Susumu B. Organic Photochemical Reactions. I. The Synthesis of Substituted Oxetanes by the Photoaddition of Aldehydes to Furans / B. Susumu, K. Shima, H. Sakurai. – Text : electronic // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1965. – Vol. 38. – № 5. – P. 760-762. – URL: <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.38.760> (date accessed: 24.11.2022).
14. D'Auria M. Paternò-Büchi reaction between furan and heterocyclic aldehydes: Oxetane formation vs. metathesis / M. D'Auria, R. Racioppi, L. Viggiani // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2010. – Vol. 9. – № 8. – P. 1134-1138.

15. Formation of macrocyclic lactones in the Paternò-Büchi dimerization reaction / J. Arimura, T. Mizuta, Y. Hiraga, M. Abe // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 7. – P. 265-269.
16. Synthesis of new furan polycycles via photochemical reaction in neutral and acidic medium / Ž. Kuzmić, I. Škorić, Ž. Marinić, D. Vuk // *J. Mol. Struct.* – 2019. – Vol. 1196. – P. 611-618.
17. Karminski-Zamola G. Photochemistry of Furans. Photochemical Transformations of Some Substituted 2-Phenyl-3-Furylacrylic Acids / G. Karminski-Zamola, L. Rser-Jakic, K. Jakopcic // *Tetrahedron.* – 1982. – Vol. 38. – № 9. – P. 1329-1342.
18. Self-sensitized photooxygenation of 3,4-dialkoxyfurans to vitamin C or its derivatives / G. H. Hakimelahi, M. L. Jain, Tai Wei Ly [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – № 21. – P. 7067-7071.
19. Takamatsu K. Photochemical Codimerization of Benzofurans / K. Takamatsu, H. S. Ryang, H. Sakurai // *J. Org. Chem.* – 1976. – Vol. 41. – № 3. – P. 541-543.
20. The photochemical reaction of benzofuran derivatives with benzophenone or benzaldehyde / Y. Kawase, S. Yamaguchi, H. Ochiai, H. Horita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – Vol. 47. – № 11. – P. 2660-2662.
21. Tomioka K. Stereoselective Reactions. XVI. : Total Synthesis of (-)- $\beta$ -Bourbonene by Employing Asymmetric (2+2) Photocycloaddition Reaction of Chiral Butenolide / K. Tomioka, M. Tanaka, K. Koga // *Chem. Pharm. Bull.* – 1989. – Vol. 37. – № 5. – P. 1201-1207.
22. Microflow photochemistry: UVC-induced [2 + 2]-photoadditions to furanone in a microcapillary reactor / S. Bachollet, K. Terao, S. Aida [et al.] // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 9. – P. 2015-2021.
23. Hatsui T. Synthetic photochemistry. LXII. The photoaddition of 4-methyl-2-oxo- $\gamma$ -valerolactone to cycloalkenes / T. Hatsui, T. Kitashima, H. Takeshita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1994. – Vol. 67. – № 1. – P. 293-295.
24. [2+2] photocycloaddition of homochiral 2(5H)-furanones to alkenes. First step for an efficient and diastereoselective synthesis of (+)- and (-)-grandisol / R. Alibés, J. L. Bourdelande, J. Font [et al.] // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52. – № 4. – P. 1267-1278.
25. Alibés R. Stereoselective [2+2] photocycloaddition of chiral 2(5H)-furanones to alkenes / R. Alibés, J. L. Bourdelande, J. Font // *Tetrahedron Asymmetry.* – 1991. – Vol. 2. – № 12. – P. 1391-1402.
26. Photochemical cycloaddition reactions of  $\alpha,\beta$ -unsaturated lactones with olefins, and application to synthesis of natural products / H. Kosugi, S. Sekiguch, R. Sekita, H. Uda // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1976. – Vol. 40. – № 2. – P. 520-528.
27. Photochemical [2 + 2] cycloaddition of acetylene to chiral 2(5H)-furanones / R. Alibés, P. De March, M. Figueredo [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – № 4. – P. 1283-1289.
28. Coates R. M. Annelative ring expansion via intramolecular [2 + 2] photocycloaddition of  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -lactones and reductive cleavage: synthesis of hydrocyclopentacyclooctene-5-carboxylates / R. M. Coates, P. D. Senter, W. R. Baker // *J. Org. Chem.* – 1982. – Vol. 47. – № 19. – P. 3597-3607.
29. Doroh B. Progress toward the total synthesis of bielschowskysin: A stereoselective [2 + 2] photocycloaddition / B. Doroh, G. A. Sulikowski // *Org. Lett.* – 2006. –

30. Highly efficient, enantioselective synthesis of (+)-grandisol from a C<sub>2</sub>-symmetric bis( $\alpha,\beta$ -butenolide) / P. De March, M. Figueredo, J. Font, J. Raya // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2. – № 2. – P. 163-165.
31. C<sub>2</sub>-symmetric enantiopure ethanotethered bis( $\alpha,\beta$ -butenolides) as templates for asymmetric synthesis. Application to the synthesis of (+)-grandisol / P. De March, M. Figueredo, J. Font [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – № 6. – P. 2437-2447.
32. Photochemical cycloaddition of mono-, 1,1-, and 1,2-disubstituted olefins to a chiral 2(5H)-furanone. Diastereoselective synthesis of (+)-lineatin / M. Racamonde, R. Alibés, M. Figueredo [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. – № 15. – P. 5944-5952.
33. Anklaml E. The Photochemical Behaviour of 55-Dimethyl-2 (5H)-furanone / E. Anklaml, P. Margaretha // *Helv. Chim. Acta.* – 1983. – Vol. 66. – № 5. – P. 1466-1474.
34. Gebel R. C. Photochemistry of 2-Methyl-2-trifluoromethyl-and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-3(2H)-furanone / R. C. Gebel, P. Margaretha // *Chem. Ber.* – 1990. – Vol. 123. – № 4. – P. 855-858.
35. Wolff S. Novel Photochemical Reactions of 3(2H)-Furanones / S. Wolff, W. C. Agosta // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50. – № 24. – P. 4707-4711.
36. Martinez-Utrilla R. Photochemistry of 5-aryl-2(H)-furanones. A new route to the synthesis of chromones / R. Martinez-Utrilla, M. A. Miranda // *Tetrahedron.* – 1981. – Vol. 37. – № 11. – P. 2111-2114.
37. Corey E. J. Internal photoaddition reactions of 2-pyrone and N-methyl-2-pyridone: a new synthetic approach to cyclobutadiene / E. J. Corey, J. Streith // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. – № 5. – P. 950-951.
38. Chapman O. L. Cyclobutadiene / O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – № 2. – P. 614-617.
39. Cram D. J. The taming of cyclobutadiene / D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1991. – Vol. 30. – № 8. – P. 1024-1027.
40. Peri-, site- and stereocontrolled photocycloaddition of 4-methoxy-6-methyl-2-pyrone with maleimide induced by the hydrogen bond and CT stacking in the solid state / T. Obata, T. Shimo, S. Yoshimoto [et al.] // *Chem. Lett.* – 1999. – Vol. 28. – № 2. – P. 181-182.
41. Photoisomerization reactions of 4-methoxy- and 4-hydroxy-6-methyl- $\alpha$ -pyrones: An experimental matrix isolation and theoretical density functional theory study / S. Breda, L. Lapinski, R. Fausto, M. J. Nowak // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5. – № 20. – P. 4527-4532.
42. Javaheripour H. Solid phase and solution photochemistry of coumalate esters / H. Javaheripour, D. C. Neckers // *J. Org. Chem.* – 1977. – Vol. 42. – № 11. – P. 1844-1850.
43. Heterocyclic photochemistry. 1. Phototranspositions in hydroxypyrylium cations. Permutation pattern analysis and mechanistic studies / J. A. Barltrop, J. C. Barrett, R. W. Carder [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – № 25. – P. 7510-7521.
44. Unprecedented synthesis of 1,3-dimethylcyclobutadiene in the solid state and aqueous solution / Y. M. Legrand, A. Gilles, E. Petit [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – № 36. – P. 10021-10028.
45. Pirkle W. H. The multiplicity of the reactive 2-pyrone excited states / W. H.

- Pirkle, L. H. Mckendry // *Tetrahedron Lett.* – 1968. – Vol. 9. – № 51. – P. 5279-5282.
46. Pirkle W. H. Photochemical Reactions of 2-Pyrone and Thermal Reactions of the 2-Pyrone Photoproducts / W. H. Pirkle, L. H. Mckendry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – № 5. – P. 1179-1186.
  47. Mayo P. The Photo-dimerisation of 2,4-Dimethylcoumalin : The Synthesis of 1,3,5,7-Tetramethylcyclo-octatetraene / P. Mayo, R. W. Yip // *Proc. Chem. Soc.* – 1964. – P. 84-84.
  48. Bedford C. T. Pyrone studies. Photochemistry of triacetic acid lactone / C. T. Bedford, J. M. Forrester, T. Money // *Can. J. Chem.* – 1970. – Vol. 48. – № 17. – P. 2645-2650.
  49. Guthrie J. P. On the mechanism of ring opening in 2-pyrone irradiations / J. P. Guthrie, C. L. McIntosh, P. De Mayo // *Can. J. Chem.* – 1969. – Vol. 48. – № 2. – P. 237-242.
  50. Tsuge O. Diels-Alder reactions of cyclohexadienes derived from decarboxylation of photo [4+2] cycloadducts between 4,6-dimethyl-2-pyrone and cyclic olefins / O. Tsuge // *J. Heterocycl. Chem.* – 1991. – Vol. 28. – № 3. – P. 549-551.
  51. Stereoselective photo[4+2]cycloadditions of 2-pyrone-5-carboxylates with maleimides in the solid state and in solution / T. Obata, T. Shimo, T. Suishu, K. Somekawa // *J. Heterocycl. Chem.* – 1998. – Vol. 35. – № 6. – P. 1361-1364.
  52. Rieke R. D. Solid state organic photochemistry. Photolysis of 4,6-diphenyl- $\alpha$ -pyrone / R. D. Rieke, R. A. Copenhafer // *Tetrahedron Lett.* – 1971. – Vol. 12. – № 13. – P. 879-882.
  53. Yamashita T. Scale-up synthesis of a deuterium-labeled cis-cyclobutane-1,3-Dicarboxylic acid derivative using continuous photo flow chemistry / T. Yamashita, H. Nishikawa, T. Kawamoto // *Tetrahedron.* – 2019. – Vol. 75. – № 5. – P. 617-623.
  54. The photoreaction of dehydroacetic acid / N. Sugiyama, T. Sato, H. Kataoka, C. Kashima // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – Vol. 44. – № 2. – P. 555-556.
  55. Jayan S. Photochemical Synthesis of Nepetanudone / S. Jayan, P. B. Jones // *Nat. Prod.* – 2015. – Vol. 78. – № 6. – P. 1434-1436.
  56. Remarkable interaction effects of molecular packing on site-and stereoselectivity in photocycloaddition of 2-pyrones with maleimide in the solid state / T. Obata, T. Shimo, M. Yasutake [et al.] // *Tetrahedron.* – 2001. – Vol. 57. – № 8. – P. 1531-1541.
  57. X-Ray and MO analysis of highly stereoselective solid-state photocycloadditions of 2-pyrones with maleimide / T. Shimo, T. Uezono, T. Obata [et al.] // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58. – № 30. – P. 6111-6116.
  58. Intramolecular photoreactions of 4( $\omega$ -alkenyloxy)-6methyl-2-pyrones / T. Shimo, M. Yasuda, J. Tajima, K. Somekawa // *J. Heterocycl. Chem.* – 1991. – Vol. 28. – № 3. – P. 745-748.
  59. Li L. Cyclooctatrienes from pyran-2-ones via a tandem [4 + 4]-photocycloaddition/ decarboxylation process / L. Li, C. E. Chase, F. G. West // *Chem. Commun.* – 2008. – № 34. – P. 4025-4027.
  60. Chase C. E. Efficient construction of Bi- and Tricyclic cyclooctanoid systems via crossed [4+4]-photocycloadditions of pyran-2-ones / C. E. Chase, J. A. Bender, F. G. West // *Synlett.* – 1996. – Vol. 1996. – № 12. – P. 1173-1175.
  61. West F. G. Intramolecular [4 + 4]-Photocycloadditions of 2-Pyrones: An Efficient

Approach to Cyclooctanoid Construction I / F. G. West, C. E. Chase, A. M. Arift // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58. – № 15. – P. 3794-3795.

62. Lithium Hydroxide Assisted Endo-Selective [4+4]-Photocycloaddition of Pyran-2-ones / L. Li, W. L. Turnbull, R. McDonald, F. G. West // *Eur. J. Org. Chem.* – 2021. – Vol. 2021. – № 16. – P. 2294-2300.

63. Unexpected and Efficient Photochemical Rearrangement of 6-Hydroxyethylpyran-2-ones to 4-Alkylidene-5,6-dihydropyrans / C. E. Chase, M. B. Jarstfer, A. M. Arift, F. G. West // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – № 47. – P. 8531-8534.

64. Mandarino D. G. Photodimerization of 6-Styryl-2-Pyrones / D. G. Mandarino, M. Yoshida, O. R. Gottlieb // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 1. – № 1. – P. 53-54.

65. Kaloga M. Photodimerisierung von 6-trans-styryl-4-methoxy-2-pyron( = 5.6-Dehydrokawain), 1. Mitteilung / M. Kaloga, I. Christiansen // *Z. Naturforsch. B.* – 1981. – P. 505-507.

66. Intermolecular  $\pi$  electron interactions made visible. Correlation of ground- and excited-state interactions with specific photoreactivities of isomorphously crystallized isoelectronic compounds / I. Ortmann, S. Werner, C. Kruger [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 13. – P. 5048-5054.

67. Morrison H. Solvent Effects on the Photodimerization of Coumarin / H. Morrison, H. Curtis, T. McDowell // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88. – № 23. – P. 5415-5419.

68. Hoffman R. Organic Photochemistry. XII. Further Studies on the Mechanism of Coumarin Photodimerization. Observation of an Unusual "Heavy Atom" Effect / R. Hoffman, P. Wells, H. Morrison // *J. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 36. – № 1. – P. 102-108.

69. Lewis F. D. Lewis acid catalysis of coumarin photodimerization / F. D. Lewis, D. K. Howard, J. D. Oxman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – № 10. – P. 3344-3345.

70. Muthuramu K. Photodimerization of Coumarin in Aqueous and Micellar Media / K. Muthuramu, V. Ramamurthy // *J. Org. Chem.* – 1982. – Vol. 47. – № 20. – P. 3976-3979.

71. Bieniek N. Cycloreversion performance of coumarin and hetero-coumarin dimers under aerobic conditions: Unexpected behavior triggered by UV-A light / N. Bieniek, S. Inacker, N. Hampp // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 23. – № 32. – P. 17703-17712.

72. Photochemistry of coumarin-functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles / D. Kehrloesser, R. P. Baumann, H. C. Kim, N. Hampp // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27. – № 7. – P. 4149-4155.

73. Yelgaonkar S. P. Phototriggered Guest Release from a Nonporous Organic Crystal: Remarkable Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Binary Cocrystal Solvate to a Ternary Cocrystal / S. P. Yelgaonkar, G. Campillo-Alvarado, L. R. MacGillivray // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – № 49. – P. 20772-20777.

74. Pfoertner K.-H. Photoreaktionen von 3-substituierten Cumarinen / K.-H. Pfoertner // *Helv. Chim. Acta.* – 1976. – Vol. 59. – № 3. – P. 834-840.

75. A new type of photodimerization reaction for coumarin derivatives / H. Kawata, S. Ichikawa, T. Kumagai, S. Niizuma // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – № 29. – P. 5161-5163.

76. Synthesis of Dichlorocyclobutane[b]benzofuran-2a-carboxylic Derivatives and 3-(Trichloroethenyl)coumarin through Cross Photocycloadduct of Coumarin and Tetrachloroethylene / S. Nonoyama, N. Yonezawa, K. Saigo [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* –

1987. – Vol. 60. – № 1. – P. 349-354.

77. Synthesis of Dichlorocyclobuta[b]benzofuran-2a-carboxylic Derivatives and 3-(Trichlorovinyl)coumarin through the Cross Photocycloadduct of Coumarin and Tetrachloroethylene / N. Yonezawa, S. Nonoyama, K. Saigo, M. Hasegawa // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50. – № 16. – P. 3026-3028.

78. Naito T. A General Synthetic Method of 1,2-Dihydrocyclobuta[C]-Coumarin And its 1-Substituted Derivatives / T. Naito, N. Nakayama, C. Kaneko // *Chem. Lett.* – 1981. – Vol. 10. – № 3. – P. 423-426.

79. Kobayashi K. Photoinduced Molecular Transformations. Part 143. (2 + 2) Photoaddition of 3-Hydroxy-1-benzopyran-2-one, 3-Benzoyloxycarbonyloxy-1-benzopyran-2-one, and their 8-Methoxy Derivatives, with Alkenes and Formation of 1,2-Disubstituted 1,2-Dihydrofuro[2,3-c][1] / K. Kobayashi, M. Suzuki, H. Suginome // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1993. – P. 2837-2842.

80. Photocycloaddition Reactions of 4-Hydroxycoumarin with Cycloalkenes / D. J. Haywood, R. G. Hunt, C. J. Potter, S. T. Reid // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1977. – P. 2458-2461.

81. Schwebel D. Photochemical Synthesis of Cyclopenta[c]-Anellated Benzopyrans and Benzothiopyrans / D. Schwebel, M. Soltau, P. Margaretha // *Synthesis.* – 2001. – № 8.

82. Photocycloaddition of 2-Oxopyran-3-carbonitriles to 2,3-Dimethylbut-2-ene / D. Schwebel, J. Ziegenbalg, J. Kopf, P. Margaretha // *Helv. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 82. – № 2. – P. 177-181.

83. Efficient Cross-Photocycloadditions Olefins of 3-Vinylcoumarins to Olefins / M. Yasuda, T. Kishi, C. Goto [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1992. – Vol. 33. – № 43. – P. 6465-6468.

84. Ueda M. Photocycloaddition of 3-Alkoxy coumarins with C 60 / M. Ueda, M. Hayama, H. Hashishita // *Synlett.* – 2019. – Vol. 30. – № 18. – P. 2068-2072.

85. Kinder M. A. Photochemistry of 4H,7H-benzo[1,2-c:4,3-c']dipyran-4,7-dione, a twofold isocoumarin / M. A. Kinder, P. Margaretha // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2. – № 26. – P. 4253-4255.

86. Kinder M. A. Synthesis and photochemistry of isothiocomarins fused to an additional pyranone or thiopyranone ring / M. A. Kinder, P. Margaretha // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2003. – Vol. 2. – № 11. – P. 1220-1224.

87. Kinder M. A. Photocycloaddition of Isocoumarins and Isothiocomarins to Alkenes / M. A. Kinder, L. Meyer, P. Margaretha // *Helv. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 84. – № 8. – P. 2373-2378.

88. Bethke J. Site Selectivity in [2 + 2] Photocycloadditions of Tricyclic - Diethenylbenzenes to 2,3-Dimethylbut-2-ene / J. Bethke, P. Margaretha // *Helv. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 85. – № 2. – P. 544-551.

89. Gimenez-Arnau E. Synthesis and Photoreaction of 5-Alkenyloxypsoralen Derivatives / E. Gimenez-Arnau, J.-P. Lepoittevin // *Photochem. Photobiol.* – 1996. – Vol. 63. – № 2. – P. 176-181.

90. Brimiouille R. Enantioselective Lewis Acid Catalysis in Intramolecular [2 + 2] Photocycloaddition Reactions: A Mechanistic Comparison between Representative Coumarin and Enone Substrates / R. Brimiouille, A. Bauer, T. Bach // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – № 15. – P. 5170-5176.

91. Guo H. Enantioselective Lewis acid catalysis in intramolecular [2+2] photocycloaddition reactions of coumarins / H. Guo, E. Herdtweck, T. Bach // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2010. – Vol. 49. – № 42. – P. 7782-7785.
92. LOPHTOR: a convenient flow-based photochemical reactor / A. Vasudevan, C. Villamil, J. Trumbull [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51. – № 31. – P. 4007-4009.
93. Asymmetric Induction in Intramolecular [2 + 2] Photocycloadditions of 1,3-Disubstituted Allenes with Enonens and Enolates / E. M. Carreira, C. A. Hastings, M. S. Shepard [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – № 15. – P. 6622-6630.
94. Paterno E. Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. VIII. Esperienze varie / E. Paterno, G. Chieffi, G. Perret // *Gazz. Chim. Ital.* – 1914. – Vol. 44. – P. 151-164.
95. Yates P. The photodimer of 2,6-dimethyl-4-pyrone / P. Yates, M. J. Jorgenson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80. – № 50. – P. 6150-6150.
96. Yates P. Photodimeric cage compounds. 1. The structure of the photodimer of 2,6-dimethyl-4-pyrone / P. Yates, M. J. Jorgenson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85. – № 19. – P. 2956-2967.
97. Yates P. Photorearrangement of 4-pyrone to a furan derivative / P. Yates, I. W. J. Still // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85. – № 8. – P. 1208-1209.
98. Pavlik J. W. Photochemistry of 4-Pyrones in Water. Formation of Dihydroxycyclopentenones and Furan Derivatives / J. W. Pavlik, T. E. Snead, J. R. Tata // *J. Heterocycl. Chem.* – 1981. – Vol. 18. – № 7. – P. 1481-1483.
99. Pavlik J. W. Photochemical rearrangements of neutral and protonated 4-pyrones / J. W. Pavlik, J. Kwong // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – № 23. – P. 7914-7916.
100. Ishibe N. Photoisomerization of 4H-pyran-4-ones to 2H-pyran-2-ones / N. Ishibe, M. Sunami, M. Odani // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – № 2. – P. 463-468.
101. Pavlik J. W. Photochemistry of 4-Hydroxypyrylium Cations in Aqueous Sulfuric Acid Production Distribution as a Function of Acid Concentration / J. W. Pavlik, A. P. Spada, T. E. Snead // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50. – № 17. – P. 3046-3050.
102. Photoisomerization of 4-hydroxypyrylium cations in concentrated sulfuric acid / J. W. Pavlik, A. D. Pattern, D. R. Bolin [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49. – № 23. – P. 4523-4531.
103. Heterocyclic photochemistry. 1. Phototranspositions in hydroxypyrylium cations. Permutation pattern analysis and mechanistic studies / J. A. Barltrop, J. C. Barrett, R. W. Carder [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – № 2. – P. 7510-7521.
104. Pavlik J. W. Photo-ring contraction reactions of 4-hydroxypyrylium cations / J. W. Pavlik, A. P. Spada // *Tetrahedron Lett.* – 1979. – Vol. 20. – № 46. – P. 4441-4444.
105. Barltrop J. A. Hydroxypyrylium Photochemistry. A New Intermediate / J. A. Barltrop, A. C. Day, C. J. Samuel // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1976. – P. 823-824.
106. Ring permutatuions in the photochemistry of hydroxypyrylium cations / J. Barltrop, R. Carder, A. C. Day [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1975. – P. 729-731.
107. Pavlik J. W. Photochemical rearrangements of pyrylium cations / J. W. Pavlik, E. L. Clennan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – № 5. – P. 1697-1699.
108. Barltrop J. A. Heterocyclic photochemistry. 2. 4-pyrones. Mechanistic study / J.

- A. Barltrop, A. C. Day, C. J. Samuel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 101. – № 25. – P. 7521-7528.
109. Padwa A. Photochemical transformations of small ring carbonyl compounds. VIII. Photorearrangements in the cyclopentenone oxide series / A. Padwa, R. Hartman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88. – № 7. – P. 1518-1524.
110. Pavlik J. W. Regio- and stereochemistry of the photo-ring contraction of 4-pyrones / J. W. Pavlik, S. J. Kirincich, R. M. Pires // *J. Heterocycl. Chem.* – 1991. – Vol. 28. – № 2. – P. 537-539.
111. Pavlik J. W. Photoisomerization of 4-pyrones. Nucleophilic trapping of reactive intermediates / J. W. Pavlik, L. T. Pauliukonis // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – Vol. 17. – № 23. – P. 1939-1942.
112. Synthesis of bridged bicyclic ethers and fused oxetanes from pyran-4-ones via tandem solvent trapping and norfish type II cyclization / M. Fleming, R. Basta, P. V. Fisher [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – № 5. – P. 1626-1629.
113. Pavlik J. W. Photochemistry of tetramethyl-4-pyrone in alcohol solvents / J. W. Pavlik, E. B. Keil, E. L. Sullivan // *J. Heterocyclic Chem.* – 1992. – Vol. 29. – № 7. – P. 1829-1834.
114. Keil E. B. Photochemistry of 2,6-dimethyl-1,4-pyrone in trifluoroethanol / E. B. Keil, J. W. Pavlik // *J. Heterocycl. Chem.* – 1976. – Vol. 13. – № 5. – P. 1149-1151.
115. Barltrop J. A. Evidence for a zwitterionic 2,6-bonded intermediate in 4-pyrone photochemistry. Following the time evolution of an excited state / J. A. Barltrop, Day A Colin, C. J. Samuel // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1976. – P. 822-823.
116. Hunig S. Reaktionen mit Diketen zu  $\gamma$ -Pyronen / S. Hunig, E. Benzing, K. Hubner // *Chem. Ber.* – 1961. – Vol. 94. – № 2. – P. 486-490.
117. Photochemical ring-contraction of fused bicyclic 4-pyrones: a novel 2-step cyclopentannulation approach / F. G. West, P. V Fisher, G. U. Gunawardena, S. Mitchell // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Vol. 34. – № 29. – P. 4583-4586.
118. Solvent Trapping of Photochemically Generated Pyran-4-one-Derived Oxyallyls: A Convenient Cyclopentannulation Method / M. Fleming, P. V Fisher, G. U. Gunawardena [et al.] // *Synthesis.* – 2001. – № 8.
119. West F. G. Novel bicyclic oxazolines via nitrile capture of photochemically generated oxyallyl zwitterions / F. G. West, D. J. Koch // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – P. 1681-1682.
120. West F. G. The photochemistry of pyran-4-ones: intramolecular trapping of zwitterionic intermediate with pendant hydroxyl groups / F. G. West, P. V Fisher, C. A. Willoughby // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55. – № 24. – P. 5936-5938.
121. West F. G. Intramolecular carboxylic acid trapping of pyran-4-one derived zwitterions: a novel synthesis of fused bicyclic lactones / F. G. West, C. M. Amann, P. V Fisher // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – Vol. 35. – № 52. – P. 9653-9656.
122. West F. G. Intramolecular alkene trapping of pyran-4-one-derived zwitterions: a novel synthesis of diquinanes and hydrindans / F. G. West, P. V Fisher, A. M. Arif // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – № 4. – P. 1595-1597.
123. West F. G. Intramolecular arene trapping of pyran-4-one derived zwitterions: a two-step synthesis of tetrahydrobez[e]inden-1-ones / F. G. West, D. W. Willoughby // *J. Org.*



124. Intramolecular [4+3]-cycloadditions of Photochemically Generated Oxyallyl Zwitterions: A Route to Functionalized Cyclooctanoid Skeletons / F. G. West, C. Hartke-Karger, D. J. Koch [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58. – № 24. – P. 6795-6803.

125. Shiozaki M. Photochemistry of  $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -pyrone. A new synthesis of 3-methylcyclopent-2-en-2-ol-1-one from maltol / M. Shiozaki, T. Hiraoka // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – Vol. 13. – № 46. – P. 4655-4658.

126. Barton D. H. R. Photochemical transformations. Part 35. A simple synthesis of racemic terrein / D. H. R. Barton, L. A. Hulshof // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1977. – № 9. – P. 1103-1106.

127. Unexpected photochemical transformation of imidazole derivatives containing the 5-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one moiety. Environmentally friendly method for the synthesis of substituted imidazo[1,5-a]pyridine-5,8-diones / V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2019. – Vol. 60. – № 39. – P. 151080.

128. Photocycloaddition reaction of methyl 2- and 3-chromonecarboxylates with various alkenes / M. Sakamoto, K. Yoshiwara, F. Yagishita [et al.] // *Res. Chem. Intermed.* – 2013. – Vol. 39. – № 1. – P. 385-395.

129. A Study of Photoaddition Reactions of Chromone / J. William Hanifin, E. Cohen, E. J. Corey [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – № 16. – P. 4494-4499.

130. Photodimerization of chromone / M. Sakamoto, M. Kanehiro, T. Mino, T. Fujita // *Chem. Commun.* – 2009. – № 17. – P. 2379-2380.

131. Exclusive photodimerization reactions of chromone-2-carboxylic esters depending on reaction media / M. Sakamoto, F. Yagishita, M. Kanehiro [et al.] // *Org. Lett.* – 2010. – Vol. 12. – № 20. – P. 4435-4437.

132. Diastereoselective photodimerization reactions of chromone-2-carboxamides to construct a C2-chiral scaffold / F. Yagishita, N. Baba, Y. Ueda [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* – 2014. – Vol. 12. – № 47. – P. 9644-9649.

133. Asymmetric Synthesis Involving Reversible Photodimerization of a Prochiral Flavonoid Followed by Crystallization / H. Ishikawa, N. Uemura, F. Yagishita [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 46. – P. 6878-6881.

134. Chen A. H. Photohydrodimerization of 6-methoxyflavone to 6,6"-dimethoxy-2,2"-biflavanones / A. H. Chen, W. B. Kuo, C. W. Chen // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 51. – № 6. – P. 1389-1394.

135. Yadav N. S. Novel Photobeorganisation of 4-OXO-4Hd-1-Benzopyrans: Synthesis of Pyranobenzopyrones / N. S. Yadav, C. Gupta // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28. – № 18. – P. 2049-2052.

136. Mandal P. Facile Photolytic Demethoxylation of 3-Methoxychromones / P. Mandal, A. Nath, R. V Venkateswaran // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52. – № 23. – P. 7855-7860.

137. On the Mechanism for the Phototransformation of 3-Alkoxy-2-(2'-furyl)-4-oxo-4H-1-benzopyrans / S. C. Gupta, A. Saini, D. Kumar [et al.] // *J. Chem. Soc., Perkin trans. 1.* – 1995. – P. 177-181.

138. Photo-reorganization of 3-alkoxy-6-chloro-2-(benzo[: B] thiophen-2-yl)-4 H -chromen-4-ones: A green and convenient synthesis of angular pentacyclics / A. Dalal, R.

Khanna, P. Kumar, R. C. Kamboj // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2017. – Vol. 16. – № 5. – P. 672-682.

139. Regioselective photocyclization reactions of 3-allyloxy-6-chloro-2-(thiophen-3-yl)-4H-chromen-4-one: Solvent effect / R. C. Kamboj, D. Kumar, R. Arora [et al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 2013. – Vol. 50. – № SUPPL.1.

140. Photochemistry of chromones: photoreorganisation of 3-alkoxy-2-thienyl-4-oxo-4H-1-benzopyrans / S. C. Gupta, S. Sharma, A. Saini, S. N. Dhawan // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1999. – P. 2391-2395.

141. Photocyclisation of 3-alkoxythiochromones: activation for H-abstraction / S. C. Gupta, S. Sharma, M. Yusuf [et al.] // *J. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 2002. – № 4. – P. 165-167.

142. Photoinduced reactions Phototransformations of 2-aryl-3-(methoxymethoxy)-chromones. Vol. 86 / R. C. Kamboj, M. Thakur, S. Berar [et al.]. – 2009. – 1325-1331 p.

143. Photochemistry of 3-Alkoxychromones: Photocyclisation of 2-Aryl-6-chloro-3-((thiophen-2-yl)methoxy)chromones / R. C. Kamboj, U. Berar, S. Berar [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21. – № 2. – P. 270-278.

144. Dalal A. Photochemical Transformation of some 3-benzyloxy-2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4H-chromen-4-ones: A Remote Substituent Effect / A. Dalal, R. Khanna, R. C. Kamboj // *Open Chem.* – 2018. – Vol. 16. – № 1. – P. 79-86.

145. Regioselective photocyclization reactions of 3-allyloxy-6-chloro-2-(thiophen-3-yl)-4H-chromen-4-one: Solvent effect / R. C. Kamboj, D. Kumar, R. Arora [et al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 2013. – Vol. 50. – № SUPPL.1.

146. Photochemistry of 3-alkoxychromones I - Photocyclisation of 6-chloro-3-alkoxy-2-(furan-3-yl)-4H-chromen-4-ones / R. C. Kamboj, U. Berar, S. Berar [et al.] // *Can. J. Chem.* – 2009. – Vol. 87. – № 2. – P. 422-429.

147. Phototransformations of some 3-cyclohexenyloxychromenones: Synthesis of Spirocyclic compounds / R. Khanna, A. Dalal, U. Berar [et al.] // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 66. – № 6. – P. 668-673.

148. A Photochemical Synthesis of Spiropyran. Vol. 37 / S. C. Gupta, A. Saini, S. Sharma [et al.]. – 1996. – 8913-8916 p.

149. Photoreorganisation of some bischromones / S. C. Gupta, M. Yusuf, S. Arora [et al.] // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58. – № 15. – P. 3095-3100.

150. Phototransformations of some 3-alkoxy-2-styrylchromones: Type II cyclisations of 1,4- and 1,6-biradicals / S. C. Gupta, M. Yusuf, S. Sharma [et al.] // *Tetrahedron.* – 2004. – Vol. 60. – № 38. – P. 8445-8454.

151. Photoisomerization of allyl ethers: syntheses of vinyl ethers / S. C. Gupta, M. Yusuf, S. Sharma, S. Arora // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – № 38. – P. 6875-6877.

152. Phototransformation of 3-alkoxychromenones: Regioselective photocyclisation and dealkoxylation / R. Khanna, A. Dalal, R. Kumar, R. C. Kamboj // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2015. – Vol. 14. – № 12. – P. 2195-2202.

153. Photo-reorganization of 3-alkoxy-6-chloro-2-(thiophen-3-yl)-4H-chromen-4-ones: Regioselective cyclization via  $\gamma$ -hydrogen abstraction / R. C. Kamboj, R. Arora, D. Kumar, G. Sharma // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2011. – Vol. 220. – № 2-3. – P. 124-133.

154. One-shot photochemical synthesis of 5-(thiophen-3-yl)pyrano[2,3-c]chromen-

2(3H)-ones from 3-propynyloxy-chromenones: A case of an intramolecular Paterno-Buchi reaction / P. Jindal, R. Bhatia, S. Khullar [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2014. – Vol. 13. – № 3. – P. 488-491.

155. The kinetics and mechanism of photooxygenation of 4'-diethylamino-3-hydroxyflavone / Z. Szakács, M. Bojtár, L. Drahos [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2016. – Vol. 15. – № 2. – P. 219-227.

156. Brucker G. A. Proton Transfer in Matrix-Isolated 3-Hydroxyflavone and 3-Hydroxyflavone Complexes / G. A. Brucker, D. F. Kelley // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91. – № 11. – P. 2856-2861.

157. Protti S. Solvent effects on the photophysics and photoreactivity of 3-hydroxyflavone: A combined spectroscopic and kinetic study / S. Protti, A. Mezzetti // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 205. – P. 110-114.

158. Tomar J. The detection of the precursors of the photorearranged products of 3-hydroxyflavones in selected solvents from UV-visible spectra: In situ / J. Tomar, K. Kaur, M. Bansal // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2019. – Vol. 18. – № 12. – P. 2912-2920.

159. Photochemistry of Flavonoids. III. Photorearrangement of Flavonols / I. Yokoe, K. Higuchi, Y. Shirataki, M. Komatsu // *Chem. Pharm. Bull.* – 1981. – Vol. 29. – № 3. – P. 894-898.

160. Brucker G. A. Intra- and Intermolecular Proton Transfer in 3-Hydroxyflavone/Ammonia Complexes / G. A. Brucker, D. F. Kelley // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – № 13. – P. 5179-5183.

161. Mechanisms of orthogonal photodecarbonylation reactions of 3-hydroxyflavone-based acid-base forms / M. Russo, P. Štacko, D. Nachtigallová, P. Klán // *J. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 85. – № 5. – P. 3527-3537.

162. Enantioselective Synthesis of the Complex Rocaglate (-)-Silvestrol / B. Gerard, R. Cencic, J. Pelletier, J. A. Porco // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2007. – Vol. 119. – № 41. – P. 7977-7980.

163. Biomimetic Photocycloaddition of 3-Hydroxyflavones: Synthesis and Evaluation of Rocaglate Derivatives as Inhibitors of Eukaryotic Translation / S. P. Roche, R. Cencic, J. Pelletier, J. A. Porco // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2010. – Vol. 122. – № 37. – P. 6683-6688.

164. Novel generation of 9H-furo[3,2-b]chromen-9-ones from (E)-3-hydroxy-2-styrylchromones by excited state intramolecular proton transfer / S. Berar, U. Berar, S. C. Gupta, R. C. Kamboj // *Chin. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 19. – № 7. – P. 780-782.

165. Photochemical reactivity of Ru(II)( $\eta^6$ -p-cymene) flavonolate compounds / S. L. Saraf, T. J. Fish, A. D. Benninghoff [et al.] // *Organometallics.* – 2014. – Vol. 33. – № 22. – P. 6341-6351.

166. Mechanistic Investigations of Photoinduced Oxygenation of Ru(II) Bis-bipyridyl Flavonolate Complexes / X. Han, M. R. Kumar, A. Hoogerbrugge [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 5. – P. 2416-2424.

167. Metal-Catalyzed Photooxidation of Flavones in Aqueous Media / S. Abdolhazadeh, N. M. Boyle, R. Hage [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – № 23. – P. 2621-2630.

168. Synthesis, characterization, and photoinduced CO-release reactivity of a Pb(II)

flavonolate complex: Comparisons to Group 12 analogs / K. Grubel, S. L. Saraf, S. N. Anderson [et al.] // *Inorganica Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 407. – P. 91-97.

169. A bipyridine-ligated zinc(II) complex with bridging flavonolate ligation: Synthesis, characterization, and visible-light-induced CO release reactivity / S. Sorenson, M. Popova, A. M. Arif, L. M. Berreau // *Acta crystallogr., C Struct.* – 2017. – Vol. 73. – № 9. – P. 703-709.

170. Photoinduced reactivity and cytotoxicity of a series of zinc(II)–flavonolate derivative complexes / S. Y. An, Y. Y. Su, X. Qi [et al.] // *Transit. Met. Chem.* – 2020. – Vol. 45. – № 4. – P. 253-266.

171. A Structurally-Tunable 3-Hydroxyflavone Motif for Visible Light-Induced Carbon Monoxide-Releasing Molecules (CORMs) / S. N. Anderson, J. M. Richards, H. J. Esquer [et al.] // *ChemistryOpen.* – 2015. – Vol. 4. – № 5. – P. 590-594.

172. Feng W. CO release with ratiometric fluorescence changes: A promising visible-light-triggered metal-free CO-releasing molecule / W. Feng, S. Feng, G. Feng // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – № 61. – P. 8987-8990.

173. Investigation of the multicomponent reaction of 5-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one with carbonyl compounds and Meldrum's acid / A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, A. D. Tretyakov [et al.] // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2019. – Vol. 55. – № 9. – P. 818-822.

174. New approach to the synthesis of substituted 7H-furo[3,2-b]pyran-7-ones based on 5-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one derivatives / A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, A. D. Tretyakov [et al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 2019. – Vol. 56. – № 11. – P. 3081-3087.

175. Saiz C. Synthesis and ring-chain-ring tautomerism of bisoxazolidines, thiazolidinyloxazolidines, and spirothiazolidines / C. Saiz, P. Wipf, G. Mahler // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76. – № 14. – P. 5738-5746.

176. Solvent-catalyzed ring-chain-ring tautomerization in axially chiral compounds / A. Yildirim, F. A. S. Konuklar, S. Catak [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – № 40. – P. 12725-12732.

177. Guasch L. Enumeration of ring-chain tautomers based on SMIRKS rules / L. Guasch, M. Sitzmann, M. C. Nicklaus // *J. Chem. Inf. Model.* – 2014. – Vol. 54. – № 9. – P. 2423-2432.

178. Krieg B. N-(2-Oxoalkyl)-l-imidazolcarboxamiden / B. Krieg, P. Konieczny // *Liebigs. Ann. Chem.* – 1976. – Vol. 2206. – № 1973. – P. 1862-1872.

179. Li R. A self-contained photoacid generator for super acid based on photochromic terarylene / R. Li, T. Nakashima, T. Kawai // *Chem. Commun.* – 2017. – Vol. 53. – № 31. – P. 4339-4341.

180. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes / R. Li, T. Nakashima, R. Kanazawa [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – № 45. – P. 16250-16257.

181. Photo-Lewis Acid Generator Based on Radical-Free 6 $\pi$ Photo-Cyclization Reaction / R. Mizutsu, R. Asato, C. J. Martin [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – № 51. – P. 20043-20047.

182. Recent progress in development of photoacid generators / C. J. Martin, G. Rapenne, T. Nakashima, T. Kawai // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2018. – Vol. 34. – P. 41-51.

183. Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations / S.

- Kwiatkowski, B. Knap, D. Przystupski [et al.] // *Biomed. Pharmacother.* – 2018. – Vol. 106. – № June. – P. 1098-1107.
184. Selective cell death by photochemically induced pH imbalance in cancer cells / X. Yue, C. O. Yanez, S. Yao, K. D. Belfield // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 6. – P. 2112-2115.
185. Allison R. R. Photodynamic therapy (PDT): PDT mechanisms / R. R. Allison, K. Moghissi // *Clin. Endosc.* – 2013. – Vol. 46. – № 1. – P. 24-29.
186. Sadakane K. Highly efficient photocontrol of mitotic kinesin Eg5 ATPase activity using a novel photochromic compound composed of two azobenzene derivatives / K. Sadakane, I. M. D. Alrazi, S. Maruta // *J. Biochem.* – 2018. – Vol. 164. – № 4. – P. 295-301.
187. Reversible Photocontrol of Lipase Activity by Incorporating a Photoswitch into the Lid Domain / Y. Liu, X. Gao, D. Wei, Y. Ren // *ChemPhotoChem.* – 2017. – Vol. 1. – № 9. – P. 393-396.
188. Murayama S. Photocontrol of biological activities of protein by means of a hydrogel / S. Murayama, M. Kato // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – № 6. – P. 2186-2191.
189. Photoswitching of enzyme activity by laser-induced pH-jump / S. Kohse, A. Neubauer, A. Pazidis [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 25. – P. 9407-9411.
190. Synthesis of Multiple-Substituted Pyrroles via Gold(I)-Catalyzed Hydroamination/Cyclization Cascade / X. Li, M. Chen, X. Xie [et al.] // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – № 12. – P. 2984-2987.
191. Highly Efficient Synthesis of Polysubstituted 2-Aminopyrroles via a Multicomponent Domino Reaction / J. Shao, D. Ke, K. Shu [et al.] // *Synlett.* – 2018. – Vol. 29. – № 7. – P. 922-927.
192. Kumar A. Metal-free synthesis of polysubstituted pyrroles using surfactants in aqueous medium / A. Kumar, Ramanand, N. Tadigoppula // *Green Chem.* – 2017. – Vol. 19. – № 22. – P. 5385-5389.
193. Novel one-pot approach to 2-aminofuran derivatives via multicomponent reaction of 3-hydroxy-4H-pyran-4-ones,  $\alpha$ -ketoaldehydes and methylene active nitriles / A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina, B. V. Lichitsky, M. E. Minyaev // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – Vol. 61. – № 41. – P. 152384.
194. Phenylpyrroles, a new chemolibrary virtual screening class of 5-HT<sub>7</sub> receptor ligands / M. Paillet-Loilier, F. Fabis, A. Lepailleur [et al.] // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 15. – № 16. – P. 3753-3757.
195. Dumoulin H. Synthesis of new phenylpyrrolylpyrroles. Vol. 32 / H. Dumoulin, S. Rault, M. Robba. – 1995.
196. Novel pyrrolbenzoxaboroles: Design, synthesis, and biological evaluation against *Trypanosoma brucei* / P. Wu, J. Zhang, Q. Meng [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 81. – P. 59-75.
197. Heteroacenes Bearing the Pyrimidine Scaffold: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties / E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, N. I. Makarova [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. – № 7. – P. 1420-1428.
198. Syntheses of Benzofuranoquinolines and Analogues via Photoinduced Acceptorless Dehydrogenative Annulation of o-Phenylfuranlypyridines / J. Fan, W. Zhang, W. Gao [et al.] // *Org. Lett.* – 2019. – Vol. 21. – № 22. – P. 9183-9187.

199. Synthesis of polybenzoquinazolines via an intramolecular dehydration of photocyclization / W. Wei, C. Li, T. Wang [et al.] // *Tetrahedron*. – 2016. – Vol. 72. – № 33. – P. 5037-5046.
200. Synthesis of 2-Amino-5-acylthiazoles by a Tertiary Amine-Promoted One-Pot Three-Component Cascade Cyclization Using Elemental Sulfur as a Sulfur Source / R. G. Fu, Y. Wang, F. Xia [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 84. – № 18. – P. 12237-12245.
201. Photochemical synthesis of novel naphtho[1,2-b]benzofuran derivatives from 2,3-disubstituted benzofurans / B. V. Lichitsky, C. V. Milyutin, V. G. Melekhina [et al.] // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2021. – Vol. 57. – № 1. – P. 13-19.
202. Synthesis of 1H-pyrano[4,3-b]benzofuran-1-one derivatives via photochemical cyclization of substituted 4H-furo[3,2-c]pyran-4-ones / C. V. Milyutin, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – Vol. 61. – № 44.
203. Investigation of photochemical behavior of furan derivatives containing an allomaltol fragment / C. V. Milyutin, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina // *Tetrahedron*. – 2022. – Vol. 124. – P. 133012.
204. Photoinduced  $6\pi$ -Electrocyclization of 1,3,5-hexatriene system containing allomaltol fragment: A convenient approach to polycondensed pyrrole derivatives / A. N. Komogortsev, C. V. Milyutin, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina // *Tetrahedron*. – 2022. – Vol. 114. – P. 132780.
205. Photoinduced  $6\pi$ -Electrocyclization of a 1,3,5-Hexatriene System Containing an Allomaltol Fragment / A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2021. – Vol. 86. – № 21. – P. 15345-15356.
206. The First Example of Photogeneration of a Pyrrole Molecule on the Basis of  $6\pi$ -Electrocyclization of 2-Arylbenzofurans Containing a Pyrazole Fragment / T. T. Karibov, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev // *Polycycl. Aromat. Compd.* – 2023. – Vol. 43. – № 7. – P. 6160-6180.
207. Synthesis of hydroxy-containing terarylenes with pyrazole and allomaltol fragments / A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina, B. V. Lichitsky [et al.] // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – Vol. 69. – № 4. – P. 758-762.
208. Development of a large scale asymmetric synthesis of the glucocorticoid agonist BI 653048 BS H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / J. T. Reeves, D. R. Fandrlick, Z. Tan [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78. – № 8. – P. 3616-3635.