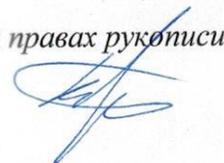


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи



Карибов Туран Тофик оглы

Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., Личицкий Б. В.

Москва, 2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Методы синтеза замещенных 2-арилбензофуранов (литературный обзор)	11
1.1. Подходы, основанные на арилировании бензофуранов	12
1.2. Взаимодействие ацетиленов с фенолами	18
1.3. Циклизация арилзамещенных алкинов.....	27
1.4. Синтезы с участием замещенных 2-гидроксистиролов	36
1.5. Синтезы с участием карбонильных соединений	41
1.6. Конденсация арилглиокселей с енолами	52
1.7. Фотохимические подходы к синтезу 2-арилбензофуранов	57
1.8. Частные методы получения 2-арилбензофуранов	62
1.9. Заключение	67
2. Синтез и изучение фотохимических свойств 2-арилбензофуранов (обсуждение результатов)	68
2.1. Синтез замещенных нафто[1,2- <i>b</i>]бензофуранов на основе фотоциклизации бензофуранилциннамонитрилов	68
2.2. Фотоиндуцируемая 6π -электроциклизация бензофуранилакрилонитрилов, содержащих 2,5-дихлортиофеновый фрагмент	75
2.3. Фотогенерация молекулы пиррола на основе 6π -электроциклизации 5-(1 <i>H</i> -пирролил)бензофуранил-1 <i>H</i> -пиразолов.....	83
2.4. Многокомпонентный синтез 2-арилфуранов, содержащих мочевинный фрагмент	91

2.5. Многокомпонентный синтез 2-аминооксазолов и рециклизация в замещенные фуро[3,2- <i>b</i>]пираны	97
2.6. Синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов из фенолов и <i>N,N'</i> -(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов	105
2.7. Фотохимический синтез замещенных бензофуро[3,2- <i>c</i>]изохинолинов	112
3. Экспериментальная часть.....	120
3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1	121
3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.2	138
3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.3	151
3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.4	168
3.5. Экспериментальная часть к разделу 2.5	174
3.6. Экспериментальная часть к разделу 2.6	180
3.7. Экспериментальная часть к разделу 2.7	194
ВЫВОДЫ.....	200
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	202

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

acac	Ацетилацетон
Bathophen	4,7-Дифенил-1,10-фенантролин
BINAM	1,1'-Бинафтил-2,2'-диамин
BINAP	2,2'-Бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
CDI	Карбонилдиимидазол
cod	Циклооктадиен
C _p	Циклопентадиенильный анион
dba	Дибензилиденацетон
DBU	1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
DCE	1,2-Дихлорэтан
DCM (ДХМ)	Дихлорметан
DDQ	2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
DIAD	Диизопропилазодикарбоксилат
DMA	<i>N,N</i> -диметилацетамид
DMF (ДМФА)	<i>N,N</i> -Диметилформаид
DMSO (ДМСО)	Диметилсульфоксид
DPEphos	Бис[(2-дифенилфосфинил)фенил] эфир
dppp	1,2-Бис(дифенилфосфин)этан
dppf	1,1'-Бис(дифенилфосфино)ферроцен
dtbbpy	4,4'-Ди- <i>трет</i> -бутил-2,2'-дипиридил
DTBNpP	Дитретбутилнеопентилфосфин
ESI	Ионизация электроспреем
Hal	Галоген
HFIP	Гексафторизопропанол
HRMS	Масс-спектрометр высокого разрешения
Im	Имидазол
LDA	Диизопропиламид лития
<i>m</i> CPBA	<i>m</i> -Хлорнадбензойная кислота
MW	Микроволновое облучение
NHC	<i>N</i> -гетероциклический карбен
NHTf ₂	Трифлимид
PCy	Трициклогексилфосфин
phen	<i>o</i> -Фенантролин
Piv	Эфир пивалиновой кислоты
PMB	<i>n</i> -Метоксибензильная группа

PPh ₃	Трифенилфосфин
Ppy	2-Фенилпиридин
Py	Пиридин
TBHP	<i>tert</i> -Бутилгидропероксид
TEMPO	(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
TFA	Трифторуксусная кислота
TFE	Трифторэтанол
THF (ТГФ)	Тетрагидрофуран
TMS	Триметилсилил
TMSCF ₃	(трифторметил)-Триметилсилан
TMSOTf	Триметилсилил трифлат
Ts	Тозил
TSA	Вольфрамовосерная кислота
UV (УФ)	Ультрафиолетовое облучение
Xantphos	(9,9-диметил-9 <i>H</i> -ксантен-4,5-диил)бис(дифенилфосфан)
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

Бензофураны и их конденсированные аналоги являются важным классом гетероциклических соединений, входящим в состав различных природных и синтетических продуктов. Наиболее известные представители этого ряда, такие как амиодарон, ангелицин, бергаптен, ксантотоксин и усниновая кислота находят широкое применение в фармакологии. Эти продукты обладают антиаритмическими [1], противовоспалительными [2], антибактериальными [3, 4] и противораковыми свойствами [5], что иллюстрирует особую ценность бензофурановых производных и значительный потенциал их использования для создания лекарственных препаратов. Значительная часть соединений этого класса представлена бензофуранами, содержащими арильный заместитель в положении 2. Арилбензофурановый фрагмент присутствует в структуре разнообразных природных продуктов, выделяемых из растительного сырья [6-9].

Особый интерес представляет исследование возможности применения 2-арилбензофуранов в качестве исходных соединения для фотохимического синтеза полигетероциклических структур. В частности, на основе 2-арилбензофурановых производных могут быть сконструированы продукты, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему. Такие объекты под действием УФ-света способны претерпевать фотоиндуцируемую 6π -электроциклизацию, которая позволяет получать полициклические соединения, труднодоступные с применением классических синтетических подходов. Следует также отметить, что преимуществами фотохимических процессов является использование относительно простых исходных материалов и отсутствие дополнительных реагентов, что особенно важно в контексте зеленой химии.

Важно подчеркнуть, что несмотря на большое количество работ посвященных фотореакциям разнообразных продуктов, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему, фотохимия 2-арилбензофурановых производных исследована в незначительной степени. В то же время широкий круг исходных

соединений этого класса может быть синтезирован с использованием методологии многокомпонентных реакций. Такой подход позволяет сформировать набор разнообразных объектов, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент, для последующего изучения их фотохимического поведения. Исходя из вышесказанного, актуальной задачей является исследование фотоиндуцированных превращений производных 2-арилбензофурана, направленное на создание новых методов синтеза сложных полициклических продуктов, содержащих фурановое ядро.

Цель работы. Разработка методов синтеза конденсированных 2-арилфуранов и исследование их фотохимических превращений, приводящих к образованию полигетероциклических систем.

Для достижения поставленной цели планировалось решить следующие задачи.

1. Создать общие методы синтеза конденсированных 2-арилфуранов, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему.
2. Провести исследование фотохимических превращений полученных продуктов.
3. Установить корреляцию между строением синтезированных 2-арилфуранов и их фотохимическим поведением.
4. На основе проведенных исследований разработать региоспецифичные фотоиндуцированные методы синтеза разнообразных полигетероциклических систем.

Научная новизна и практическая значимость.

Разработаны общие методы синтеза замещенных 2-арилбензофуранов и их гетероциклических аналогов с различными функциональными группами в положении 3. На основе полученных продуктов сконструированы структуры, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему, и изучены их превращения под действием УФ-облучения. В результате проведенных исследований предложены оригинальные фотохимические подходы к синтезу поликонденсированных соединений.

Впервые исследовано фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов с циннамонитрильным фрагментом. Продемонстрировано, что эти соединения под действием УФ-света могут претерпевать 6π -электроциклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы, в результате которой образуются нафто[1,2-*b*]бензофураны.

Подробно изучена возможность фотогенерации малых молекул из терариленов, содержащих бензофурановый мостиковый фрагмент. Впервые продемонстрирована возможность генерации молекулы пиррола при УФ-облучении замещенных 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов. Также показано, что фотоциклизация 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофурановых производных является эффективным методом фотогенерации сильной кислоты - хлороводорода.

Предложены подходы к синтезу 2-арилбензофуранов, содержащих атом азота в составе 1,3,5-гексатриеновой системы. Установлено, что производные фурана с мочевиным фрагментом в положении 3 могут быть получены на основе многокомпонентной реакции различных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом. Показано, что аналогичная конденсация с участием 3-гидроксипиран-4-онов приводит к 2-аминооксазолам, которые далее претерпевают рециклизацию в замещенные фуро[3,2-*b*]пираноны.

Разработан новый метод получения замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, основанный на взаимодействии фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Продемонстрировано, что рассматриваемый подход является общим и может быть использован для широкого круга исходных ароматических гидроксильных производных.

Проведено подробное исследование фотохимического поведения производных 2-арилбензофурана с азотсодержащими функциональными группами в положении 3. Показано, что 3-амидо-2-арилбензофураны претерпевают УФ-индуцируемую 6π -электроциклизацию, при этом амидная группа выступает в качестве эквивалента боковой двойной связи в аза-1,3,5-

гексатриеновой системе. На основе представленной фотореакции разработан оригинальный подход к синтезу замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Способы получения конденсированных 2-арилфуранов с разнообразными функциональными фрагментами в положении 3.
- 2) Результаты исследования фотохимического поведения замещенных 2-арилбензофуранов, содержащих в структуре 1,3,5-гексатриеновую систему.
- 3) Фотоиндуцированные методы синтеза полигетероциклических соединений с использованием бензофурановых производных.
- 4) Применение замещенных 2-арилбензофуранов для фотогенерации малых молекул.

Достоверность полученных результатов.

Все представленные экспериментальные результаты исследований подтверждены тщательным воспроизведением. Строение полученных в диссертационной работе соединений доказано с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа: спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях, среди которых V Мемориальный симпозиум по молекулярной фотонике, посвященный памяти академика А.Н. Теренина (1896 – 1967) (Санкт-Петербург, 2021 г.), IX Молодёжная конференция ИОХ РАН (Москва, 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022 г.).

Публикации.

По результатам проведенной диссертационной работы было опубликовано 7 статей в рецензируемых международных журналах, отвечающих требованиям ВАК, а также 3 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертационное исследование состоит из введения, списка сокращений, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части), заключения, списка используемой литературы (194 наименований). Работа изложена на 223 страницах, содержит 10 рисунков, 117 схем, 25 таблиц.

1. Методы синтеза замещенных 2-арилбензофуранов (литературный обзор)

В литературе описаны разнообразные подходы к синтезу бензофуранов, содержащих арильный заместитель в положении 2. При этом целевой 2-арилбензофурановый фрагмент может быть сформирован как исходя из соединений с готовым бензофурановым ядром, так и в результате различных реакций гетероциклизации. Типичные примеры методов получения продуктов этого класса представлены на схеме 1.

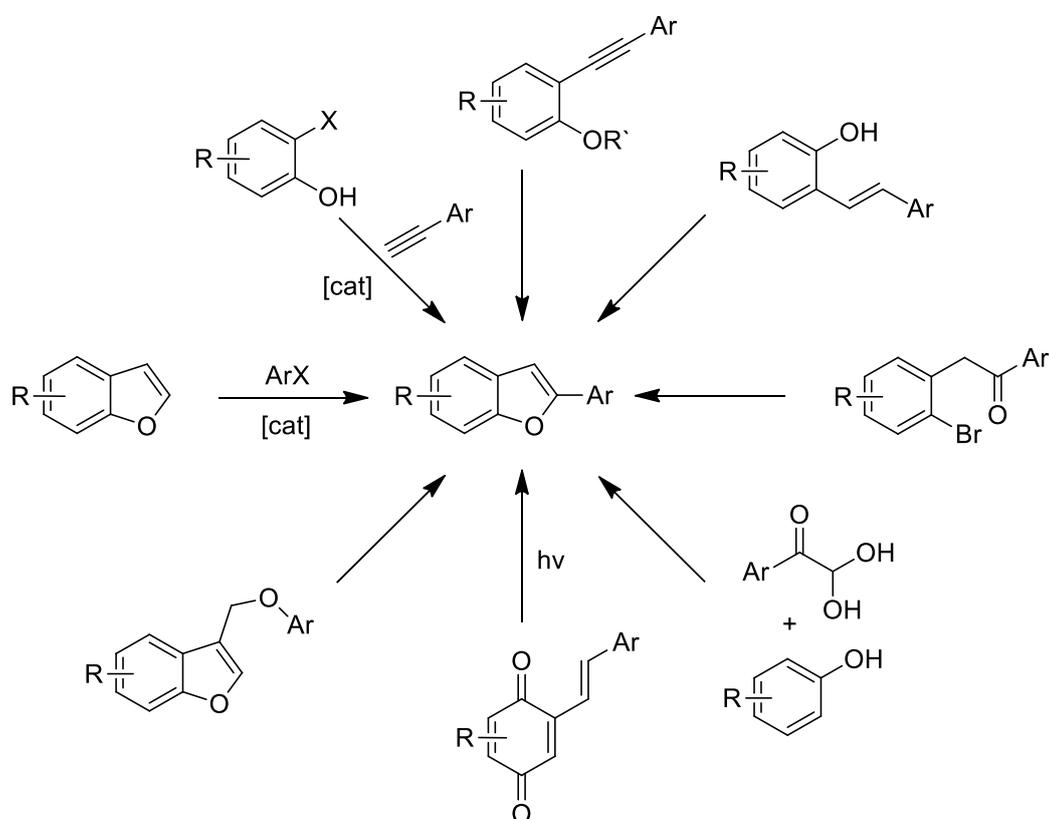


Схема 1.

Представленный литературный обзор состоит из 8 разделов, посвященных способам получения продуктов, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент. Материал структурирован по типам реакций, в которых используются разнообразные классы исходных соединений. Значительная часть рассматриваемых в литературе подходов основана на реакциях гетероциклизации. Кроме того, для получения 2-арилбензофуранов широко применяется

металлокомплексный катализ. Это позволяет получать целевые продукты в мягких условиях и использовать широкий круг субстратов. Также в литературе описаны фотохимические подходы к синтезу этого класса соединений. Отдельного внимания заслуживают методы получения 2-арилбензофурановых производных на основе многокомпонентных конденсаций с участием енолов и арилглиокселей. Последний раздел литературного обзора посвящен частным подходам, в которых реализованы нетипичные варианты построения 2-арилбензофуранового ядра. Таким образом, представленный литературный обзор объединяет разнообразные способы получения бензофуранов, содержащих арильные заместители в положении 2.

1.1. Подходы, основанные на арилировании бензофуранов

Эффективными подходами, позволяющими осуществить прямое арилирование гетероциклических систем, являются реакции кросс-сочетания. Главное преимущество данных способов заключается в том, что сложные структуры могут быть получены в одну стадию в мягких условиях, исходя из двух более простых реагентов. Например, традиционные методы синтеза 2-арилбензофуранов основаны на реакциях кросс-сочетания незамещенных бензофуранов и арилгалогенидов с применением соединений палладия в качестве катализатора (Схема 2).

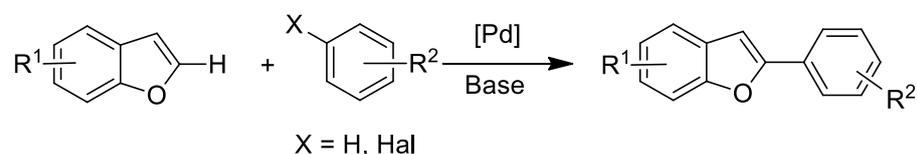


Схема 2.

Впервые получение 2-арилбензофуранов с использованием реакции Хека было осуществлено в 1990 году [10]. В представленном исследовании целевые продукты были синтезированы из арилбромидов и незамещенного бензофурана в присутствии тетраакс(трифенилфосфин)палладия. Так, целевой 2-фенилбензофуран был получен в жестких условиях при нагревании смеси

бензофурана **1**, бромбензола **2**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и ацетата калия в диметилацетамиде в атмосфере аргона в течение 12 ч (Схема 3).

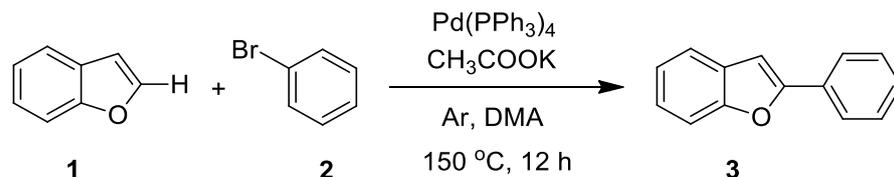


Схема 3.

Следует отметить, что использование палладиевых комплексов с фосфиновыми лигандами для получения 2-арилбензофурановых производных имеет ряд недостатков. Так проведение рассматриваемых реакций требует жестких условий и использования большого количества катализатора. Кроме того, диапазон применимых субстратов ограничен, а также процесс обладает высокой чувствительностью к кислороду воздуха и влаге.

Другими эффективными палладиевыми катализаторами в реакциях кросс-сочетания гетероциклических соединений с арилогалогенидами являются $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и бис(алкокси)палладиевый комплекс (Схема 4). Использование этих реагентов позволяет осуществить рассматриваемую конденсацию для широкого круга производных фурана, тиафена и пиррола [11, 12].

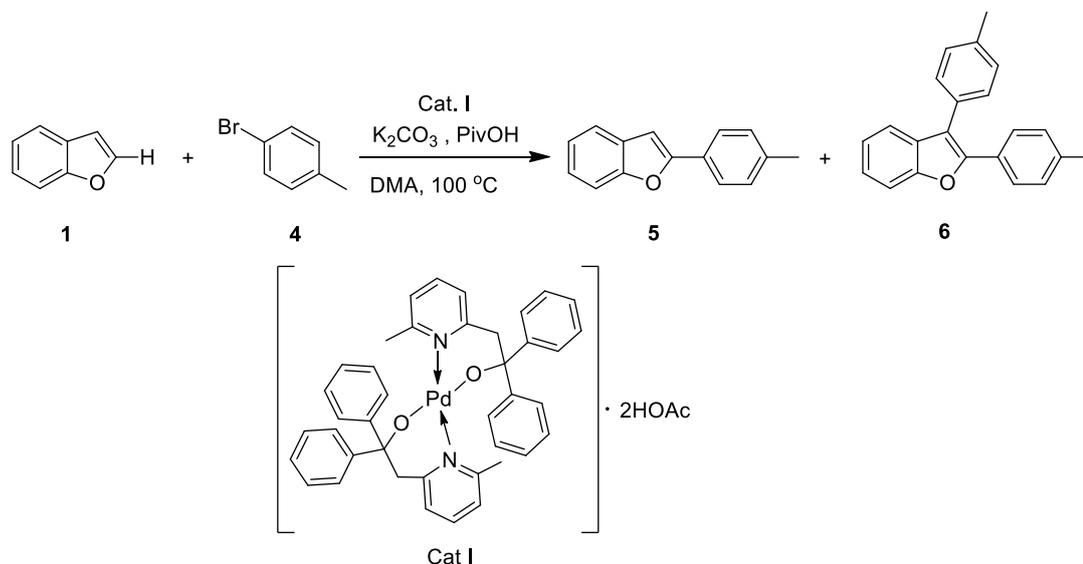


Схема 4.

В тоже время существенным недостатком арилирования бензофуранов является отсутствие региоселективности [13]. Например, при взаимодействии

бромбензола с незамещенным бензофураном в присутствии диацетата палладия и ацетата калия в *N,N*-диметилацетамиде образуется смесь продуктов **3**, **7**, **8** в соотношении 50:17:33 при максимальной конверсии 72 % (Схема 5) [14]. Расчетными методами было показано, что низкая региоселективность процесса, по-видимому, объясняется незначительным различием в энергиях активации.

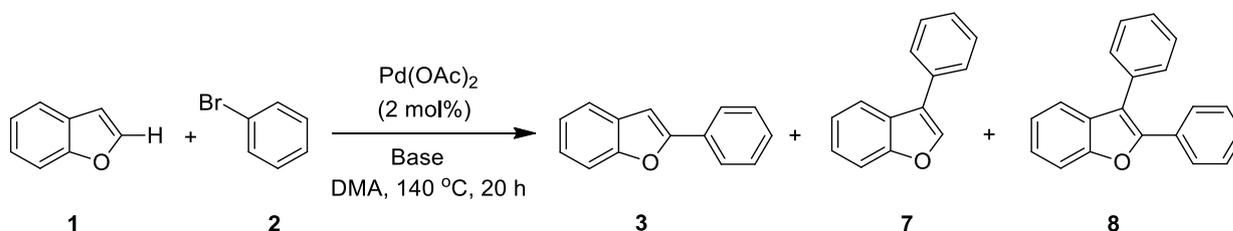
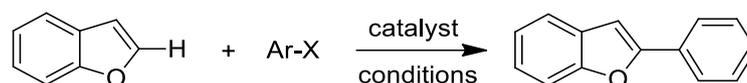


Схема 5.

В последнее время были проведены многочисленные исследования, направленные на поиск оптимальных условий получения разнообразных 2-арилбензофуранов (Таблица 1). Варьирование реагентов, катализаторов и растворителей позволило увеличить региоселективность исследуемой реакции арилирования.

Таблица 1. Синтезы на основе реакций кросс-сочетания незамещенного бензофурана.



№	X	Катализатор	Условия	Выход, %	Ссылки
1	H	Pd(OAc) ₂ (10 % мол.)	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , AcOH, O ₂ , 1,5 ч.	98	[15]
2	H (<i>i</i> Pr) ₂ N(O)Ph	[{RhCp·Cl ₂ } ₂] (2,5 % мол.)	Cu(OAc) ₂ , C ₆ Br ₆ , PivOH и CsOPiv, 2-хлор- <i>пара</i> -ксилол, 140 °C, 21 ч.	66	[16]
3	(HO) ₂ B	Mn(OAc) ₃	EtOH, MW, 170 °C, 7-10 мин.	62	[17]
4	Cl	NHC-Pd(II)-Im (5 % мол.)	KO ^t Bu, Cu ₂ O, THF, 130 °C, 12 ч.	77	[18]
5	N ₂ BF ₄	Pd(OAc) ₂ (0,5 % мол.)	TFA, MeOH, rt, 1-16 ч.	60-92	[19]
6	NHNHCOCH ₃	PdCl ₂ (MeCN) ₂ (15 % мол.)	TEMPO, диоксан, 100 °C	57-90	[20]
7	I (2 eq.)	Pd(OAc) ₂ (2,6 % мол.)	2-нитробензойная кислота, гексафторизопропанол (HFIP), Ag ₂ O, rt, 16 ч.	52-94	[21]

Например, в реакции кросс-сочетания бензола с бензофураном для подавления побочных процессов авторы использовали гетерополимолибденванадиевую кислоту в качестве окислителя (таблица 1, пример 1). Также было показано, что проведение данной реакции в атмосфере кислорода позволяет увеличить региоселективность образования 2-арилбензофуранов. При этом отмечено, что применение сильных окислителей приводит к значительным количествам побочных бибензофуранов.

Другим вариантом увеличения региоселективности рассматриваемой реакции является использование микроволнового облучения (таблица 1, пример 3). Так взаимодействие бензофурана с фенилбороновой кислотой в присутствии триацетата марганца в качестве катализатора позволило осуществить синтез целевого 2-фенилбензофурана. Несмотря на относительно низкий выход, в процессе реакции не образуются бибензофурановые производные, так как в этом случае происходит генерация арильного радикала, который далее реагирует с бензофураном.

Для повышения региоселективности реакции арилирования необходим подбор условий, позволяющих проводить процесс в относительно мягких условиях при комнатной температуре (таблица 1, примеры 6 и 8). Особого внимания заслуживает конденсация с использованием оксида серебра и 2-нитробензойной кислоты (таблица 1, пример 8). На основе работ по исследованию арилирования индолов [22] авторами [21] была подробно изучена возможность введения фенильного заместителя в α -положение фуранового цикла. В статье приводятся доказательства в пользу протекания рассматриваемой конденсации по модифицированному механизму реакции Хека (Схема 6). В предполагаемом каталитическом цикле данного кросс-сочетания после окислительного присоединения арилиодида соединение серебра активирует палладиевый реакционный центр в результате отрыва атома иода [21]. При этом для образования карбоксилата серебра в реакционной смеси используется 2-нитробензойная кислота [22].

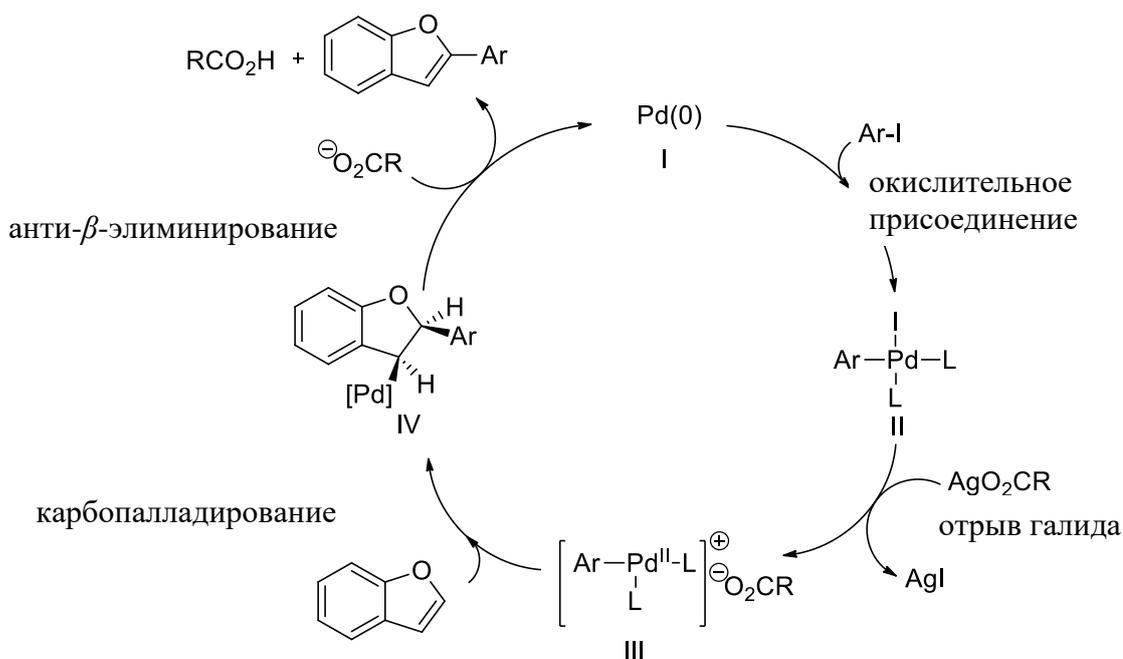


Схема 6.

Также необходимым условием рассматриваемого процесса является применение гексафторизопропанола (HFIP). По-видимому, это связано со стабилизацией активных палладиевых интермедиатов посредством водородных связей. Также предполагается, что в этом случае HFIP вступает в кислотно-основное взаимодействие с 2-нитробензоатом серебра. При этом применение других апротонных растворителей приводило к отсутствию реакции между бензофураном и арилиодидом. В тоже время проведение рассматриваемой конденсации при повышенной температуре способствует образованию смеси продуктов.

Наряду с методами, основанными на использовании незамещенного бензофурана в литературе описан ряд примеров, в которых для увеличения реакционной способности α -углеродного атома применяются соединения этого класса, содержащие разнообразные заместители в положении 2. Например, в работе [23] было проведено региоселективное арилирование 2,3-дибромбензофурана **9** по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. В рассматриваемом сообщении была продемонстрирована возможность последовательной конденсации по положениям 2 и 3 с выделением промежуточных 2-арил-3-бромбензофуранов **11**. При этом первая стадия

протекала с высокой региоселективностью по более электронодефицитному α -углеродному атому фуранового цикла. Целевые 2-арил-3-бромбензофураны **11** получали кипячением эквивалентных количеств дибромбензофурана **9** и арилбороновой кислоты **10** в присутствии тетракис(трифенилфосфин)палладия в диоксане в течение 6 ч (Схема 7).

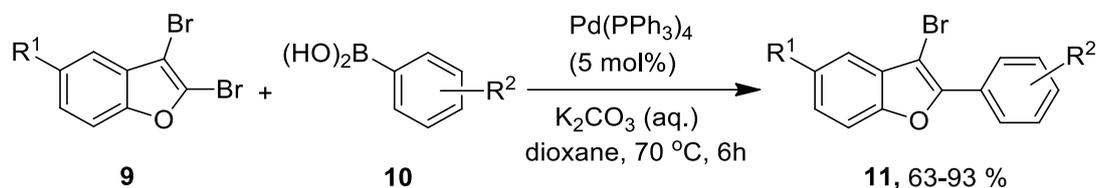


Схема 7.

В последнее десятилетие активно разрабатываются методы повышения региоселективности реакции арилирования производных бензофурана. Для этой цели были предложены субстраты, содержащие сульфидную группу при α -углеродном атоме [24, 25]. Так, авторы [26] на основе бензофуранов **12** продемонстрировали возможность получения 2-арилпроизводных **14**. Целевые продукты **14** были синтезированы с высокими выходами из сульфида **12** под действием комплекса арилцинкиодидов с хлоридом лития **13** и катализатора PdCl₂(dppf) при кипячении в ацетонитриле в течении 1-3 ч (Схема 8).

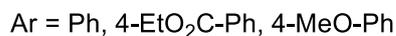
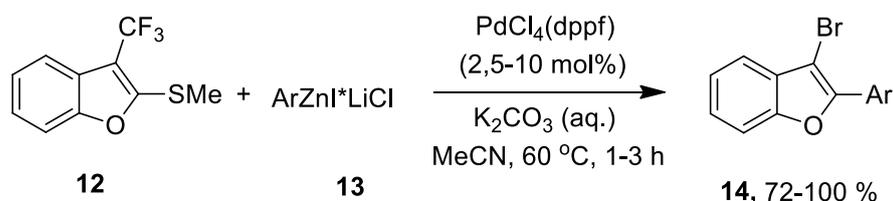


Схема 8.

Группа исследователей [27] предложила использование кремниевых производных **15** для региоспецифичного арилирования бензофуранов по положению 2. Целевые продукты **17** получали реакцией гетероарилсиланов **15** с арилиодидами **16** в присутствии ацетата палладия (Схема 9). Предлагаемый метод позволяет синтезировать 2-арилбензофураны **17** с выходами 46-99 %.

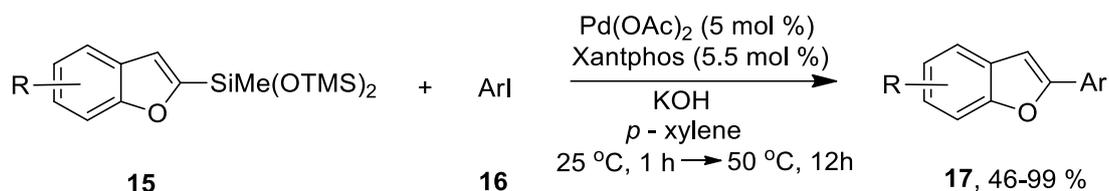


Схема 9.

Значительный интерес представляют подходы, связанные с арилированием гетероциклических карбоновых кислот [28-32]. Так, в работе [33] было предложено синтезировать 2-арилбензофураны совмещением процессов декарбоксилирования и кросс-сочетания. В этом случае на первой стадии происходит образование 2-иодбензофурана, который далее без выделения вводится в реакцию Сузуки-Мияуры (Схема 10).

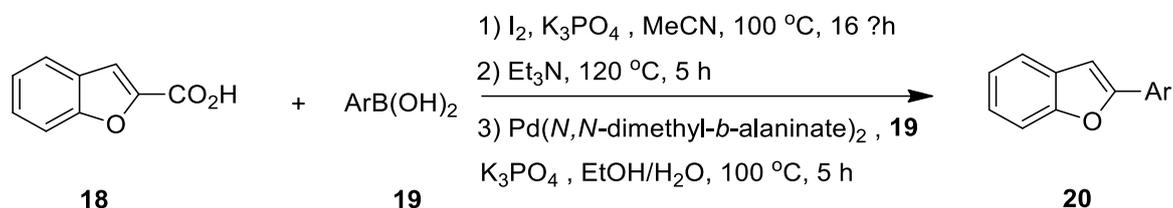


Схема 10.

Таким образом, применение металлокомплексного катализа открывает широкие возможности для получения бензофурановых производных, содержащих разнообразные арильные заместители в положении 2.

1.2. Взаимодействие ацетиленов с фенолами

Классические методы синтеза бензофуранов, используемые в промышленном масштабе, основаны на реакции ацетиленов с фенолами. Такие процессы, как правило, проводят при температурах выше 600 °С с использованием алюминиевых катализаторов [34-36]. Недостатками данного подхода являются не только жесткие условия реакции, но и небольшой набор 2-арилбензофуранов, получаемых по этому методу. В связи с этим в течение второй половины прошлого века разрабатывались более удобные процессы, включающие использование ацетиленовых производных и фенолов. Так, в работах [37, 38]

было показано, что бензофураны **23** могут быть получены взаимодействием 2-галогенфенолов **21** с фенилацетиленом меди **22** (Схема 11).

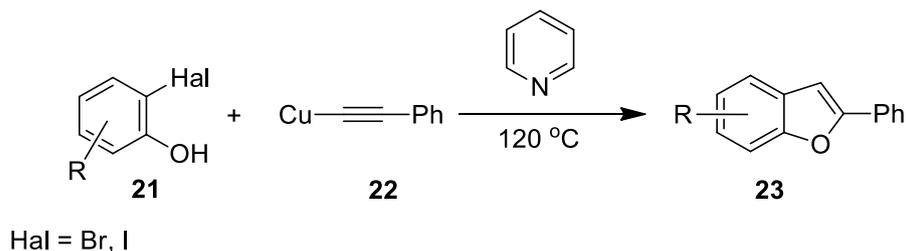
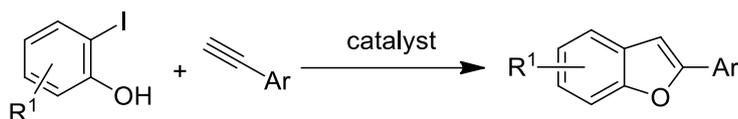


Схема 11.

Эффективным и универсальным методом получения целевых 2-арилбензофуранов является реакция *орто*-иодфенолов с арилацетиленами. Работы, посвященные исследованию этого взаимодействия, представлены в таблице 2.

Таблица 2 Взаимодействие 2-иодфенолов с арилацетиленами.



№	Катализатор	Условия	Выходы, %	Ссылки
1	Pd(OAc) ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ /CuI	Пиперидин, 25-60 °С, 2-10 ч.	25-88	[39]
2	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (5 % мол.), CuI (5 % мол.)	Et ₃ N, 90 °С, 10-12 ч.	46-86	[40]
3	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (3-5 % мол.), CuI (3-5 % мол.)	ДМФА, Et ₃ N, 25-80°С, 6-24 ч.	20-88	[41]
4	[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]NO ₃ (10 % мол.)	Cs ₂ CO ₃ , толуол, 110 °С, 24 ч.	62-96	[42]
5	NHC-Pd-Py (1 % мол.)	Cs ₂ CO ₃ , ДМСО, 80 °С, 8 ч.	93	[43]
6	dibenzyl-BINAM (20 % мол.), Cu(OTf) ₂ (20 % мол.)	K ₂ CO ₃ , толуол, 110 °С, 26-49 ч.	48-90	[44]
7	Pd 4нг/г, CuI (10 % мол.)	КОН, диоксан, 100 °С, 1-6 д.	76-99	[45]
8	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (3 % мол.), CuI (2 % мол.)	Et ₃ N/ТГФ, 25-100 °С, MW, 25-30 мин.	53-92	[46]
9	Pd ⁰ -AmP-MCF (2,5 % мол.), CuI (5 % мол.)	Et ₃ N, MeCN, 70 °С, 20 ч.	59-85	[47]

В публикации [39] впервые для реакции ацетиленовых производных с фенолами был применен палладиевый катализатор (таблица 2, пример 1). Также в этой работе была продемонстрирована эффективность использования иодфенолов по сравнению с другими галогенфенолами, которые не позволяли получать целевые продукты с высокими выходами. Механизм исследуемого процесса

включает кросс-сочетание алкина **24** с иодпроизводным **27** (реакция Соногаширы) с последующей внутримолекулярной циклизацией интермедиата **29** (таблица 2, пример 3).

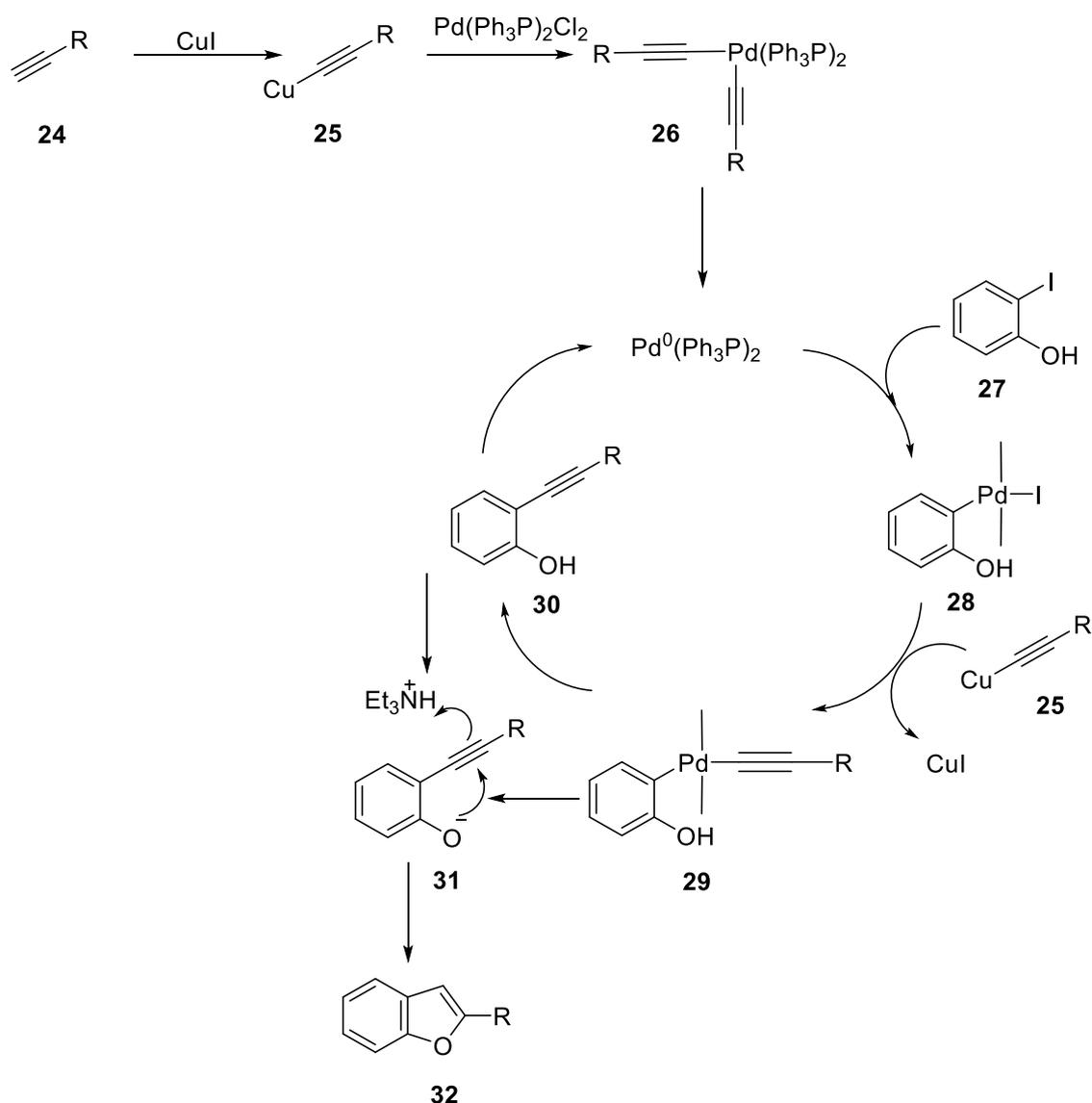


Схема 12.

В работе [42] описано взаимодействие иодфенолов с арилацетиленами с использованием в качестве катализаторов соединений меди (таблица 2, пример 4). Применение этого реагента позволило получить 2-арилбензофураны с разнообразными функциональными группами. Кроме того, группа исследователей [45] продемонстрировала возможность проведения изучаемой реакции со следовыми количествами металлического палладия (таблица 2, пример 7). Несмотря на значительное увеличение времени процесса, данный метод позволяет

синтезировать производные 2-арилбензофурана практически с количественными выходами. Интересный вариант рассматриваемого подхода с использованием микроволнового излучения предложен в работе [46] (таблица 2, пример 8). В этом случае введение дополнительных реагентов привело к образованию 2,3-арилбензофуранов **34** (Схема 13).

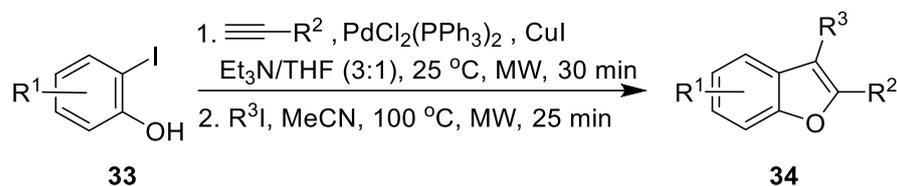


Схема 13.

Как было упомянуто выше, применение *орто*-иодфенолов в рассматриваемом методе синтеза предпочтительно по сравнению с другими галогенфенолами. В тоже время предпринимались попытки использования в качестве гидроксильного компонента 2-хлорфенола [48]. Однако, в этом случае целевой продукт был выделен с выходом меньше 10 %. Тем не менее, развитие металлокомплексного катализа позволило вовлечь хлорарены в процессы кросс-сочетания. Так, было показано, что бифункциональный катализатор на основе соединения палладия и гидрокситерфенилфосфина ускоряет реакцию 2-хлорфенолов с терминальными алкинами [49]. На основе данных исследований в работе [50] был продемонстрирован синтез бензофуранов с арильными заместителями в положениях 2 и 3. В этом случае взаимодействие 2-хлорфенола **35** и алкина **36** проводили при нагревании в диоксане в течение 25 ч. (Схема 14). Представленная реакция не останавливается на стадии образования 2-арилбензофуранов **37**, и происходит дальнейшее взаимодействие с 2-хлорфенолами. По-видимому, это связано с высокой реакционной способностью используемого катализатора.

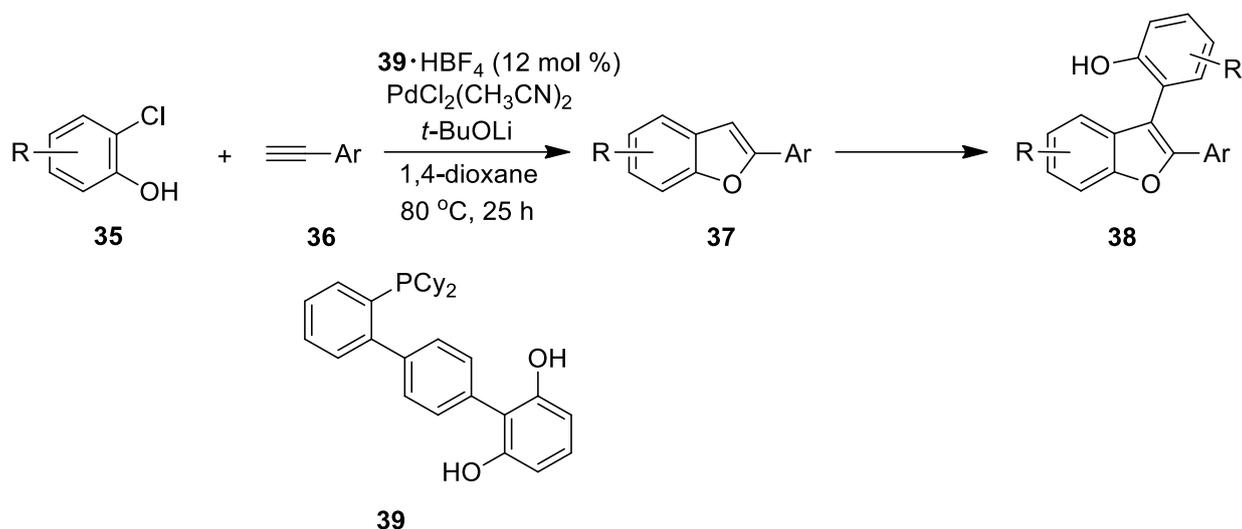
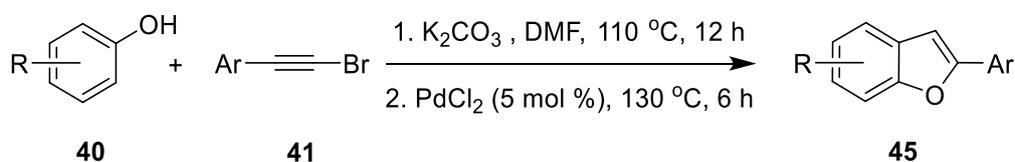


Схема 14.

В последнее время активно развивались способы получения 2-арилбензофуранов с применением доступных фенолов и ацетиленов. Например, авторам [51] удалось использовать фенолы без заместителей в *орто*-положениях в реакции с бромарилацетиленами **41**. Процесс проводили при нагревании в ДМФА в присутствии хлорида палладия (Схема 15). Предполагаемый механизм реакции включает присоединение фенола **40** к алкину **41** с образованием 2-бромвинилфенилового эфира **42**. Окислительное присоединение палладия(0) к интермедиату **42**, дальнейшая внутримолекулярная циклизация и последующее восстановительное элиминирование палладия приводили к целевым 2-арилбензофуранам **45**.



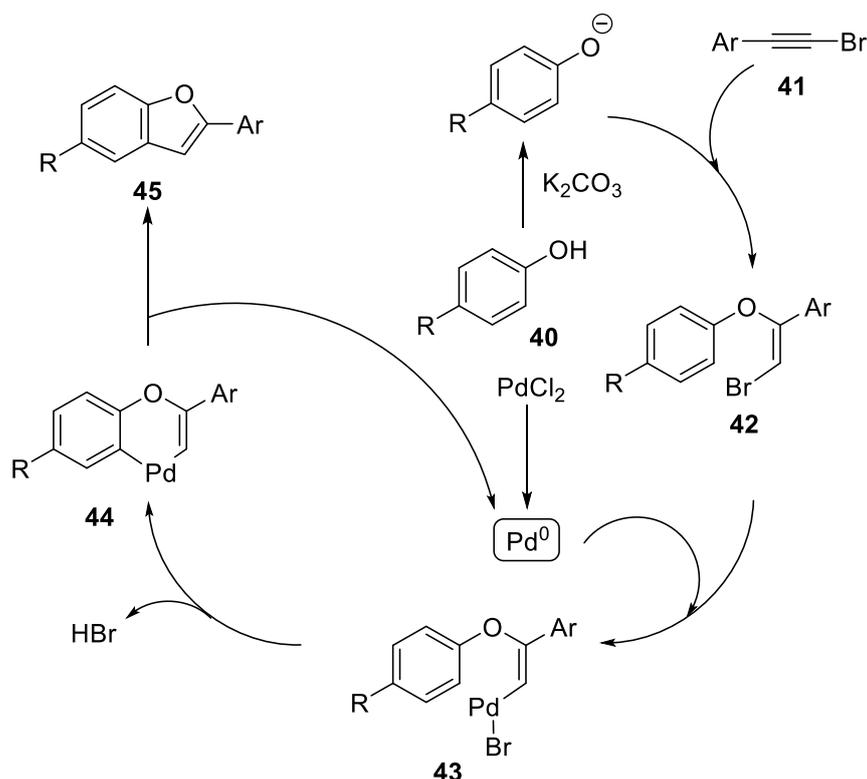


Схема 15.

Дальнейшее развитие рассматриваемого подхода было направлено на возможность применения доступных диарилацетиленов для получения производных бензофурана. Например, группой исследователей [52] был разработан метод синтеза 2,3-дифенилбензофуранов **48** на основе фенолов **46** и дифенилацетилена **47**. Максимальные выходы продуктов **48** были получены при нагревании в диоксане в присутствии диацетата палладия (Схема 16).

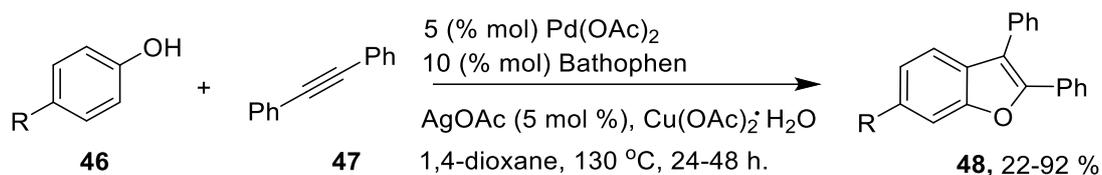


Схема 16.

В работе [53] предложен родственный региоспецифичный подход к синтезу 2,3-диарилбензофуранов из фенолов, диарилалкинов и кислот Льюиса, катализируемый соединением меди. Целевые продукты **51** получали нагреванием смеси гидроксильных производных **49** и 1,2-диарилацетиленов **50** в присутствии дитрифлата меди в нитробензоле в атмосфере кислорода (Схема 17).

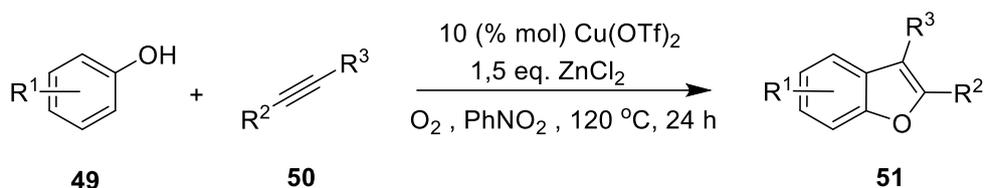


Схема 17.

Кроме того, в литературе описана аналогичная реакция с применением соединений золота в качестве катализатора, позволяющая расширить круг бензофурановых производных [54]. Конденсацию проводили в кипящем диоксане в атмосфере кислорода в присутствии каталитической системы $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}/\text{AgSbF}_6$ (Схема 18). Целевые 2,3-диарилбензофураны **54** были получены с выходами 74-87 %.

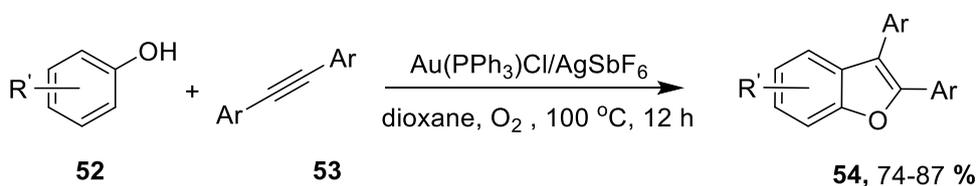


Схема 18.

Особого внимания заслуживает публикация, посвященная возможности получения 2,3-диарилбензофуранов в присутствии избытка кислот Льюиса без использования растворителей [55]. Реакцию проводили при длительном нагревании смеси фенола **55** и алкина **56** в хлориде цинка (Схема 19). Представленный метод позволяет с хорошими выходами синтезировать широкий круг 2,3-диарилбензофурановых производных **57**.

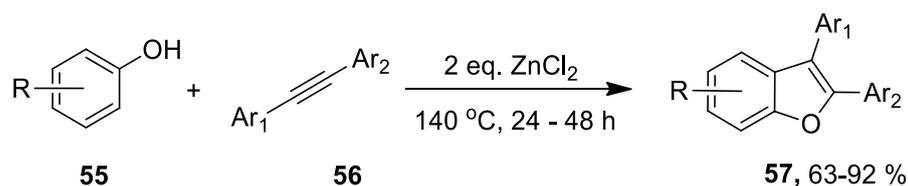


Схема 19.

Авторы [56] продемонстрировали возможность получения 2-арилбензофуранов **60** при взаимодействии салициловых альдегидов **58** с алкинами **59** с использованием соединений иридия и меди в качестве катализаторов. Рассматриваемую реакцию проводили при нагревании в ксилоле в атмосфере

кислорода (Схема 20). Было показано, что исследуемая конденсация сопровождается отщеплением монооксида углерода.

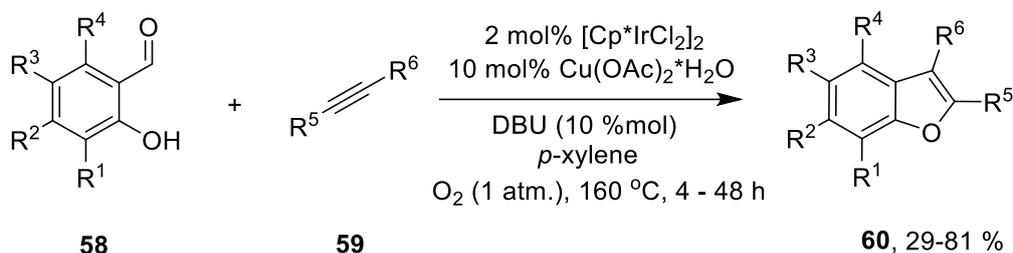


Схема 20.

Аналогичный метод синтеза включает применение *N*-феноксиацетамидов **61** в качестве фенольного компонента [57]. Диарилбензофураны **63** получали реакцией соединений **61** с дизамещенными ацетиленами **62** в присутствии $[\text{Cp} \cdot \text{RhCl}_2]_2$ и ацетата цезия в дихлорметане при комнатной температуре (Схема 21). Важно отметить, что используемый растворитель оказывает существенное влияние на направление процесса. Например, при проведении рассматриваемого взаимодействия в метаноле образуется продукт конденсации ацетамида и алкина.

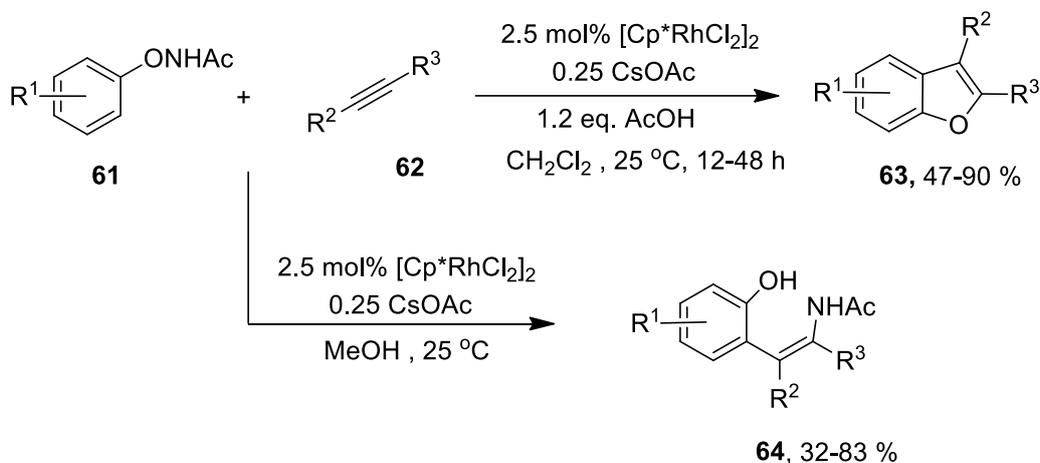


Схема 21.

Продолжая изучение вышеупомянутой реакции, было предложено использовать *N*-фенокси-2,2-диметилпропанамид в качестве исходного соединения [58]. Взаимодействие амидов **65** и алкинов **66** проводили в присутствии рутениевого катализатора при комнатной температуре (Схема 22). Отличительной особенностью представленной конденсацией является отсутствие побочного процесса, приводящего к образованию енамида **64**.

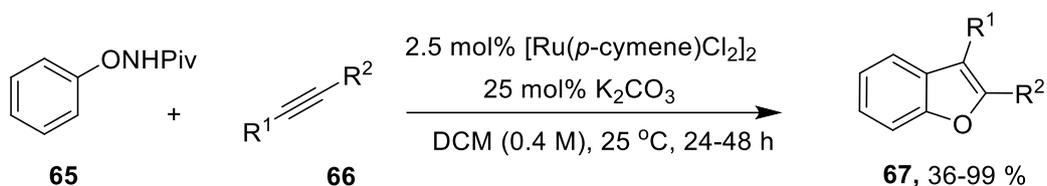


Схема 22

В работе [59] предложено использование *орто*-гидроксиарилбороновых кислот **68** в родственной реакции с пропаргиловыми спиртами **69**. Взаимодействие вышеуказанных реагентов при нагревании в присутствии родиевого катализатора и *пара*-толуолсульфокислоты позволило получить широкий круг 2-арилбензофуранов **70**. Механизм реакции включает арилирование алкина с последующей кислотнo-катализируемой внутримолекулярной циклизацией промежуточного алкена **64a** в целевой продукт **61a** (Схема 23).

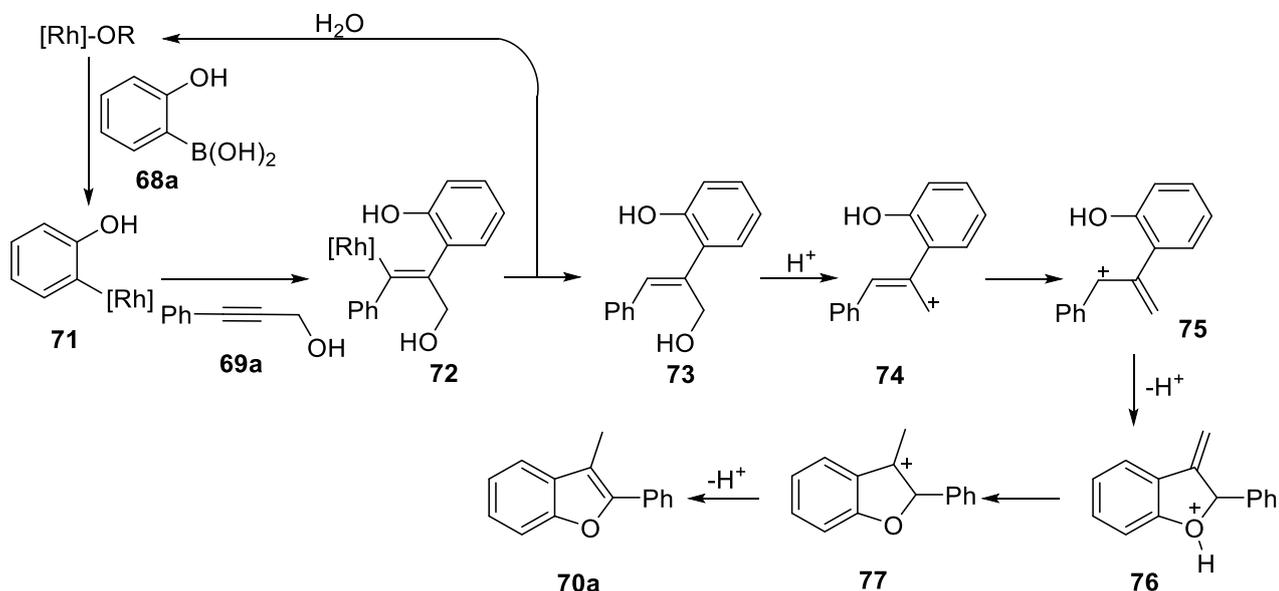
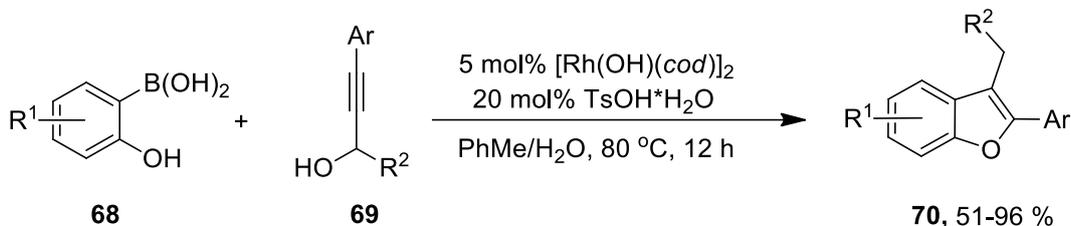


Схема 23.

Приведенные в данной главе примеры свидетельствуют о том, что взаимодействие фенольных компонентов и ацетиленов, приводящее к широкому кругу 2-арилбензофурановых производных, может осуществляться под действием самых разнообразных реагентов.

1.3. Циклизация арилзамещенных алкинов

Одним из классических подходов к получению 2-арилбензофуранов является циклизация *o*-гидроксиарилацетиленов. Так, в 1957 году было описано превращение алкина **78** в 5-метил-2-фенилбензофуран **79** при нагревании в щелочной среде (Схема 24) [60].

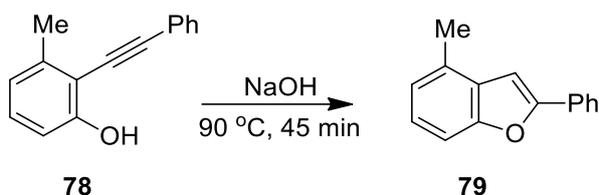


Схема 24.

В качестве прекурсоров в рассматриваемом процессе также могут быть использованы *o*-метоксифенилацетилены [61]. Например, бензофураны **81** получали кипячением соединений **80** с иодидом лития в 2,4,6-триметилпиридине (Схема 25). Представленный метод позволил синтезировать продукты **81** с выходом 91 %.

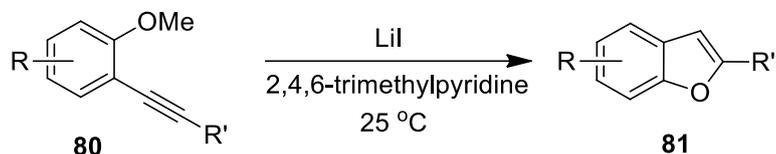


Схема 25.

Кроме того, для синтеза бензофурановых производных могут быть использованы различные алкины, содержащие ацетатный фрагмент в *ortho*-положении. Например, 2-(4-метоксифенил)-5-метилбензофуран **83** получали из ацетата **82** в основных условиях [62]. Реакцию проводили при длительном кипячении в метаноле в присутствии карбоната калия (Схема 26).

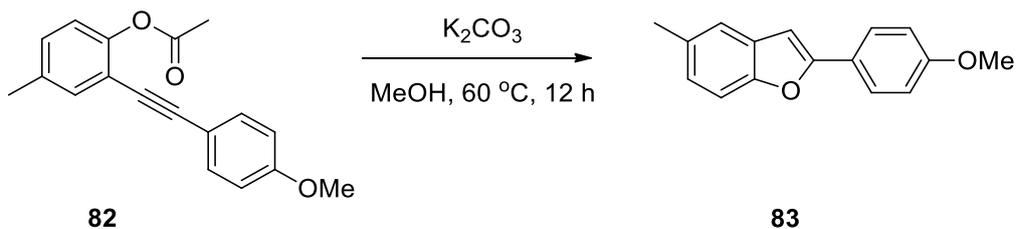


Схема 26.

Важно подчеркнуть, что рассматриваемая циклизация *o*-гидроксиарилацетиленов может быть использована для получения 2-арилбензофуранов, замещенных по положению 3. В этом случае реакцию проводят в присутствии дополнительного реагента. Так, бензофурановые производные **85** и **86** были получены из алкина **84** в присутствии дихлорида палладия и дихлорида меди [63]. Реакцию проводили в метаноле в атмосфере монооксида углерода в течение 5 ч (Схема 27). Было показано, что в зависимости от используемого основания могут быть получены два типа продуктов. Так, карбонат калия позволяет синтезировать 2-арилбензофуран **85**, в то время как в присутствии ацетата натрия в результате карбонилирования образуется сложный эфир **86**.

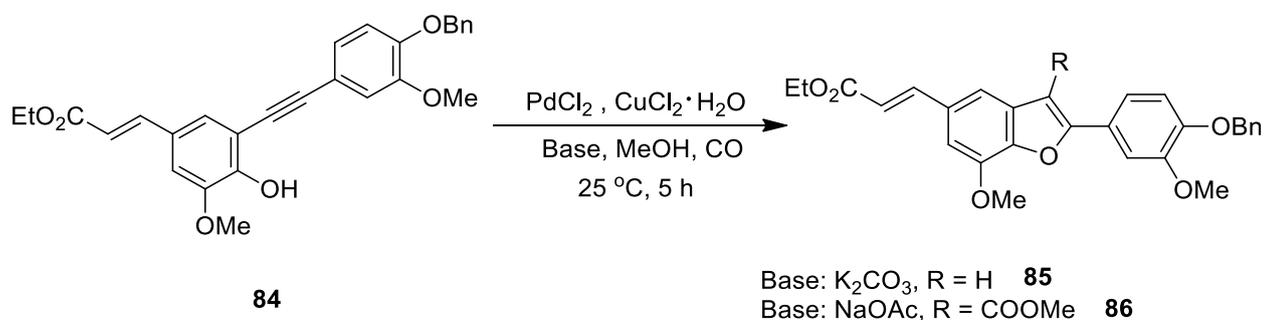


Схема 27.

В публикации [64] была представлена аналогичная циклизация ацетиленов **87** с монооксидом углерода. Процесс проводили в метаноле в присутствии палладиевого катализатора, тетрабромид углерода и карбоната цезия. Представленный метод позволил синтезировать разнообразные бензофураны **88**, содержащие сложноэфирную группу в положении 3 (Схема 28).

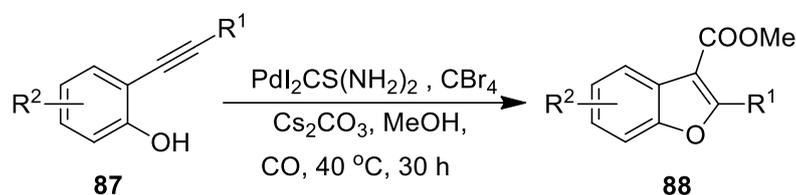


Схема 28.

В работе [65] было продемонстрировано, что циклизация *o*-гидроксифенилалкинов **89** с последующим присоединением хлорида цинка и конденсацией с дополнительным электрофильным реагентом приводит к 2,3-

замещенному бензофурану **82**. Первоначально реакцию проводили с бутиллитием при комнатной температуре (Схема 29). Затем при нагревании последовательно с хлоридом цинка в толуоле и цианидом меди в тетрагидрофуране генерировали *in situ* медно-цинковый комплекс **91**. Дальнейшее взаимодействие соединения **91** с различными реагентами позволило синтезировать широкий круг бензофуранов **92** с разнообразными заместителями в положении 3. При этом было показано, что при нагревании цинкового интермедиата **90** в толуоле образуется продукт **93**.

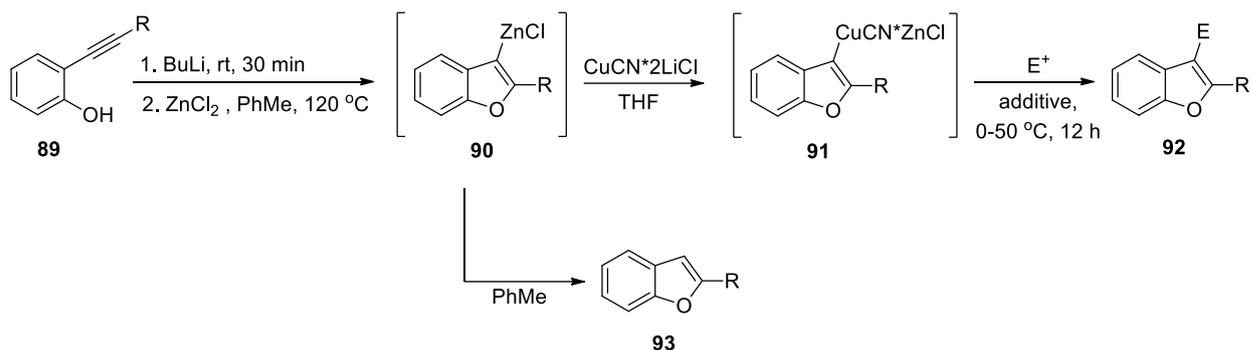


Схема 29.

Бензофурановые производные **95** могут быть получены циклизацией фенола **94** в присутствии родиевого катализатора [66]. Реакцию проводили при нагревании исходного алкина в смеси толуола и воды (Схема 30). Следует отметить, что, как и в рассмотренном выше случае добавление в реакционную массу дополнительных компонентов позволяет синтезировать 2,3-дизамещенные бензофураны **96**.

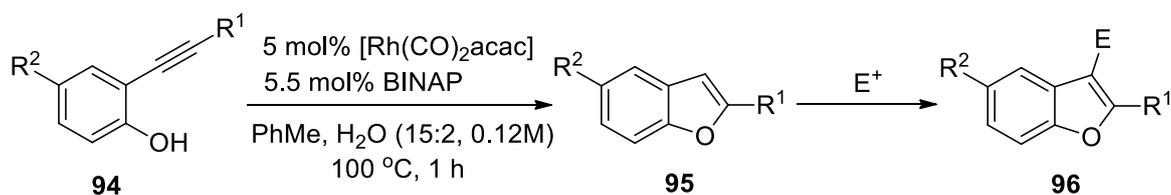


Схема 30.

Интересная циклизация алкинов **97** с участием соединений меди описана в работе [67]. В этом случае в зависимости от используемой медной соли образуются 2-арилбензофураны **98**, содержащие галогеновые остатки или нитрильную группу в положении 3. Целевые продукты **98** получали при длительном нагревании в ДМФА в атмосфере кислорода (Схема 31).

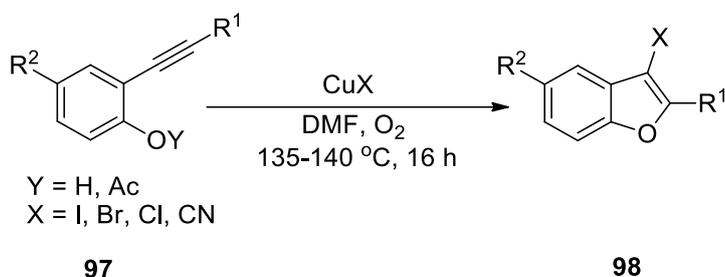


Схема 31.

В качестве реагента для циклизации 2-метоксифенилацетиленов **99** может быть использован молекулярный иод [68]. Проведение вышеуказанного взаимодействия в присутствии (трифторметил)-триметилсилана, фторида калия и иодида меди позволило синтезировать 2-арил-3-трифторметилбензофураны **100**. Первоначально исходный алкин **99** перемешивали с иодом без растворителя при 40 °С, а затем нагревали с остальными компонентами в ДМФА (Схема 32). Стоит отметить, что данный метод применим только для диарилалкинов, и при использовании 1-алкил-2-фенилацетиленов целевые продукты не образуются.

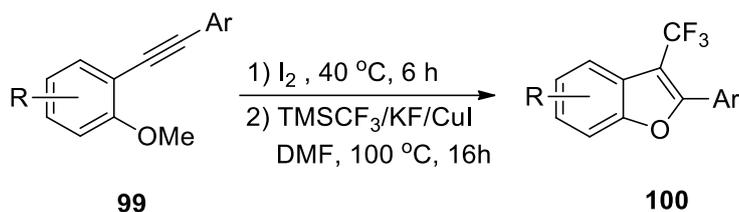


Схема 32.

2-Алкинилфенолы **101** могут быть использованы для получения селеновых производных 2-арилбензофуранов. Так реакция соединений **101** с дизамещенными диселенидами **102** в присутствии иодида меди приводит к продуктам **103** [69]. Рассматриваемое взаимодействие проводили в ДМСО при комнатной температуре (Схема 33).

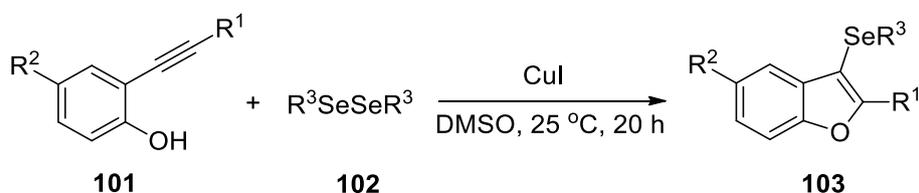


Схема 33.

Установлено, что селенсодержащая функциональная группа в положении 3 обладает высокой реакционной способностью. Например, при взаимодействии 2-

фенил-3-фенилселенилбензофурана **104** с н-бутиллитием было получено литиевое производное **105**, которое далее можно использовать в различных превращениях (Схема 34).

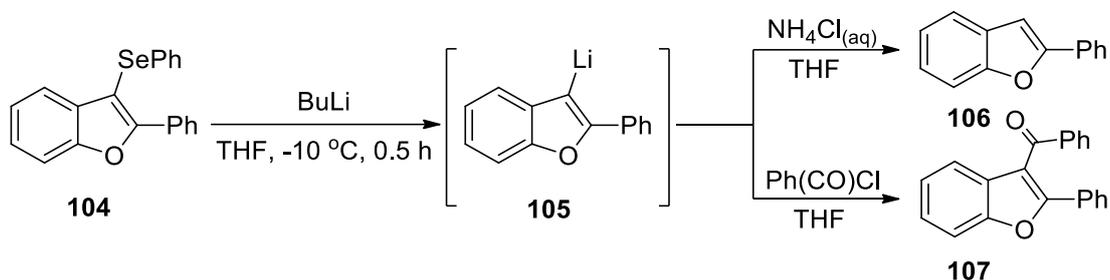


Схема 34.

В работе [70] был предложен метод получения 3-алкинилбензофуранов **110** замещенных по положению 2. Рассматриваемый подход основан на взаимодействии 2-алкинилфенолов **108** с бензоиодосолями **109**. Реакцию проводили с использованием каталитического количества трихлорида золота в тетрагидрофуране при комнатной температуре (Схема 35). Показано, что полученные 3-алкинилбензофураны **110** могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза конденсированных полигетероциклических систем.

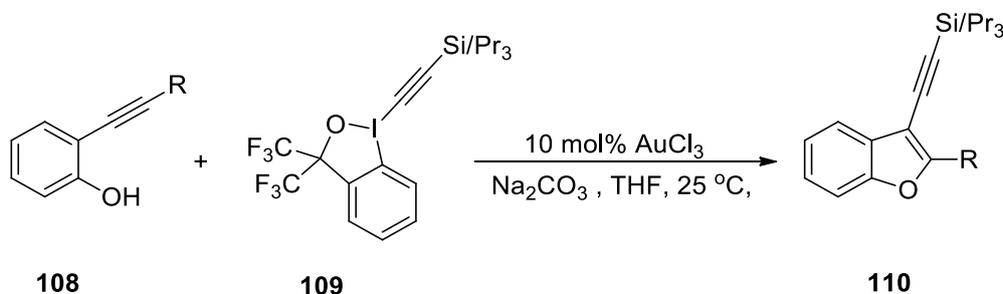


Схема 35.

Разнообразные 3-винилбензофурановые производные **113** были получены взаимодействием эфиров **111** с арилбороновыми кислотами **112** [71]. Продукты **113** синтезировали при кипячении в трифторэтаноле в присутствии диацетата никеля (Схема 36). На основе представленной циклизации был предложен эффективный метод получения антиаритмического препарата амиодарона **114**.

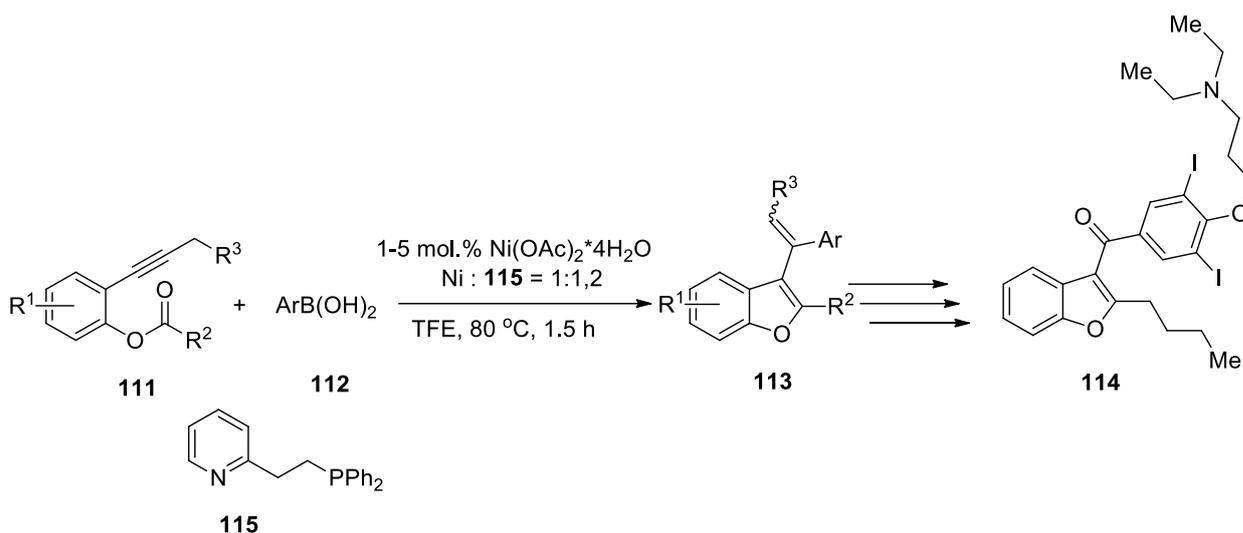


Схема 36.

Группа исследователей [72] применила каталитическую систему, состоящую из комплекса никеля с 1,3-ди(1-адамантил)имидазольным лигандом для синтеза 3-ацилбензофуранов **117**. Реакцию проводили при нагревании исходных *O*-ацилированных *орто*-гидроксиарилацетиленов **116** в ДМФА (Схема 37). Ключевой особенностью представленного метода является никель-катализируемый перенос ацильного остатка с атома кислорода в положение 3 бензофуранового фрагмента.

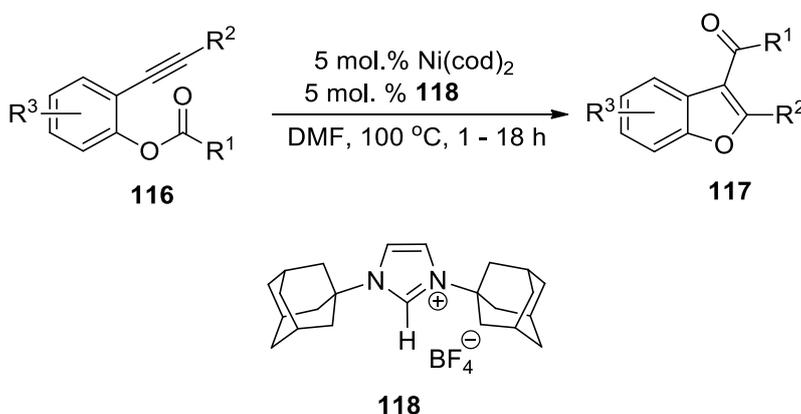


Схема 37.

В литературе описано взаимодействие 2-алкиниланизолов **119** с дисульфидами приводящее к 2-арилбензофуранам **120**, содержащим сульфидный фрагмент в положении 3 [73]. Реакцию проводили при нагревании исходных компонентов в хлористом метиле в присутствии хлорида железа (III) (Схема 38). Было показано, что для проведения процесса необходимо эквивалентное

количество данного реагента. Предложенный в работе метод также был использован для получения селеновых и теллуриновых аналогов. Далее на основе бензофуранов **120** через литиевое производное были синтезированы спирты **122**.

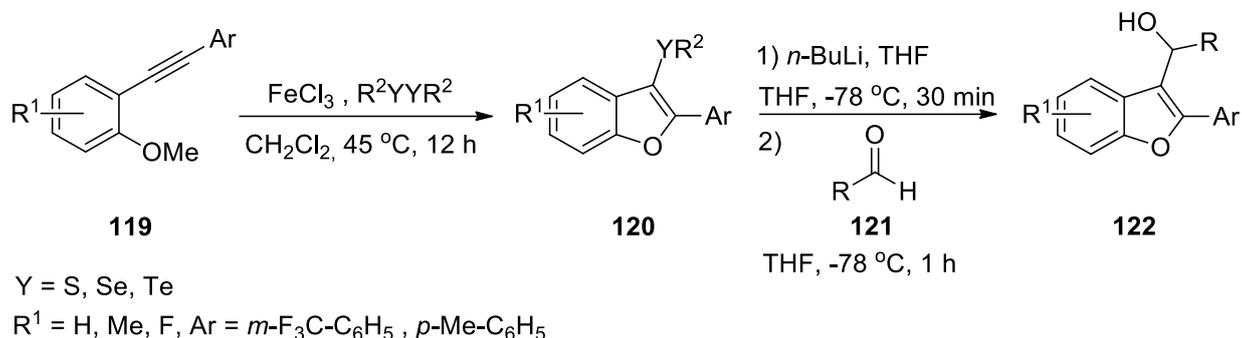


Схема 38.

Внутримолекулярной циклизацией производных 2-арилэтинилфенолов **123** были получены 2,3-дизамещенные бензофураны **124** и **125** [74]. Для осуществления процесса исходное соединение **123** нагревали в толуоле в присутствии каталитических количеств комплекса {[Au(IPr)]₂OH}BF₄ (Схема 39). Особенностью рассматриваемой реакции является способность миграции *n*-метоксибензильной (PMB) группы при координации и демеаллировании с соединением золота. В большинстве случаев бензофураны **124** и **125** образовывались в виде неразделимой смеси региоизомеров в соотношении 10:1.

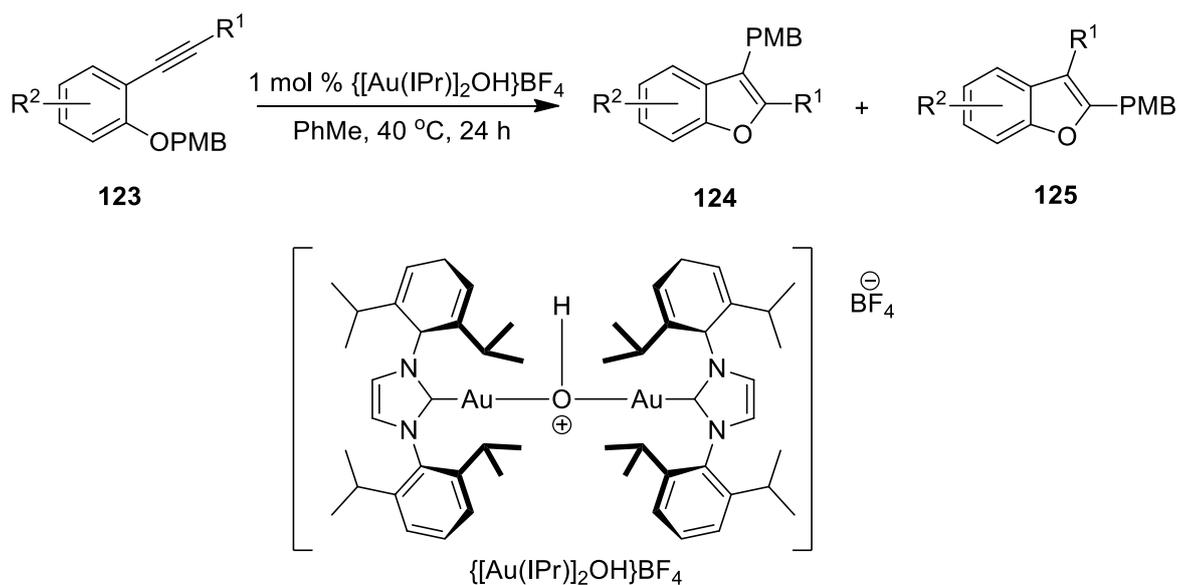


Схема 39.

Эффективный синтез 2-арилбензофуранов **127** может быть осуществлен внутримолекулярной циклизацией производных гидроксиарилацетиленов **126** с использованием фосфазенов **128**, выступающих в качестве сильного основания [75]. Реакцию проводили в ДМСО при 30 °С в присутствии каталитического количества соединения **128** (Схема 40). При этом использование других растворителей и оснований не позволило осуществить представленное превращение.

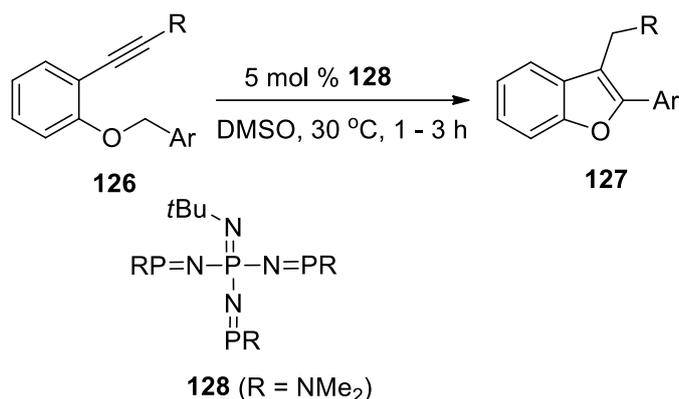


Схема 40.

Группа исследователей [76] применила разработанный ранее метод синтеза 2-арил-3-карбоксихиндолов для получения бензофуранового аналога **132**. Исходное соединение **129** нагревали в ДМФА с добавлением карбоната калия в атмосфере углекислого газа (Схема 41). Авторы предполагают, что процесс протекает через катализируемую основанием внутримолекулярную циклизацию и последующее улавливание генерируемого *in situ* бензофуранильного аниона молекулой CO₂.

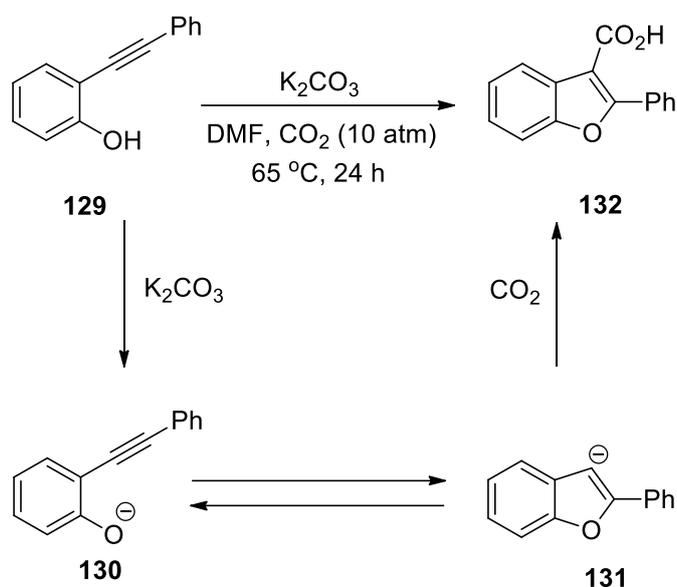


Схема 41.

В литературе описан эффективный способ получения разветвлённых диарилалканов **135**, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент [77]. В этом случае *o*-арилалкинилфениловый эфир **133** и стирол нагревали в ДМСО в присутствии *трет*-бутилата калия (Схема 42). Было показано, что основание катализирует как циклизацию ацетиленов **133**, так и последующее присоединение стирола к продукту **136**.

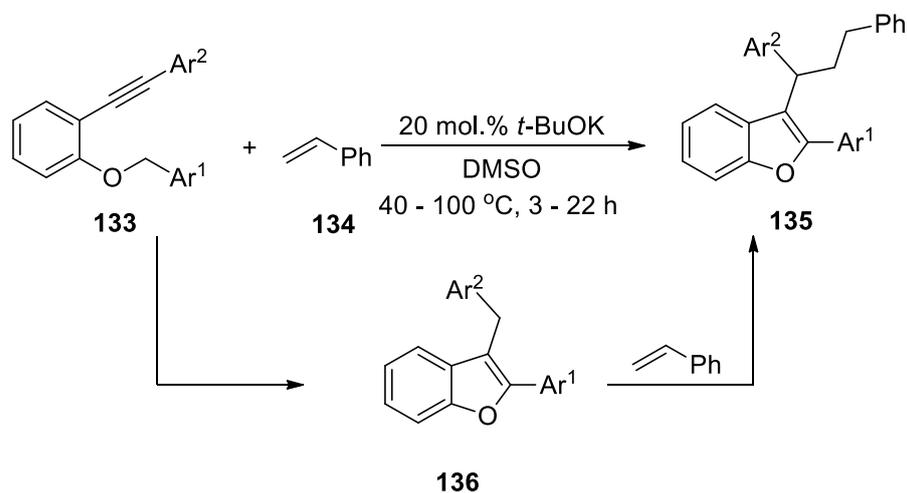


Схема 42

Таким образом, на основе циклизаций арилацетиленов могут быть синтезированы разнообразные производные 2-арилбензофуранов. В тоже время, многостадийный синтез исходных соединений этого класса ограничивает возможность применения данного подхода.

1.4. Синтезы с участием замещенных 2-гидроксистиролов

В качестве исходных соединений для получения 2-арилбензофуранов могут быть использованы *o*-гидроксистиролы. Этот метод аналогичен подходу с применением арилзамещенных алкинов, который был описан в предыдущем разделе. Однако в этом случае для осуществления процесса требуется добавление дополнительного окислителя или дегидрирующего агента. В ранних работах для синтеза производных бензофурана из *o*-гидроксистиролов использовался 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон (DDQ) [78]. Аналогичная реакция применялась для получения фурокумаринов **138** [79]. Для проведения циклизации стирол **137** кипятили в толуоле в присутствии DDQ в течение 8 ч (Схема 43). Представленный метод позволяет синтезировать соединения **138** с умеренными выходами.

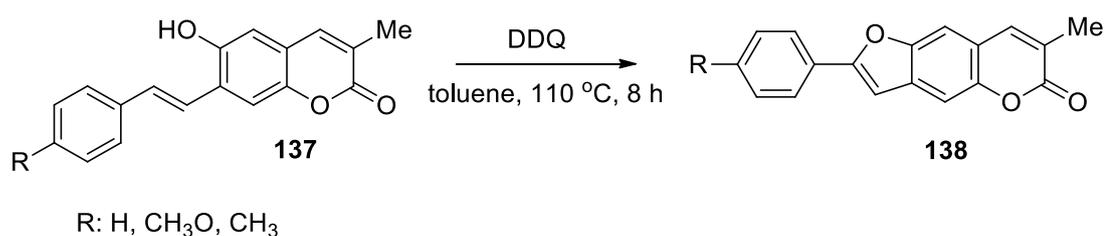


Схема 43.

Бензофураны **141** были получены из 2-гидроксифенилалкенов **139** с применением комплекса ванадия в качестве катализатора [80]. Исходный стирол **139** последовательно нагревали с *трет*-бутилгидропероксидом (ТВНР) в хлористом метиле в присутствии VO(асас)₂ и затем в трифторуксусной кислоте (Схема 44). Было показано, что в кислотных условиях промежуточно образующиеся *o*-гидроксифенилкетоны **140** циклизуются в целевые 2-замещенные бензофураны **141**.

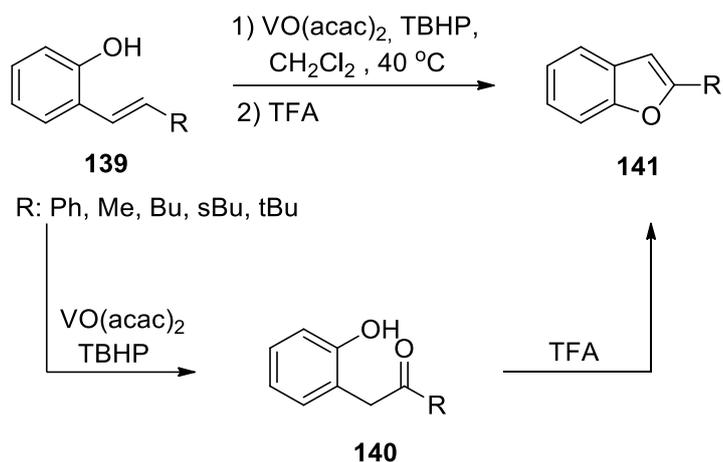


Схема 44.

Эффективный метод синтеза 2-арилбензофуранов **143** из 2-гидроксистильбенов был предложен в работе [81]. Рассматриваемый подход основан на порционном добавлении иода к смеси дифенилэтилена **142** и карбоната калия в ТГФ при комнатной температуре (Схема 45). Описанный протокол также может быть использован для получения нафтофурановых производных.

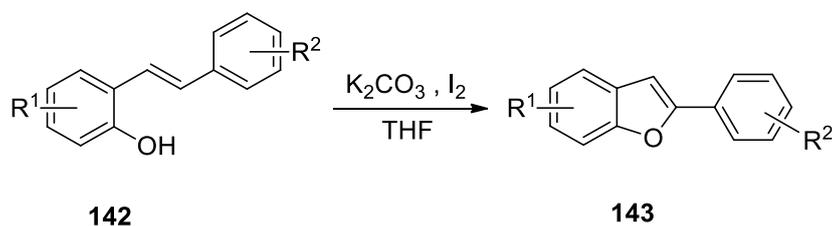


Схема 45.

На основе реакции МакМурри был разработан двухстадийный способ получения 2-арилбензофуранов [82]. Первоначально салициловые альдегиды **144** и арилальдегиды **145** перемешивали в ТГФ в присутствии цинкового порошка и тетрахлорида титана в атмосфере аргона. Затем при окислительной циклизации полученных *o*-гидроксистильбенов **146** образовывались целевые продукты **147** (Схема 46).

атмосфере (Схема 48). Было показано, что добавление ингибитора полимеризации (ТЕМРО) позволяет повысить выход целевых бензофуранов **153**.

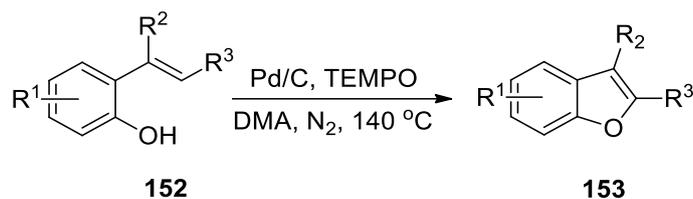


Схема 48.

В качестве прекурсоров для синтеза производных 2-арилбензофуранов могут быть использованы не только *o*-гидроксистирола. Так, в публикации [85] продемонстрирован способ получения 2-арил-3-формилбензофуранов **155** из *o*-метоксистиролов **154**. Первоначально винилхлориды **154** кипятили с трибромидом бора в хлористом метиле в течение 5 часов (Схема 49). Последующее нагревание реакционной смеси в ДМСО приводило к образованию 3-формил-2-арилбензофуранов **155**.

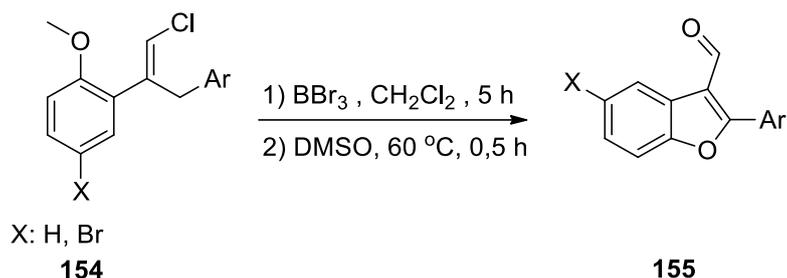


Схема 49.

Многостадийный метод получения производных бензофурана на основе халконов продемонстрирован в работе [86]. Последовательная перегруппировка и циклизация 2-метоксиметилхалконов **156** приводила к промежуточному продукту **158** (Схема 50). Далее при использовании сильных кислот происходило образование 3-формилбензофуранов **159**. В тоже время, в слабых кислотах наблюдалась ароматизация дигидробензофуранов **158**, сопровождающаяся элиминированием молекулы метанола и приводящая к 3-ацилбензофуранам **160**.

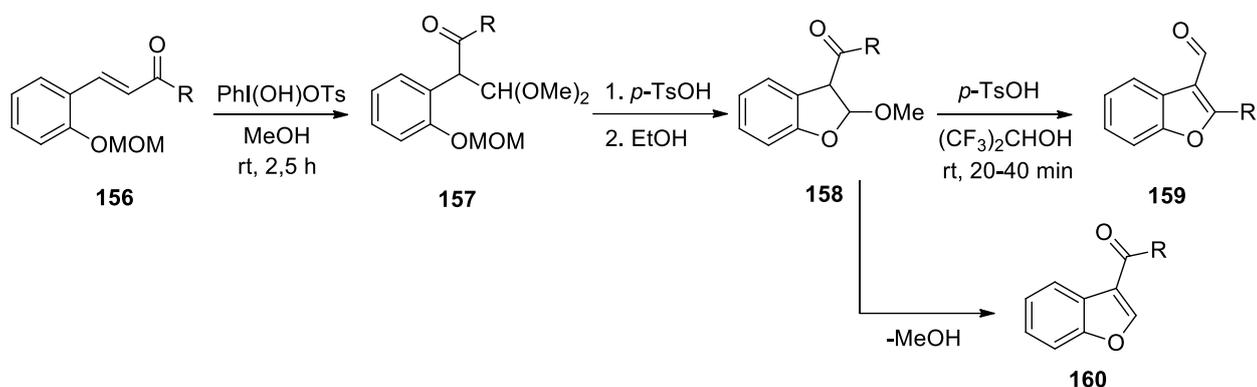


Схема 50.

В результате последовательной перегруппировки 2-метоксикалконовых эпоксидов с последующей циклизацией могут быть получены 2-арилбензофураны **163** [87]. Интермедиаты **162** получали из эпоксидов **161** под действием трифторида бора при комнатной температуре с последующим добавлением этилендиамина (Схема 51). Затем при длительном кипячении в кислотной среде образовывались целевые бензофураны **163**. Представленный метод был применен для синтеза природного соединения - стемофурана А.

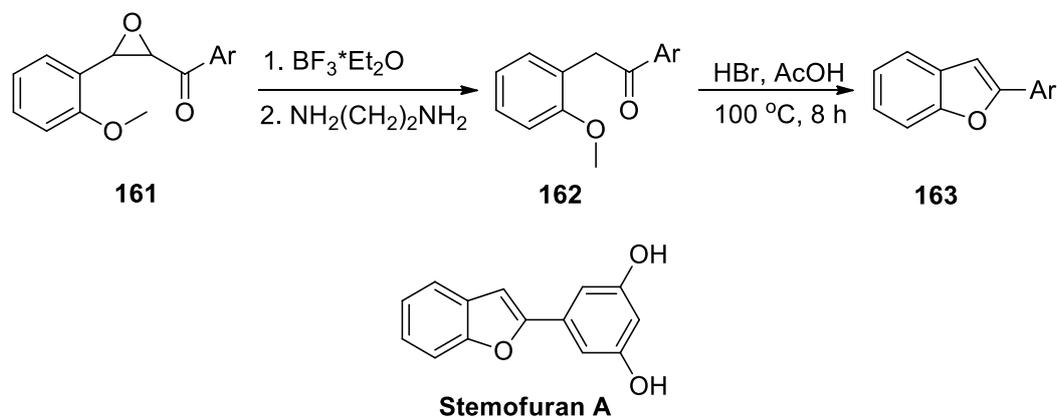


Схема 51.

Производные 3-алкенилбензофурана **166** могут быть получены при внутримолекулярной циклизации гидроксистирилов **164** в присутствии фосфиноксидов [88]. Реакцию проводили при нагревании в *m*-ксилоле в атмосфере аргона в течение 3 часов (Схема 52). Было показано, что реакция протекает через *O*-ацильное производное **165**, которое далее в присутствии фосфиноксидов превращается в бензофуран **166**.

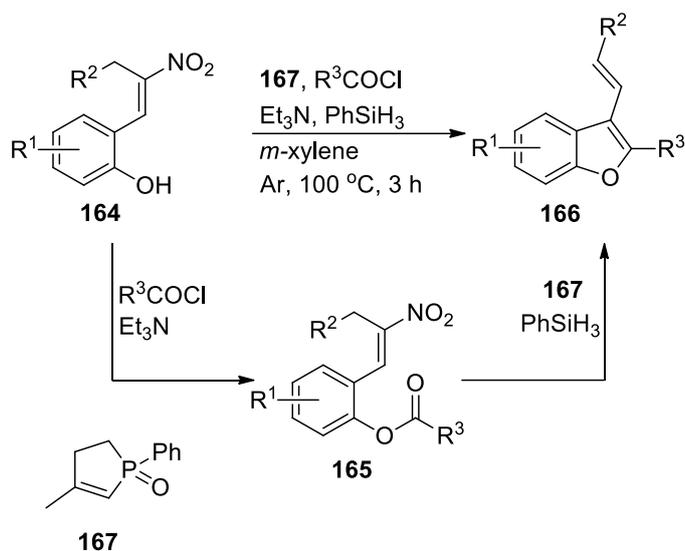


Схема 52.

В работе [89] предложен метод синтеза 2,3-дизамещенных бензофуранов **170** взаимодействием алкенилфенолов **168** с альдегидами **169**. Реакцию проводили в присутствии трифлимида (HNTf₂) и триметилсилил трифлата (TMSOTf) в дихлорметане при комнатной температуре (Схема 53). Отличительной особенностью данного метода является возможность получения бензофуранов **170** в одну стадию без выделения промежуточных продуктов.

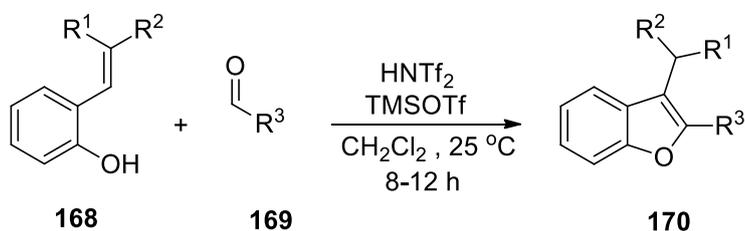


Схема 53.

Таким образом, производные гидроксистировлов могут выступать в качестве эффективных прекурсоров для получения 2-арилбензофуранов. В ряде случаев, рассматриваемые подходы включают использование дополнительных окислительных реагентов.

1.5. Синтезы с участием карбонильных соединений

Наряду с реакциями циклизации гидроксиарилацетиленов распространенным методом синтеза бензофурановых производных являются

превращения с участием карбонильных соединений. Большинство процессов этого типа протекает в присутствии оснований и катализируется комплексами переходных металлов. Так, в работе [90] 2,3-диарилбензофураны получали взаимодействием бензилфенилкетонов **171** с *o*-дибромбензолами **172**. Исходные компоненты кипятили в присутствии диацетата палладия в *o*-ксилоле в течение 6 часов (Схема 54).

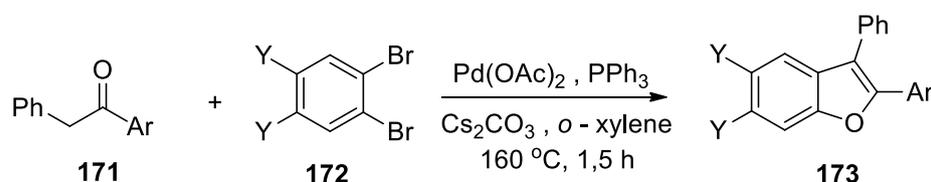


Схема 54.

Помимо реакций арилирования бензилкетонов бензофураны могут быть получены циклизацией 1-(2-галогенарил)кетонов **175** в основной среде [91]. Так, кетоны **174** кипятили в толуоле в присутствии палладиевого катализатора и *tert*-бутоксид натрия (Схема 55). Представленный метод также может быть применен для синтеза родственных бензотиофенов.

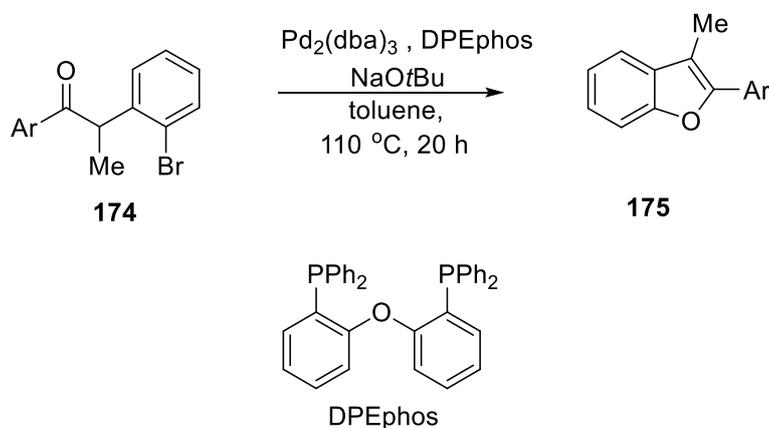


Схема 55.

Разнообразные 2,3-дизамещенные бензофураны были получены конденсацией *o*-бромфенолов **176** с кетонами **177** [92]. Первоначально исходные компоненты нагревали в толуоле в присутствии диацетата палладия и дитретбутилнеопентилфосфина (DTBNpP) в основной среде (Схема 56). Дальнейшую циклизацию проводили в хлористом метиле с использованием трифторуксусной кислоты. Рассматриваемый процесс включает α -арилирование

кетона с последующим кислотнокатализируемым образованием фуранового цикла.

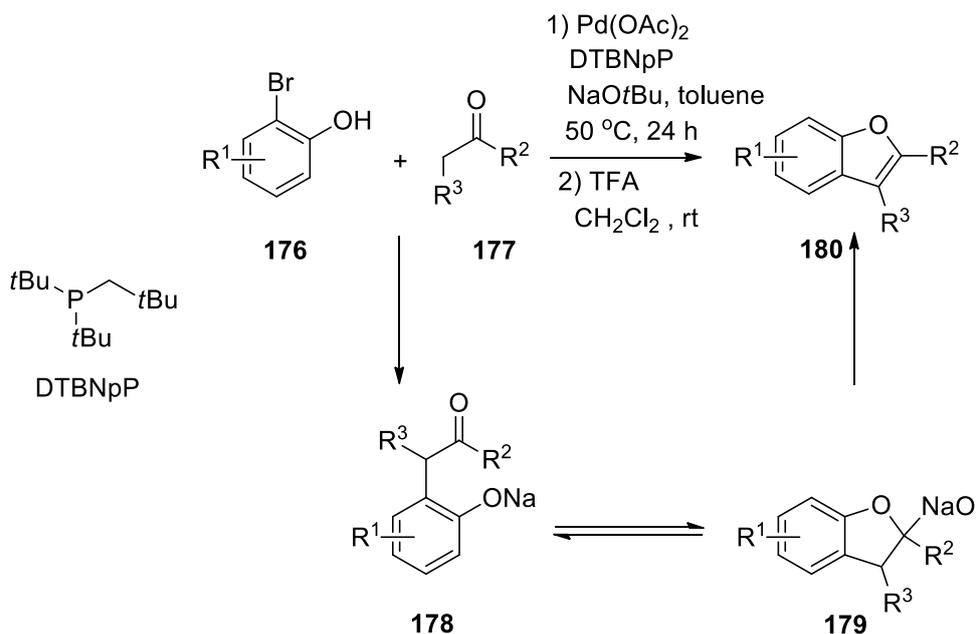


Схема 56.

В представленных выше работах 2-арилбензофураны получали реакцией кросс-сочетания с использованием комплексов палладия в качестве катализаторов. Кроме того, в литературе описан синтез производных бензофуранов **183** из бензилкетонов в присутствии родиевых соединений [93]. Кетоны **181** и дифторбензолы **182** кипятили в хлорбензоле в течение 6 часов (Схема 57). Важно подчеркнуть, что для рассматриваемого процесса не требуется использование основания.

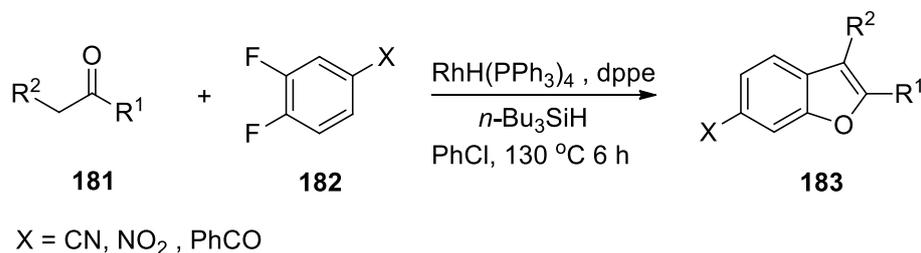


Схема 57.

Арилированием α -бромкетонов **185** в присутствии соединения галлия с последующей внутримолекулярной дегидратацией могут быть получены бензофураны **186** [94]. Фенолят **184** и бромпроизводное **185** перемешивали в ДМФА при комнатной температуре, затем добавляли каталитическое количество

трифлата галлия (Схема 58). Было показано, что 2,3-дифенилбензофураны **187** под действием УФ-облучения в присутствии иода претерпевают циклизацию с образованием нафтобензофуранов **188**.

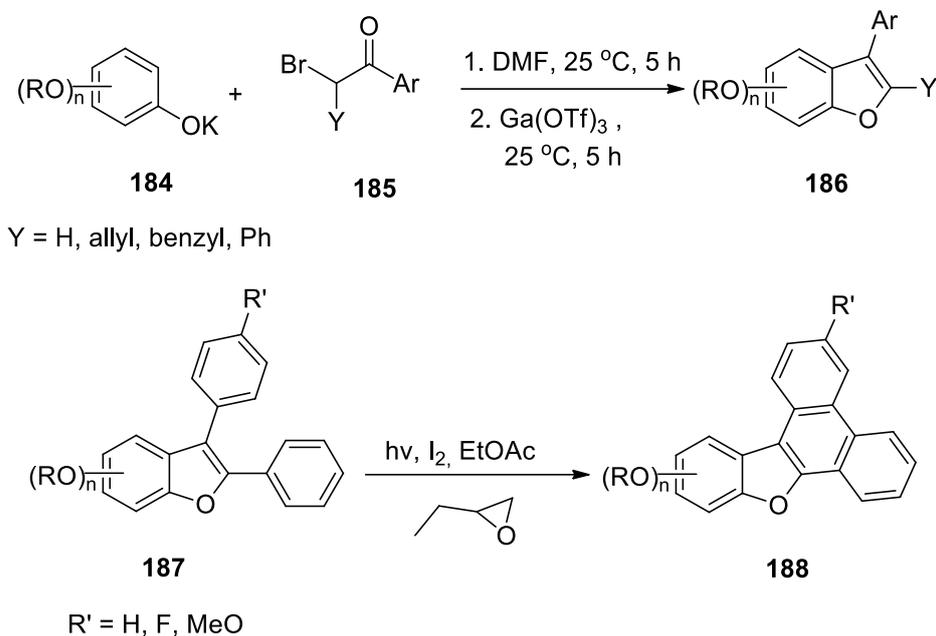
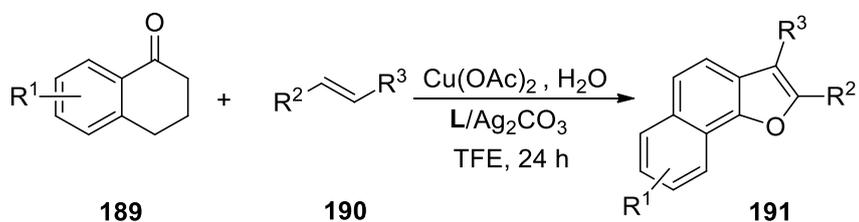


Схема 58.

В публикации [95] получали разнообразные производные фурана и нафтофурана [3+2]-циклоприсоединением олефинов к различным циклическим кетонам. Например, 2,3-дизамещенные нафтофураны **191** были синтезированы взаимодействием 1-тетралонов **189** и алкенов **190** при длительном кипячении в трифторэтаноле (Схема 59). Реакцию проводили в присутствии диацетата меди и различных азот- и фосфорсодержащих лигандов. Также было отмечено, что добавление карбоната серебра оказывает существенное влияние на выход целевых продуктов.



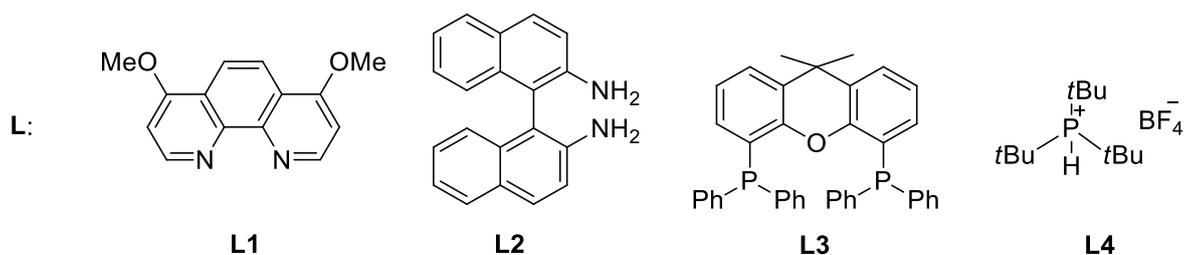


Схема 59.

Группа исследователей [96] разработала универсальный подход к синтезу бензофуранов, бензотиофенов и индолов с использованием α -(*o*-бромарил)кетонов. Представленная реакция основана на внутримолекулярной циклизации *o*-бромбензилкетонов **192** без применения соединений переходных металлов. Так, производные бензофурана **193** получали кипячением кетонов **192** в ДМФА в присутствии трет-бутилата калия (Схема 60). Представленный метод использовался в синтезе природного соединения – куместрола **195**.

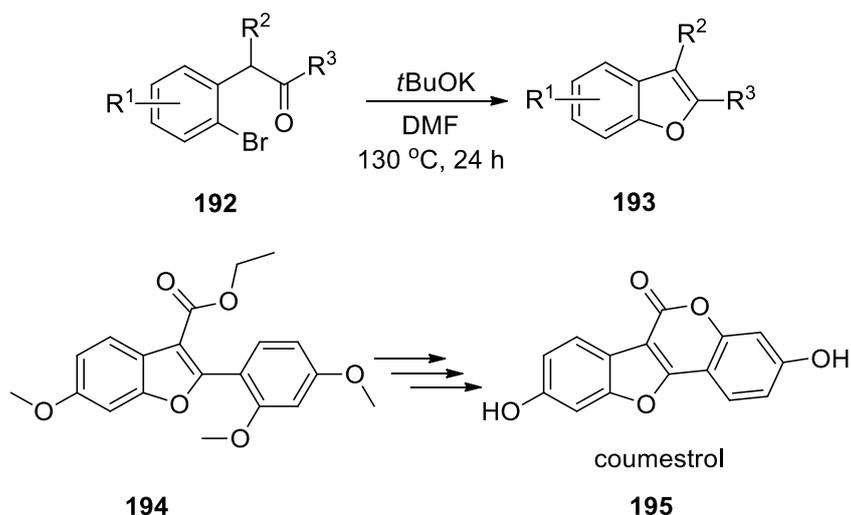


Схема 60.

Хиноны являются удобными исходными соединениями для построения бензофуранового ядра. Например, разнообразные полициклические производные бензофурана могут быть получены взаимодействием β -кетоэфиров с 1,4-бензохинонами [97]. Данный подход использовался для синтеза 2-фенилбензофуранов **198** [98]. Этилбензоилацетат **197** и 1,4-бензохинон **196** кипятили длительное время в толуоле в присутствии хлорида цинка (Схема 61). Рассматриваемая реакция была применена для синтеза биологически активных 2-арилбензофуранов [99].

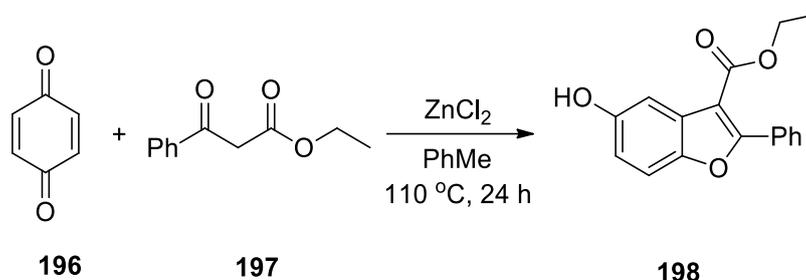


Схема 61.

Помимо β-кетозэфиров для получения бензофуранов могут быть использованы различные 1,3-дикетоны [100]. Например, взаимодействие производных бензохинона **199** с 1,3-дикарбонильными соединениями **200** приводило к 3-ацил-5-гидроксибензофуранам **201**. Исходные компоненты кипятили в толуоле в течение 10 ч с использованием трифлата меди в качестве катализатора (Схема 62). Рассмотренный подход позволяет синтезировать продукты **201** с выходами 45-91 %.

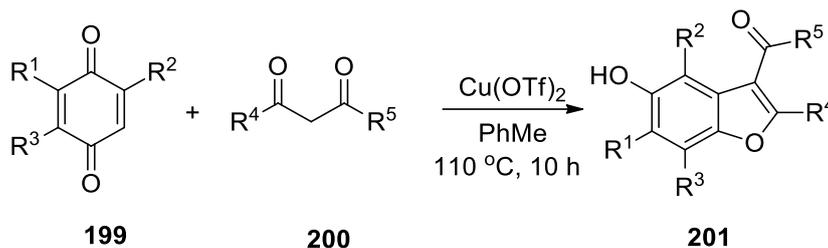


Схема 62.

Представленные выше методы синтеза бензофуранов включают использование β-дикарбонильных соединений. В тоже время, в работе [101] 2-арилбензофураны **204** получали взаимодействием 1,4-бензохинона **202** с различными ацетофенонами **203**. Реакцию проводили при нагревании в диоксане в присутствии трифлата скандия в течение 40 минут (Схема 63). Авторы предполагают, что реакция протекает через стадию образования винилэтилового эфира **206**, который далее реагирует с хиноном.

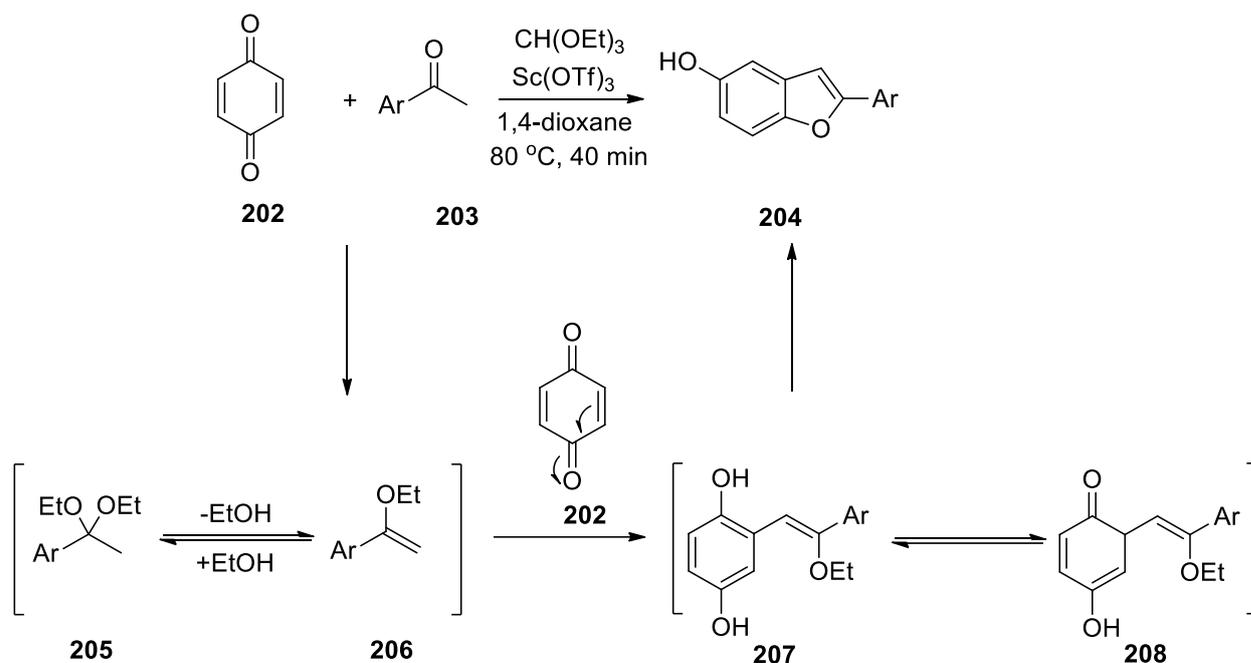


Схема 63.

Бензофураны **211** были получены конденсацией енонов **209** с формилхромонами **210** в присутствии трифенилфосфина [102]. Процесс проводили в хлороформе при комнатной температуре в течение 30 мин (Схема 64). Предполагается, что реакция протекает через 1,6-присоединение фосфина к кетону **209** с последующей циклизацией в цвиттер-ион **213**. Далее целевой 2,3-дизамещенный бензофуран **211** образуется в результате конденсации с альдегидом **210** и рециклизации хромонового цикла.

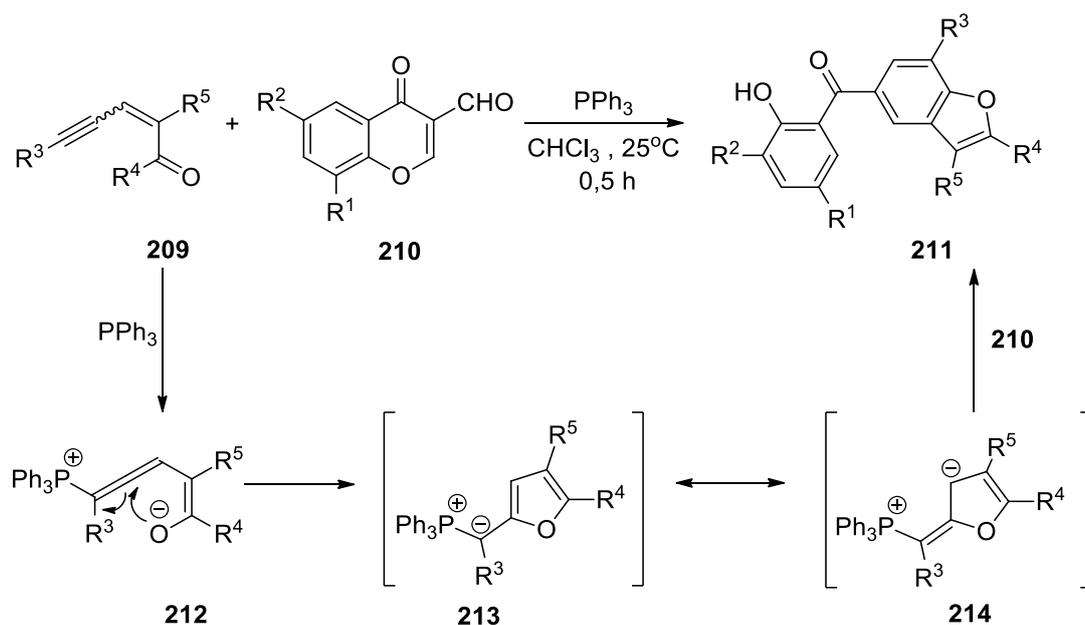


Схема 64.

Группа авторов [103] разработала метод синтеза полициклических продуктов **216**, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент. В представленной работе гидроксидикетон **215** нагревали в хлористом метиле в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфоновой кислоты (Схема 65). Рассматриваемый метод позволяет синтезировать производное карбазола **217**, которое может быть использовано для создания органичюлюминесцентных элементов.

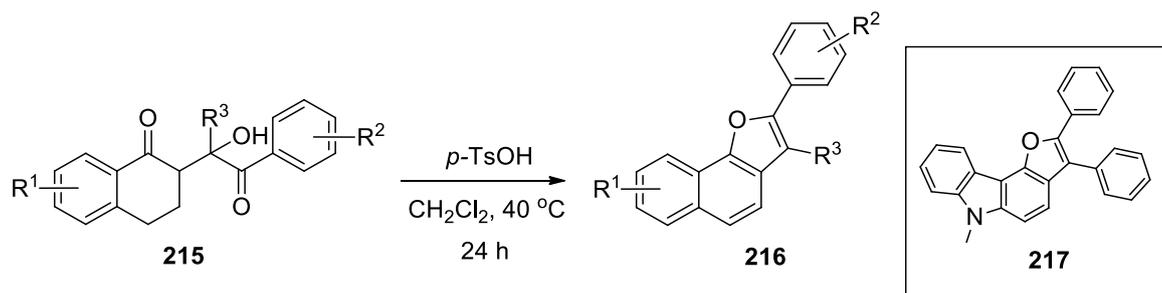


Схема 65.

В работе [104] продемонстрировано, что 2-арил-3-цианобензофураны **220** могут быть получены конденсацией бензамидов **218**, содержащих 8-аминохинолиновый фрагмент, с бензоилацетонитрилами **219**. В этом случае смесь исходных соединений нагревали в ДМСО с диацетатом меди и трет-бутилатом лития в течение 10 часов (Схема 66). В тоже время было показано, что проведение реакции в присутствии водного аммиака и карбоната натрия приводит к образованию изохинолинонов **221**.

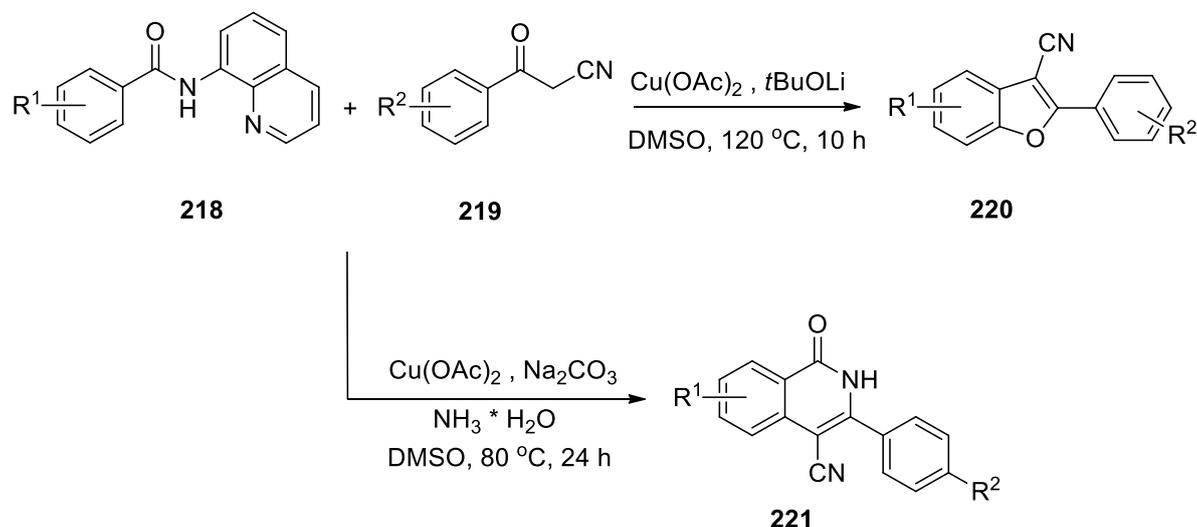


Схема 66.

На основе конденсации салициловых альдегидов с различными бензальдегидами был разработан двухстадийный способ синтеза 2-арилбензофуранов **225** [105]. Первоначально реакцию проводили в ТГФ при пониженной температуре в присутствии марганца и тетрахлорида титана в атмосфере аргона (Схема 67). Далее целевые бензофураны **225** образовывались в результате внутримолекулярной циклизации под действием *n*-толуолсульфокислоты.

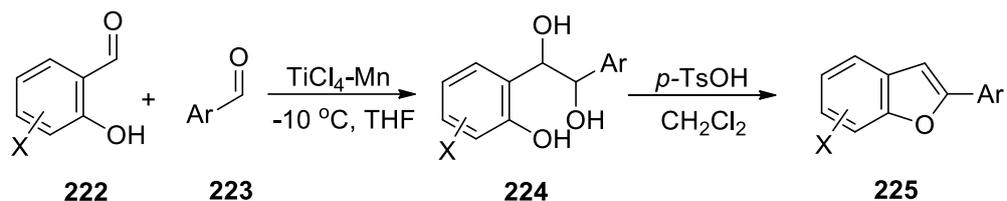


Схема 67.

В литературе описана конденсация ароматических альдегидов **227** с о-бромбензильными эфирами **226**, приводящая к 2-арилбензофуранам **228** [106]. Так, целевые продукты **228** получали нагреванием исходных компонентов в ДМФА в присутствии трет-бутилата калия (Схема 68). Авторы предполагают, что первоначальное взаимодействие реагентов и последующая циклизация протекают по радикальному механизму.

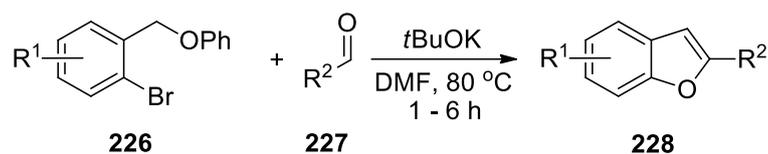


Схема 68.

Наряду с представленными выше реакциями кетонов и альдегидов производные бензофурана могут быть синтезированы на основе оксимов. Так, продукты **234** были получены циклизацией *O*-фенилоксимов [107]. Было показано, что процесс протекает в два этапа. На первой стадии при взаимодействии *O*-фенилгидроксиламинов **229** с карбонильными соединениями в этаноле в присутствии соляной кислоты образуются *O*-фенилоксимы **231** (Схема 69). Заключительная циклизация происходит под действием эфирата трехфтористого бора при нагревании в уксусной кислоте.

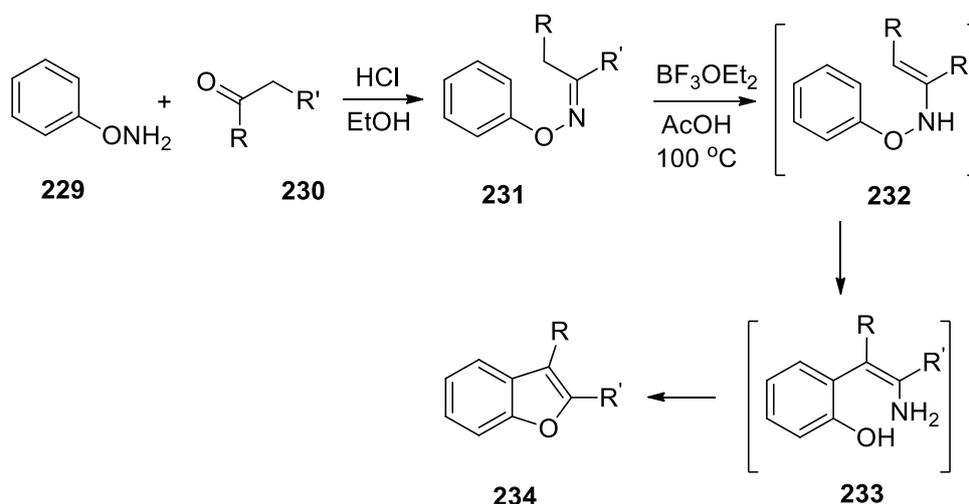


Схема 69.

Развитие представленного выше синтетического метода описано в работе [108]. Так, 2,3-дизамещенные бензофураны **236** получали реакцией О-фенилоксимов **235** с трифторацетилтрифлатом в присутствии триэтиламина (Схема 70). При этом использование трифторуксусного ангидрида приводило к дигидробензофуранам **237**. В дальнейшем авторы продемонстрировали возможность применения данной реакции в синтезе природных соединений: стемофурана А и еупоматеноида 6 [109].

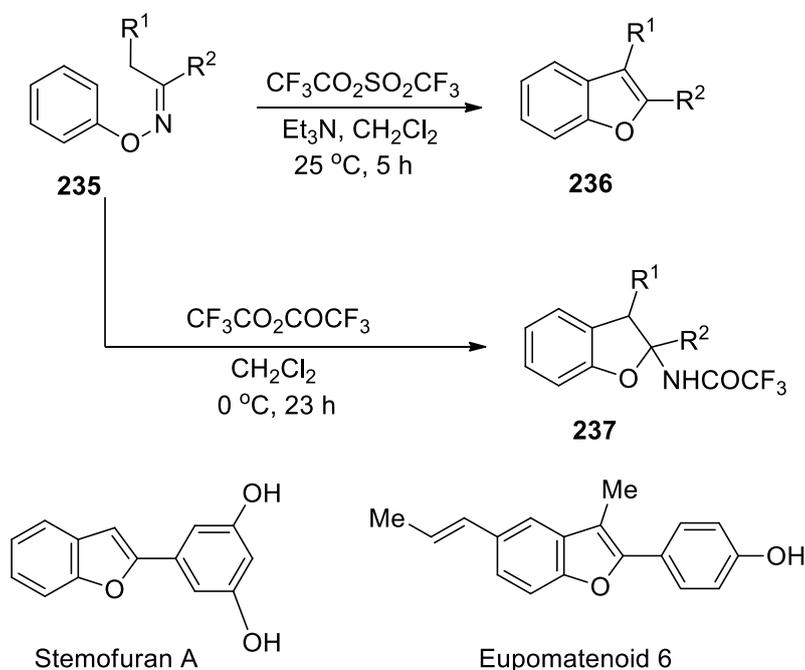


Схема 71.

Разнообразные бензофураны **242** получали взаимодействием феноксиацетимидов **240** с кетонами **241** [110]. Было продемонстрировано, что исходные соединения **240** могут быть синтезированы O-арилацией ацетогидроксиматов **239** с использованием комплексов палладия (Схема 72). При этом целевые продукты **242** образовывались при конденсации с кетонами **241** в диоксане в присутствии соляной кислоты.

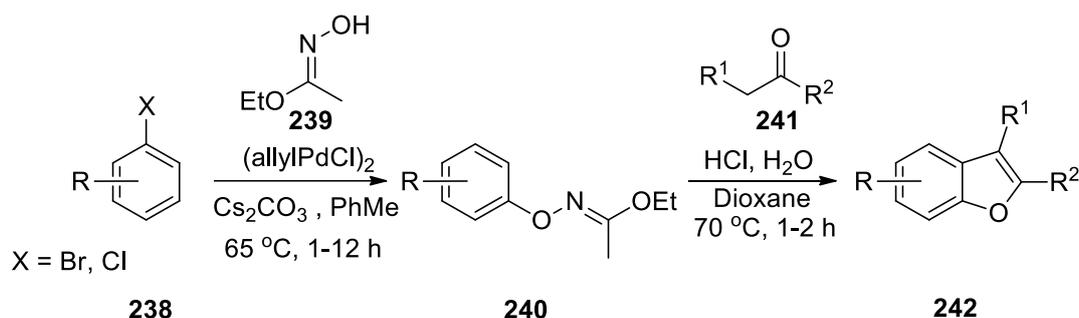


Схема 72.

Авторы [111] показали, что для получения исходных O-арилоксимов **245** можно использовать реакцию оксимов **243** с диарилиодониевыми солями **244**. Дальнейшая гетероциклизация без выделения интермедиатов **246** в рассмотренных выше условиях (HCl, диоксан, 70 °C) позволила синтезировать широкий круг 2-арилбензофуранов **247** (Схема 73). В рассматриваемой работе предполагается, что механизм процесса аналогичен широко известному синтезу индолов по Фишеру, и реакция протекает через [3,3]-сигматропный сдвиг с последующей внутримолекулярной циклизацией.

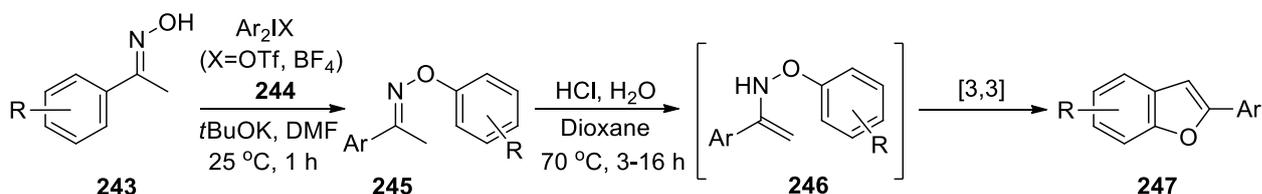


Схема 73.

Таким образом, разнообразные карбонильные соединения могут быть использованы для получения большого круга замещенных 2-арилбензофуранов. Представленные подходы находят широкое применение в синтезе природных и биологически активных соединений, содержащих бензофурановый фрагмент.

1.6. Конденсация арилглиокселей с енолами

Общий способ получения 2-арилбензофуранов основан на взаимодействии гидроксильных производных с арилглиокселями. Рассматриваемый метод позволяет использовать в качестве исходных соединений большой набор доступных фенолов. В этом случае широкое применение находит методология многокомпонентных реакций. Например, конденсацией арилглиокселей **248**, фенолов **249** и *n*-толуолсульфонотиоамида **250** были синтезированы 2-арилбензофураны **251**, содержащие тозиламидный фрагмент [112]. Процесс проводили в присутствии трихлорида индия в хлористом метиле при комнатной температуре (Схема 74).

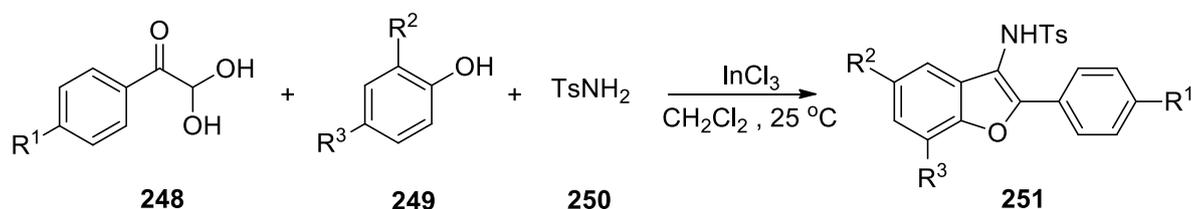


Схема 74.

В аналогичной многокомпонентной конденсации арилглиокселей **252**, бензамида **253** и фенолов **254** в качестве катализатора использовали вольфрамвосерную кислоту (TSA) [113]. Смесь исходных соединений нагревали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ без растворителя в течение 1,5-4 часов (Схема 75). Авторы предполагают, что первоначально в результате взаимодействия образуются интермедиаты **255**. Последующая внутримолекулярная циклизация соединений **255** приводит к целевым 2-арилбензофуранам **256**.

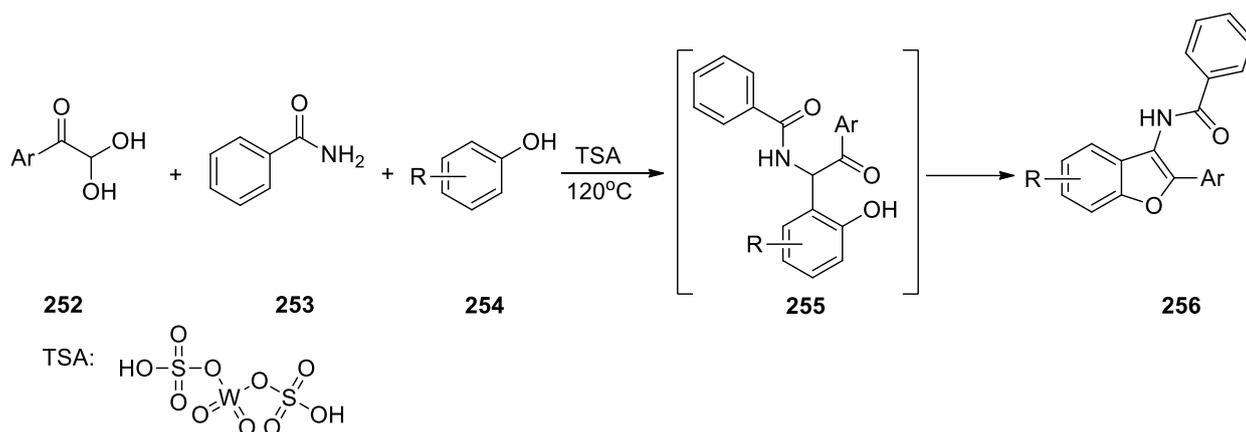


Схема 75.

Диарилбензофураны **259** могут быть получены конденсацией арилглиокселей **257** с фенолами **258** [114]. Процесс проводили при нагревании в ТГФ в присутствии трифторуксусной кислоты в течение 18-24 ч (Схема 76). Следует отметить, что в этом случае в реакцию вступают два эквивалента фенола, один из которых участвует в образовании бензофуранового ядра.

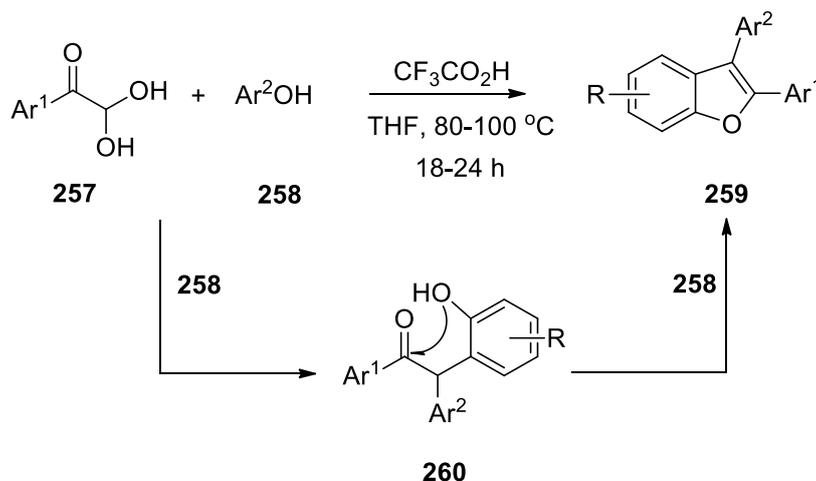


Схема 76.

Циклические β -дикарбонильные соединения **261a-g** могут вступать в трехкомпонентную конденсацию с арилглиоксалями **262** и фенолами **263** с образованием 2-арилбензофуранов **264** [115]. Оптимальные условия для проведения рассматриваемого превращения включают нагревание исходных компонентов в дихлорэтано в присутствии трихлорида железа (Схема 77). Вероятный механизм представленной реакции предполагает первоначальную конденсацию соединений **261** с арилглиоксалями. Далее фенолы **263**

присоединяются к интермедиату **265**, и последующая внутримолекулярная циклизация приводит к целевым 2-арилбензофуранам **264**.

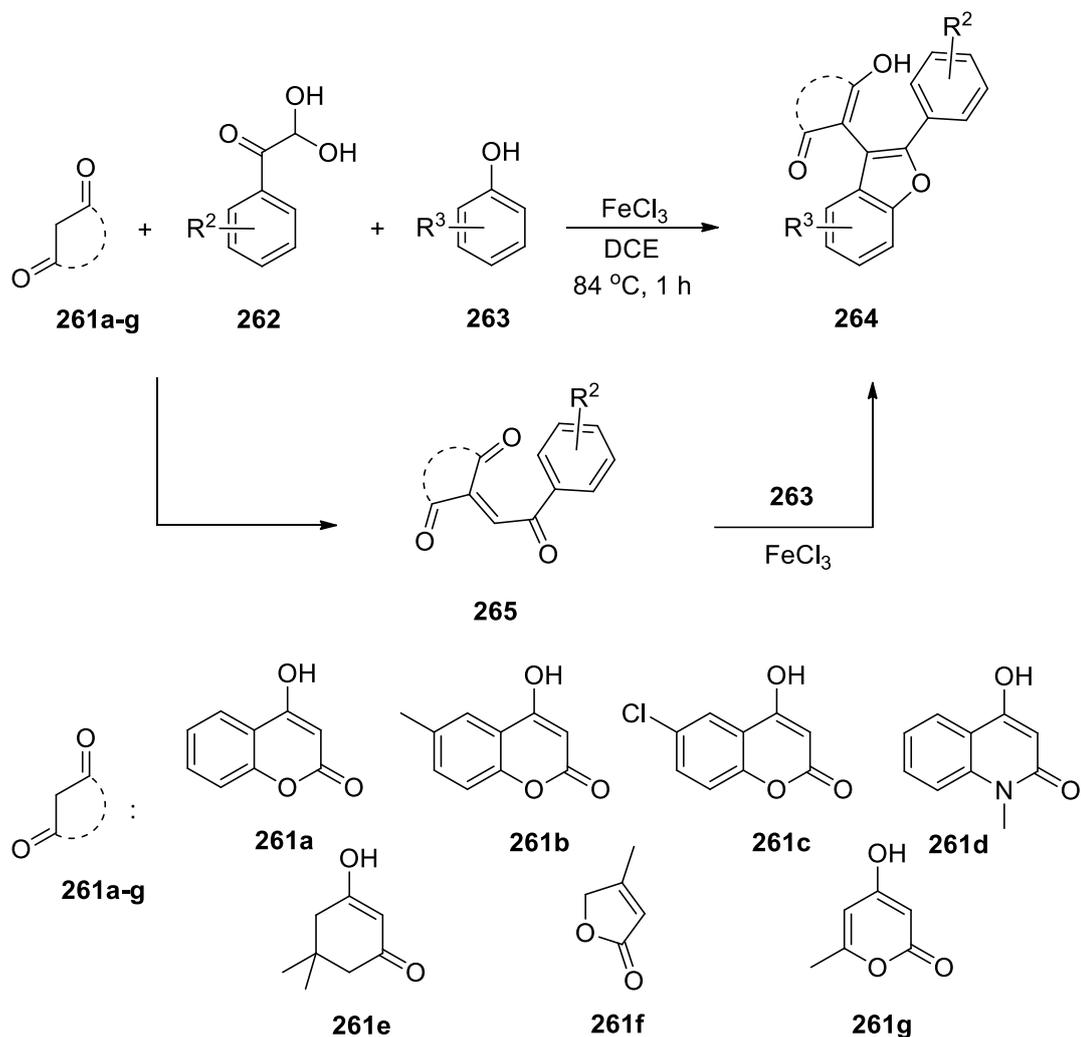


Схема 77.

Также было показано, что интермедиат **268** в присутствии метансульфоновой кислоты способен присоединять вторую молекулу 4-гидроксикумарина (Схема 78). В результате представленного взаимодействия образуются 2-арил-3-хроменилфурохроменоны **267**.

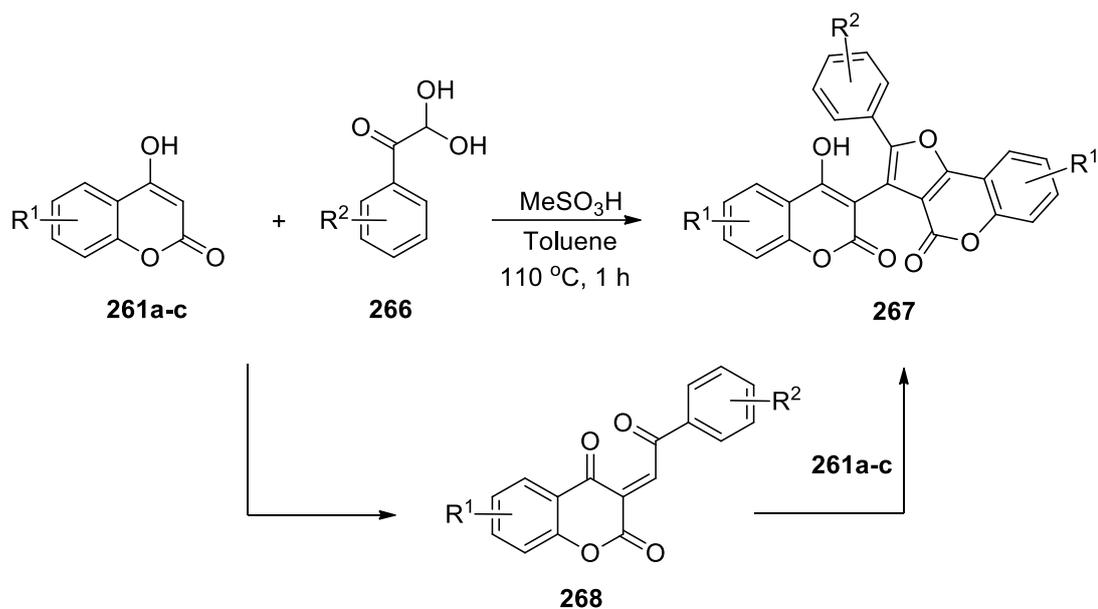


Схема 78.

Авторы [116] продемонстрировали возможность получения производных 2-арилбензофуранов **276** и **279** многокомпонентной конденсацией енолов **269** и арилглиокселей **270** в присутствии 4-диметиламинопиридина **271**. Было показано, что реакция протекает через образование солей **272**, которые образуются при кипячении в ацетонитриле в течение 5 часов (Схема 79). Дальнейшая реакция с фенолами **274**, **277** приводила к целевым 2-арилбензофуранам **276**, **279**.

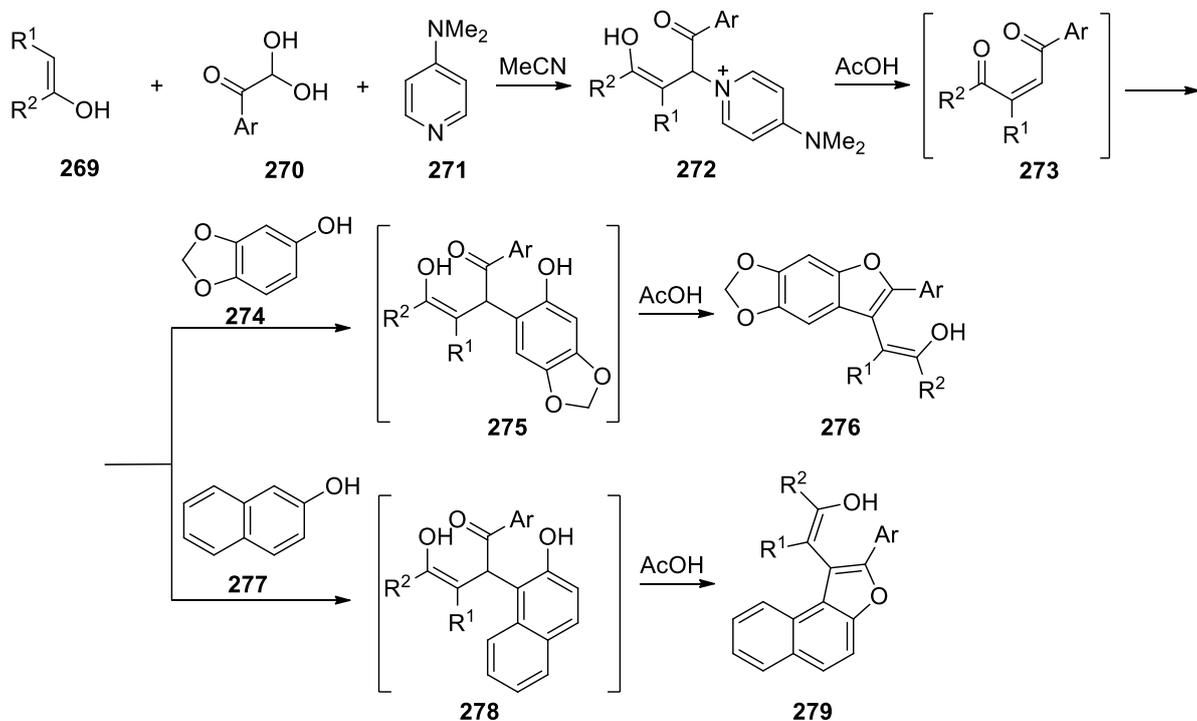


Схема 79.

В работе [117] предложен метод синтеза 2-арилфурилуксусных кислот **285** на основе аналогичной трехкомпонентной реакции с использованием кислоты Мельдрума. Первоначально взаимодействие исходных компонентов проводили в ацетонитриле в присутствии триэтиламина. Дальнейшая циклизация осуществлялась при кипячении в смеси уксусной и соляной кислот в течение 15 мин (Схема 80). Предполагается, что на первой стадии процесса в результате многокомпонентной конденсации образуются дигидрокумарины **283**, которые далее претерпевают рециклизацию в кислотной среде в целевые 2-арилбензофуранил-3-уксусные кислоты **285**.

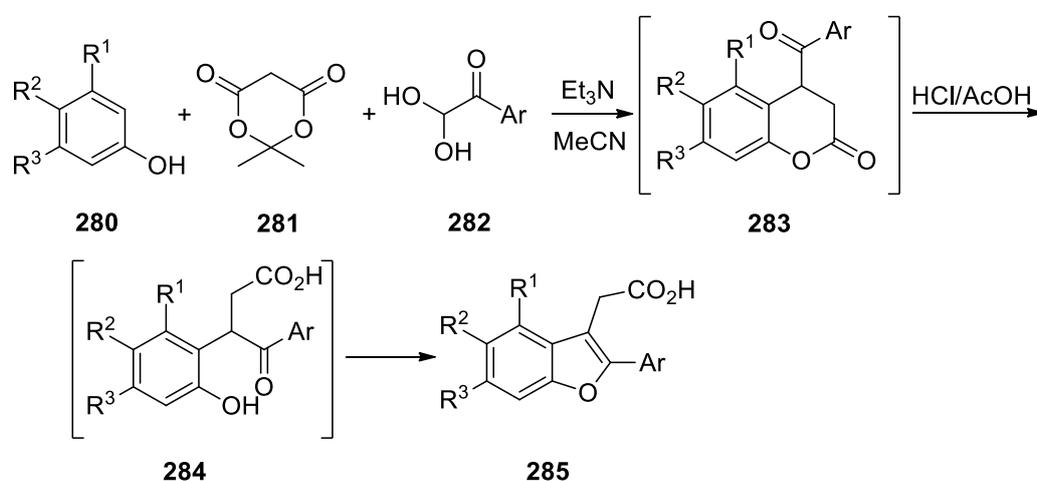


Схема 80.

Аналогичная многокомпонентная реакция с участием разнообразных флавонов **286** позволяет синтезировать широкий круг 2-арилфухрохроменилуксусных кислот **288** [118]. В этом случае первоначальную многокомпонентную реакцию проводили в *N*-метилпирролидоне в присутствии триэтиламина (Схема 81). Дальнейшее нагревание в присутствии уксусной и соляной кислот в течение 15 мин приводило к конечным продуктам **288**.

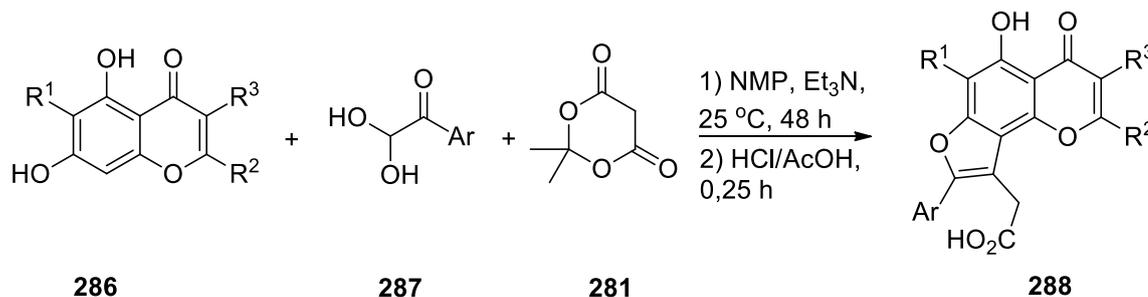


Схема 81.

Также отметим, что представленный подход является общим и может быть использован для получения разнообразных конденсированных фурилуксусных кислот **289 - 295** [119-123].

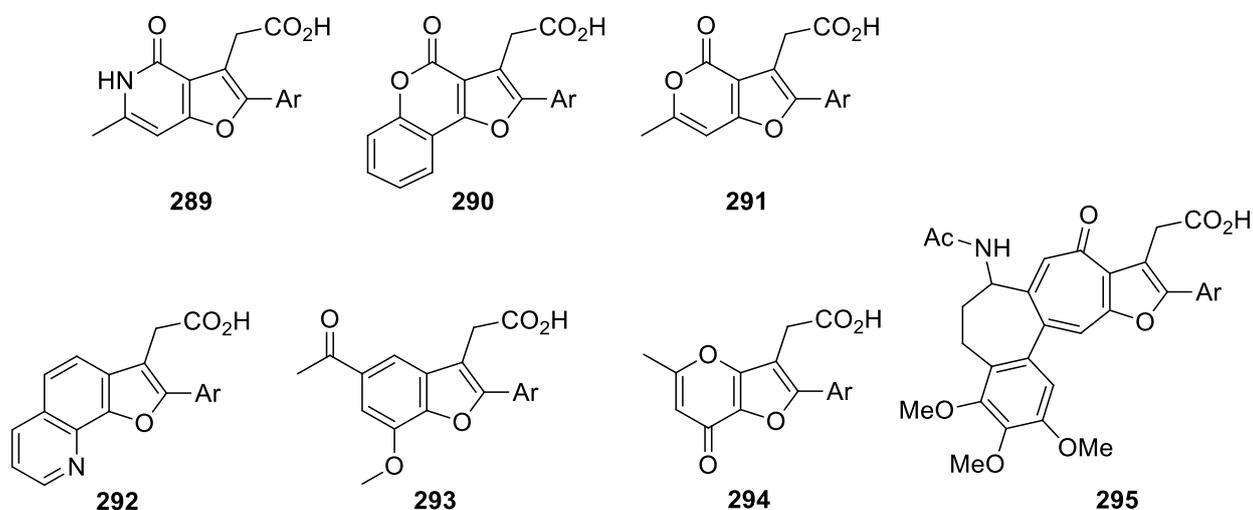


Схема 82.

Таким образом, использование многокомпонентных реакций с участием арилглиокселей открывает доступ к большому набору 2-арилбензофурановых производных, в том числе к соответствующим фурилуксусным кислотам. Дальнейшая направленная модификация карбоксильной группы в этих соединениях позволяет существенно расширить круг продуктов этого класса.

1.7. Фотохимические подходы к синтезу 2-арилбензофуранов

Одним из нетривиальных методов синтеза 2-арилбензофуранов является способ получения соединений этого типа на основе реакций, протекающих под действием видимого или ультрафиолетового облучения. Например, авторы [124] показали, что в процессе фотолиза β,β -бис-(2-метоксифенил)- α -арилвинилбромидов **296** образуются бензофурановые производные **298**. УФ-облучение исходных соединений **296** проводили в бензоле в течение 6 часов (Схема 83). Авторы предполагают, что целевые 2-арилбензофураны **298** образуются из промежуточных фотогенерируемых винилкатионов **297**. Также было продемонстрировано, что процесс протекает без образования заметных

количеств побочных продуктов только при использовании ТГФ или бензола в качестве растворителей.

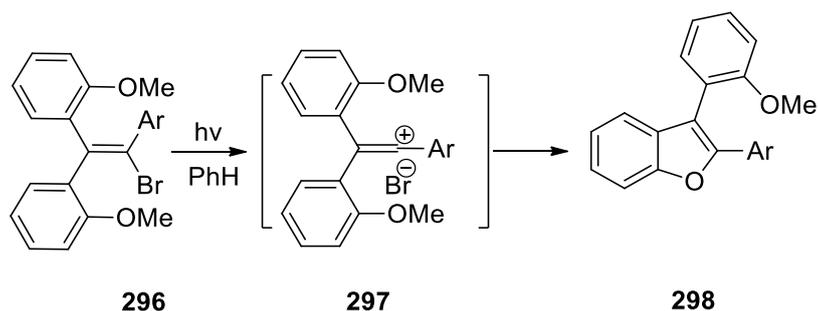


Схема 83.

В сообщении [125] было исследовано фотохимическое поведение 2-метил-5-винилбензо-1,4-хинонов **299**, которые могут превращаться в бензофурановые производные **301**. Для осуществления данной фотореакции растворы хинонов **299** в бензоле облучали в атмосфере азота в течение 1 ч (Схема 84). Авторы предполагают, что первоначально облучение приводит к циклизации хинона **299** в интермедиат **300**. Далее целевые бензофураны **301** образуются в результате ароматизации фуранового кольца.

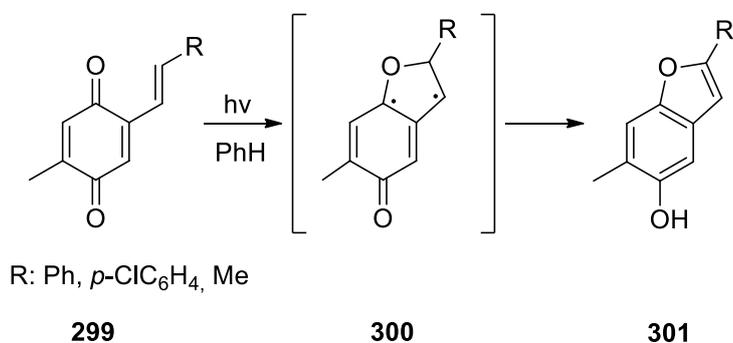


Схема 84.

Производные гидроксихинона могут вступать в фотоиндуцируемое взаимодействие с непредельными соединениями с образованием конденсированных систем [126-128]. Так, было показано, что [3+2] циклоприсоединение 2-гидрокси-1,4-нафтохинонов **302** к ацетиленам **303** приводит к образованию нафтофуран-4,9-дионов **304** [129]. Первоначально исходные компоненты облучали в ацетоне в атмосфере азота при комнатной температуре (Схема 85). Дальнейшее окисление под действием кислорода воздуха приводило к целевым нафтофурандионам **304**. В тоже время, при взаимодействии

соединений **302** с алкенами **305** в аналогичных условиях образуются дигидропроизводные **306**.

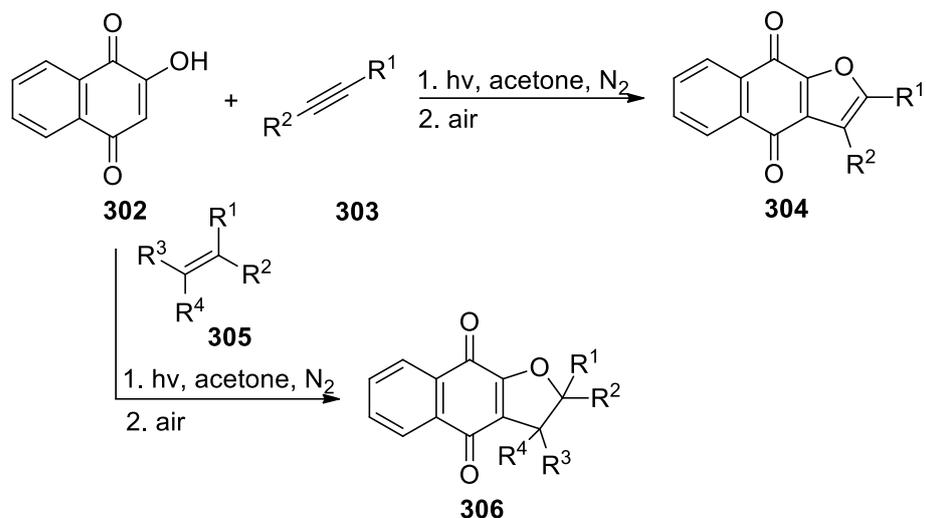


Схема 85.

В публикации [130] было проведено детальное исследование представленной выше реакции, что позволило значительно расширить круг целевых нафтофуран-4,9-дионов **314**. В рассматриваемой работе процесс проводили при облучении видимым светом с длиной волны 460 нм в ацетонитриле в течение 6 часов при комнатной температуре (Схема 86). Авторы предполагают, что под действием света из нафтохинонов **307** генерируются таутомерные триплеты **309** и **310**, которые затем реагируют с ацетиленами **308**. Последующая внутримолекулярная циклизация интермедиата **311**, 1,3-сдвиг протона и окисление кислородом воздуха дигидроксипроизводного **313** приводит к образованию конечных 2-арилнафтофуран-4,9-дионов **314**.

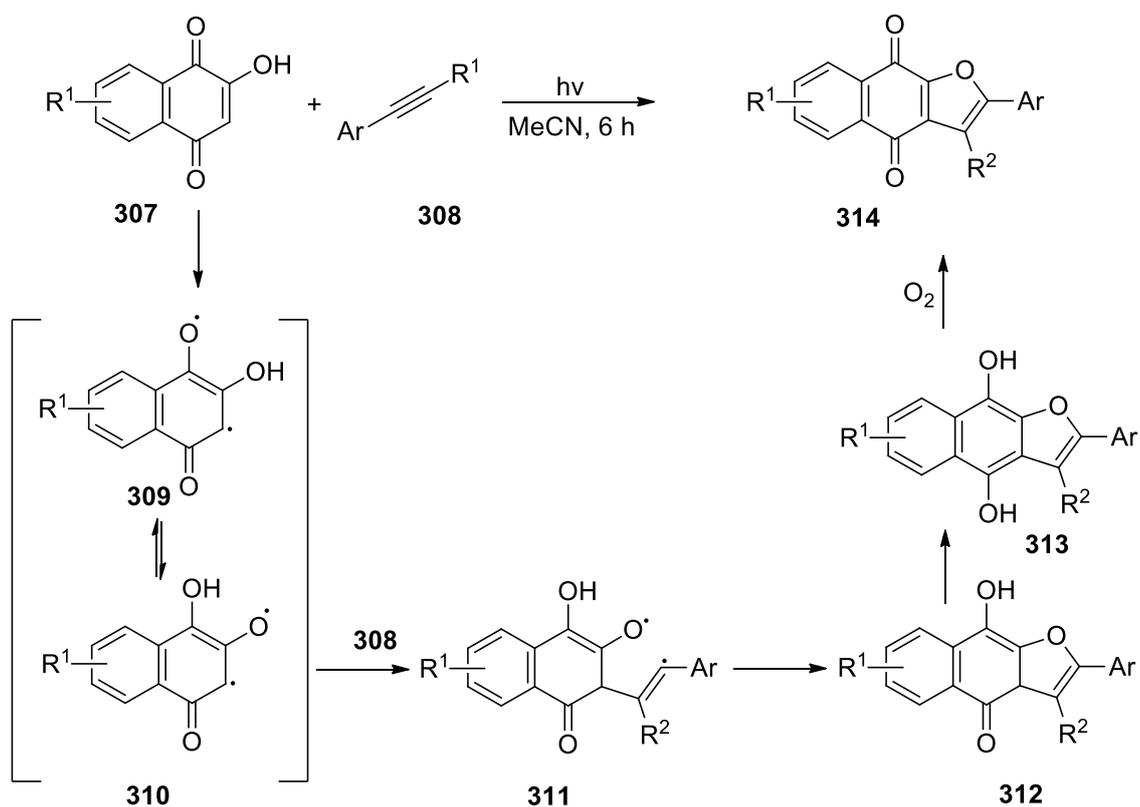


Схема 86.

Фотокаталитические реакции также применяются для синтеза производных 2-арилбензофурана. Так, 3-ацилбензофураны **316** могут быть получены в результате инициируемого видимым светом декарбоксилирования и последующей внутримолекулярной циклизации феноксиуксусных кислот **315** [131]. Данную фотокаталитическую реакцию проводили в ДМСО в присутствии комплекса иридия (Схема 87). Рассматриваемый метод был использован также для получения 3-ацилиндолов и 3-ацилбензотиофенов.

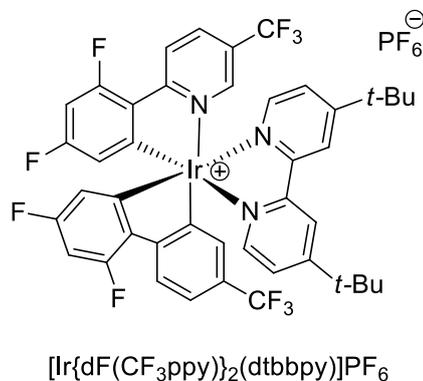
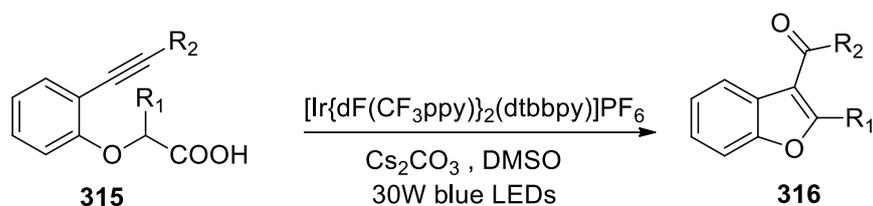


Схема 87.

Производные 3-алкинил-2-арилбензофурана **321** могут быть получены из *o*-алкинилфенолов **317** в присутствии соединений золота и иридия под действием видимого света [132]. Так, гидроксифенилацетилены **317** и иодалкины **318** облучали в ацетонитриле с каталитическими количествами комплексов [Ir-F] и [Au-CF₃] в течение 16 часов (Схема 88). Целевой бензофуранилацетилен **321** образуется в результате последовательной циклизации гидроксифенилацетилена **317** и фотохимического взаимодействия комплекса **319** с иодацетиленами **318**.

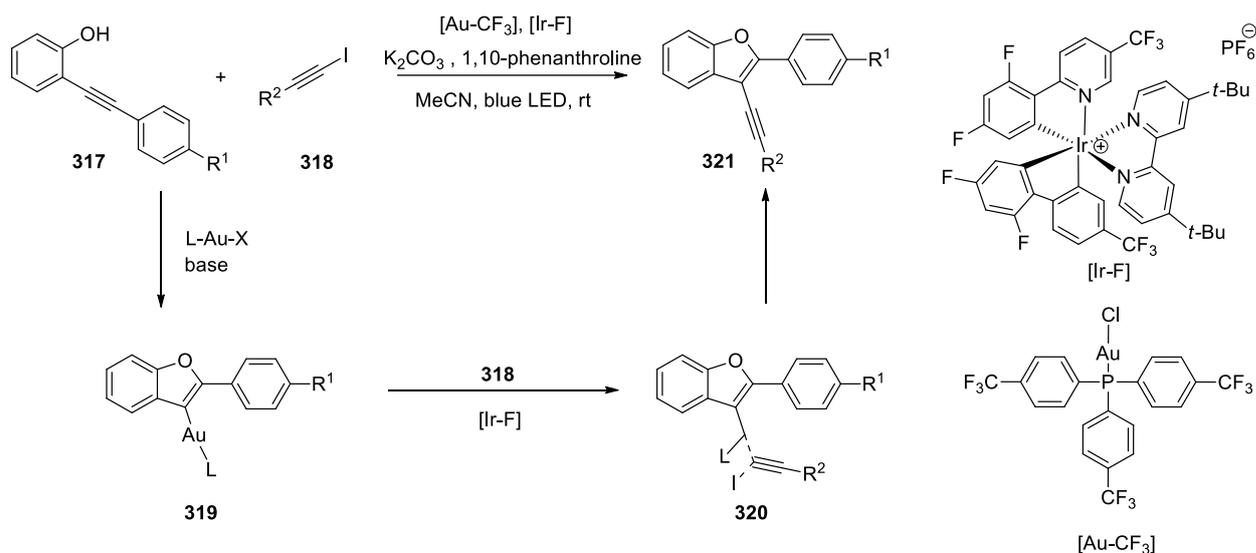


Схема 88.

Таким образом, представленные выше подходы, основанные на фотоиндуцируемых реакциях, позволяют осуществить получение разнообразных

бензофурановых производных. Учитывая интенсивное развитие органической фотохимии рассмотренные методы обладают большим синтетическим потенциалом.

1.8. Частные методы получения 2-арилбензофуранов

Представленные выше методы синтеза 2-арилбензофуранов охватывают значительную часть опубликованных работ, посвященных данной теме. При этом в литературе описан ряд частных подходов к получению соединений этого типа. Так в работе [133] 2,3-дифенилбензофураны **324** получали конденсацией фенолов **322** с 2-хлор-2-метилтио-2-фенилацетофеноном **323**. Реакцию проводили в хлористом метиле с добавлением тетрахлорида олова при пониженной температуре (Схема 89). Авторы предполагают, что рассматриваемый одностадийный синтез протекает через присоединение, катализируемое кислотой Льюиса, и последующую внутримолекулярную циклизацию с отщеплением метилсульфидного фрагмента.

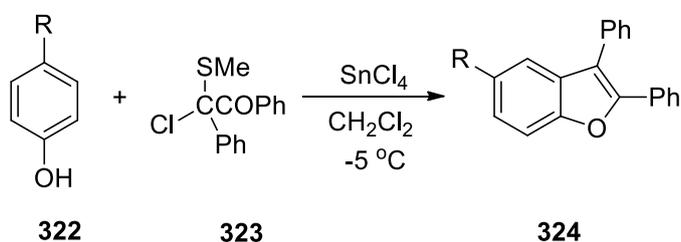


Схема 89.

Аналогичное взаимодействие с участием метилсульфинил-*p*-метоксиацетофенона **325** приводит к соответствующим 2-(4-метоксифенил)-3-метилсульфинилбензофуранам **326** [134]. Исходные компоненты нагревали в дихлорэтане в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты в течение 1 ч (Схема 90). Авторы показали, что полученные 2-арил-3-метилсульфинилбензофураны **326** могут быть использованы для синтеза ингибитора агрегации β -амилоидного пептида **327**.

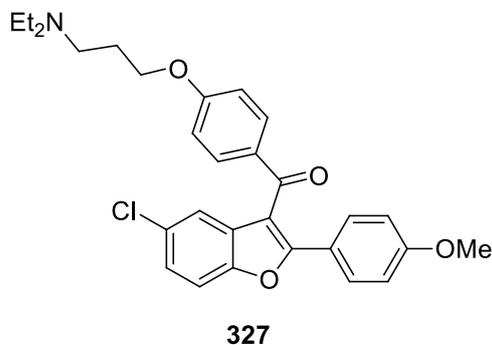
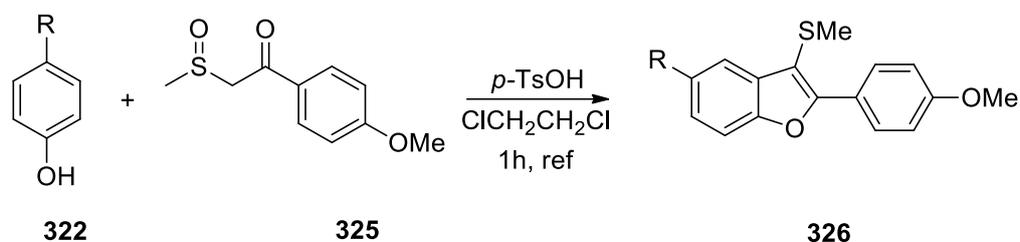


Схема 90.

В работе [135] продемонстрировано, что эфиры циангидринов **328** способны претерпевать внутримолекулярную перегруппировку с образованием 2-фенилбензофуранкарбоновой кислоты **331**. Реакцию проводили в ТГФ в присутствии диизопропиламида лития (Схема 91). Предполагается, что на первой стадии под действием основания образуется интермедиат **329**. Последующая внутримолекулярная циклизация карбаниона **329** и раскрытие трехчленного спиролактона **330** приводят к целевому 2-фенилбензофурану **331**.

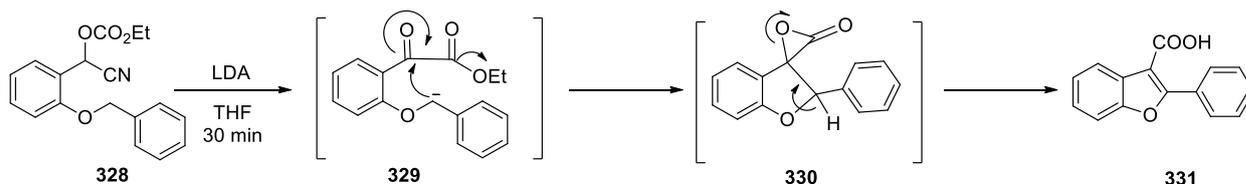


Схема 91.

В литературе описаны работы, в которых 2,3-дизамещенные бензофураны получали на основе фосфиновых солей. Так, при взаимодействии трифенилфосфониевой соли **333** с бензоилхлоридами **334** образуются 2-арилбензофураны **335** и 2-арил-3-бензоилбензофураны **336** [136]. Исходные компоненты кипятили в толуоле в присутствии триэтиламина в течение 2 ч (Схема 92). Авторы предполагают, что примесь 2,3-дизамещенного продукта образуется в результате ацилирования интермедиата **337** второй молекулой бензоилхлорида **334**.

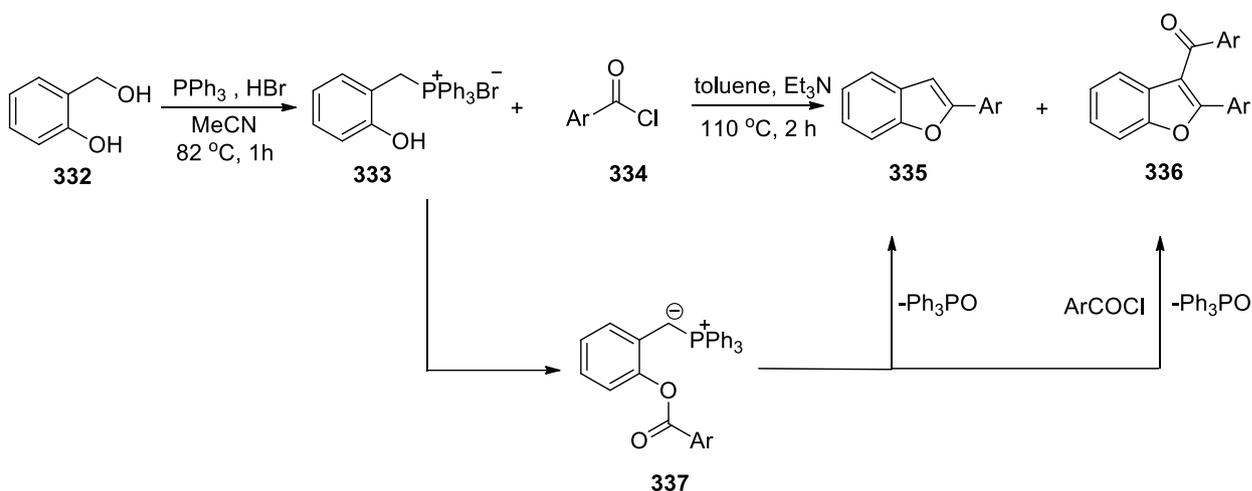


Схема 92.

Фенолы **338**, содержащие хиноновый фрагмент, также могут вступать во взаимодействие с ацилхлоридами в присутствии трибутилфосфина. В результате реакции образуются 2,3-диарилбензофураны **340** [137]. Процесс проводили в толуоле в присутствии триэтиламина в течение 4 часов (Схема 93). Предполагается, что рассматриваемая конденсация протекает через О-ацилирование, образование фосфониевой соли и циклизацию в условиях реакции Виттига.

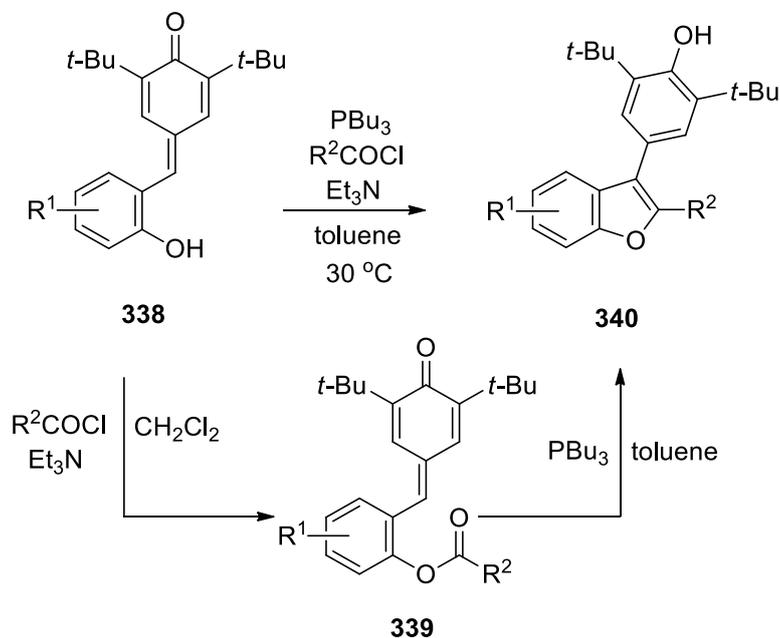


Схема 93.

Производные 2-арилбензофурана **344** могут быть синтезированы на основе реакции 3-кетоарилбензофуранов **341** с акцепторами Михаэля [138].

Первоначально в рассматриваемом методе соединения **341** и акрилаты **342** кипятили в ДМФА в присутствии карбоната калия в течение 16 часов (Схема 94). Далее реакцию проводили в хлористом метиле в присутствии камфора-10-сульфо кислоты (CSA) при комнатной температуре. Ключевыми стадиями процесса являются раскрытие фуранового цикла в основной среде с дальнейшим присоединением по реакции Михаэля и циклизацией интермедиата **343**.

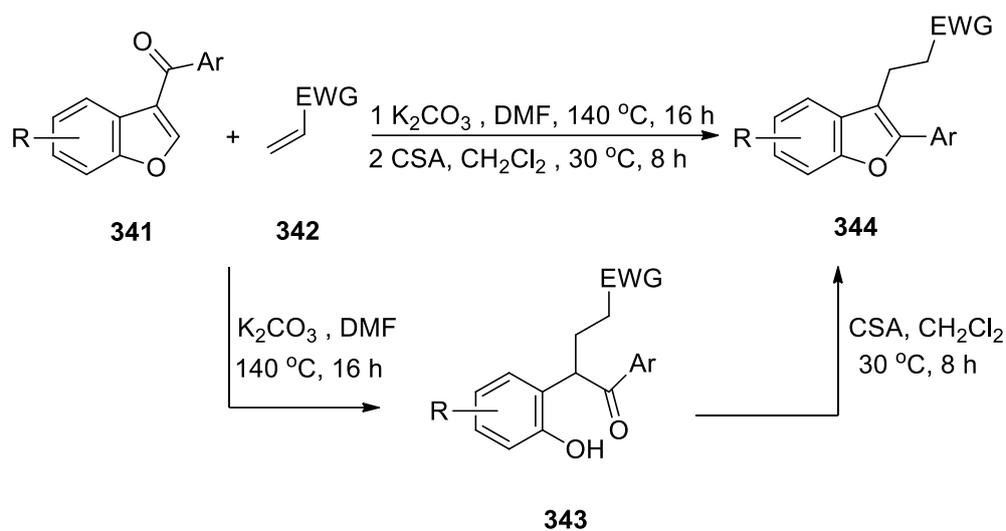


Схема 94.

Необычный подход к синтезу производных 2-арилбензофурана был продемонстрирован в работе [139]. Целевые продукты **348** были получены в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки соединений **347**. Реакцию проводили при нагревании в присутствии силикагеля в течение 4 ч (Схема 95). На основе рассмотренного метода была синтезирована серия биологически активных соединений, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент.

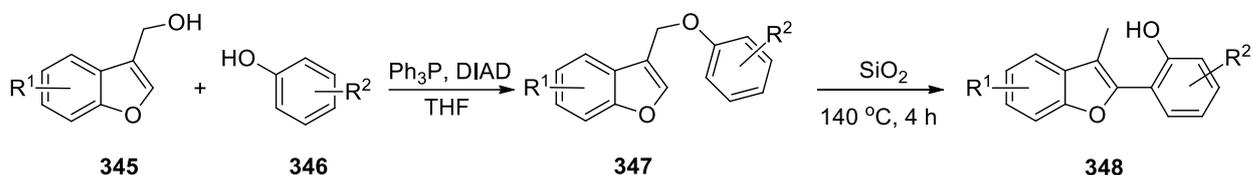


Схема 95.

Конденсированные бензофурановые производные **352** были получены в результате нетривиальной реакции ен-ин-кетон **349** с изоцианидами **350** [140]. Процесс проводили при нагревании в ацетонитриле в течение 12 часов (Схема 96). Авторы предполагают, что в ходе реакции образуются промежуточные

фурокетенимины **351**, которые далее превращаются в конечные фурокарбазолы **352**.

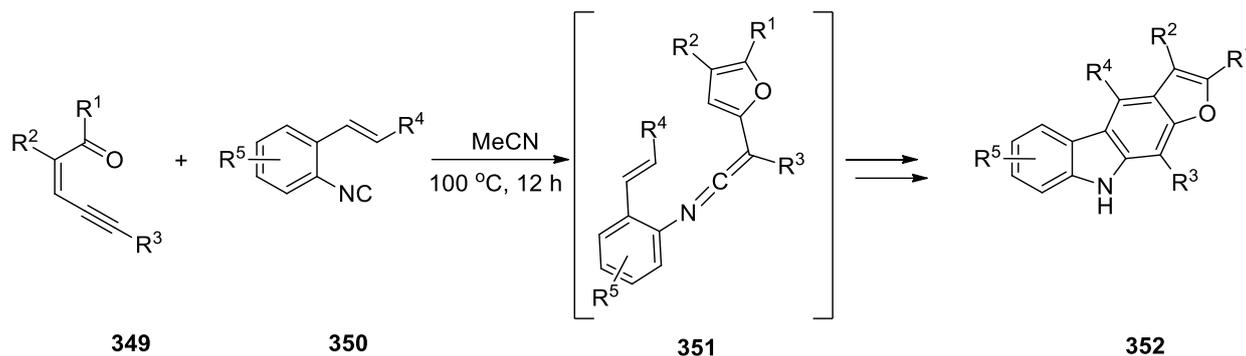


Схема 96.

Производные 2,3-диарилбензофурана могут быть получены реакцией кумаринов **353** с бромаренами **354**, катализируемой диацетатом палладия [141]. Так, исходные компоненты нагревали в мезитилене в течение 18 ч (Схема 97). Целевые бензофураны **355**, вероятно, образуются в результате рециклизации арилированного кумарина, сопровождающейся отщеплением оксида углерода с дальнейшим присоединением второй молекулы арена.

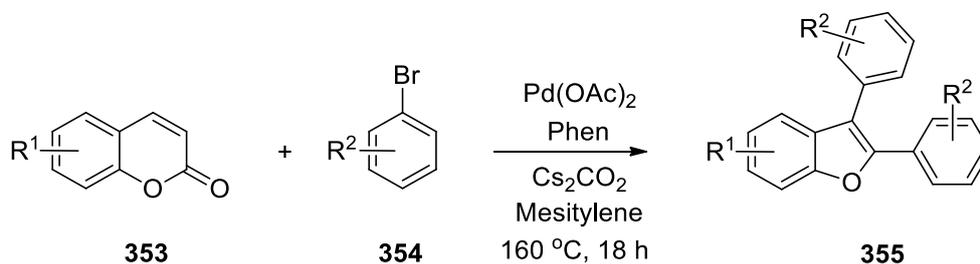


Схема 97.

Таким образом, в литературе описан ряд нестандартных подходов к синтезу 2-арилбензофуранов. В частности, целевые продукты могут быть синтезированы конденсацией ен-ин-кетон с изоцианидами, рециклизацией 3-ароилбензофуранов и кумаринов, а также в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки.

1.9. Заключение

Таким образом, представленные литературные данные свидетельствуют о наличии широкого круга методов синтеза производных 2-арилбензофурана. Большинство процессов протекают с применением разнообразных реагентов, включая металлокомплексный катализ. К стандартным подходам могут быть отнесены взаимодействия непредельных соединений с производными фенолов и реакции циклизации гидроксистириолов. Одним из нетипичных методов синтеза 2-арилбензофуранов является применение фотохимических процессов. Также следует отметить, что во многих рассмотренных случаях при получении бензофуранов возникают сложности, связанные с протеканием разнообразных побочных реакций.

Из представленных подходов к синтезу бензофуранов с арильными заместителями в положении 2 значительный интерес представляют многокомпонентные конденсации с участием арилглиокселей. Эти методы позволяют региоспецифично получать целевые продукты, не применяя специфических условий, труднодоступных реагентов и каталитических систем. При этом в качестве енольных компонентов могут выступать разнообразные фенолы, а также гетероциклические гидроксильные производные. Так, полученные представлением способом бензофурилуксусные кислоты могут служить фундаментом для построения фотоактивных 1,3,5-гексатриеновых систем.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют какие-либо систематические исследования, посвященные фотохимическому поведению 2-арилбензофуранов. Таким образом, наличие разнообразных методов получения соединений этого класса позволяет осуществить дизайн объектов, способных к фотоиндуцируемой 6π -электроциклизации.

2. Синтез и изучение фотохимических свойств 2-арилбензофуранов (обсуждение результатов)

Представленный литературный обзор продемонстрировал, что производные 2-арилбензофурана могут быть получены на основе разнообразных реакций с участием широкого круга исходных соединений. В то же время, фотохимическое поведение этого класса гетероциклов практически не изучено.

Настоящее диссертационное исследование посвящено созданию 1,3,5-гексатриеновых систем, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент, и изучению их фотопревращений. Под действием УФ-облучения для таких субстратов возможно протекание 6π -электроциклизации, приводящей к образованию полигетероциклических продуктов. Особое внимание уделено фотохимии 1,3,5-гексатриеновых систем, в которых одна из двойных связей заменена на амидный фрагмент. Также в представленной работе была продемонстрирована возможность применения 2-арилбензофуранов для фотохимической генерации малых молекул.

2.1. Синтез замещенных нафто[1,2-*b*]бензофуранов на основе фотоциклизации бензофуранилциннамонитрилов

Первоначально для получения 1,3,5-гексатриеновых систем, содержащих бензофурановый фрагмент, в качестве исходных соединений нами были выбраны 2-арилфурилуксусные кислоты. Ранее в работах нашей лаборатории был предложен общий метод синтеза различных фурилуксусных кислот на основе трехкомпонентной конденсации енолов с арилглиоксалями **2** и кислотой Мельдрума **3** [119, 142]. В качестве удобного модельного объекта для данного исследования были выбраны кислоты **4**, полученные из 3,4-метилendioксифенола **1** (Схема 1).

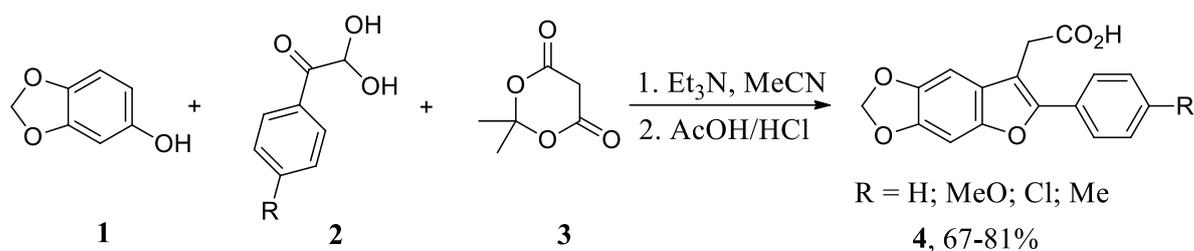
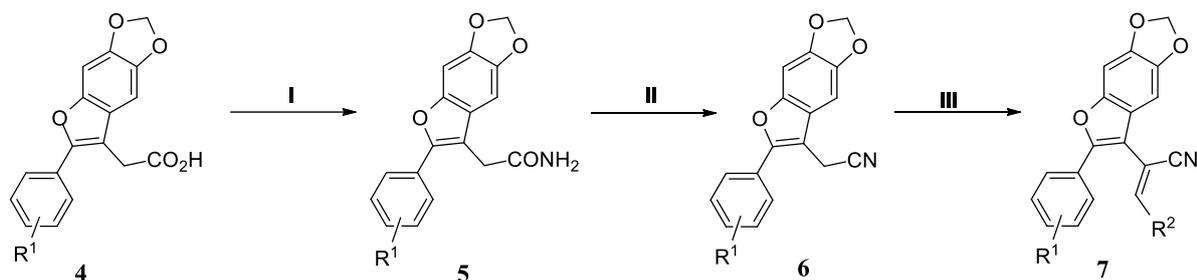


Схема 1.

Преимуществом данных исходных соединений является фотохимическая устойчивость 1,3-бензодиоксольного фрагмента [143] и коммерческая доступность фенола **1**.

Далее соединения **4** были использованы для получения 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент в положении 3 (Таблица 1). Первоначально кислоты **4** были превращены в соответствующие фурилацетамиды **5** через стадию образования имидазолидов. Затем дегидратация амидов **5** в присутствии фосфорилхлорида позволила получить 2-арилбензофуранилацетонитрилы **6**. Наконец, целевые акрилонитрилы **7** были синтезированы в результате конденсации нитрилов **6** с различными альдегидами в присутствии метилата натрия. Как видно из таблицы 1 представленный подход позволил получить широкий круг 2-арилбензофуранилакрилонитрилов **7** с хорошими выходами.

Таблица 1. Синтез циннамонитрильных производных **7a-r**.



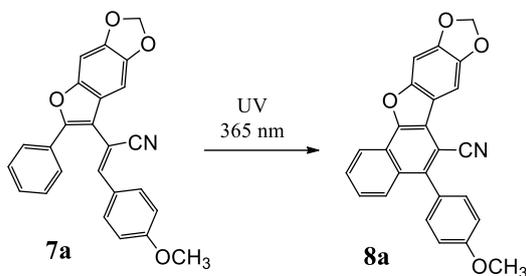
№	Продукт	R ¹	R ²	Выход, %
1	7a	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	82
2	7b	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	73
3	7c	H	2,3,4-(CH ₃ O) ₃ -C ₆ H ₂	79
4	7d	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	64
5	7e	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	69
6	7f	H	2-Cl-C ₆ H ₄	86
7	7g	H	4-Cl-C ₆ H ₄	71
8	7h	H	C ₆ H ₅	83

9	7i	H	2-Thienyl	59
10	7j	CH ₃ O	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	84
11	7k	CH ₃ O	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	80
12	7l	CH ₃ O	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	75
13	7m	CH ₃ O	C ₆ H ₅	72
14	7n	Cl	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	86
15	7o	Cl	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	72
16	7p	Cl	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	77
17	7q	Cl	2,3,4-(CH ₃ O) ₃ -C ₆ H ₂	83
18	7r	H	(CH ₃) ₂ -CH	69

I: 1) CDI (2 экв.), MeCN, перемешивание, комнатная температура, 1 ч. 2) NH₄Cl (7 экв.), Et₃N (5 экв.), MeCN, кипячение, 3 ч. **II:** POCl₃ (9 экв.), толуол, кипячение, 2 ч. **III:** MeONa (6 экв.), альдегид (1.5 экв.), кипячение, 6 ч.

Синтезированные циннамонитрилы **7** были использованы в фотохимическом синтезе производных нафто[1,2-*b*]бензофурана **8**. Растворы соединений **7** облучали УФ-светом с длиной волны 365 нм при комнатной температуре в атмосфере воздуха. В качестве модельного объекта для исследования фотохимического поведения был выбран нитрил **7a**. Для рассматриваемого процесса мы варьировали время реакции, а также используемые растворители. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Оптимизация условий реакции.



№	Растворитель	Время, ч.	Выход, %
1	ДМСО	6	следы
2	ДМСО	48	11
3	ДМСО	120	27
4	ДМСО	240	35
5	N-метилпирролидон	48	следы
6	N-метилпирролидон	240	29
7	ДМФА	48	следы
8	ДМФА	240	21
9	Хлороформ	6	23
10	Хлороформ	24	54
11	Хлороформ	48	71

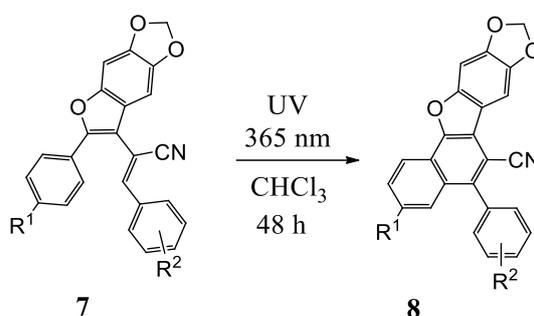
12	Хлороформ	72	68
13	ДХМ	24	43
14	ДХМ	48	66
15	ДХМ	72	64
16	ДХЭ	24	36
17	ДХЭ	48	52
18	ДХЭ	72	51

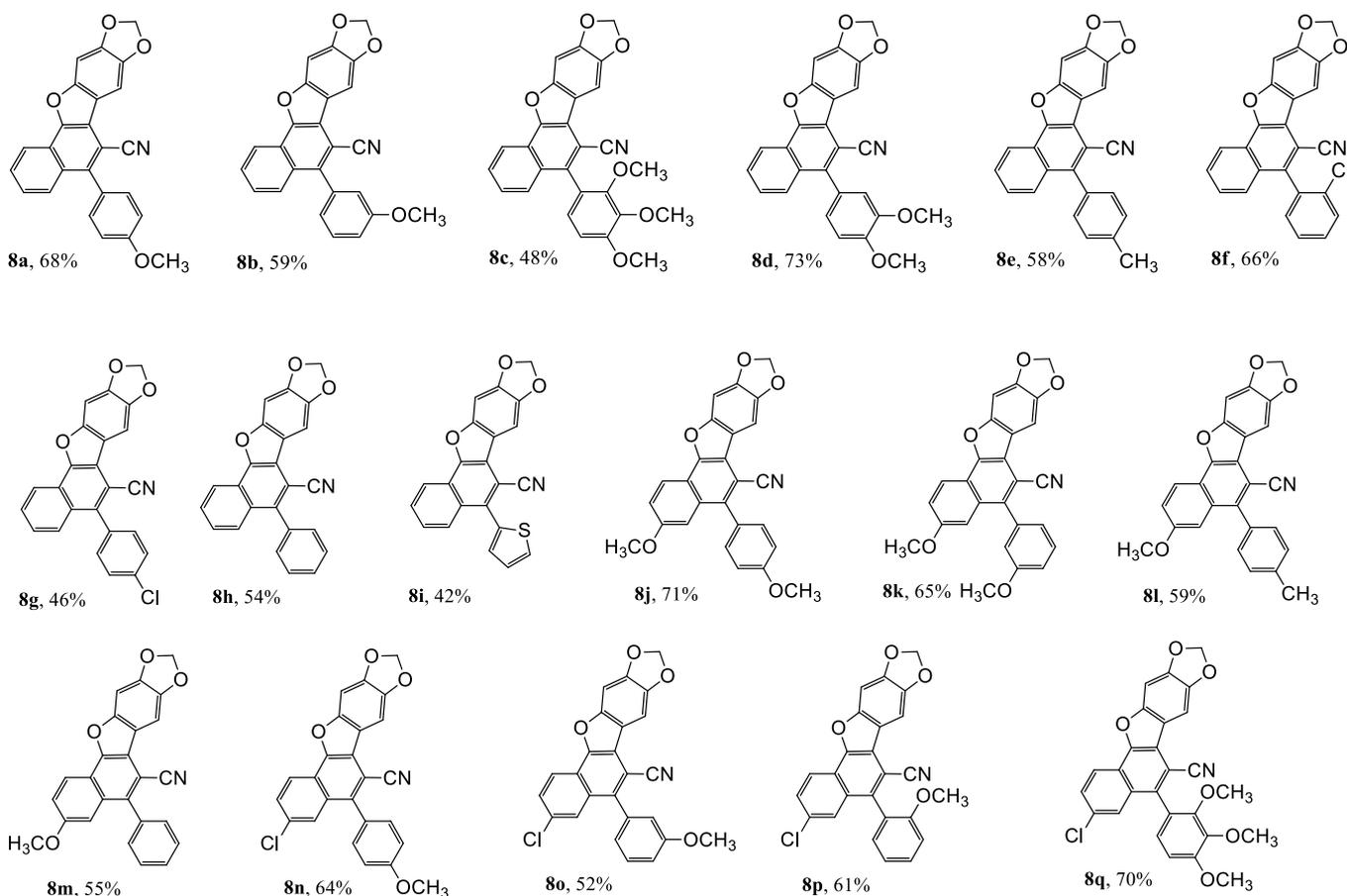
Условие реакции: **7** (0,5 ммоль), растворитель, воздушная атмосфера, УФ-облучение.

Важно отметить, что растворитель играет значительную роль в изучаемой фототрансформации. Мы показали, что циннамонитрил **7a** обладает низкой растворимостью в этаноле, толуоле, этилацетате, диоксане или ацетонитриле. Поэтому в таких средах проведение исследуемой фотохимической реакции невозможно. В то же время, соединение **7a** хорошо растворимо в двух типах растворителей: хлорсодержащих (дихлорметан, дихлорэтан, хлороформ) и биполярных апротонных (ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидон). Как видно из таблицы 2 наиболее эффективными условиями для представленной фотореакции является проведение процесса в хлороформе в течение 48 ч (таблица 2, пример 11). Следует отметить, что в биполярных апротонных растворителях реакция протекает значительно медленнее и с меньшими выходами по сравнению с хлоралканами. Также увеличение времени процесса не оказывает влияния на выход целевого продукта **8a**.

Полученные оптимальные условия для рассматриваемой фотореакции позволили получить широкий круг нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8a-r** с хорошими выходами (таблица 3).

Таблица 3. Фотохимический синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8a-r**.



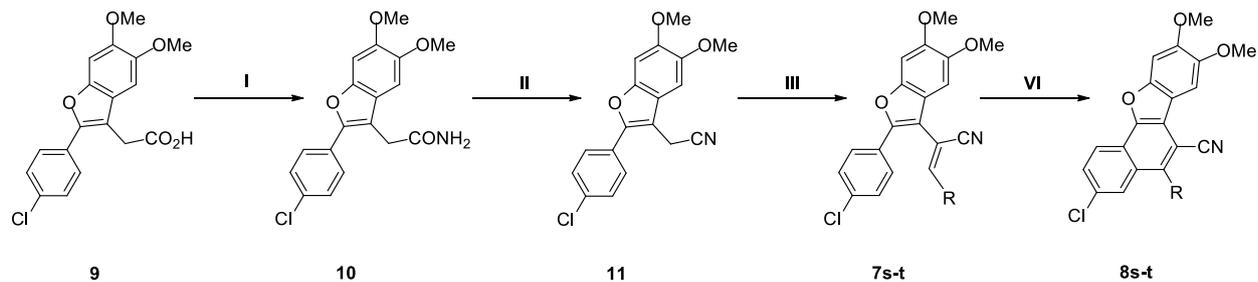


Условие реакции: **7** (0,5 ммоль), CHCl_3 (8 мл), атмосфера воздуха, УФ-облучение, 48 ч.

В исследуемой фототрансформации в качестве исходных компонентов могут быть использованы циннамонитрилы **7**, полученные из разнообразных ароматических альдегидов. В то же время, проведение реакций с участием производных нитробензальдегидов и пиридин-3-карбальдегида не привело к желаемому полициклическому продукту. По-видимому, электроноакцепторный ароматический заместитель в циннамонитрильном фрагменте препятствует рассматриваемому фотопревращению. Также следует отметить, что разработанный метод может быть использован для получения соединений **8**, синтезированных на основе алифатических альдегидов.

Для демонстрации общности представленного подхода, были получены аналогичные продукты на основе 3,4-диметоксифенола. Разработанный выше фотохимический протокол позволил синтезировать соединения **8s-t**, содержащие нафтофурановое ядро (таблица 4).

Таблица 4. Фотохимический синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8s** и **8t**.



№	Продукт	R	Выход, %
1	8s	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	51
2	8t	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	46

I: 1) CDI (2 экв.), MeCN, перемешивание, комнатная температура, 1 ч. 2) NH₄Cl (7 экв.), Et₃N (5 экв.), MeCN, кипячение, 3 ч. **II:** POCl₃ (9 экв.), толуол, кипячение, 2 ч. **III:** MeONa (6 экв.), альдегид (1.5 экв.), кипячение, 6 ч. **IV:** **7** (0,5 ммоль) в CHCl₃(8 мл), атмосфера воздуха, УФ-облучение в течение 48 ч.

Механизм образования соединений **8** представлен на схеме 2. Первоначально, циннамонитрил **7** подвергается фотоиндуцируемой 6π -электроциклизации, в результате которой образуется интермедиат **12**. Далее соединение **12** претерпевает превращение в дигидропродукт **13** в результате термического супраповерхностного [1,9]-*H* сигматропного сдвига [144-147]. Стоит отметить, что такая трансформация энергетически выгодна, поскольку сопровождается восстановлением ароматичности бензольного и фуранового колец. Наконец, окислительная ароматизация интермедиата **13** приводит к образованию целевого продукта **8**. Для подтверждения представленного механизма дигидропродукт **13** был получен в результате УФ-облучения в ДМСО в течение 6 часов в инертной атмосфере. Стоит отметить, что начальная фотоциклизация протекает диастереоселективно с образованием одного диастереомера. Данное обстоятельство подтверждает протекание исследуемой фотохимической 6π -электроциклизации через конротаторную реакцию. Последующий супраповерхностный [1,9]-сигматропный сдвиг также происходит с сохранением конфигурации асимметрических центров. Нами было продемонстрировано, что проведение реакции в инертной атмосфере позволяет прервать процесс на стадии образования дигидро- производного **13**. В то же время длительное облучение циннамонитрила **7** в ДМСО в атмосфере воздуха в течение

240 часов привело к образованию целевого нафтобензофурана **8** с умеренным выходом. При этом полученный интермедиат может быть превращен в конечное полициклическое соединение **8** в фотохимической реакции в хлороформе в течение 48 ч. Важно отметить, что в случае проведения процесса в хлороформе целевой продукт **8** образуется с аналогичными выходами как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода воздуха. Этот факт свидетельствует о том, что образование фотопродуктов **8** происходит в результате окисления. При этом окислителем выступает, наиболее вероятно, хлороформ, а не кислород воздуха как следовало бы ожидать. Важно подчеркнуть, что в литературе описаны процессы фотоокисления с участием хлорорганических растворителей [148]. По-видимому, в представленной фотохимической реакции дигидропродукт претерпевает превращение в нафтобензофуран **8** в результате УФ-индуцированного окисления хлороформом. Мы предполагаем, что этим фактом может быть объяснено различие в скоростях образования и выходах целевых продуктов при использовании галогенсодержащих и апротонных биполярных растворителей.

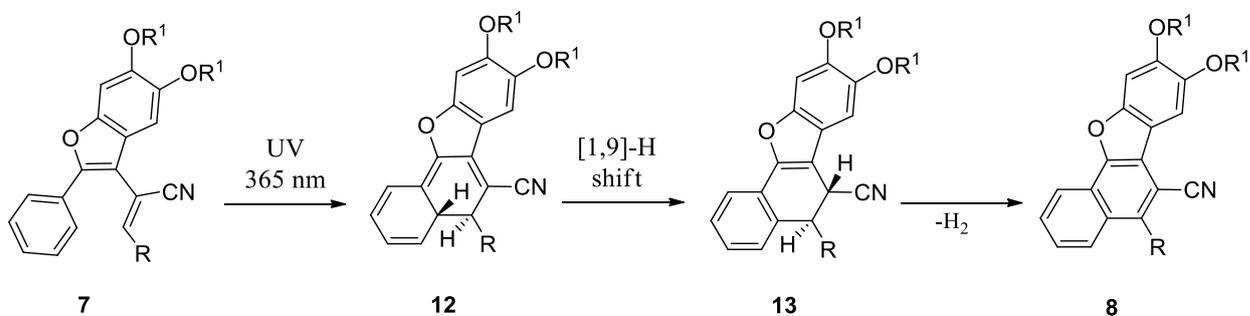


Схема 2.

Структуры 5,6-дигидронафто[1,2-*b*]бензофурана **13a** и одного из целевых нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8q** были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1).

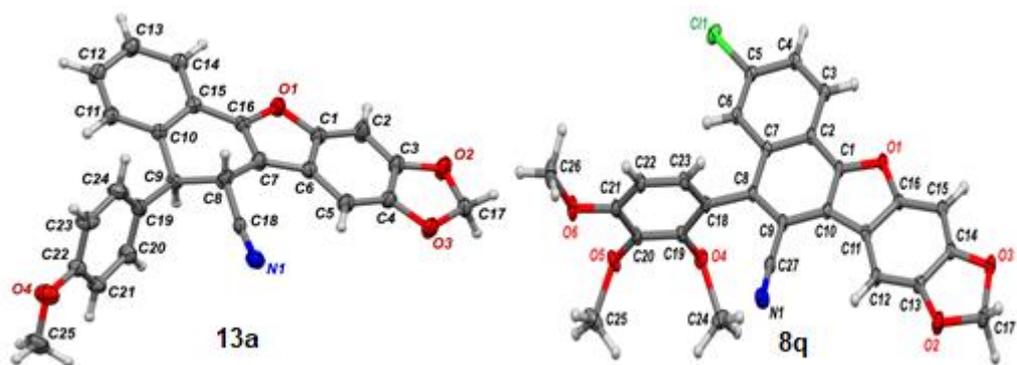


Рисунок 1. Данные РСА для **13a** и **8q**.

Таким образом, представленные исследования демонстрируют, что 2-арилбензофураны с циннамонитрильным фрагментом могут претерпевать 6π -электроциклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы под действием УФ-света с образованием нафто[1,2-*b*]бензофуранов. Рассмотренный метод позволил получить широкий круг этих продуктов с хорошими выходами.

2.2. Фотоиндуцируемая 6π -электроциклизация бензофуранилакрилонитрилов, содержащих 2,5-дихлортиофеновый фрагмент

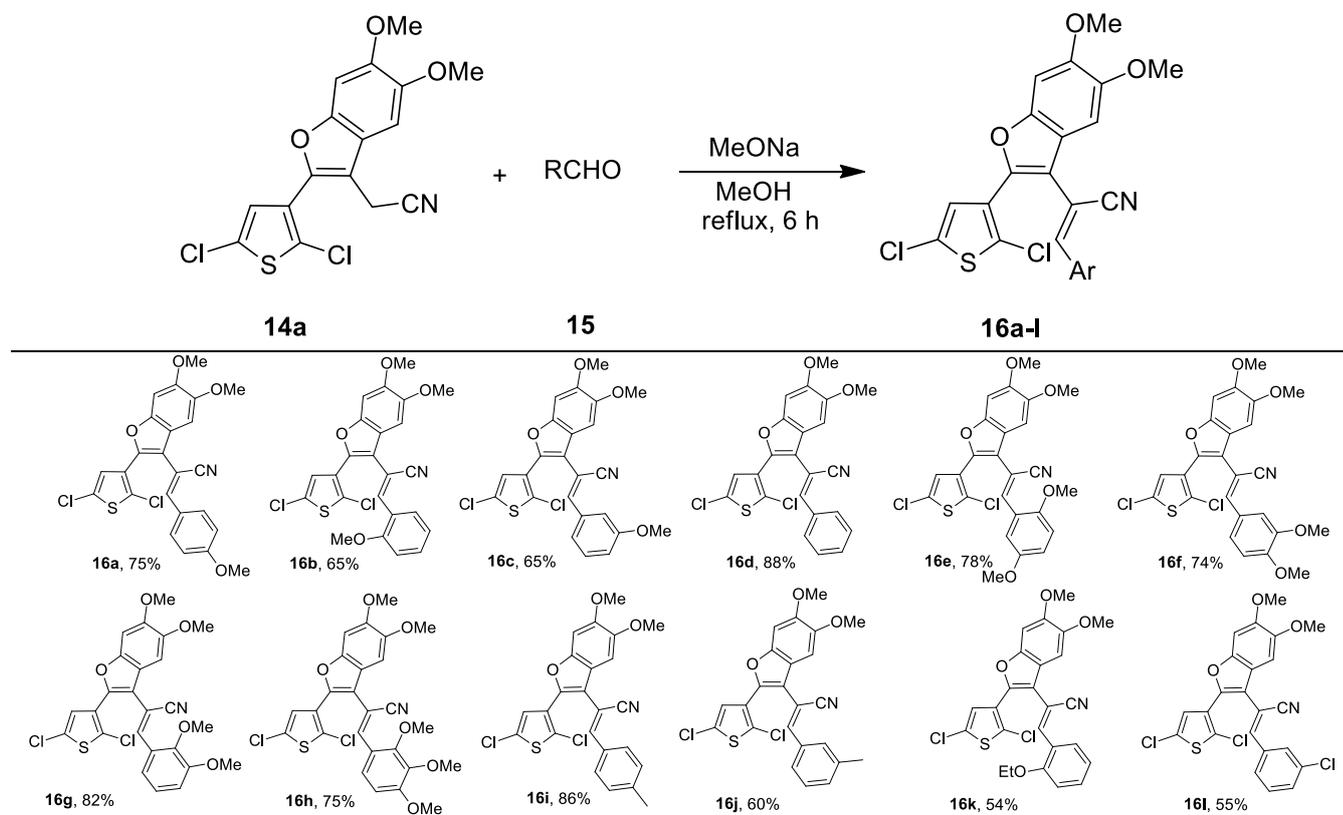
Представленные ранее исследования фотохимических свойств 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент в положении 3, свидетельствуют о том, что эти соединения являются удобной основой для построения 1,3,5-гексатриеновых систем. Мы предположили, что наличие атома галогена в орто-положении арильного заместителя позволит создать из исходных бензофуранилакрилонитрилов эффективные фотогенераторы галогеноводородов. Важно подчеркнуть, что соединения способные к образованию сильных кислот под действием облучения (фотогенераторы кислот) представляют значительный интерес для фотолитографии, 3D-печати и в качестве фотоинициаторов катионной полимеризации [149-154].

Для подтверждения этой гипотезы бензофуран **14**, содержащий 2,5-дихлортиофеновый заместитель в положении 2, был выбран в качестве модельного объекта. Следует отметить, что фотохимические свойства 1,3,5-

гексатриеновых систем, содержащих тиофеновые фрагменты, были подробно исследованы на примере фотохромных дитиенилэтенов [155-158]. Поэтому можно было предположить, что 2-тиенилбензофураны под действием УФ-света будут претерпевать превращения, аналогичные соответствующим арильным производным. В то же время введение атома хлора в положение 2 тиофенового цикла позволит получить структуры, способные к фотогенерации хлороводорода. Так, в качестве исходного соединения был выбран легкодоступный нитрил **14a**, содержащий 2,5-дихлортиофеновый фрагмент. Данный субстрат был получен ранее описанным способом из 3-ацетил-2,5-дихлортиофена и 3,4-диметоксифенола.

Конденсацией дихлортиофенилнитрила **14a** с различными альдегидами **15** был получен широкий круг акрилонитрилов **16** (таблица 5). Реакцию проводили при нагревании в метаноле в присутствии метилата натрия в течение 6 ч.

Таблица 5. Синтез акрилонитрилов **16a-l**.



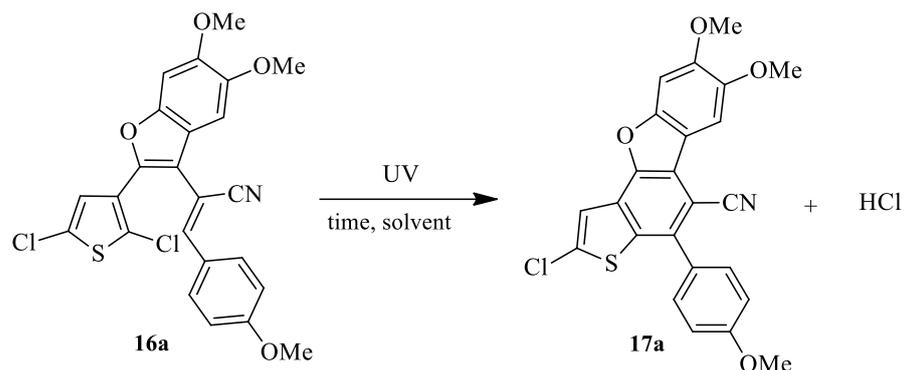
Условия реакции: Na (9 ммоль, 0,21 г), MeOH абс. (10 мл), **14a** (1,5 ммоль, 0,55 г), **15** (2 ммоль), кипячение, 6 ч.

После создания общего метода синтеза исходных соединений **16** полученные циннамонитрилы далее были использованы для изучения их фотохимических свойств. Исследуемые фотореакции проводились при длине волны 365 нм при комнатной температуре (таблица 6). На основании ранее полученных результатов можно было предположить, что УФ-облучение соединений **16** приведет к π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и последующей ароматизации центрального бензольного кольца, сопровождающейся отщеплением молекулы хлористого водорода. При этом эффективность фотогенерации хлористого водорода напрямую связана с конверсией исходного нитрила **14a** в целевые бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофураны **17a**.

Таким образом, подбор оптимальных условий для изучаемого фотопревращения позволит обеспечить высокий выход образующегося хлористого водорода. С этой целью в качестве модельного объекта для исследования рассматриваемого фотопроцесса было выбрано соединение **16a**. Мы варьировали используемые растворители, а также время реакции. Полученные результаты представлены в таблице 6. Следует отметить, что соединение **16a** обладает низкой растворимостью в этаноле, толуоле, этилацетате и ацетонитриле. В связи с вышесказанным эти растворители не были использованы для исследования фотохимических свойств. Первоначально мы провели УФ-облучение (365 нм) нитрила **14a** при комнатной температуре в различных растворителях (таблица 6, примеры 1–6) и обнаружили, что наилучшие выходы могут быть достигнуты при использовании ДМФА. При этом наибольший выход полициклического фотопродукта **17a** получен при облучении в течение 12 ч в инертной атмосфере (таблица 6, пример 4). Сокращение времени реакции приводило к заметному снижению выхода (таблица 6, пример 7). В то же время дальнейшее увеличение длительности процесса не повышало выход продукта **17a** (таблица 6, пример 8). Следует отметить, что рассматриваемая фотоциклизация может быть осуществлена при длине волны 312 нм, однако при этом наблюдается умеренное снижение выхода соединения **17a** (таблица 6, пример 9). Отметим, что

для рассматриваемого фотопревращения необходимо использование инертной атмосферы. Так, проведение реакции в воздушной среде снизило выход продукта **17a** (таблица 6, пример 10). Таким образом, оптимальными условиями для исследуемого фотопротесса является УФ-облучения при длине волны 365 нм в течение 12 ч с использованием ДМФА в качестве растворителя в инертной атмосфере.

Таблица 6. Оптимизация условий реакции^a.



№	Растворитель	Время, ч	Выход, %
1	ДМСО	12	73
2	N-метилпирролидон	12	66
3	Диоксан	12	41
4	ДМФА	12	81
5	Уксусная кислота	12	55
6	Хлороформ	12	47
7	ДМФА	6	54
8	ДМФА	24	80
9 ^b	ДМФА	12	64
10 ^c	ДМФА	12	59

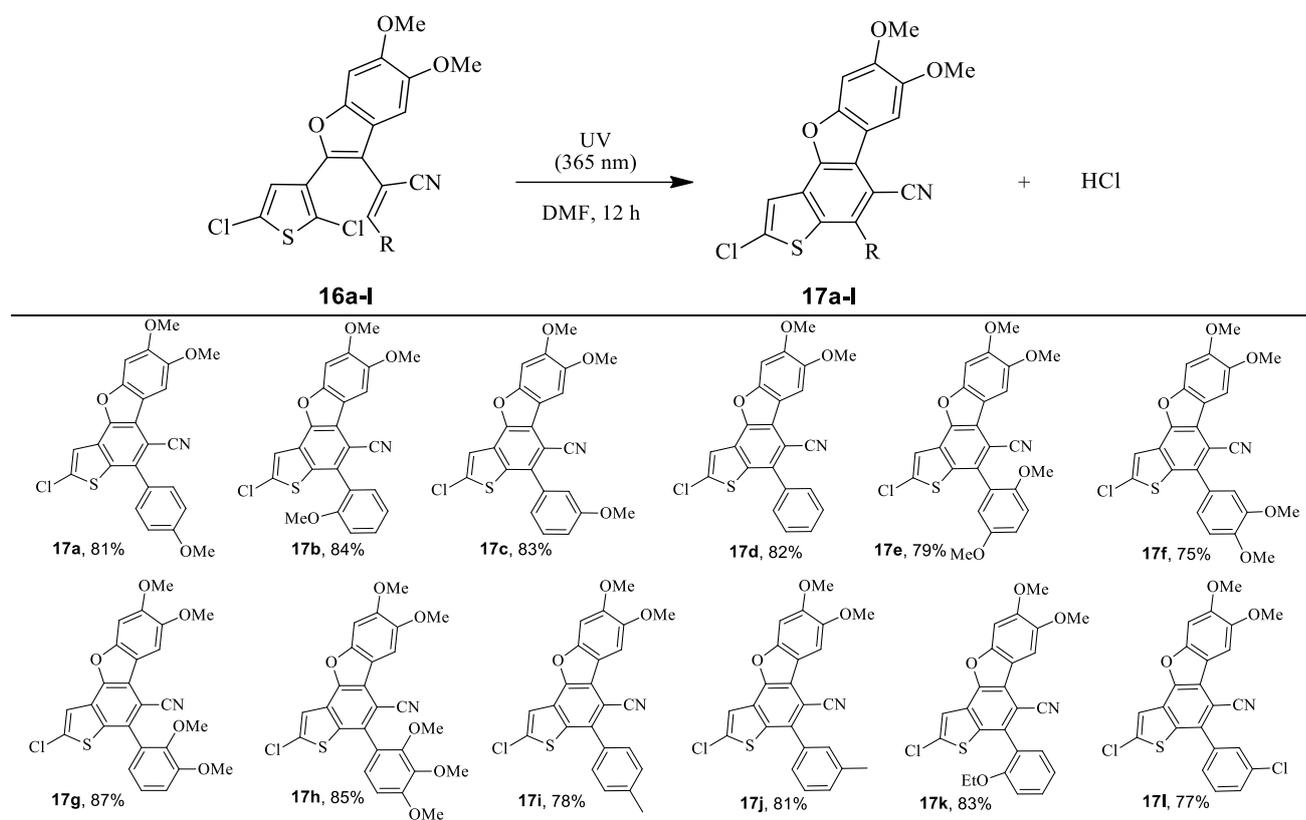
^a Условия реакции: **16a** (0,5 ммоль, 0,24 г), растворитель, время, инертная атмосфера, облучение.

^b 312 нм.

^c Атмосфера воздуха.

Разработанный выше метод позволил осуществить фотопревращение исходных циннамонитрилов **16** в бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофураны **17**, сопровождающееся образованием хлористого водорода. В результате получен широкий спектр полициклических фотопродуктов (таблица 7). Отметим, что реакция носит общий характер, и тип заместителя в ароматическом фрагменте оказывает незначительное влияние на изучаемый процесс.

Таблица 7. Фотохимический синтез бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуранов 17a-l.



Условия реакции: **16** (0,5 ммоль), ДМФА, 12 ч, инертная атмосфера, УФ-облучение, 365 нм.

Структура бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофурана **17d** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 2).

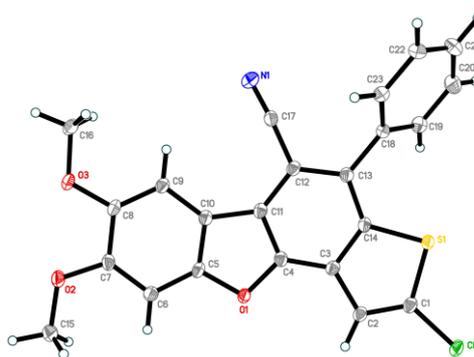


Рисунок 2. Данные РСА для **17d**.

Вероятный механизм изучаемой фотореакции продемонстрирован на схеме 3. Первоначально под действием УФ-излучения нитрил **16** претерпевает π -электроциклизацию 1,3,5-гексаatriеновой системы, приводящую к образованию нестабильного интермедиата **18**. Далее наиболее очевидным направлением

является простое элиминирование молекулы хлористого водорода с ароматизацией центрального бензольного кольца, приводящее к образованию целевого продукта **17**.

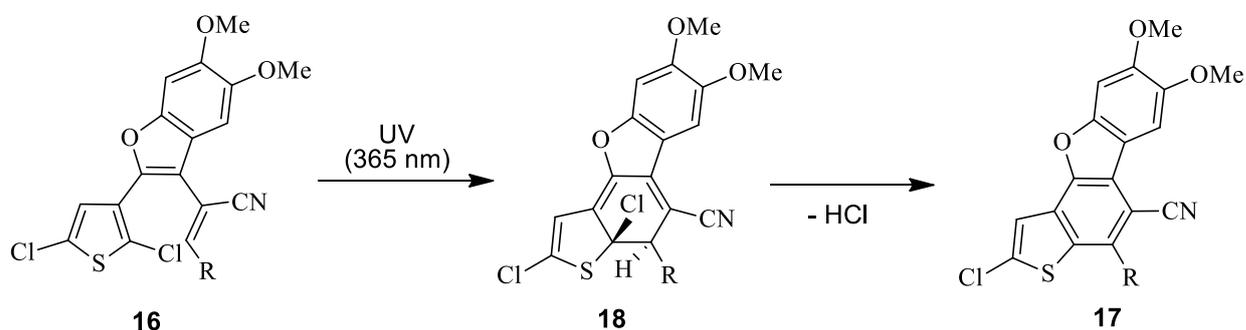


Схема 3.

Мы провели ^1H ЯМР мониторинг фотопревращения нитрила **16a** в растворе ДМСО- d_6 с целью подтверждения предложенного механизма (рисунок 3). Показано, что после УФ-облучения в течение 4 ч спектр ЯМР содержит сигналы протонов интермедиата **18** наряду с сигналами продукта **17a** и исходного соединения **16a** (рисунок 3b). Следует отметить, что превращение интермедиата **18** в целевой продукт **17a** происходит только под действием УФ-света. Так, выдерживание образца ЯМР промежуточного соединения **18** (спектр b) в темноте при комнатной температуре в течение 24 ч не приводит к изменению спектра. При этом полная конверсия в конечный бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран **17a** наблюдалась при облучении в течение 12 ч (рисунок 3c). Важно подчеркнуть, что образование каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не зафиксировано. Таким образом, методом ЯМР-мониторинга показана региоспецифичность изучаемого фотопроцесса. Также следует отметить, что по данным ЯМР-спектроскопии в результате фотореакции образуется хлористый водород, что приводит к уширению и значительному смещению сигнала воды в область 4,22 м. д.

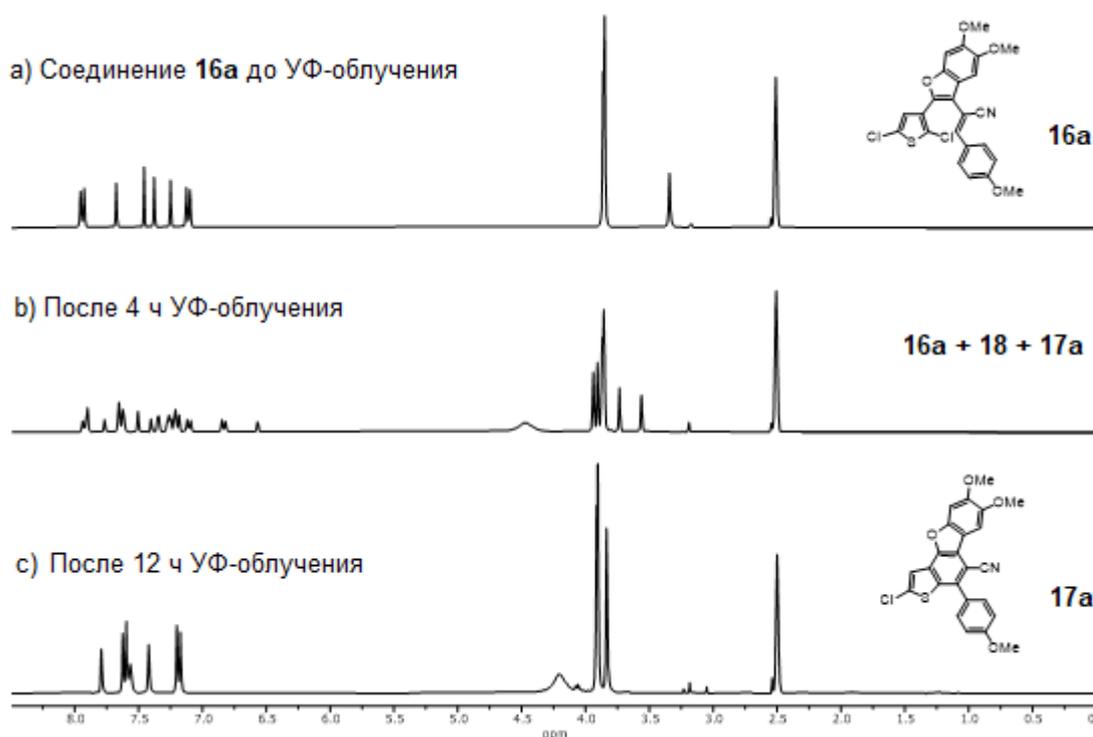


Рисунок 3. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **16a** в $\text{DMSO-}d_6$.

Отметим, что нитрил **14a** является удобным исходным соединением для синтеза различных фотогенераторов хлористого водорода. Например, гидроксиметиленовое производное **19** было получено конденсацией соединения **14a** с этилформиатом в присутствии метилата натрия. Дальнейшее алкилирование продукта **19** позволяет получать алкоксизамещенные акрилонитрилы **20a-c**. УФ-облучение соединений **19** и **20a-c** в указанных выше условиях приводит к образованию аналогичных бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуранов **17m-p**. При этом рассматриваемая фотореакция также сопровождается выделением эквимолярного количества хлористого водорода (схема 4).

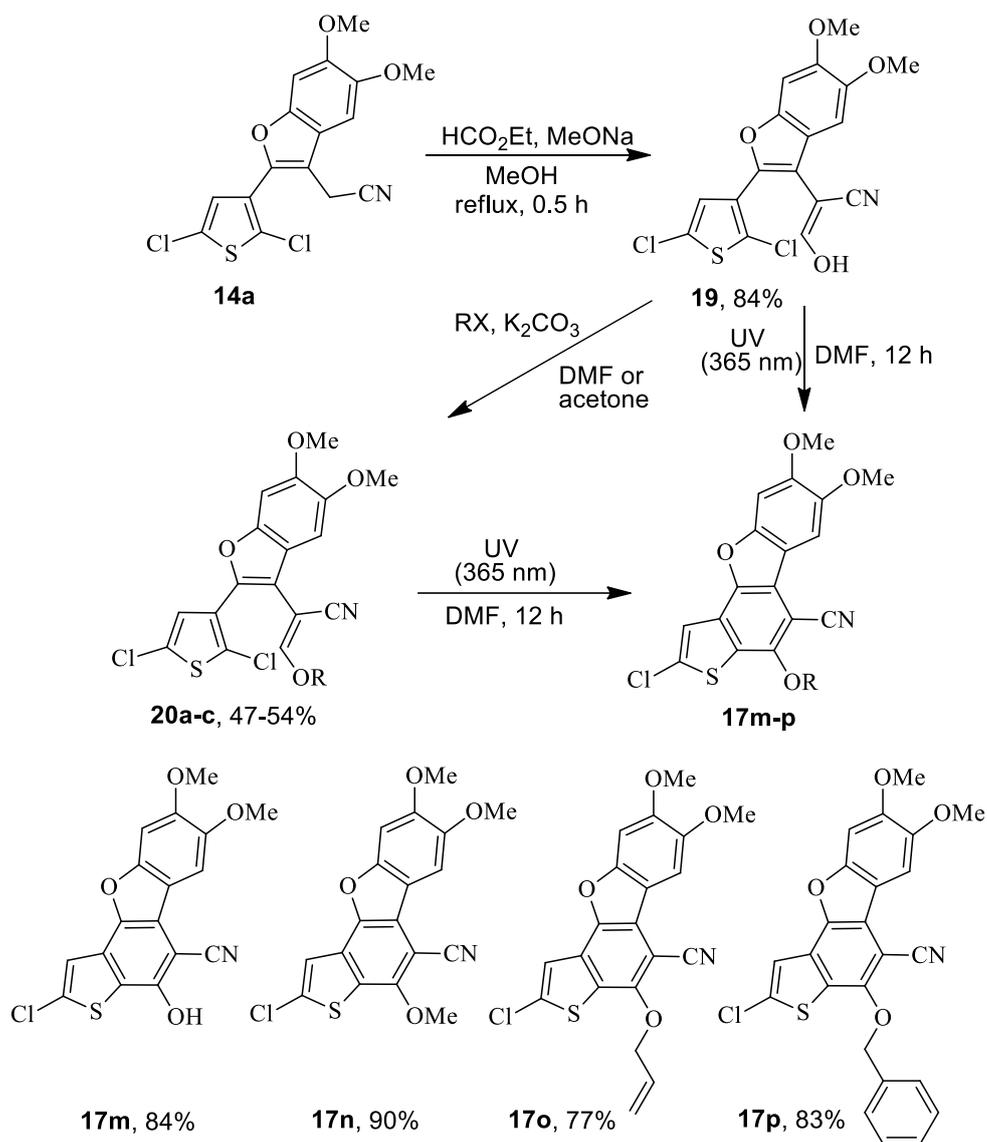


Схема 4.

Предложенный подход является общим и позволяет синтезировать фотогенераторы хлористого водорода на основе гетероциклических аналогов бензофурана. Например, из нитрила **14b** было получено арилметиленовое производное **21**. При этом в результате УФ-индуцированной циклизации одновременно с фотогенерацией молекулы хлористого водорода образуется полициклический продукт **17q** (схема 5). Следует отметить, что с учетом синтетической доступности и разнообразия исходных 2-арилфурил-3-уксусных кислот [117-123, 159] рассматриваемый метод открывает доступ к широкому кругу фотогенераторов этого типа.

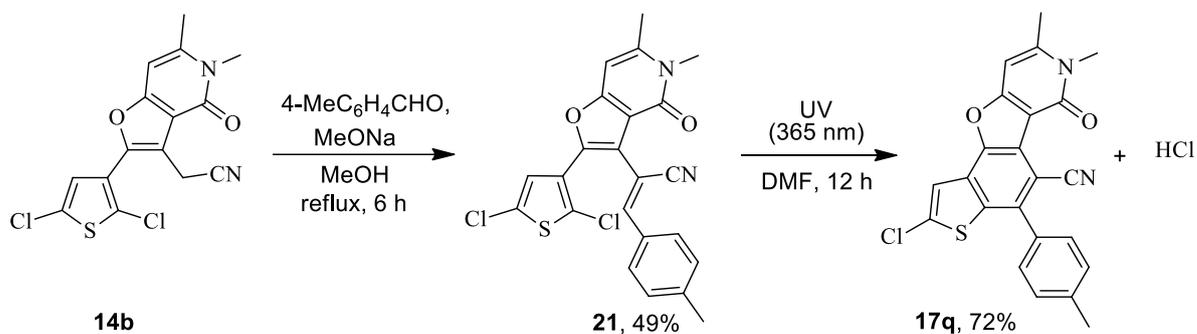


Схема 5.

Таким образом, в представленной главе было продемонстрировано, что УФ-индуцируемая $\beta\pi$ -электроциклизация производных 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофурана является эффективным методом генерации молекулы хлороводорода. При этом в качестве фотогенераторов сильных кислот могут быть использованы как бензофураны, так и их гетероциклические аналоги.

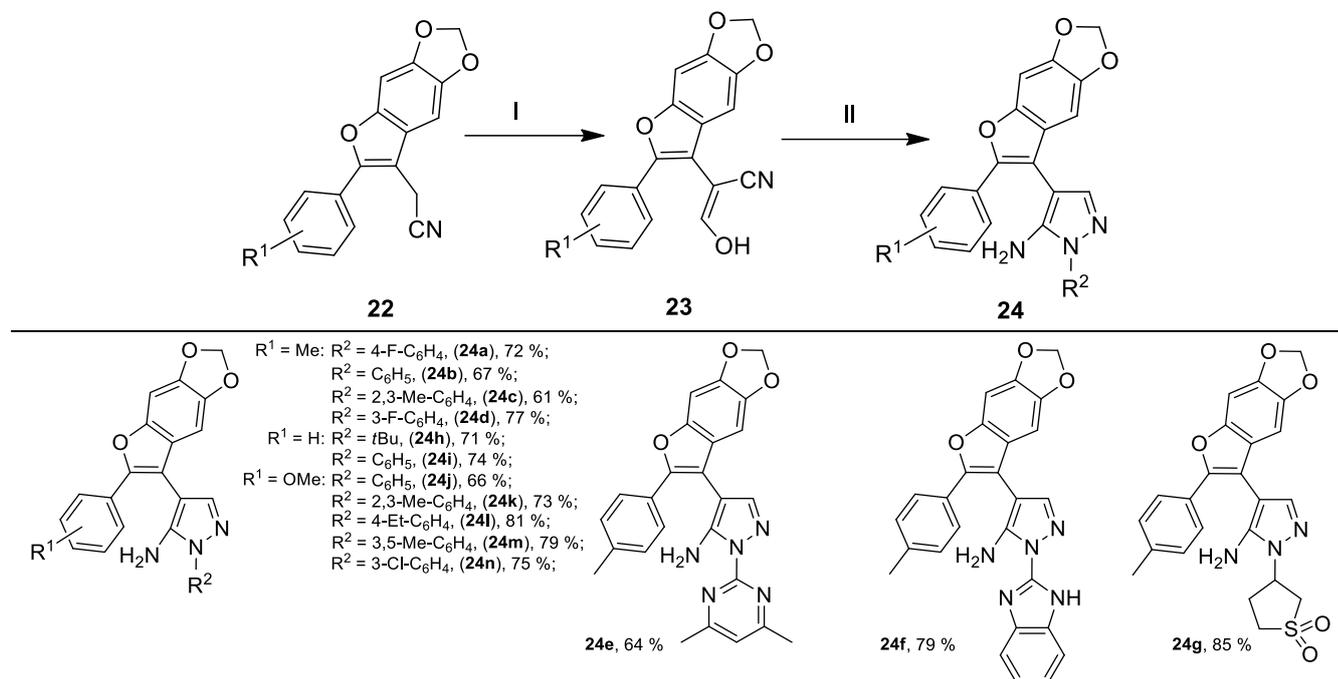
2.3. Фотогенерация молекулы пиррола на основе $\beta\pi$ -электроциклизации 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов

Ранее нами был разработан метод получения 2-арилбензофуранов, содержащих цианометильную группу. Показано, что эти продукты являются удобными исходными соединениями для синтеза соответствующих производных циннамонитрила. На основе соединений этого класса были получены эффективные фотогенераторы хлороводорода. Мы предположили, что замещенные 2-арилбензофураны можно использовать для создания фотоактивных субстратов, способных при облучении отщеплять другие малые молекулы. В настоящей главе мы впервые реализовали такой подход на примере фотогенерации незамещенного пиррола.

Первоначально мы разработали удобный метод синтеза исходных аминопиразолов **24** на основе нитрилов **22** (таблица 8). Так, взаимодействие соединений **22** с избытком этилформиата в метаноле в присутствии метилата натрия привело к гидроксиметиленовым производным **23**. Дальнейшая

конденсация продуктов **23** с различными гидразинами в уксусной кислоте позволила получить аминопиразолы **24** с хорошими выходами.

Таблица 8. Синтез аминопиразолов **24a-n**.



Условия реакции: I) **22** (1,72 ммоль), MeONa (Na (14 ммоль, 0,32 г.) и MeOH (абс.) (3 мл.)), этилформиат (10 мл), кипячение, 0,5 ч. II) **23** (1 ммоль), гидразин гидрохлорид (1,5 ммоль), ацетат натрия (3 ммоль, 0,25 г.), уксусная кислота (6 мл.), кипячение, 1 ч.

Полученный набор терариленов **24**, содержащих пиразольный фрагмент, позволил осуществить исследование их фотохимического поведения. Аминопиразол **24a** был выбран в качестве модельного объекта для тестирования фотореакции в различных условиях. Первоначально УФ-облучение терарилена **24a** при длине волны 365 нм проводили в растворе ДМСО-*d*₆ в ЯМР-ампуле при комнатной температуре в течение 24 ч. На основании данных ЯМР-спектроскопии мы не обнаружили никаких фотохимических превращений исходного пиразола **24a**. Наши попытки осуществить фотоиндуцированную циклизацию соединения **24a** в различных растворителях (ДМФА, ацетонитрил, толуол, хлористый метилен, диоксан) также не увенчались успехом. Во всех случаях пиразол **24a** был выделен без изменений. При этом применение УФ-света с длиной волны 312 нм или увеличение времени процесса (72 ч) приводило к аналогичным отрицательным результатам. Следует отметить, что рассматриваемая

фотоциклизация также не протекала для других терариленов **24**. Таким образом, основываясь на приведенных выше данных, можно сделать вывод, что введение аминопиразольного фрагмента в 2-арилфурановое ядро приводит к подавлению 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы.

Мы предполагаем, что основным фотоиндуцированным процессом для терариленов, содержащих аминогруппу, является $n-\pi^*$ переход с участием неподеленной электронной пары атома азота. При этом возбуждение 1,3,5-гексатриеновой системы не достигается, и 6π -электроциклизация не протекает. На основании этого факта можно предположить, что для фотоциклизации терариленов **24** необходима модификация аминогруппы. При этом, учитывая блокирующее влияние аминогруппы на фотореакцию, желательно, чтобы в синтезируемых производных неподеленная электронная пара атома азота была включена в π -систему. Одним из удобных вариантов такого превращения является одностадийное превращение в соответствующие производные пиррола по методу, описанному в литературе [160-165]. Так, реакция аминопиразолов **24** с 2,5-диметокситетрагидрофураном в ацетонитриле в присутствии уксусной кислоты привела к продуктам **25** с выходами 61–84 % (Схема 6).

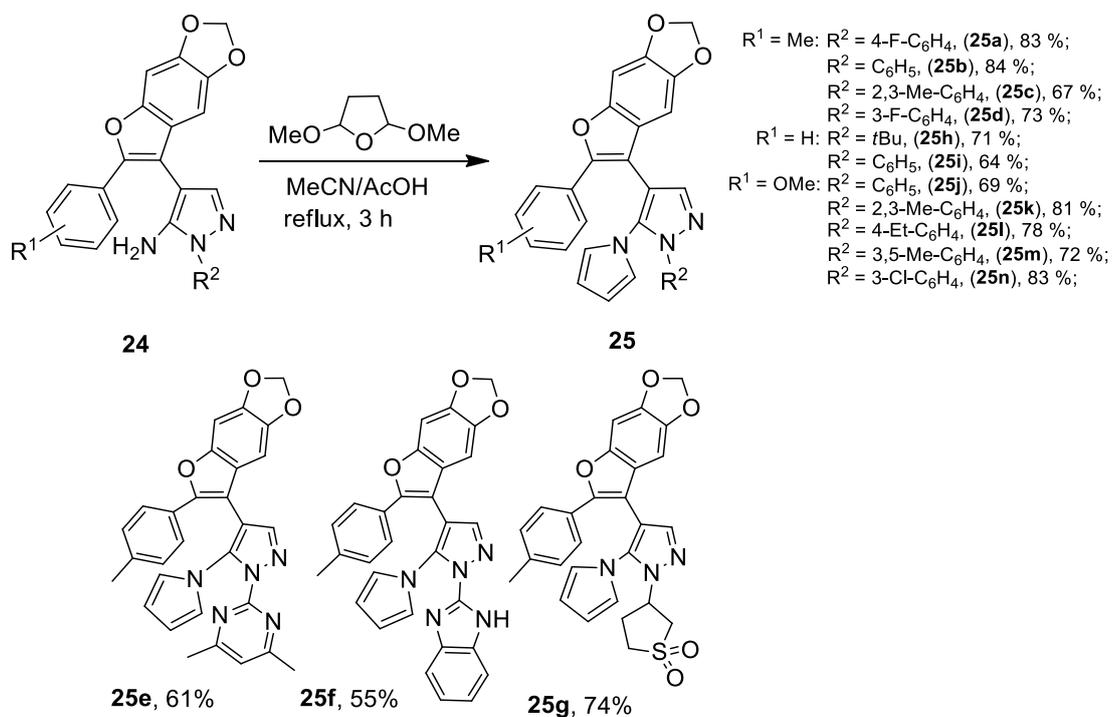


Схема 6.

Синтезированный набор производных пиррола **25** позволил приступить к изучению фотохимического поведения этих соединений. Первоначально в качестве модельного объекта для исследования рассматриваемой фотоциклизации в различных условиях нами был выбран терарилен **25a** (Схема 7).

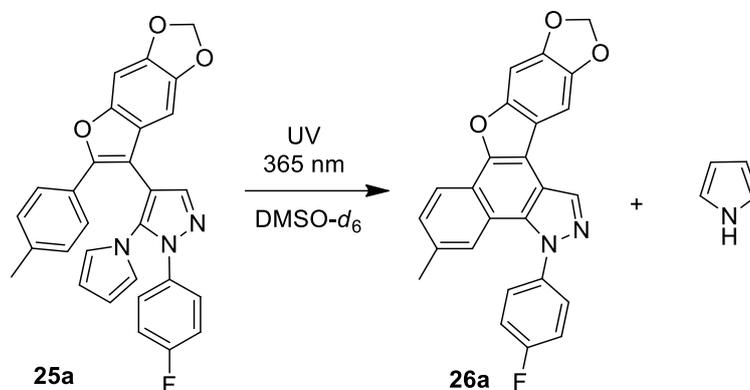


Схема 7.

Фотопревращение соединения **25a** изучалось с использованием ЯМР-мониторинга. Исследование проводилось при длине волны 365 нм в растворе ДМСО-*d*₆ (рисунок 3). Следует отметить, что после УФ-облучения в течение 24 ч в спектре ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **25a** присутствовали сигналы протонов продукта **26a** и незамещенной молекулы пиррола (рисунок 3В). При этом полная фотоциклизация в целевое соединение **26a** наблюдалась при облучении в течение 72 ч (рисунок 3С). Также следует отметить, что по данным ЯМР-спектроскопии в результате реакции образуется эквивалентное количество пиррола. Таким образом, методом ЯМР-мониторинга показана региоспецифичность рассматриваемой реакции. При этом наличие каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не обнаружено.

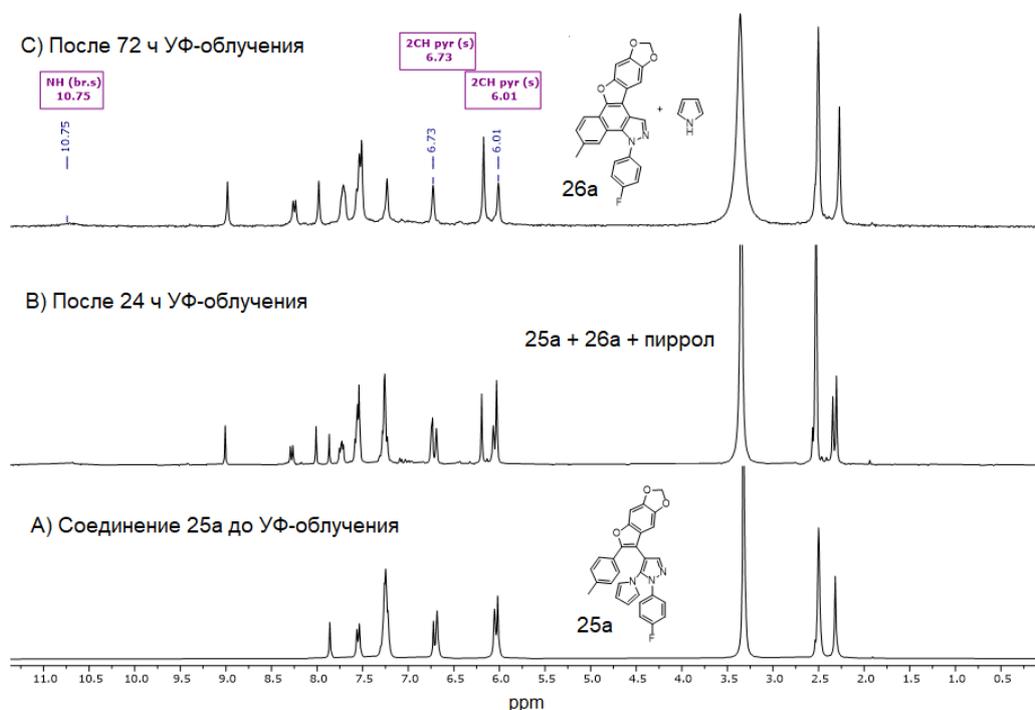
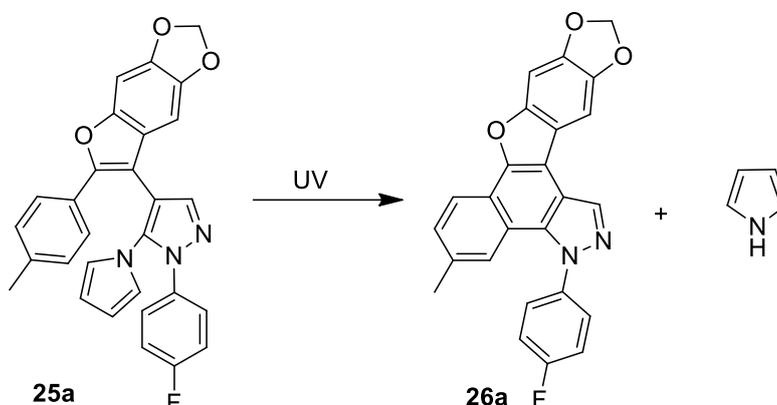


Рисунок 3. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции соединения **25a** при облучении УФ-светом (365 нм) в ДМСО- d_6 .

На основании представленных выше результатов нами был разработан препаративный метод синтеза продукта **26a**. Мы протестировали различные условия для изучаемой фотореакции, и полученные результаты суммированы в таблице 9. Первоначально мы выбрали ДМСО в качестве растворителя на основе данных ЯМР-мониторинга для рассматриваемой фотореакции. В этом случае продукт **26a** был получен с выходом 62% (таблица 9, пример 1). Далее мы провели исследуемый фотопроект в различных растворителях (таблица 9, примеры 2–6) и обнаружили, что наилучшие выходы можно получить при использовании ДМФА (таблица 9, пример 2). При этом наибольший выход целевого продукта был получен при комнатной температуре в течение 72 ч в инертной атмосфере. Дальнейшее увеличение времени процесса не влияло на выход полициклического пиразола **26a** (таблица 9, пример 7). Отметим, что реакцию можно проводить с использованием длины волны 312 нм, однако при этом наблюдается небольшое снижение выхода целевого продукта (таблица 9, пример 8). Также подчеркнем, что для изучаемой фотоциклизации важно

использование инертной атмосферы. Так, проведение процесса в атмосфере кислорода воздуха существенно снижало выход продукта **26a** (пример 9).

Таблица 9. Оптимизация условий реакции^a.

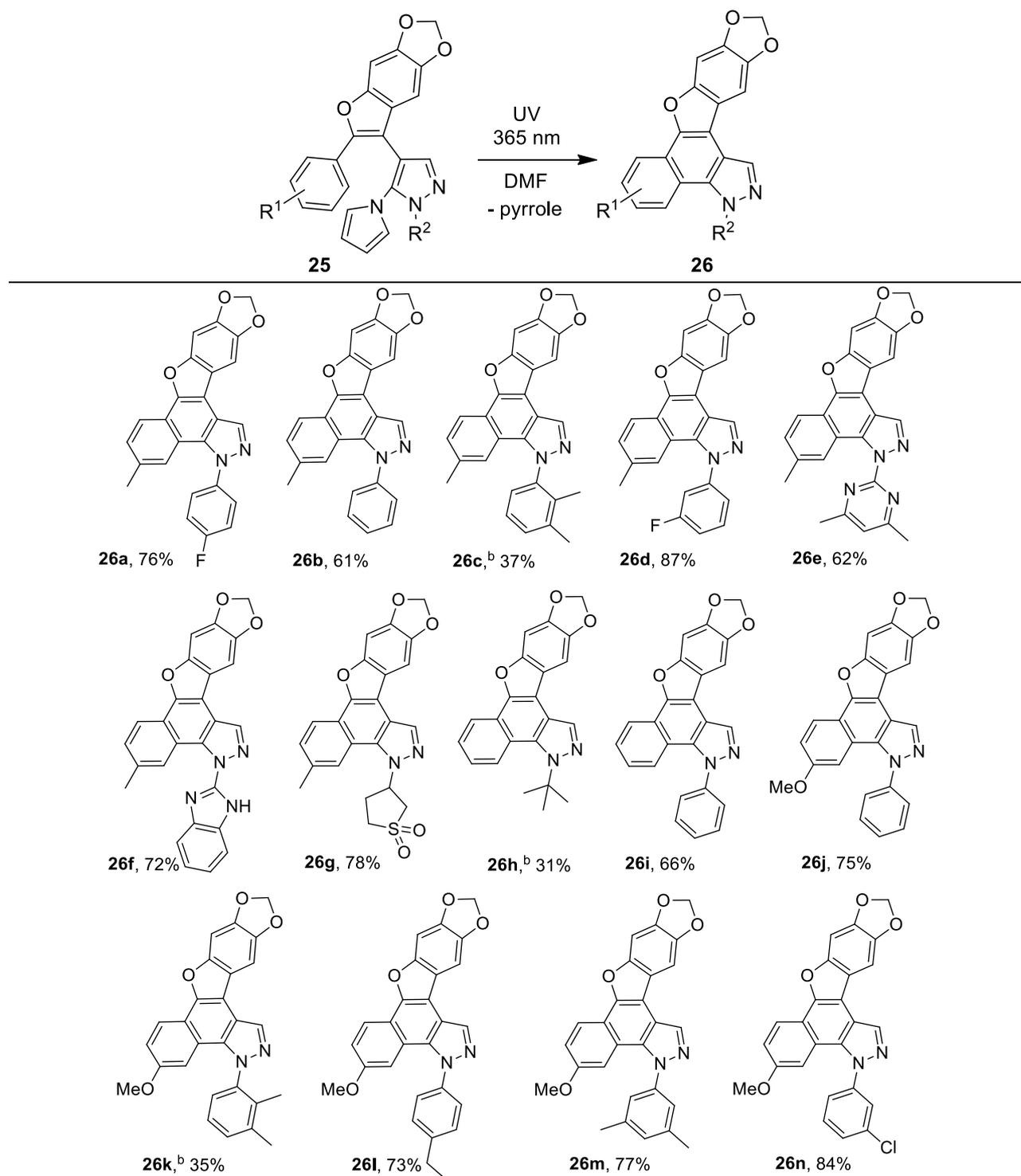


№	Растворитель	Выход, %
1	ДМСО	62
2	ДМФА	76
3	Диоксан	31
4	MeCN	27
5	Хлороформ	38
6	ТГФ	23
7 ^b	ДМФА	75
8 ^c	ДМФА	59
9 ^d	ДМФА	34

^a Условия реакции: **25a** (0,5 ммоль), растворитель, комнатная температура, обычная стеклянная посуда, инертная атмосфера, УФ-облучение (365 нм), 72 ч. ^b 144 ч. ^c 312 нм. ^d атмосфера воздуха.

Представленные оптимальные условия проведения фотоциклизации позволили синтезировать набор фотопродуктов **26a-n** (таблица 10). Следует отметить, что рассматриваемая фотореакция протекает значительно медленнее для продуктов **26c**, **26h** и **26k**, и в этих случаях для полной конверсии исходных пиразолов **25c**, **25h** и **25k** требуется УФ-облучение в течение 300 часов. По-видимому, это связано с наличием стерических затруднений, вызванных *трет*-бутильной группой или *орто*-заместителями в ароматическом кольце. Мы предполагаем, что указанные фрагменты препятствуют свободному вращению пиррольного цикла относительно пиразольного ядра. В то же время, вероятно, скорость фотореакции существенно зависит от угла поворота пиррольного заместителя, который находится непосредственно при реакционном центре.

Таблица 10. Фотохимический синтез бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолов **26a-n**.^a



^a Условия реакции: **25** (0,5 ммоль), ДМФА, комнатная температура, инертная атмосфера, УФ-облучение (365 нм), 72 ч. ^b 300 ч.

Вероятный механизм рассматриваемого фотопроцесса показан на схеме 8. Сначала пиразол **25** подвергается 6π -электроциклизации под действием УФ-

излучения, что приводит к образованию нестабильного интермедиата **27**. Далее можно предположить два пути превращения полиена **27** в целевой продукт **26**. Наиболее очевидным направлением является простое элиминирование молекулы пиррола с ароматизацией центрального бензольного кольца. Мы также можем предположить, что превращение более сложное и первоначально интермедиат **27** превращается в соединение **28** посредством термического супраповерхностного [1,9]-сигматропного сдвига [145-147]. Заключительное элиминирование пиррола в интермедиате **28** также приводит к образованию целевого продукта **26** (Схема 8). Следует отметить, что нам не удалось зафиксировать полиеновые интермедиаты **27** и **28** с помощью ЯМР-мониторинга реакционной смеси (рис. 3). Таким образом, сделать однозначный вывод о стадии элиминирования молекулы пиррола невозможно.

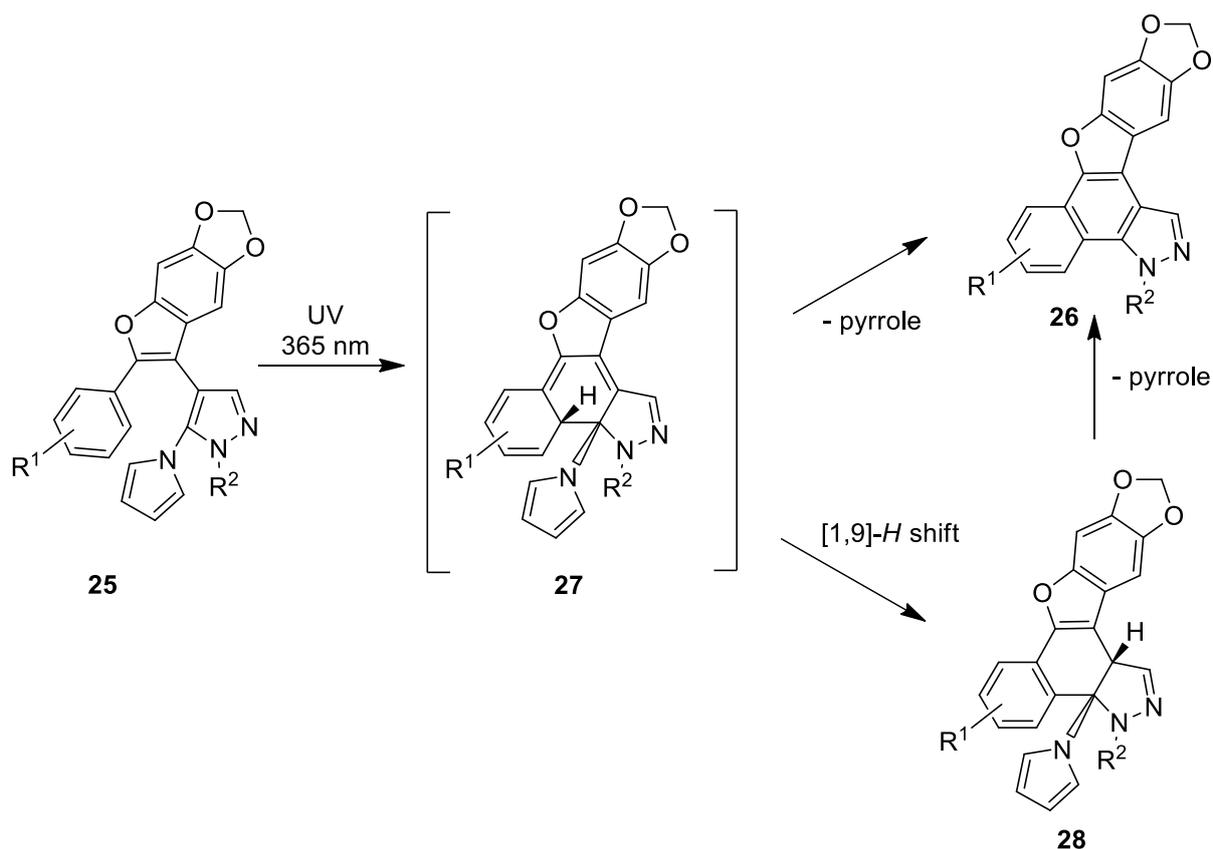


Схема 8.

Все синтезированные соединения являются твердыми кристаллическими веществами, строение которых было подтверждено методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрии высокого разрешения. Кроме того, структура

бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазола **26e** была доказана методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 4).

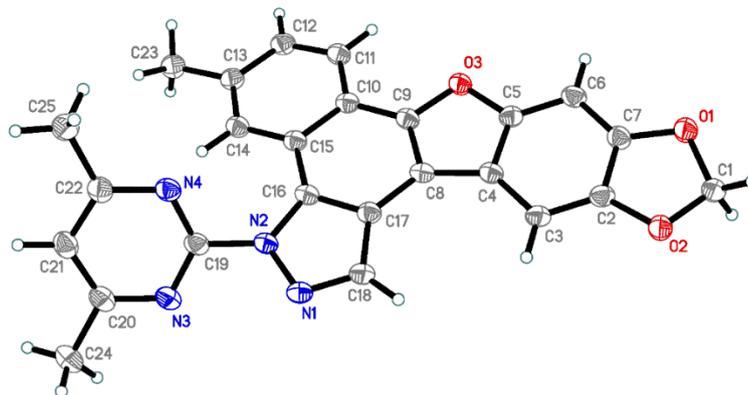


Рисунок 4. Данные РСА для **26e**.

Таким образом, были исследованы фотохимические свойства 2-арилбензофуранов, содержащих аминопиразольный фрагмент. Было показано, что свободная аминогруппа в этих терариленах блокирует фотоциклизацию. При этом превращение в пиррольный фрагмент позволяет осуществить $\beta\pi$ -электроциклизацию 1,3,5-гексаatriеновой системы соответствующих пиразолов. Представленный метод позволил получить широкий круг замещенных бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолов. Кроме того, исследуемая фотореакция сопровождается элиминированием эквимолярного количества пиррола, и исходные пирролилпиразолы можно рассматривать в качестве эффективных фотогенераторов.

2.4. Многокомпонентный синтез 2-арилфуранов, содержащих мочевиный фрагмент

Приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что производные 2-арилбензофурана способны претерпевать $\beta\pi$ -электроциклизацию 1,3,5-гексаatriеновой системы под действием УФ-света. В то же время представлялось интересным исследовать фотохимию аналогичных объектов, в которых один из атомов углерода заменен на атом азота. С этой целью

необходимо было создать метод синтеза 2-арилфуранов с азотсодержащим заместителем в положении 3.

Ранее мы показали, что удобным подходом к получению арилзамещенных фуранов являются многокомпонентные реакции с участием α -кетоальдегидов и енольных производных. Можно было предположить, что проведение конденсаций этого типа с использованием аминных компонентов откроет доступ к аза-аналогам рассмотренных выше 1,3,5-гексатриеновых систем. В настоящей главе впервые продемонстрировано, что трехкомпонентная реакция различных карбонили гетероциклических енолов **29**, арилглиокселей **30** и цианамида **31**, выступающего в качестве N-нуклеофила, приводит к ранее неизвестным конденсированным производным фурана **32** с мочевиным фрагментом (Схема 9).

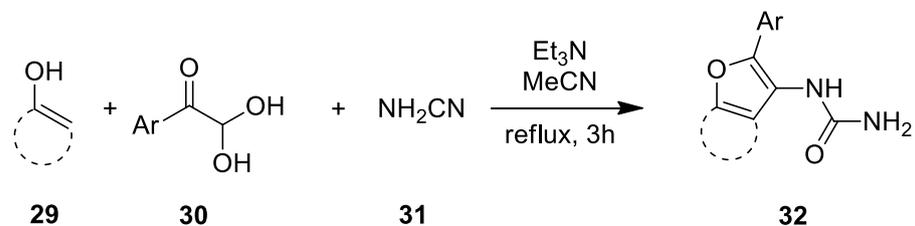
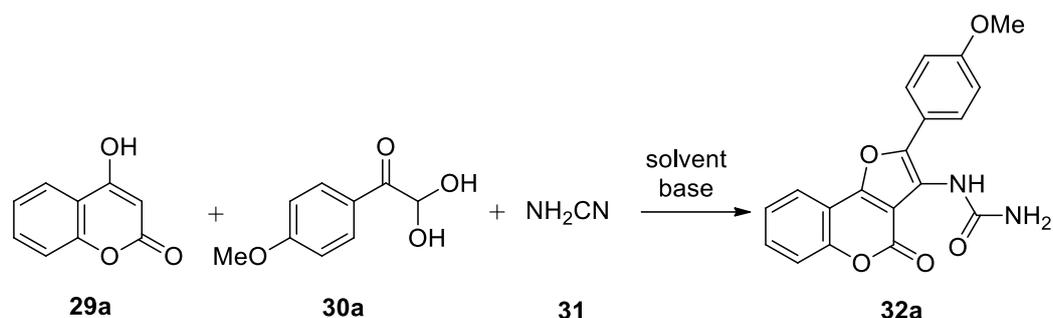


Схема 9.

Первоначально для исследования рассматриваемой конденсации мы выбрали модельное взаимодействие 4-гидроксикумарина **29a**, 4-метоксифенилглиоксаля **30a** и цианамида **31** (таблица 11). Оптимальные результаты были получены при использовании в качестве растворителя ацетонитрила, при этом наилучший выход достигается при кипячении в течение 3 ч (таблица 11, пример 2). Дальнейшее увеличение времени процесса не влияло на выход продукта **32a** (таблица 11, пример 3). В то же время целевой 2-арилфуран **32a** образуется с выходом 12 % при длительном перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре (таблица 11, пример 5). При этом использование других органических растворителей во всех случаях приводило к снижению выходов фурана **32a** (таблица 11, пример 7-13). Также были опробованы различные основания в исследуемой многокомпонентной реакции (таблица 11, пример 14-18). Было показано, что использование триэтиламина является оптимальным для рассматриваемого процесса (таблица 11, пример 2).

Отметим, что изучаемая реакция может протекать и в отсутствие основания, однако в этом случае продукт **32a** образуется с низким выходом (таблица 11, пример б). Таким образом, оптимальными условиями для рассматриваемой конденсации является кипячение в ацетонитриле в течение 3 ч в присутствии триэтиламина.

Таблица 11. Оптимизация условий реакции.

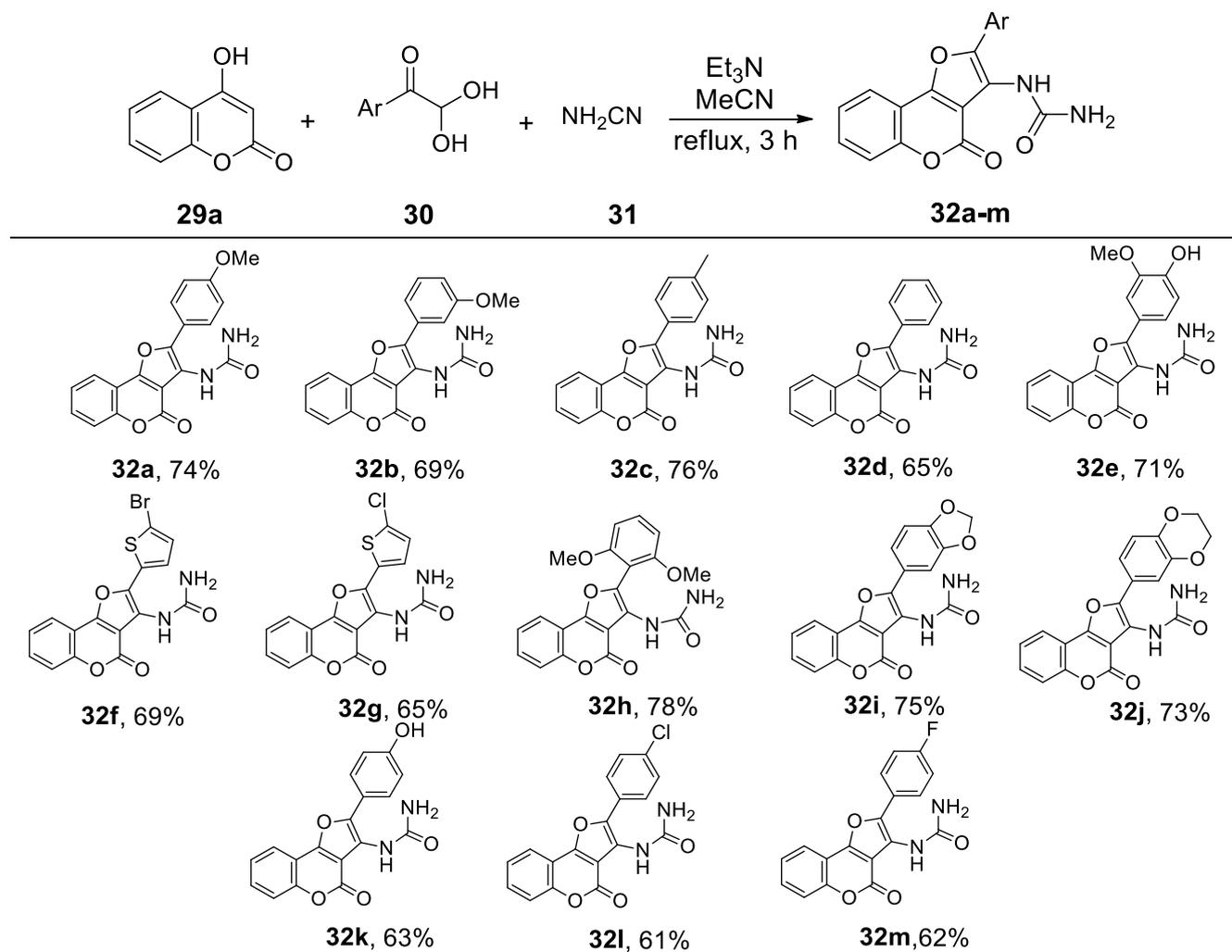


№	Растворитель	Время, ч	T (°C)	Основание	Выход, %
1	CH ₃ CN	1	Δ	Et ₃ N	50
2	CH ₃ CN	3	Δ	Et ₃ N	74
3	CH ₃ CN	6	Δ	Et ₃ N	74
4	CH ₃ CN	6	25	Et ₃ N	-
5	CH ₃ CN	24	25	Et ₃ N	12
6	CH ₃ CN	3	Δ	-	18
7	Диоксан	3	Δ	Et ₃ N	60
8	Толуол	3	Δ	Et ₃ N	29
9	EtOH	3	Δ	Et ₃ N	48
10	N-метилпирролидон	3	80	Et ₃ N	56
11	ДМФА	3	80	Et ₃ N	52
12	Хлористый метилен	3	Δ	Et ₃ N	31
13	ТГФ	3	Δ	Et ₃ N	62
14	CH ₃ CN	3	Δ	Et ₃ N	66
15	CH ₃ CN	3	Δ	DABCO	47
16	CH ₃ CN	3	Δ	DBU	63
17	CH ₃ CN	3	Δ	K ₂ CO ₃	22
18	CH ₃ CN	1	Δ	Et ₃ N	50

Условия реакции: 29a (3 ммоль, 0,49 г), 30a (3,2 ммоль, 0,58 г), 31 (4,5 ммоль, 0,19 г), Et₃N (3 ммоль, 0,3 г), кипячение, 3 ч.

Разработанные выше оптимальные условия проведения процесса позволили с хорошими выходами синтезировать широкий круг фурукумаринов **32a-m** (таблица 12). Следует отметить, что предложенный метод позволяет использовать исходные арилглиоксали **30**, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в ароматическом кольце.

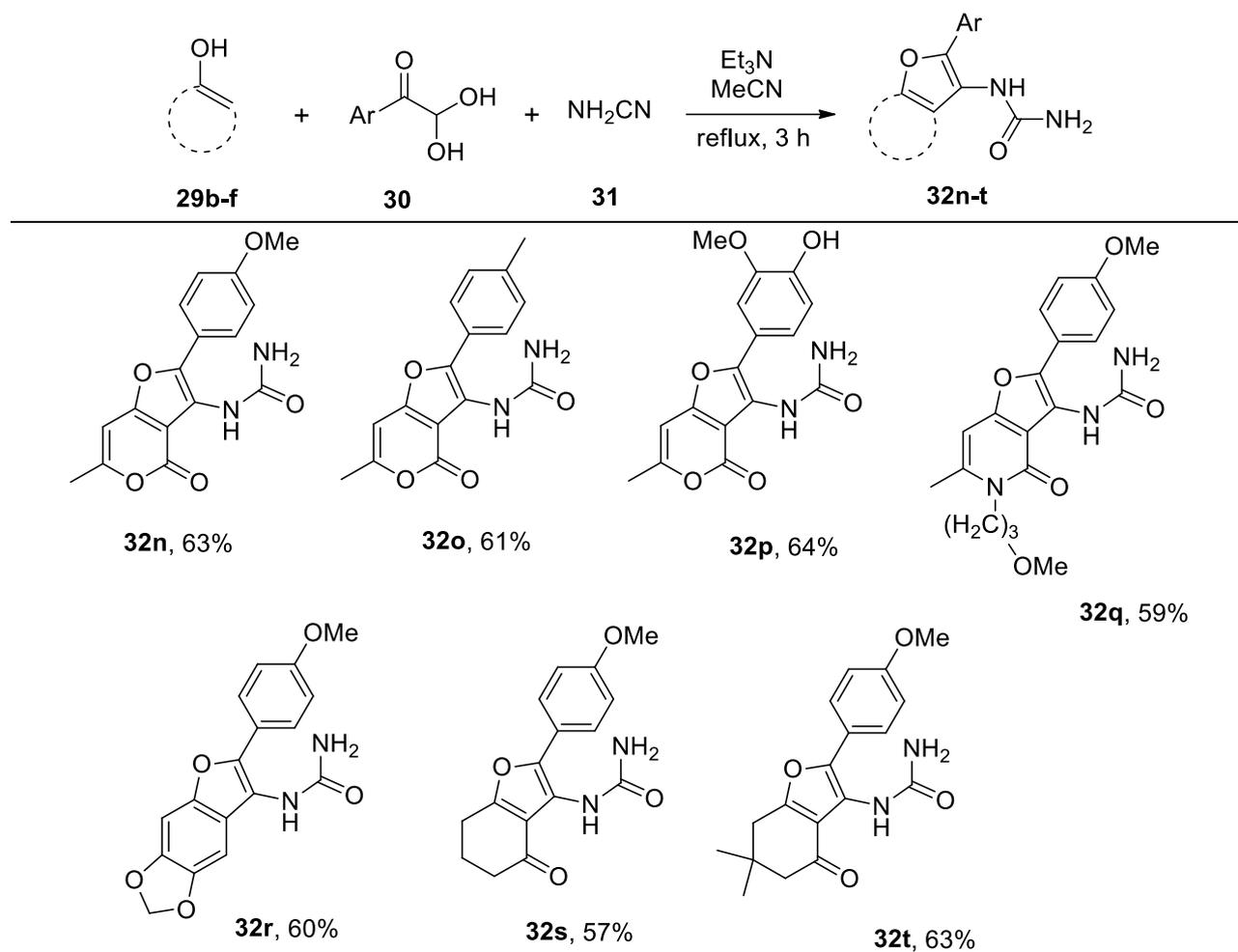
Таблица 12. Синтез 2-арилфуранов **32a-m**, содержащих мочевиный фрагмент.



Условия реакции: **29a** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (4,5 ммоль, 0,19 г), Et₃N (3 ммоль, 0,3 г), кипячение, 3 ч.

Опираясь на представленный выше метод получения 1-(2-арил-4-оксо-4*H*-фуоро [3,2-*c*]хромен-3-ил)мочевин **32a-m** мы протестировали предложенный многокомпонентный подход для различных карбо- и гетероциклических енолов, таких как 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он **29b**, 4-гидрокси-1-(3-метоксипропил)-6-метилпиридин-2(1*H*)-он **29c**, бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ол **29d**, 3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он **29e** и 3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он **29f**. Было показано, что представленная конденсация носит общий характер, и с использованием разработанного выше протокола нам удалось синтезировать соответствующие конденсированные 2-арилфураны **32n-t** (таблица 13).

Таблица 13 Синтез производных 2-арилфуранов **32n-t**.



Условия реакции: **29** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (4,5 ммоль, 0,19 г), Et₃N (3 ммоль, 0,3 г), кипячение, 3 ч.

Следует отметить, что во всех описанных в литературе методах синтеза конденсированных 2-арилфуранов с использованием арилглиокселей и енолов азотсодержащий компонент входит в структуру целевого продукта в неизменном виде [112, 113, 166-168]. В то же время использование незамещенной мочевины в качестве третьего компонента не позволяет синтезировать соответствующие конденсированные 2-арилфураны с мочевиным фрагментом **32**. В результате этой многокомпонентной конденсации с хорошими выходами образуются замещенные имидазол-2-оны [166]. При этом использование цианамида вместо мочевины в аналогичной реакции полностью меняет направление процесса и позволяет получать соответствующие замещенные 2-арилфураны **32**. В то же время наши попытки выделить аналогичные 2-арилфураны с цианамидным

заместителем не увенчались успехом. Таким образом, отличительной особенностью представленного метода является региоспецифичное превращение цианамидной группы в мочевиный фрагмент.

Строение моносольвата **32m** с ДМСО было определено методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 5, молекула ДМСО опущена). Двугранный угол между атомами гетероцикла (O1...O3, C1...C11) и арилом (C12...C17, F1) составляет 4,40 (5)°, что указывает на высокую степень сопряжения. Плоский фрагмент мочевины (N1, N2, C10 и O4) повернут на 63,69 (4)° от плоскости гетероцикла. Каждая молекула образует три водородные связи либо с молекулой DMSO, либо с атомом O4 соседней молекулы **32m**.

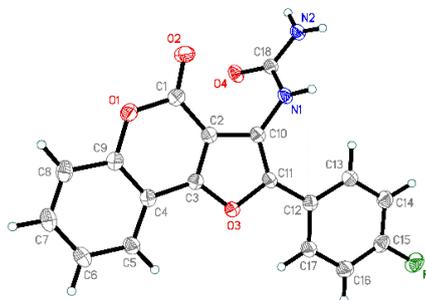


Рисунок 5. Данные РСА для **32m**.

Предполагаемый механизм образования продуктов **32** показан на схеме 10. Существует два возможных пути получения 2-арилфуранов **32**. В варианте А арилглиоксаль **30** сначала реагирует с цианамидом **31**, что приводит к образованию имида **33**. Далее аддукт **34** образуется в результате присоединения гидроксильного производного **29** к иминому **33**. Представленный путь аналогичен реакции Манниха для производных енола, описанной в литературе. Альтернативное направление включает первоначальную конденсацию компонента **29** с арилглиоксалем **30** с образованием акцептора Михаэля **35**. Затем аддукт **35** превращается в промежуточный продукт **34** посредством нуклеофильной атаки цианамида **5**. Далее аминокетон **35** генерирует анион **36** с последующей внутримолекулярной циклизацией по карбонильной группе, приводящей к промежуточному соединению **37**. Затем из **37** с участием нитрильной группы образуется нестабильный иминоксазолин **38**. Наконец, ароматизация фуранового кольца, сопровождающаяся расщеплением

оксазолинового фрагмента, приводит к целевым конденсированным 2-арилфуранам **32**.

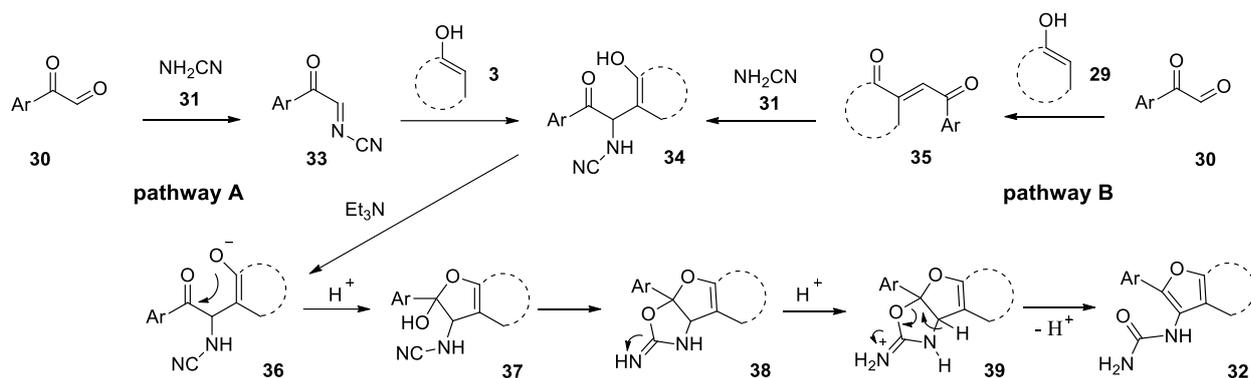


Схема 10.

Таким образом, нами был разработан подход к синтезу конденсированных 2-арилфуранов, содержащих мочевиный фрагмент в положении 3. Рассматриваемый метод включает многокомпонентную реакцию различных карбо- и гетероциклических енолов, арилглиокселей и цианамиды, катализируемую основанием.

2.5. Многокомпонентный синтез 2-аминооксазолов и рециклизация в замещенные фуро[3,2-*b*]пираны

В предыдущей главе нами было показано, что трехкомпонентная конденсация гетероциклических енолов с арилглиокселями и цианамидом приводит к образованию мочевиносодержащих 2-арилфуранов **32**. Особого внимания заслуживает аналогичная реакция с участием 3-гидроксипиранонов **40**. В этом случае циклизация протекает в другом направлении, и в результате взаимодействия образуются 2-аминооксазолы **41** (Схема 11).

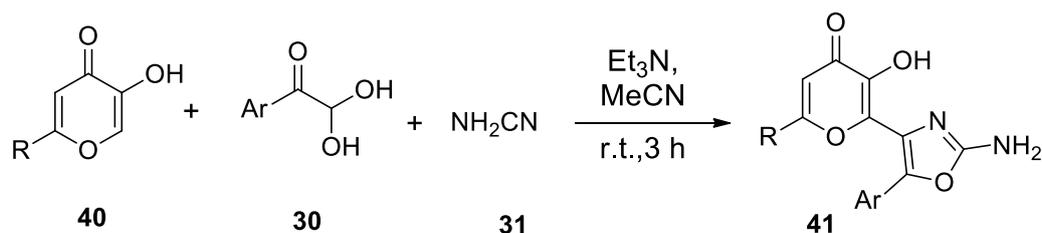
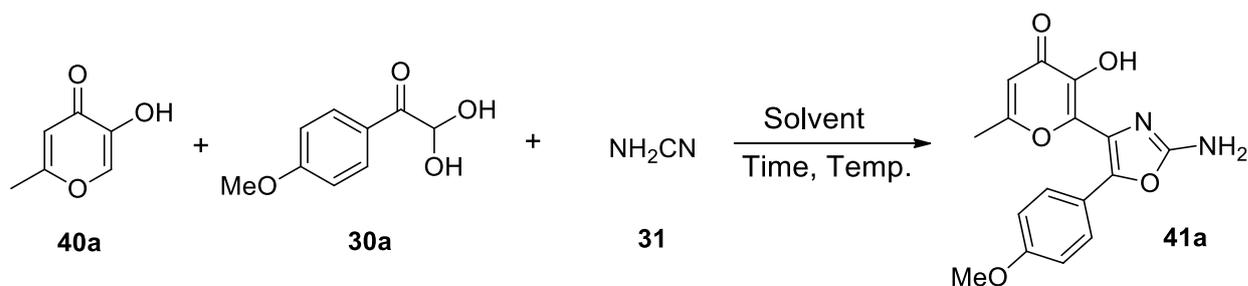


Схема 11.

Для исследования рассматриваемой многокомпонентной реакции нами было выбрано взаимодействие алломальтола **40a**, 4-метоксифенилглиоксаля **30a** и цианамиды **31**. Мы варьировали используемые растворители и основания, а также время и температуру процесса. Полученные результаты обобщены в таблице 14. Сначала, основываясь на представленных выше результатах, мы провели рассматриваемую реакцию в кипящем ацетонитриле в течение 3 ч в присутствии триэтиламина. В этом случае мы получили целевой продукт **41a** с выходом 41% (таблица 14, пример 1). Использование других растворителей в аналогичных условиях привело к снижению выхода 2-аминооксазола **41a** (таблица 14, примеры 2-5). Далее мы исследовали влияние температуры и времени на изучаемую реакцию. Показано, что проведение процесса при комнатной температуре позволяет повысить выход целевого продукта **41a** (таблица 14, примеры 6-8). При этом увеличение времени процесса не повлияло на выход соединения **41a** (таблица 14, пример 9). Следует отметить, что триэтиламин является оптимальным основанием для рассматриваемой конденсации. В то же время использование других оснований (DABCO, DIPEA, DBU) снижало выход целевого продукта **41a** (таблица 14, примеры 10-12). При этом важно подчеркнуть, что использование основания является необходимым условием для изучаемого процесса (таблица 14, пример 13). Таким образом, для рассматриваемой реакции наилучшие результаты были достигнуты при использовании триэтиламина в качестве основания в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 3 ч (таблица 14, пример 6).

Таблица 14. Оптимизация условий реакции.



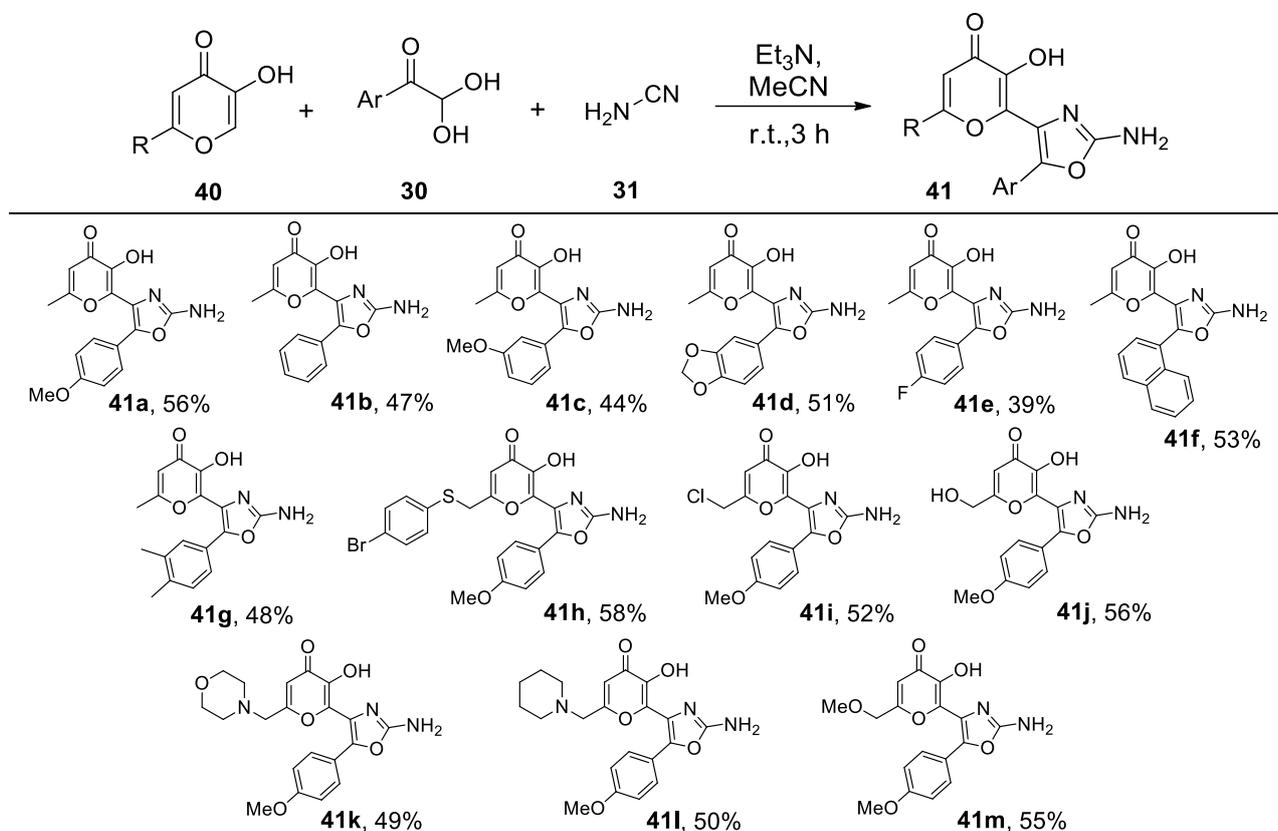
№	Растворитель	T (°C)	Основание	Время, ч	Выход, %
1	MeCN	Δ	Et ₃ N	3	41
2	EtOH	Δ	Et ₃ N	3	33

3	Диоксан	Δ	Et_3N	3	28
4	Толуол	Δ	Et_3N	3	16
5	Хлористый метилен	Δ	Et_3N	3	37
6	MeCN	25	Et_3N	3	56
7	EtOH	25	Et_3N	3	38
8	Хлористый метилен	25	Et_3N	3	41
9	MeCN	25	Et_3N	8	55
10	MeCN	25	DABCO	3	49
11	MeCN	25	DIPEA	3	52
12	MeCN	25	DBU	3	31
13	MeCN	25	-	3	-

Условия реакции: **40a** (3 ммоль), **30a** (3,2 ммоль), **31** (3,5 ммоль, 0,15 г), Et_3N (3,3 ммоль, 0,33 г), MeCN (7 мл), 3 ч.

Применяя указанные выше условия, нами был получен с умеренными выходами широкий спектр замещенных 2-аминооксазолов **41** (таблица 15). Предложенный метод носит общий характер и позволяет использовать в качестве исходных соединений различные 3-гидроксипиран-4-оны и арилглиоксали. При этом заместители в ароматическом фрагменте α -кетоальдегидов не оказывают существенного влияния на изучаемый процесс.

Таблица 15. Синтез производных 2-аминооксазолов **41a-m**.



Условия реакции: **40** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (3,5 ммоль, 0,15 г), Et_3N (3,3 ммоль, 0,33 г), MeCN (7 мл), комнатная температура, 3 ч.

Синтезированные 2-аминооксазолы **41** представляют собой твердые кристаллические соединения, структура которых подтверждена методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения. Спектры ЯМР ^1H продуктов **41** содержат характерные сигналы протонов аминогруппы в области $\delta = 7,2-7,5$ м. д. Остальные сигналы также хорошо согласуются с представленными структурами. Строение одного из синтезированных 2-аминооксазолов **41c** было определено методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 6).

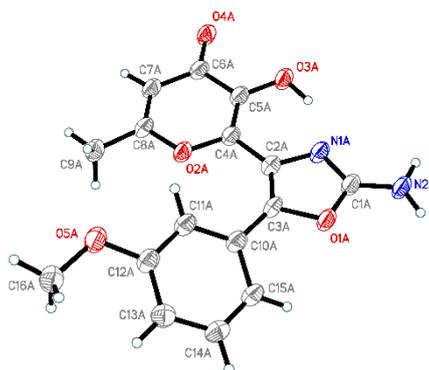


Рисунок 6. Данные РСА для **41c**.

Вероятный механизм образования соединения **41** показан на схеме 12. Существует два вероятных пути образования 2-аминооксазола **41**. В направлении А α -кетоальдегид **30** первоначально взаимодействует с цианамидом **31**, что приводит к промежуточному имину **42**. Затем аддукт **43** образуется в результате присоединения 3-гидроксипиран-4-она **40** к имину **42**. Другое направление включает первоначальную реакцию исходного соединения **40** с арилглиоксалем **30** с образованием акцептора Михаэля **44**. Затем аддукт **44** превращается в промежуточный продукт **43** в результате реакции с цианамидом **31**. Далее из аминокетона **43** под действием триэтиламина образуется анион **45**. Дальнейшая внутримолекулярная циклизация енолят-аниона **46** по нитрильной группе приводит к иминоксазолину **47**. В заключении целевой 2-аминооксазол **41** образуется в результате таутомеризации имиона **47**. Отметим, что аминокетоны, подобные интермедиату **43**, были синтезированы ранее [169, 170] в результате трехкомпонентной реакции алломальтола, арилглиоксалей и различных аминов. В

то же время наличие нитрильной группы в рассматриваемых аминокетонах **43** приводит к быстрой внутримолекулярной циклизации и не позволяет выделить интермедиаты **43** в чистом виде.

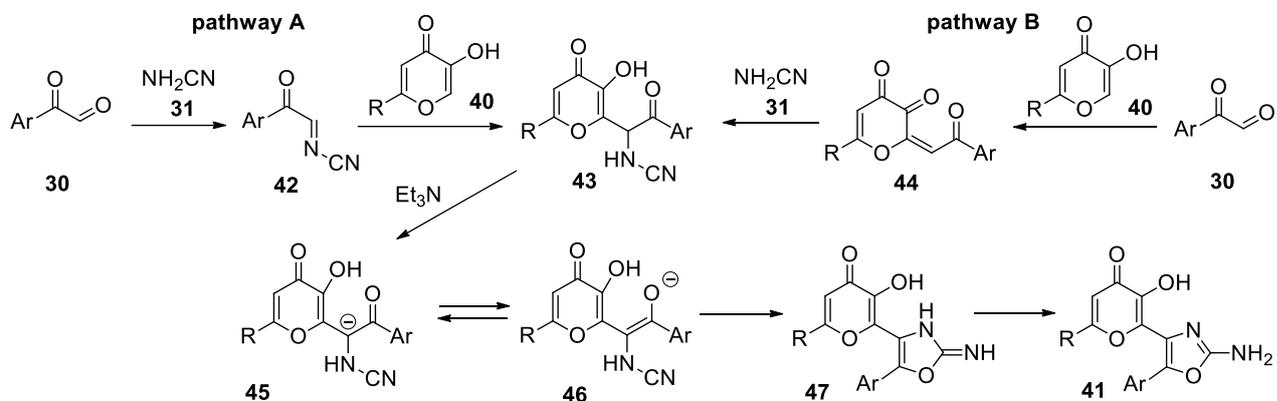


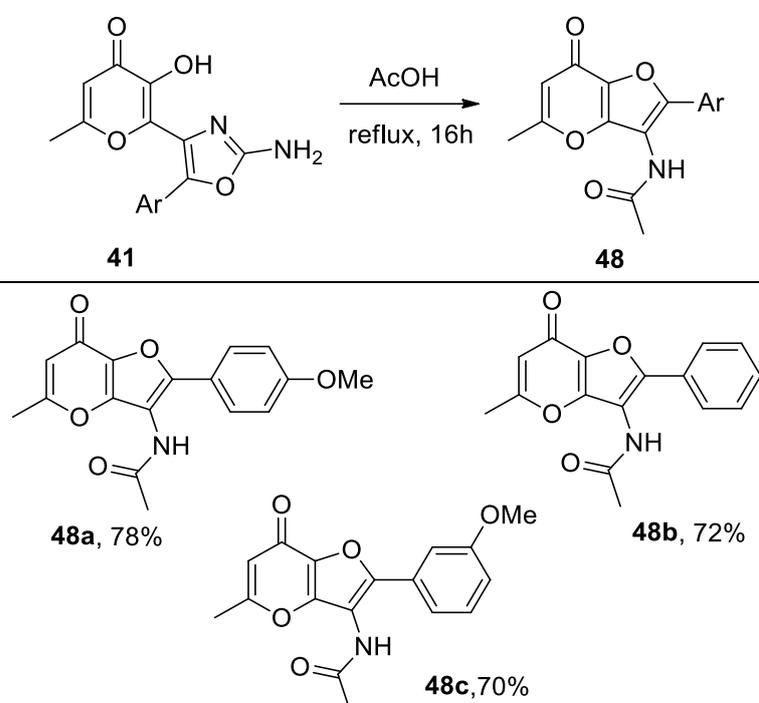
Схема № 12.

Следует отметить, что рассматриваемая реакция отличается от аналогичного ранее описанного метода с участием других енолов. Ключевой особенностью процесса с использованием 3-гидроксипиран-4-онов **40** является возможность образования аниона **45**, стабилизированного карбонильной группой и пираноновым фрагментом. Подобное специфическое действие фрагмента 3-гидроксипиран-4-она ранее наблюдалось в случае многокомпонентной реакции с α -кетоальдегидами и метиленактивными нитрилами [171].

Опираясь на тот факт, что многокомпонентная реакция енолов, арилглиокселей и цианамида, как правило, приводит к конденсированным фуранам, и принимая во внимание относительно низкую устойчивость оксазольного кольца, мы предположили, что синтезированные 2-аминооксазолы **41** можно рассматривать как интермедиаты в синтезе конденсированных фуропиранонов. Анализ литературных данных показал, что в кислотных средах 2-аминооксазольное кольцо претерпевает раскрытие в соответствующие производные мочевины [172]. Для изученных 2-аминооксазолов **41** такая реакция привела бы к 2-арилфуранам с фрагментом мочевины в положении 3. В то же время ранее нами было показано, что аналогичные производные алломальтола, содержащие карбонильную группу в боковой цепи, в кислотных средах легко циклизуются в соответствующие фуро[3,2-*b*]пираны [170].

На основании вышеизложенного можно предположить, что в кислотных условиях 2-аминооксазолы **41** будут подвергаться рециклизации в соответствующие мочевиносодержащие фуру[3,2-*b*]пираны. Для подтверждения этой гипотезы нами было изучено поведение 2-аминооксазола **41a** в различных кислотных средах. Первоначально, основываясь на литературных данных [172], в качестве реагента для исследуемой реакции нами была выбрана концентрированная соляная кислота. Проведение реакции при комнатной температуре в течение 6 ч не привело к каким-либо превращениям исходного соединения **41a**. При этом было показано, что при длительном кипячении (24 ч) образуется сложная смесь продуктов. Мы предположили, что использование менее сильной уксусной кислоты позволит осуществить рассматриваемую реакцию. Действительно, в результате кипячения в течение 16 ч в уксусной кислоте нами был выделен продукт рециклизации **48a** с выходом 78%. Следует отметить, что представленный метод является общим и может быть применен для синтеза аналогичных соединений **48b** и **48c** (таблица 16).

Таблица 16 Синтез соединений **48a-c**.



Условия реакции: **41** (3 ммоль), AcOH (10 мл), кипячение, 16 ч.

Структура фууро[3,2-*b*]пиранов **48** была однозначно установлена с использованием данных ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 7).

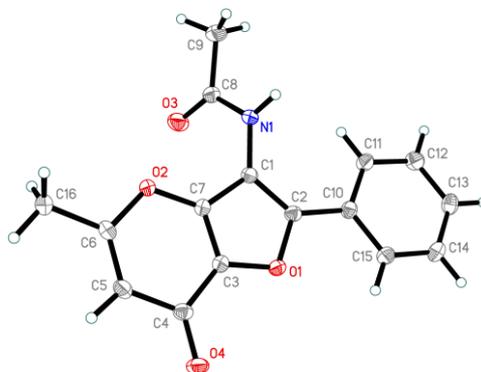


Рисунок 7. Данные РСА для **48с**.

Предполагаемый механизм рециклизации представлен на схеме 13. Первоначально под действием уксусной кислоты происходит протонирование атома азота кольца с образованием катиона **49**. Последующее присоединение молекулы воды приводит к раскрытию оксазольного кольца и превращению в кетон **51**, содержащий фрагмент мочевины. Затем в результате дальнейшей внутримолекулярной циклизации, катализируемой кислотой, образуются мочевины, содержащие фуран **54**. Далее расщепление фрагмента мочевины под действием уксусной кислоты приводит к соответствующему изоцианату **55**. Последующий гидролиз изоцианата **55** и декарбоксилирование карбаминовой кислоты **56** приводят к аминифурану **57**. Наконец, из промежуточного соединения **57** в результате длительного кипячения в уксусной кислоте образуется целевое ацетильное производное **48**.

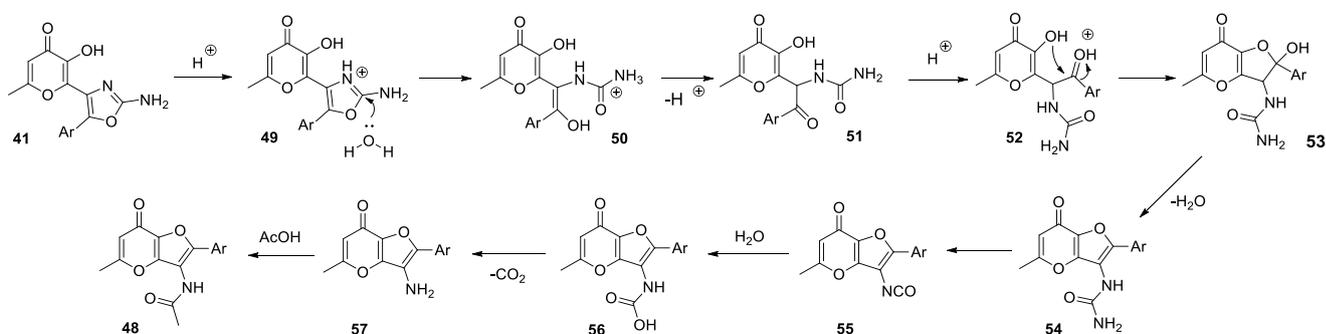
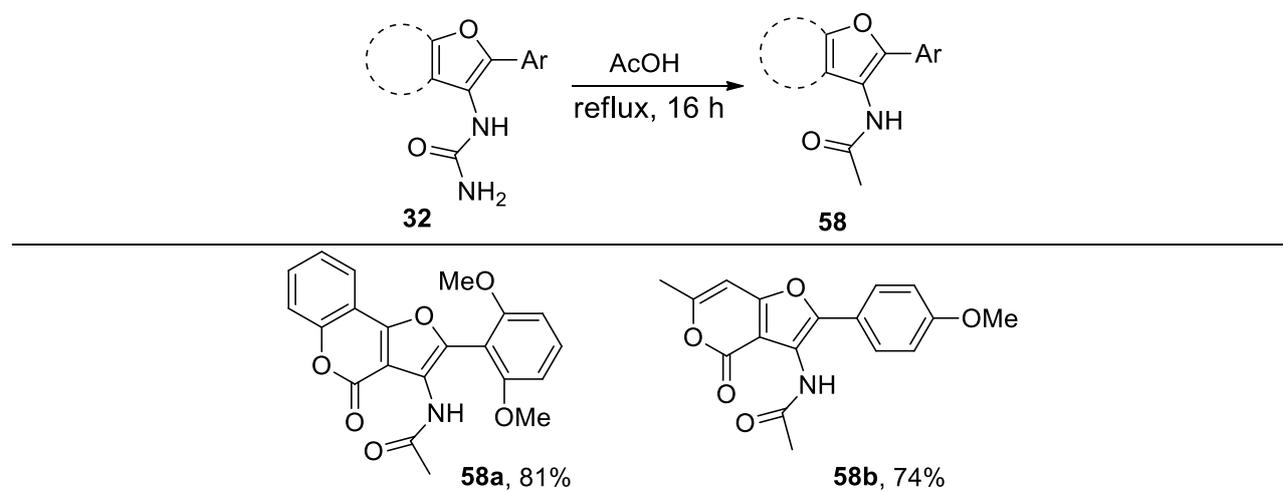


Схема 13.

Отметим, что в результате рециклизации вместо предполагаемой мочевины **54** мы получили продукт **48**, содержащий фрагмент ацетамида в положении 3 фуранового кольца. В то же время наши попытки выделить чистую мочевины **54** не увенчались успехом. Для доказательства возможности превращения фрагмента мочевины в ацетамидный фрагмент нами было изучено поведение ранее синтезированных мочевиносодержащих фуранов **32**. Так, было показано, что длительное нагревание соединений **32** в уксусной кислоте приводит к образованию ацетамидов **58** с хорошими выходами (таблица 17). Таким образом, на основании этого факта можно предположить, что рециклизация аминоксазолов **41** протекает через стадию образования промежуточных мочевины **54**. По-видимому, в этом случае скорости рециклизации в мочевины **54** и ее расщепления в ацетамиды **48** близки и, следовательно, выделить промежуточные продукты **54** в чистом виде не удастся.

Таблица 17. Синтез соединений **8**.



Условия реакции: **32** (3 ммоль), AcOH (10 мл), кипячение, 16 ч.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан одностадийный метод синтеза замещенных 2-аминоксазолов с 3-гидроксипираноновым фрагментом. Представленный подход основан на многокомпонентной реакции производных алломальтола, арилглиокселей и цианамиды. В то же время мы продемонстрировали, что синтезированные 2-аминоксазолы могут быть преобразованы в *N*-(2-арил-5-метил-7-оксо-7H-

фуоро[3,2-*b*]пиран-3-ил)ацетамиды посредством ранее неизвестной кислотнокатализируемой рециклизации.

2.6. Синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов из фенолов и *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов

Представленные выше методы получения 2-арилфуранов включают использование цианамида в качестве одного из компонентов. Мы предположили, что аналогичная многокомпонентная реакция с участием амидов позволит синтезировать производные 2-арилфуранов, содержащие амидный фрагмент в положении 3. Следует отметить, что наши попытки получить продукты этого типа на основе прямого взаимодействия фенолов с арилглиоксалями и ацетамидом не увенчались успехом. В то же время нам удалось осуществить синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов в две стадии через предварительное получение *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов.

Продолжая наши исследования в направлении синтеза конденсированных производных 2-арилфурана, в настоящей главе мы разработали общий подход к получению продуктов **62**, основанный на реакции различных фенолов **61** с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами **60**, которые легко доступны путем конденсации арилглиокселей **30** и первичных амидов **59** (Схема 14).

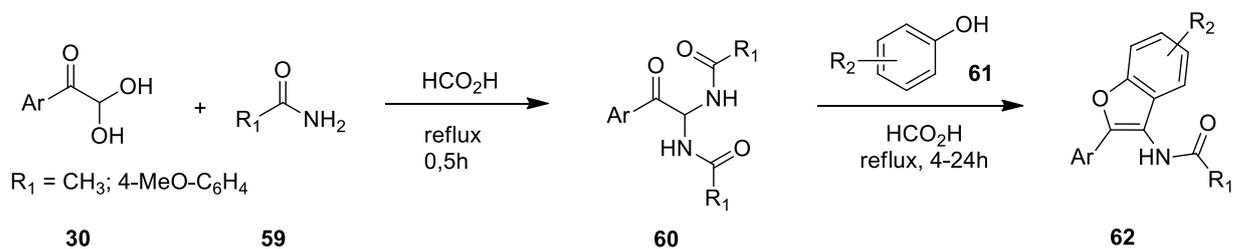


Схема 14.

Для создания универсального метода синтеза 3-амидо-2-арилбензофуранов **62** в качестве модельной реакции нами было выбрано взаимодействие 3,4-метилендиоксифенола **61a**, 4-метоксифенилглиоксаля **63a** и ацетамида **59**. Ранее нами было показано, что многокомпонентная конденсация фенолов,

арилглиокселей и цианамид приводит к образованию 2-арилфуранов, содержащих мочевиный фрагмент. Первоначально, опираясь на вышеизложенные результаты, мы попытались провести изучаемую реакцию с участием ацетамида в аналогичных условиях (Et_3N , MeCN, кипячение, 3 ч). Однако данный процесс привел к сложной смеси продуктов. Далее мы протестировали исследуемую конденсацию с различными основаниями (DBU, DABCO, DMAP) и растворителями (EtOH, диоксан, толуол, ДМФА). При этом все наши попытки оказались безуспешными, и целевой 3-амидо-2-арилбензофуран **62** получен не был. Проведение рассматриваемого процесса в кислотных условиях (AcOH , HCO_2H , *p*-TsOH/толуол) также не привело к положительным результатам. Полученные данные свидетельствуют о том, что многокомпонентный вариант не эффективен для изучаемой реакции. На основании литературных данных [173] мы предположили, что необходимо разделить процесс на две стадии, и предварительно провести взаимодействие ацетамида с арилглиоксалем. Таким образом, нами был синтезирован аддукт **63a** [173], который далее был введен в реакцию с 3,4-метилендиоксифенолом **61a**. Литературные источники свидетельствуют о необходимости использования кислотных условий для подобных процессов, поэтому мы проводили рассматриваемую реакцию в различных системах этого типа (AcOH , HCO_2H , *p*-TsOH/толуол). При этом только кипячение в муравьиной кислоте в течение 3 ч позволило получить продукт **62aa** с выходом 40% (Схема 15).

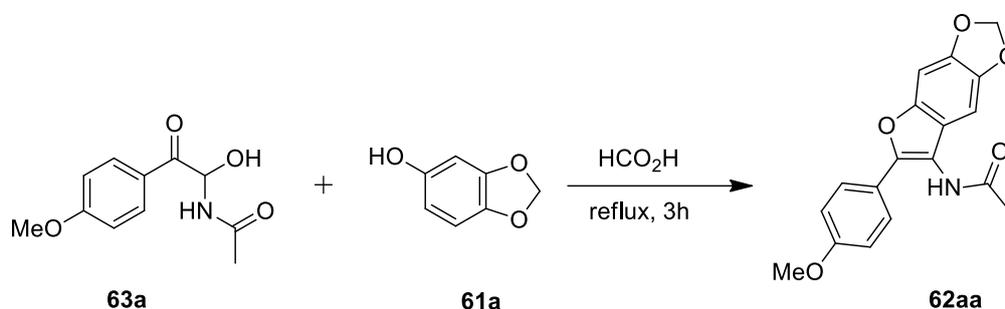


Схема 15.

Далее мы попытались распространить разработанный метод на другие фенолы, содержащие различные заместители. Однако использование в

исследуемой реакции незамещенного фенола, а также 4-метил- и 4-хлорфенолов не позволило получить целевые 3-амидо-2-арилбензофураны **62**. При этом значительное количество исходных гидроксильных производных было выделено в неизменном виде, тогда как аддукт **63** полностью разложился. Мы предположили, что рассматриваемые фенолы дезактивированы по сравнению с 3,4-метилендиоксианалогом из-за отсутствия дополнительных электронодонорных заместителей в бензольном кольце. По-видимому, для использования неактивированных фенолов в изучаемой реакции необходимо существенное увеличение времени процесса. В то же время нами было показано, что соединение **63** полностью разлагается при длительном кипячении (6 ч) в муравьиной кислоте. Поэтому для создания универсального метода синтеза, позволяющего применять широкий спектр фенолов, необходимо использовать близкий по химическим свойствам реагент, устойчивый к продолжительному нагреванию в муравьиной кислоте. Анализ литературных данных показал, что при взаимодействии арилглиокселей **30** с ацетамидом **59** в зависимости от условий процесса может быть получен также другой тип продукта – *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамид **60** [173]. Более того, нами показано, что длительное кипячение (24 ч) таких реагентов в муравьиной кислоте не приводит к существенному разложению. Также установлено, что удобным препаративным методом синтеза продуктов **60** является нагревание арилглиокселей **30** с 2,5-кратным избытком ацетамида **59** в муравьиной кислоте в течение 0,5 ч (Схема 16).

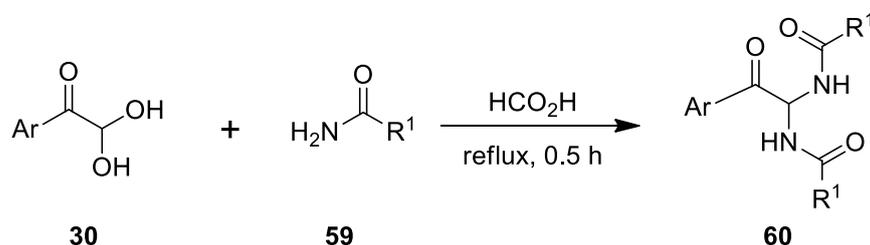
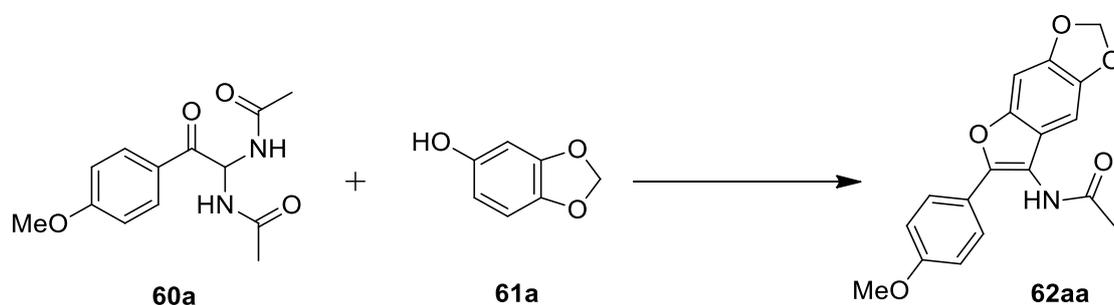


Схема 16.

На основании вышеизложенных результатов мы предположили, что использование диамидов **60** в реакции с фенолами **61** позволит получить целевые 3-амидо-2-арилбензофураны **62**. Сначала для достижения оптимальных

результатов мы выбрали модельную реакцию 3,4-метилendioксифенола **61a** с *N,N'*-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтан-1,1-диил)диацетамидом **60a** (таблица 18). Наилучшие выходы были получены при использовании HCO₂H в качестве кислотной среды при кипячении в течение 4 ч (таблица 18, пример 1). Дальнейшее увеличение времени реакции не повлияло на выход продукта **62aa** (таблица 18, пример 2). При этом целевой 3-амидо-2-арилбензофуран **62aa** выделялся с выходом 39% при длительном перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре (таблица 18, пример 4). Следует отметить, что использование других кислотных сред не во всех случаях приводило к получению целевого продукта. Только применение системы *p*-TsOH/HCO₂H позволило синтезировать продукт **62aa** с выходом 53% (таблица 18, пример 11). По-видимому, добавление *p*-TsOH в данном случае не влияет на основную реакцию, но приводит к снижению общего выхода в результате различных побочных процессов.

Таблица 18. Оптимизация условий реакции.

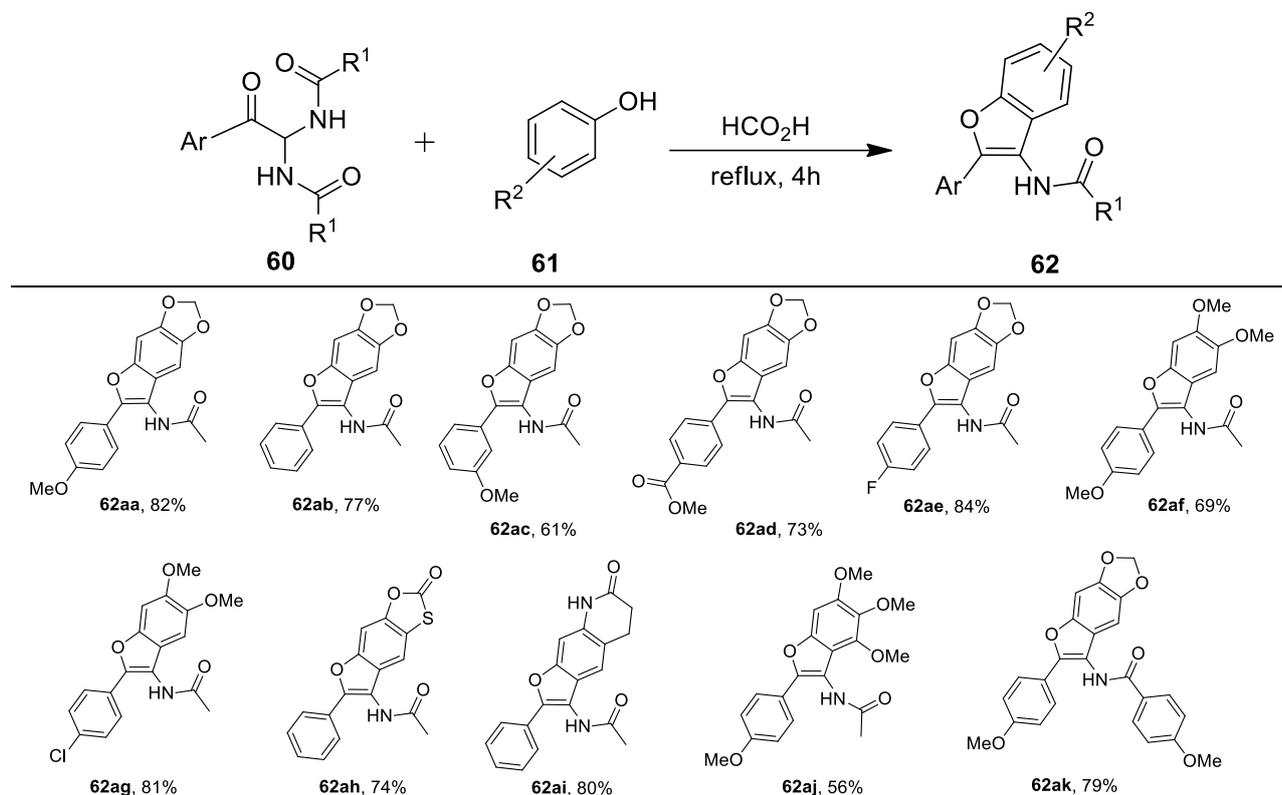


№	Кислая среда	Время, ч	T, °C	Выход, %
1	HCO ₂ H	4	Δ	82
2	HCO ₂ H	10	Δ	81
3	HCO ₂ H	4	25	17
4	HCO ₂ H	24	25	39
5	AcOH	4	25	-
6	AcOH	24	Δ	-
7	AcOH	24	Δ	-
8	<i>p</i> -TsOH/толуол	4	25	-
9	<i>p</i> -TsOH/толуол	24	Δ	-
10	<i>p</i> -TsOH/AcOH	4	Δ	-
11	<i>p</i> -TsOH/HCO ₂ H	4	Δ	53

Условия реакции: **60a** (1 ммоль, 0,26 г), **61a** (1,3 ммоль, 0,18 г), растворитель, время, температура.

Таким образом, были разработаны оптимальные условия проведения изучаемой реакции, позволяющие получать 3-амидо-2-арилбензофураны **62aa-ak** из фенолов с электронодонорными заместителями (таблица 19). Следует отметить, что в предложенном протоколе могут быть использованы различные исходные арилглиоксали **30**, содержащие донорные или акцепторные фрагменты. Кроме того, разработанный метод применим для синтеза 2-арилбензофурана **62ak**, содержащего бензамидный фрагмент в положении 3.

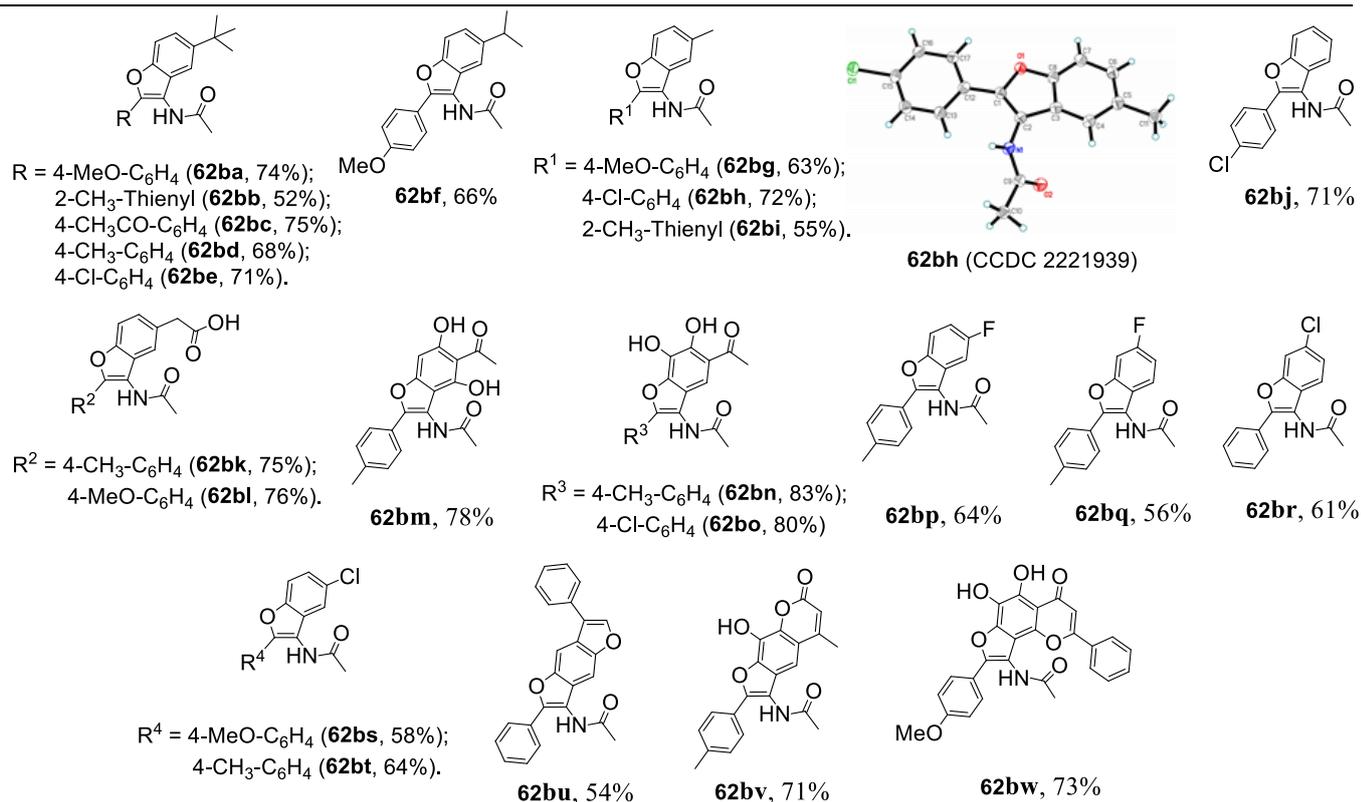
Таблица 19. Синтез целевых 3-амидо-2-арилбензофуранов **62aa-ak**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO_2H , кипячение, 4 ч.

Следует подчеркнуть, что отмеченная выше устойчивость диамидов **60** позволяет использовать в изучаемой реакции широкий круг различных фенолов. При этом время реакции существенно зависит от типа заместителей в бензольном кольце. Так, для фенолов без электронодонорных фрагментов конденсация протекает медленнее, и для полного превращения необходимо кипячение в муравьиной кислоте в течение 10 ч. Отметим также, что предлагаемый метод носит общий характер и может быть использован для синтеза продуктов **62bu-bw**, содержащих конденсированные гетероциклические системы (таблица 20).

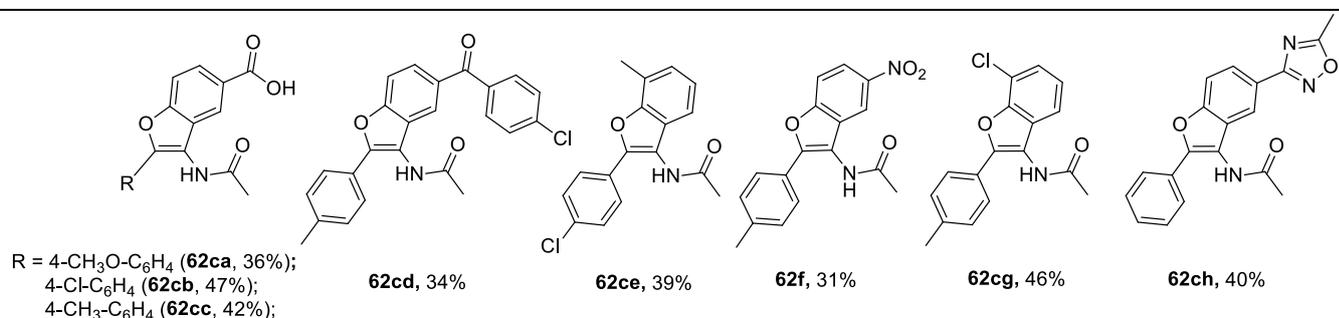
Таблица 20 Синтезированные 3-амидо-2-арилбензофураны **62ba-bw**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO_2H , кипячение, 10 ч.

Дальнейшее снижение скорости процесса наблюдалось для фенолов, содержащих электроноакцепторные заместители, а также для орто-замещенных аналогов. В этом случае необходимо длительное кипячение в муравьиной кислоте в течение 24 ч. При этом заметно снижался выход целевых продуктов **62ca-ch** (таблица 21).

Таблица 21. Синтезированные соединения **62ca-ch**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO_2H , кипячение, 24 ч.

Следует отметить, что представленный метод синтеза 3-амидо-2-арилбензофуранов подходит для масштабирования и может быть реализован на многограммовых количествах. Например, продукт **62aa** был получен с выходом 83% с использованием 2,64 г (10 ммоль) диамида **60a**, 1,79 г (13 ммоль) фенола **61a** и 30 мл муравьиной кислоты.

Интересная особенность обнаружена при использовании в качестве исходного соединения в исследуемой реакции 4-метоксифенола **61b**. В этом случае процесс не останавливается на стадии образования 3-амидо-2-арилбензофурана **62d**. При этом конденсация полученного интермедиата **62d** со вторым эквивалентом диамида **60a** приводит к продукту **64** (Схема 17). По-видимому, это обусловлено согласованной активацией положения 6 бензофуранового фрагмента в соединении **62d** электронодонорной метоксигруппой и атомом кислорода фурана.

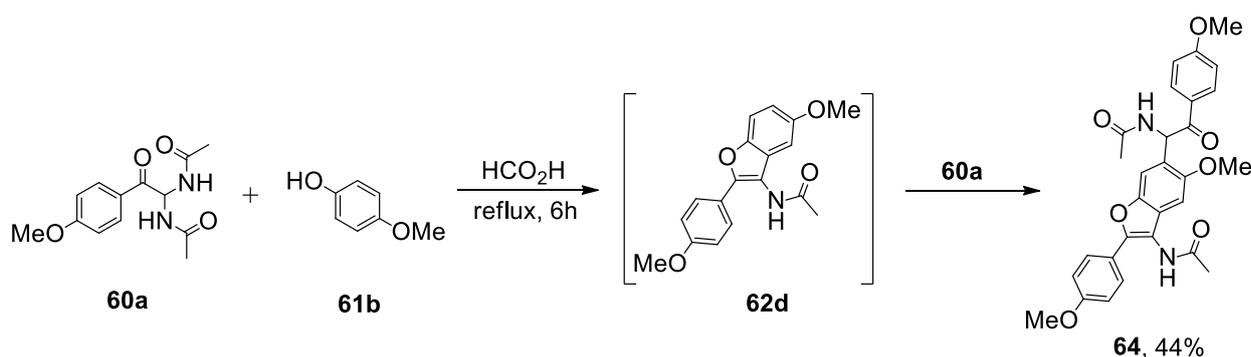


Схема 17.

Вероятный механизм образования продуктов **62** представлен на схеме 18. Сначала из диамида **60** в результате элиминирования ацетамида образуется катион **65**. Далее взаимодействие интермедиата **65** с атомом кислорода фенола приводит к аддукту **66**. Затем кислотно-катализируемая перегруппировка соединения **66** приводит к образованию амидокетона **67**. Наконец, внутримолекулярная циклизация гидроксильных и карбонильных фрагментов, сопровождающаяся дегидратацией, приводит к целевому продукту **62**.

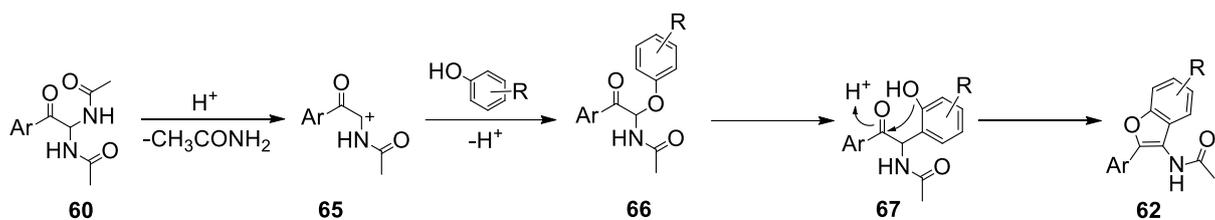


Схема 18.

Можно было также предположить, что первоначальное присоединение катиона **65** к атому углерода в орто-положении фенола приводит к прямому образованию амидокетона **67**. Однако в этом случае реакция с незамещенным фенолом будет направлена в *para*-положение бензольного кольца и приведет к образованию сложной смеси продуктов. В то же время в результате реакции с фенолом образуется исключительно продукт **62bj** с выходом 71%. Также существенное снижение скорости процесса для *ortho*-замещенных фенолов свидетельствует в пользу первоначального присоединения катиона **65** к атому кислорода. Только в этом случае наличие *ortho*-заместителя будет существенно влиять на время реакции. Отметим также, что в литературе описано превращение интермедиата **66** в конечный бензофуран в кислотной среде [173]. Тем самым, представленные выше данные подтверждают предложенный механизм.

Таким образом, нами был разработан общий подход к получению 2-арилбензофуранов, содержащих амидную группу. Рассматриваемый метод включает конденсацию различных фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Несомненным преимуществом разработанного подхода является использование широкого спектра ароматических гидроксильных производных.

2.7. Фотохимический синтез замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов

Полученный в предыдущих главах набор азотсодержащих 2-арилфуранов позволяет перейти к изучению их фотохимических свойств. Несмотря на большое количество работ, посвященных УФ-индуцируемой циклизации 1,3,5-гексатриеновых производных, фотохимическое поведение азааналогов изучено в

гораздо меньшей степени. При этом в литературе описаны немногочисленные примеры таких фотореакций [174]. Кроме того, известны превращения аза-1,3,5-гексатриеновых соединений в полициклические продукты с использованием фотокатализаторов, по-видимому, протекающие через внутримолекулярное арилирование [175-178]. Близкими структурными аналогами производных аза-1,3,5-гексатриенов являются системы, в которых одна из двойных связей заменена на амидный фрагмент. Продукты такого типа легко синтезируются из различных карбоновых кислот и ароматических аминов, а фотоциклизации полученных амидов широко представлены в литературе. Такие фотореакции приводят к полициклическим продуктам, содержащие хинолоновый фрагмент [179-190].

Отметим, что во всех рассмотренных примерах амидный фрагмент заменяет среднюю двойную связь в 1,3,5-гексатриеновой системе. В то же время фотоциклизации соединений с амидным фрагментом, замещающим одну из боковых двойных связей, в литературе не описаны и поэтому изучение фотохимических свойств таких субстратов представляет большой интерес.

Продолжая исследования в области химии 2-арилфуранов, мы изучили поведение 3-амидо-2-арилбензофурановых производных **68** под действием УФ-облучения. Ранее было показано, что 1,3,5-гексатриеновые системы, построенные на основе соединений данного класса, легко подвергаются фотохимической циклизации. В настоящей главе мы продемонстрировали, что 6π -электроциклизация соединений **68** приводит к бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинам **69**. Рассмотренный процесс является первым примером фотореакции 1,3,5-гексатриеновых систем, в которых боковая двойная связь заменена на амидный фрагмент (Схема 19).

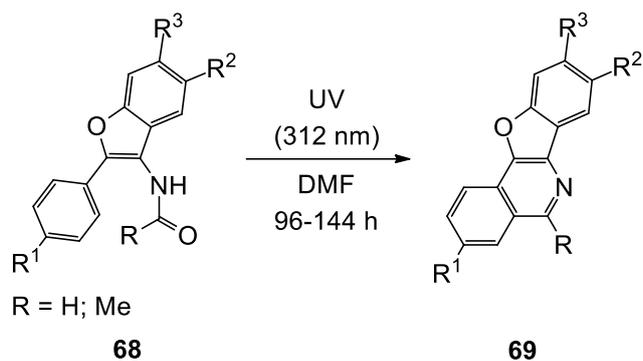


Схема 19.

Исходные 3-амидо-2-арилбензофураны **68** были получены на основе конденсации *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов с различными фенолами по описанному выше методу. В случае производных формамида исходные диамиды генерировались в реакционной смеси и использовались далее без выделения и дополнительной очистки. Используя набор исходных 3-амидо-2-арилбензофуранов, мы приступили к изучению фотохимических свойств этих соединений. В качестве модельного объекта для исследования рассматриваемой фотоциклизации в различных условиях нами был выбран бензофуран **68a**. Первоначально мы проверили фотохимическое поведение соединения **68a** с помощью ЯМР-мониторинга. УФ-облучение проводилось при длине волны 312 нм в растворе ДМСО-*d*₆ (рисунок 8). Следует отметить, что после 36 ч УФ-облучения в спектре ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **68a** присутствовали сигналы протонов продукта **69a** (рисунок 8b). При этом полная фотоциклизация в целевое соединение **69a** наблюдалась при облучении в течение 96 ч (рисунок 8c). Также следует отметить, что по данным ЯМР-мониторинга исследуемая фотореакция протекает региоспецифично, и наличие каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не обнаружено.

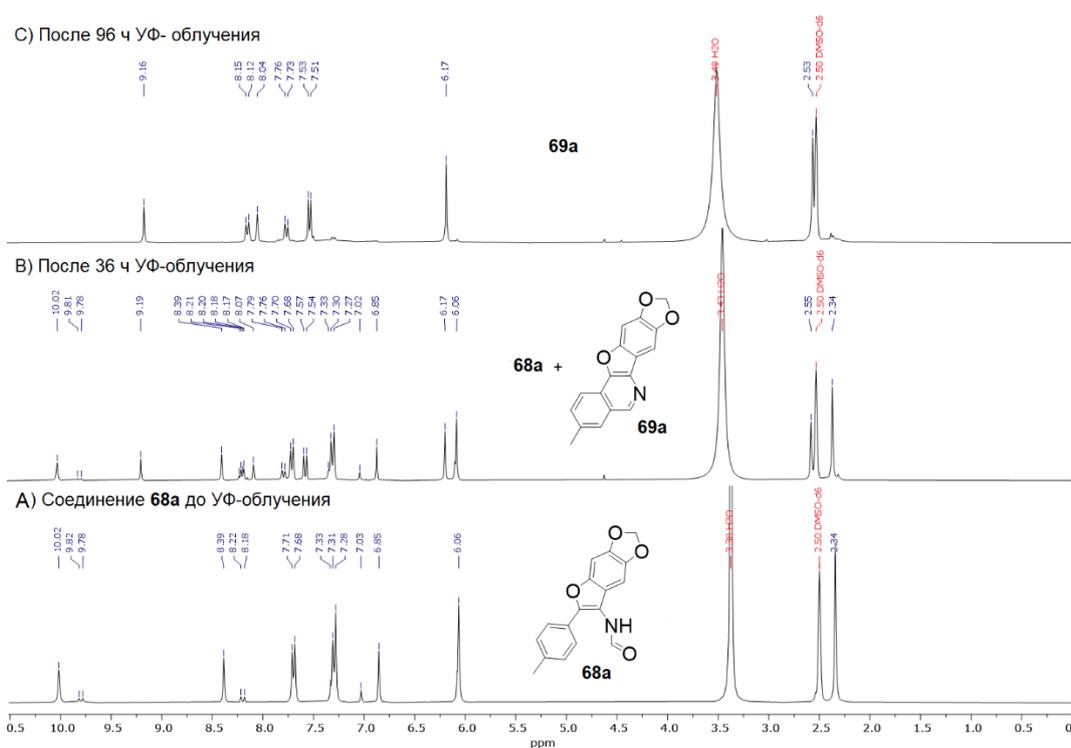
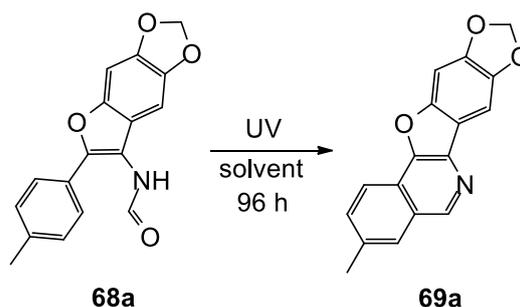


Рисунок 8. ¹H ЯМР мониторинг фотореакции **68a** в ДМСО-*d*₆.

На основании вышеприведенных данных нами был разработан препаративный подход к синтезу бензофуоро[3,2-*c*]изохинолина **69a**. Для достижения наилучших выходов фотопродукта **69a** мы протестировали рассматриваемый процесс в различных растворителях (таблица 22). Первоначально мы провели УФ-облучение модельного соединения **68a** в течение 96 ч при длине волны 312 нм при комнатной температуре в инертной атмосфере с использованием ДМСО в качестве растворителя. В этом случае полициклический продукт **69a** был получен с выходом 77% (таблица 22, пример 1). Следует отметить, что для изучаемого фотопревращения могут быть использованы различные растворители (таблица 22, примеры 2-6), но наибольший выход был достигнут при использовании ДМФА (таблица 22, пример 3). Было показано, что рассматриваемый фотопроецесс может быть реализован при использовании УФ-света с длиной волны 365 нм, однако в этом случае наблюдается существенное снижение выхода целевого продукта **69a** (таблица 22, пример 7). Кроме того, для изучаемой фотоциклизации предпочтительно использование инертной атмосферы, а проведение реакции в присутствии кислорода воздуха несколько снижает выход конечного бензофуоро[3,2-*c*]изохинолина **69a** (таблица 22, пример

8). Таким образом, оптимальными условиями для исследуемой фотоциклизации являются УФ-облучение с длиной волны 312 нм при комнатной температуре в течение 96 ч, а также применение инертной атмосферы и ДМФА в качестве растворителя. Следует отметить, что добавление фотосенсибилизатора (каталитического количества бензофенона) не повлияло ни на выход фотопродукта **69a**, ни на время процесса (таблица 22, пример 9).

Таблица 22. Оптимизация условий фотореакции^a.



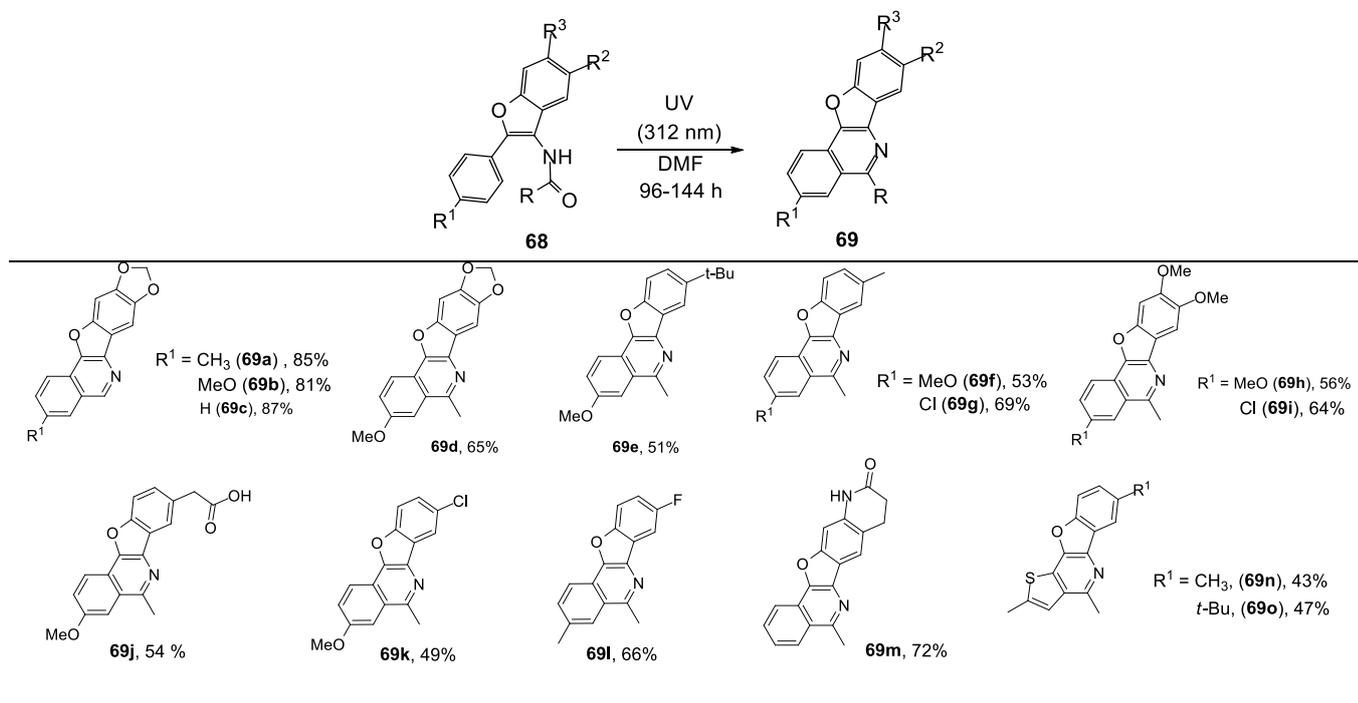
№	Растворитель	Выход, %
1	ДМСО	77
2	EtOH	61
3	ДМФА	85
4	Толуол	49
5	Диоксан	54
6	MeCN	59
7 ^b	ДМФА	63
8 ^c	ДМФА	72
9 ^d	ДМФА	84

^a Условия реакции: **68a** (0,5 ммоль, 0,15 г), растворитель (10 мл), инертная атмосфера, УФ-облучение (312 нм), 96 ч. ^b 365 нм. ^c атмосфера воздуха. ^d бензофенон (0,05 ммоль).

На основании вышеизложенных результатов разработанные условия были распространены на набор различных 3-амидо-2-арилбензофуранов **1**, что позволило синтезировать фотопродукты **69** (таблица 23). Отметим, что представленный метод позволяет получать целевые бензофууро[3,2-*c*]изохинолины **69** как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями в бензофурановом фрагменте и арильном остатке. При этом изучаемый фотопроецесс чувствителен к природе амидного фрагмента. Так, в случае производных ацетамида **68d-68o** оптимальное время реакции увеличивалось до 144 ч, при этом выходы целевых продуктов существенно снижались. Также следует отметить, что УФ-облучение бензамида **68p** в аналогичных условиях не

приводило к фотоциклизации, и исходное соединение выделялось в неизменном виде.

Таблица 23. Фотохимический синтез бензофуоро[3,2-с]изохинолинов **69a-o**.



Условия реакции: **68** (0,5 ммоль), УФ-облучение (312 нм), ДМФА (10 мл), 96 ч для соединений **68a-c**, 144 ч для соединений **68d-o**, инертная атмосфера.

Полученные бензофуоро[3,2-с]изохинолины **69** представляют собой твердые кристаллические соединения, структура которых доказана методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения. Структура продукта **69g** определена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 9).

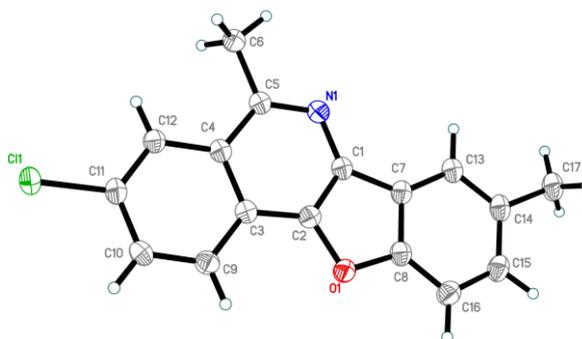


Рисунок 9. Данные РСА для **69g**.

УФ-спектры исходного соединения **68a** и продукта **69a** в ацетонитриле ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^{-5}$ М) показаны на рисунке 10. Максимум поглощения формамида **68a**

наблюдался при 327 нм. Интересно отметить, что пик поглощения фотопродукта **69a** (326 нм) почти полностью совпадает с амидом **68a**.

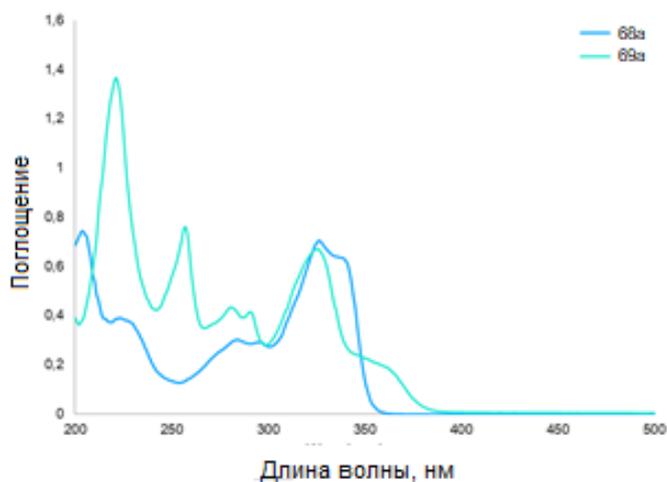


Рисунок 10. УФ-спектры соединений **68a** и **69a** в ацетонитриле ($c = 1,1 \cdot 10^{-5}$ М).

Представленная выше фотоциклизация амидов бензофуранового ряда позволила предположить, что аналогичное фотопревращение может быть осуществлено для соединений этого класса, содержащих мочевиный фрагмент. Однако наши попытки получить полициклические продукты **71** при УФ-облучении мочевины **70** не увенчались успехом, и исходные компоненты были выделены в неизменном виде (Схема 20).

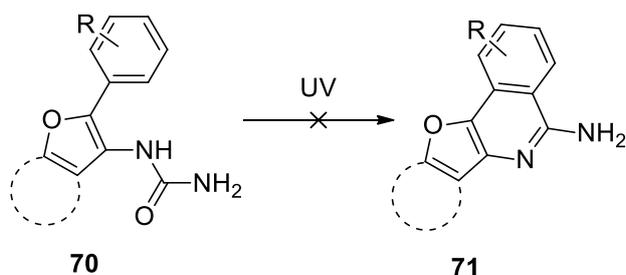


Схема 20.

Вероятный механизм рассматриваемой фотореакции амидов **68** представлен на схеме 21. Важно подчеркнуть, что исходное соединение может быть представлен в виде двух мезомерных форм **68** и **68'**. При этом реализация 6π -электроциклизации возможна только для структуры **68'**, содержащей 1,3,5-гексатриеновую систему. Можно предположить, что под действием УФ-облучения на первой стадии процесса происходит фотоциклизация с

образованием цвиттер-иона **72**. Дальнейший перенос протона приводит к интермедиату **73**, содержащему гидроксильную группу. Наконец, целевой бензофуоро[3,2-*c*]изохинолин **69** образуется в результате ароматизации, сопровождающейся отщеплением молекулы воды. Можно также предположить, что изучаемый фотопроект более сложен и первоначально интермедиат **73** превращается в соединение **74** посредством термического супраповерхностного [1,9]-сигматропного сдвига. Дальнейшее отщепление воды от интермедиата **74** также приводит к образованию целевого продукта **69**.

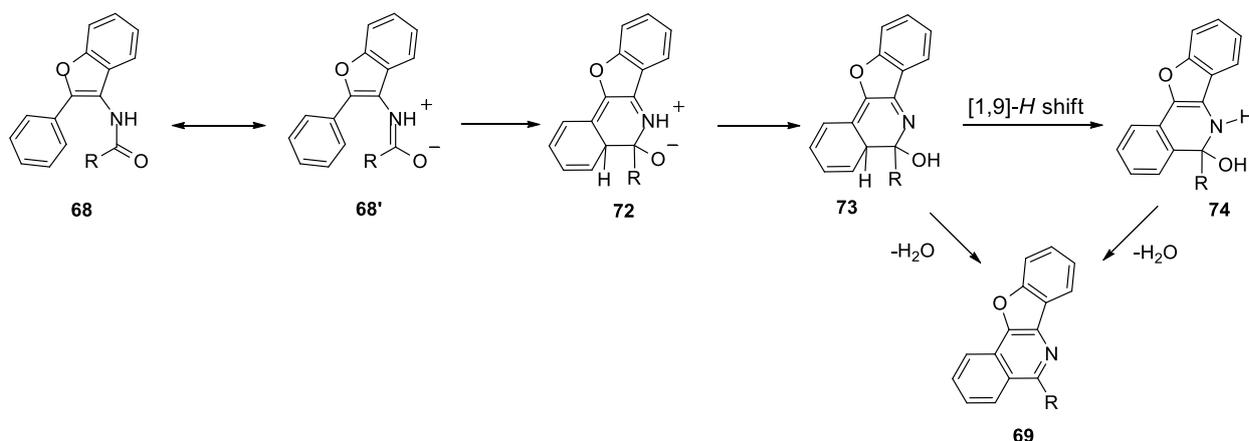


Схема 21.

На основании представленного механизма можно сделать вывод, что эффективность $\beta\pi$ -электроциклизации соединений **68** зависит от вклада мезомерной структуры **68'**. При этом следует отметить важную особенность строения исходных амидов **68**. В отличие от ацетамидов **68d-o** соответствующие формамиды **68a-c**, по данным спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , существуют в виде смеси *E/Z*-изомеров, возникающих вследствие затрудненного вращения вокруг связи между атомом азота и атомом углерода амидного фрагмента (Схема 22). Отметим, что подобная особенность строения описана в литературе для аналогичных монозамещенных формамидов [191-194]. По-видимому, наличие изомерии в случае соединений **68a-c** свидетельствует о большем вкладе мезомерной структуры **68'** и, следовательно, в таких амидах более выражена 1,3,5-гексатриеновая система. В результате исследуемая фотореакция для соединений **68a-c** протекает легче, что приводит к заметному сокращению

времени процесса и увеличению выходов целевых бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов **69a-c**.

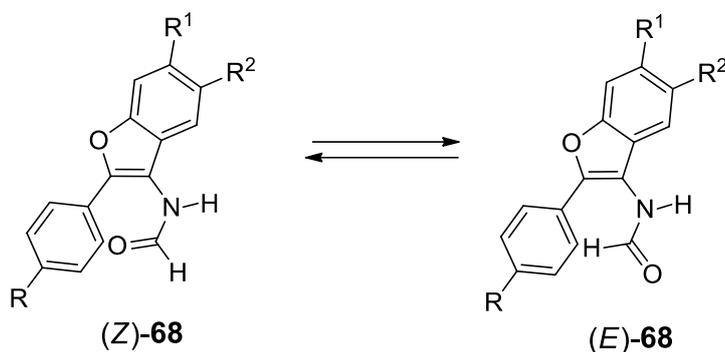


Схема 22.

Таким образом, мы показали возможность региоспецифической фотоциклизации 2-арилбензофуранов, содержащих амидную группу в положении 3. Использование амидного фрагмента как эквивалента боковой двойной связи является отличительной особенностью рассматриваемого фотопревращения. На основе представленных данных нами был разработан новый метод синтеза замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов и получен широкий круг продуктов данного типа.

3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах «Bruker AM300» (при 300 МГц для ^1H , при 75 МГц для ^{13}C), «Bruker Fourier 300HD» (при 300 МГц для ^1H , при 75 МГц для ^{13}C), «Bruker Avance 400» (при 400 МГц для ^1H , при 101 МГц для ^{13}C), «Bruker DRX500» (при 500 МГц для ^1H , при 125 МГц для ^{13}C), «Bruker AV600» (при 600 МГц для ^1H , при 151 МГц для ^{13}C) в растворах ДМСО- d_6 и CDCl_3 . Химические сдвиги в ЯМР спектрах приведены в миллионных долях (м. д.), константы спин-спинового взаимодействия в герцах (Гц). Химические сдвиги остаточных сигналов дейтерированных растворителей были использованы в качестве внутреннего стандарта: для ДМСО- d_6 (δ_{H} 2.50 м.д., δ_{C} 39.52 м.д.), для

CDCl_3 (δ_{H} 7.26 м.д., δ_{C} 77.16 м.д.). ^1H ЯМР мониторинг реакционных смесей осуществляли в ампулах для ЯМР в растворе $\text{DMCO-}d_6$.

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker MicroTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI).

УФ-спектры зарегистрированы на спектрофотометре “Agilent Cary 60” с использованием ацетонитрила в качестве растворителя.

Температуры плавления полученных веществ были измерены на столике Voetius и не корректировались.

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре “Bruker Quest D8”, оборудованном площадным детектором “Photon-III” (методы беззатворного φ - и ω -сканирования), с использованием графит-монокроматизированного $\text{Mo K}\alpha$ -излучения. Также был использован четырехкруговой дифрактометр “Rigaku Synergy S”, оснащенный площадным детектором “HyPix600HE” (каппа-геометрия, метод ω -сканирования без затвора), с использованием монокроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Данные рентгеновской дифракции были получены при 100°K .

Фотореакции были проведены в круглодонных колбах на 25 мл, пробирках со шлифом на 10 мл и ампулах для ЯМР. УФ-облучение осуществляли с использованием лампы “Vilber Lourmat VL-6.LM” (365 нм, 312 нм, 6 Вт интенсивность 8 мВт/см^2).

Коммерчески доступные реагенты и растворители применялись без дополнительной очистки.

Исходные фурилуксусные кислоты **4** были синтезированы по методу, описанному в литературе [119].

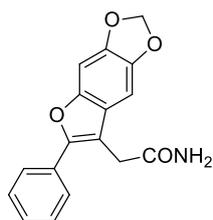
3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1

Синтез ацетамидов **5.**

Смесь соответствующей фурилуксусной кислоты **4** (3 ммоль) и карбонилдиимидазола (6 ммоль, 0,97 г) в MeCN (10 мл) перемешивали при

комнатной температуре в течение 1 часа. Полученный осадок отфильтровывали и использовали далее без дополнительной очистки. Выделенный имидазолид, NH_4Cl (21 ммоль, 1,1 г) и Et_3N (15 ммоль, 1,5 г) кипятили в MeCN (10 мл) в течение 3 часов. Затем реакционную смесь охлаждали и оставляли на ночь. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали MeOH (3 x 7 мл) и H_2O (3 x 10 мл).

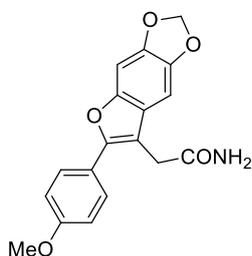
2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**5a**). Серый порошок;



выход 81% (0,72 г); т. пл. 248-250 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 7,85 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H), 7,71 (с, 1H), 7,55-7,45 (м, 2H), 7,44-7,34 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,22 (с, 1H), 7,16 (с, 1H), 6,06 (с, 2H), 3,35 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 171,29, 151,37, 148,39, 146,09,

144,17, 130,30, 128,77, 128,14, 126,24, 123,47, 111,42, 101,29, 98,59, 93,29, 30,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 296,0917; найдено: 296,0917.

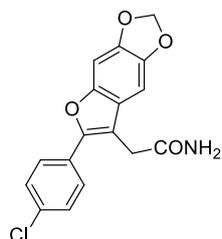
2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**5b**).



Белый порошок; выход 74% (0,72 г); т. пл. 232-234 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 7,78 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H), 7,66 (с, 1H), 7,24 (с, 1H), 7,19 (с, 1H), 7,10 (с, 1H), 7,06 (д, $J = 8,9$ Гц, 2H), 6,04 (с, 2H), 3,81 (с, 3H), 3,56 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ

171,50, 159,27, 151,67, 148,09, 145,66, 144,03, 127,86, 123,58, 122,91, 114,28, 109,89, 101,21, 98,54, 93,26, 55,25, 30,91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 326,1023; найдено: 326,1021.

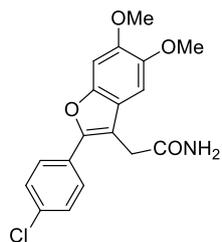
2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**5c**). Белый



порошок; выход 76% (0,75 г); т. пл. >250 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 7,87 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,71 (с, 1H), 7,55 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,27 (с, 1H), 7,23 (с, 1H), 7,14 (с, 1H), 6,06 (с, 2H), 3,61 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 171,10, 150,18, 148,43, 146,28,

144,25, 132,68, 129,08, 128,76, 127,79, 123,26, 112,05, 101,32, 98,52, 93,22, 30,85. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 330,0528; найдено: 330,0525.

2-(2-(4-хлорфенил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)ацетамид (**5d**). Белый

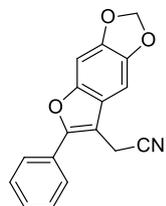


порошок; выход 84% (0,93 г); Т.пл. >250 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.89 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.75 (с, 1H), 7.56 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.28 (с, 1H), 7.27 (с, 1H), 7.15 (с, 1H), 3.83 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 3,65 (с, 2H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 171,25, 149,59, 148,50, 148,03, 146,47, 132,57, 129,36, 128,84, 127,78, 121,78, 111,84, 102,07, 95,57, 56,18, 56,00, 30,94. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₆ClNO₄ [M+H]⁺: 368,0660; найдено: 368,0651.

Синтез нитрилов **6**.

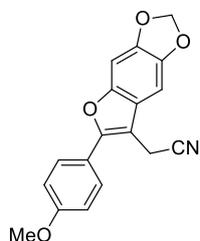
Смесь соответствующего амида **5** (2 ммоль) и POCl₃ (18 ммоль, 2,75 г) в толуоле (20 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из EtOH (12 мл) с получением соответствующего нитрила **6**.

2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетонитрил (**6a**). Белый



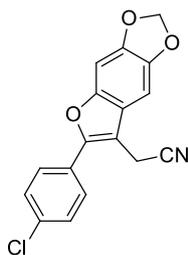
порошок; выход 63% (0,35 г); т. пл. 157-159 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.74 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.60-7.50 (м, 2H), 7.50-7.40 (м, 1H), 7.33 (с, 2H), 6.09 (с, 2H), 4,28 (с, 2H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 152,66, 149,49, 147,14, 145,23, 129,79, 129,17, 129,06, 127,12, 121,84, 116,86, 105,12, 101,74, 97,66, 93,80, 13,89. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₁NO₃ [M]⁺: 277,0733; найдено: 277.0737.

2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетонитрил (**6b**).



Белый порошок; выход 62% (0,38 г); Т. пл. 188-190 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.68 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.35-7.25 (м, 2H), 7.12 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.09 (с, 2H), 4,23 (с, 2H), 3,84 (с, 3H). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,67, 151,52, 148,21, 146,32, 144,56, 127,98, 121,99, 121,84, 118,18, 114,64, 104,75, 101,56, 97,92, 93,64, 55,37, 12,72. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₃NO₄ [M+H]⁺: 307.0839; найдено: 307.0850.

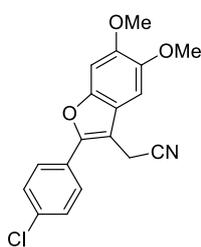
2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетонитрил (**6c**). Белый



порошок; выход 77% (0,48 г); т. пл. 215-217 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 7.75 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 7.60 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 7.32 (с, 2H), 6.10 (с, 2H), 4.29 (с, 2H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 149,93, 148,56, 146,90, 144,74, 133,36, 129,09, 128,06, 127,92, 121,72, 117,82, 106,93, 101,66, 98,00, 93,55, 12,67. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI): *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₀ClNO₃ [M]⁺: 311.0344; найдено: 311.0355.

2-(2-(4-хлорфенил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)ацетонитрил (**6d**). Белый



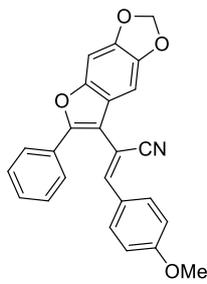
порошок; выход 91% (0,6 г); т. пл. 176-178 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 7.77 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.62 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.39 (с, 1H), 7.34 (с, 1H), 4.35 (с, 2H), 3,84 (с, 6H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 149,27, 148,94, 148,03, 146,84, 133,19, 129,15, 128,33, 127,88, 120,19, 117,99, 106,73, 101,33, 95,70, 56,07, 56,02, 12,62. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₄ClNO₃ [M]⁺: 327.0657; найдено: 327.0655.

Синтез циннамонитрилов 7.

К раствору MeONa (полученный из натрия (9 ммоль, 0,2 г) и MeOH (абс.) (10 мл)) добавляли соответствующий нитрил **6** (1,5 ммоль) и альдегид (2,2 ммоль). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали MeOH (3 x 7 мл) и H₂O (3 x 10 мл).

3-(4-метоксифенил)-2-(6-фенил-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-

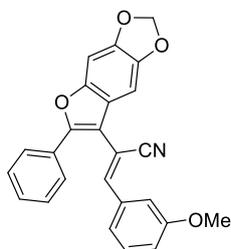


ил)акрилонитрил (**7a**). Бледно-желтый порошок; выход 82% (0,49 г); т. пл. 142-144 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7,88 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,81 (д, *J* = 7,2 Гц, 2H), 7,47-7,39 (м, 2H), 7,39-7,29 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,05 (д, *J* = 5,8 Гц, 2H), 7,00 (д, *J* = 8,7 Гц, 2H), 6,03 (с, 2H), 3,89 (с, 3H). ¹³С ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 161,80, 151,94, 149,24, 147,22, 146,95, 145,19, 131,27, 129,82, 128,92, 128,83, 127,02, 126,27, 122,01, 117,96,

114,53, 112,30, 101,70, 98,70, 98,13, 93,68, 55,62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{25}H_{17}NO_4$ $[M]^+$: 395,1152; найдено: 395,1154.

3-(3-метоксифенил)-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-

ил)акрилонитрил (7b): Желтый порошок; выход 73% (0,43 г); т. пл. 162-164 °С. 1H



ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,79-7,73 (м, 3H), 7,59-7,49 (м, 4H),

7,46 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,41 (с, 1H), 7,21 (с, 1H), 7,13 (д, $J = 9,1$ Гц,

1H), 6,12 (с, 2H), 3,83 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 160,13,

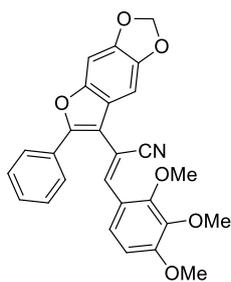
152,43, 149,42, 147,55, 147,16, 145,41, 134,78, 130,18, 129,80,

129,12, 128,90, 127,23, 122,24, 121,90, 117,57, 117,41, 113,52, 112,19, 102,44,

101,77, 98,14, 93,74, 55,59. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z :

вычислено для $C_{25}H_{17}NO_4$ $[M]^+$: 395,1152; найдено: 395,1138.

2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(3,4,5-



триметоксифенил)акрилонитрил (7c): Бледно-желтый порошок;

выход 79% (0,54 г); т. пл. 165-167 С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО-

d_6) δ 7,95 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H), 7,77 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H), 7,67 (с, 1H),

7,53 (т, $J = 7,5$ Гц, 2H), 7,48-7,41 (м, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,14 (с, 1H),

7,05 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H), 6,12 (с, 2H), 3,90 (с, 3H), 3,79 (с, 6H). ^{13}C

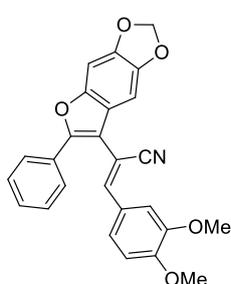
ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 156,41, 153,25, 152,27, 149,42, 147,06, 145,34, 142,20,

130,03, 128,94, 128,83, 127,31, 123,41, 122,14, 120,73, 117,94, 112,72, 107,72,

101,71, 100,18, 98,25, 93,69, 61,80, 61,06, 56,31. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI): m/z : вычислено для $C_{27}H_{21}NO_6$ $[M]^+$: 455,1363; найдено: 455.1344.

3-(3,4-диметоксифенил)-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-



ил)акрилонитрил (7d). Желтый порошок; выход 64% (0,4 г); пл

207-209 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,77 (д, $J = 7,8$ Гц,

2H), 7,70 (д, $J = 2,1$ Гц, 1H), 7,66 (с, 1H), 7,61-7,54 (м, 1H), 7,51 (д,

$J = 7,7$ Гц, 2H), 7,44 (д, $J = 7,3$ Гц, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,17 (с, 1H),

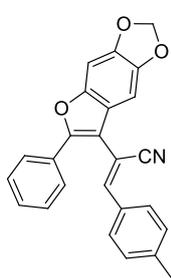
7,14 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 6,11 (с, 2H), 3,86 (с, 3H), 3,82 (с, 3H). ^{13}C

ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 152,08, 151,74, 149,38, 147,48, 147,09, 145,32, 129,95,

128,95, 128,85, 127,11, 126,65, 124,57, 122,12, 118,07, 112,40, 111,16, 110,78,

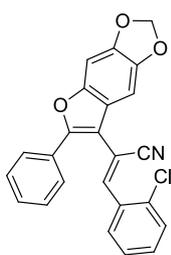
101,73, 98,92, 98,19, 93,70, 56,21, 56,18. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{26}H_{19}NO_5$ $[M]^+$: 424,1179; найдено: 424,1152.

*2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(*n*-толил)акрилонитрил (7e):*



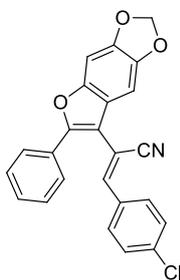
Бледно-желтый порошок; выход 69% (0,39 г); пл. 148-150 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,87 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,76 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H), 7,72 (с, 1H), 7,56-7,48 (м, 2H), 7,47-7,42 (м, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,37 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,18 (с, 1H), 6,11 (с, 2H), 2,39 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 152,22, 149,36, 147,69, 147,08, 145,33, 141,79, 130,87, 129,90, 129,85, 129,36, 129,02, 128,87, 127,15, 121,99, 117,62, 112,32, 101,74, 100,87, 98,17, 93,71, 21,74. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{25}H_{17}NO_3$ $[M]^+$: 379,1203; найдено: 379,1194.

3-(2-хлорфенил)-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)акрилонитрил



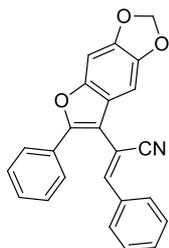
(7f): Желтый порошок; выход 86% (0,52 г); т. пл. 138-140 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,12 (дд, $J = 6,0, 3,4$ Гц, 1H), 7,88 (с, 1H), 7,80 (д, $J = 7,5$ Гц, 2H), 7,69-7,64 (м, 1H), 7,61-7,52 (м, 4H), 7,51 7,45 (м, 1H), 7,43 (с, 1H), 7,26 (с, 1H), 6,13 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 152,96, 149,46, 147,17, 145,49, 143,90, 134,72, 132,02, 131,70, 130,09, 129,60, 129,42, 129,33, 128,90, 127,52, 127,45, 121,58, 116,64, 111,71, 105,87, 101,79, 98,05, 93,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{24}H_{14}ClNO_3$ $[M+H]^+$: 400,0735; найдено: 400,0740.

3-(4-хлорфенил)-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)акрилонитрил



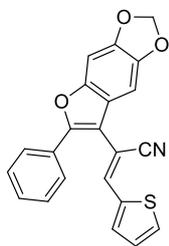
(7g): Желтый порошок; выход 71% (0,42 г); т. пл. 212-214 °С 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,98 (с, 1H), 7,82-7,76 (м, 2H), 7,56-7,49 (м, 2H), 7,48-7,43 (м, 1H), 7,42 (с, 1H), 7,36 (с, 4H), 6,64 (с, 1H), 6,06 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 151,26, 149,03, 147,51, 147,09, 145,02, 135,31, 132,24, 131,30, 129,30, 129,18, 128,97, 128,91, 125,68, 119,60, 118,59, 108,75, 103,08, 101,77, 97,82, 94,06. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{24}H_{14}ClNO_3$ $[M+H]^+$: 400,0735; найдено: 400,0722.

3-фенил-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)акрилонитрил (7h):



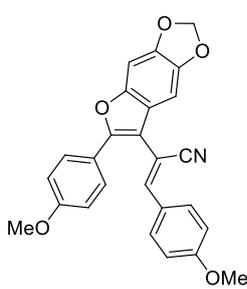
Желтый порошок; выход 83% (0,45 г); т. пл. 158-160 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,00-7,94 (м, 2H), 7,82-7,77 (м, 2H), 7,75 (с, 1H), 7,61-7,48 (м, 5H), 7,45 (д, *J* = 7,2 Гц, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,21 (с, 1H), 6,11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 152,64, 149,64, 147,87, 147,38, 145,63, 133,79, 131,34, 130,03, 129,57, 129,45, 129,37, 129,15, 127,46, 122,13, 117,64, 112,42, 102,52, 102,02, 98,37, 93,99. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₅NO₃ [M]⁺: 366,1125; найдено: 366,1123.

2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(тиофен-2-ил)акрилонитрил (7i):



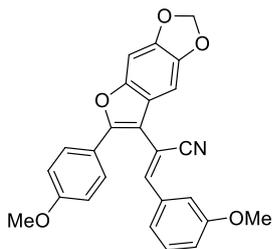
Желтый порошок; выход 59% (0,55 г); т. пл. 154-156 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,01 (с, 1H), 7,96 (д, *J* = 5,2 Гц, 1H), 7,78 (д, *J* = 3,8 Гц, 1H), 7,74 (д, *J* = 7,2 Гц, 2H), 7,57-7,50 (м, 2H), 7,46 (д, *J* = 7,1 Гц, 1H), 7,41 (с, 1H), 7,28 (дд, *J* = 5,1, 3,7 Гц, 1H), 7,19 (с, 1H), 6,12 (с, 2H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 152,32, 149,40, 147,12, 145,36, 139,69, 137,59, 132,67, 130,60, 129,78, 129,10, 128,91, 128,04, 127,21, 121,85, 117,59, 111,55, 101,77, 98,84, 98,16, 93,73. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₂H₁₃NO₃S [M+H]⁺: 372,0689; найдено: 372,0673.

3-(4-метоксифенил)-2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)акрилонитрил (7j):

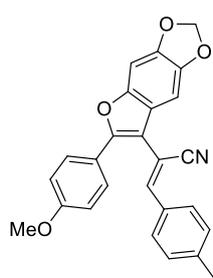


Желтый порошок; выход 84% (0,53 г); т. пл. 183-186 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,96 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,73-7,62 (м, 3H), 7,36 (с, 1H), 7,18-7,04 (м, 5H), 6,10 (с, 2H), 3,85 (с, 3H), 3,81 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 161,41, 159,84, 151,47, 148,33, 147,55, 146,45, 144,88, 131,13, 128,31, 126,10, 121,65, 121,28, 117,74, 114,48, 114,44, 110,64, 101,62, 97,93, 97,52, 93,72, 55,51, 55,28. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₉NO₅ [M]⁺: 425,1258; найдено: 425,1261.

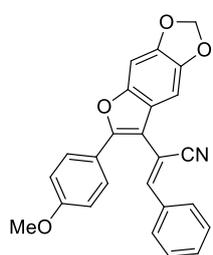
3-(3-метоксифенил)-2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)акрилонитрил (**7k**): Желтый порошок; выход 80% (0,51 г); т. пл. 182-184 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,77-7,65 (м, 3H), 7,55 (д, *J* = 7,7 Гц, 2H), 7,51-7,43 (м, 1H), 7,37 (с, 1H), 7,18 (с, 1H), 7,15-7,05 (м, 3H), 6,10 (с, 2H), 3,83 (с, 3H), 3,81 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,97, 159,41, 151,85, 148,39, 147,76, 146,51, 144,94, 134,72, 130,07, 128,49, 121,50, 121,45, 121,04, 117,19, 116,68, 114,46, 114,35, 110,36, 101,65, 101,27, 97,97, 93,73, 55,29, 55,28. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₉NO₅ [M]⁺: 425,1258; найдено: 425.1239.



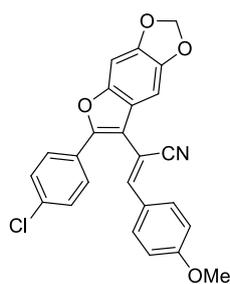
2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(*n*-толил)акрилонитрил (**7l**): Желтый порошок; выход 75% (0,46 г); т. пл. 178-180 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 7,87 (д, *J* = 8,0 Гц, 2H), 7,74-7,63 (м, 3H), 7,43-7,30 (м, 3H), 7,15 (с, 1H), 7,08 (д, *J* = 8,9 Гц, 2H), 6,10 (с, 2H), 3,81 (с, 3H), 2,39 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 159,90, 151,68, 148,36, 147,91, 146,48, 144,91, 141,15, 130,79, 129,53, 129,14, 128,39, 121,56, 121,15, 117,39, 114,44, 110,49, 101,63, 99,74, 97,91, 93,72, 55,28, 21,12. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₉NO₄ [M]⁺: 409,1309; найдено: 409,1304.



2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-фенилакрилонитрил (**7m**): Желтый порошок; выход 72% (0,43 г); т. пл. 192-200 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,03-7,91 (м, 2H), 7,77 (с, 1H), 7,70 (д, *J* = 8,8 Гц, 2H), 7,64-7,47 (м, 3H), 7,37 (с, 1H), 7,19 (с, 1H), 7,09 (д, *J* = 8,8 Гц, 2H), 6,10 (с, 2H), 3,81 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,96, 151,83, 148,39, 147,97, 146,51, 144,95, 133,51, 130,89, 129,12, 128,96, 128,48, 121,51, 121,08, 117,20, 114,47, 110,40, 101,65, 101,08, 97,97, 93,74, 55,29. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₇NO₄ [M]⁺: 395,1152; найдено: 395,1141.

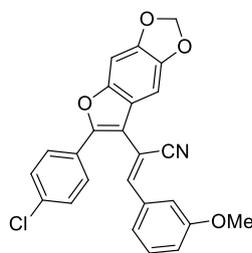


2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(4-



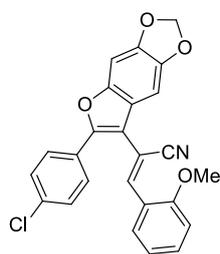
метоксифенил)акрилонитрил (**7n**): Желтый порошок; выход 86% (0,55 г); т. пл. 204-206 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,97 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,75 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,68 (с, 1H), 7,58 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7,38 (с, 1H), 7,21-7,08 (м, 3H), 6,11 (с, 2H), 3,85 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 162,07, 150,85, 149,42, 147,50, 147,31, 145,45, 134,85, 131,37, 129,17, 128,42, 128,24, 126,24, 122,04, 117,83, 114,69, 112,92, 101,81, 98,48, 98,21, 93,70, 55,67. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$ $[\text{M}]^+$: 429,0762; найдено: 429,0753.

2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(3-



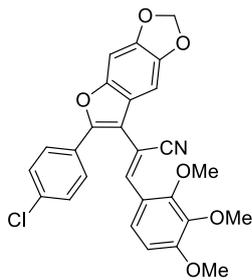
метоксифенил)акрилонитрил (**7o**): Желтый порошок; выход 72% (0,46 г); т. пл. 198-200 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,84-7,70 (м, 3H), 7,64-7,52 (м, 4H), 7,51-7,44 (м, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,22 (с, 1H), 7,13 (д, $J = 7,5$ Гц, 1H), 6,12 (с, 2H), 3,82 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 160,14, 151,19, 149,46, 147,81, 147,39, 145,54, 135,06, 134,59, 130,27, 129,22, 128,35, 128,25, 122,31, 121,81, 117,76, 117,29, 113,51, 112,62, 102,02, 101,86, 98,12, 93,74, 55,61. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 430,0841; найдено: 430,0821.

2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(2-



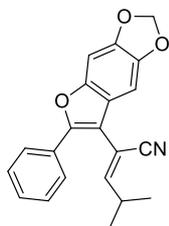
метоксифенил)акрилонитрил (**7p**): Желтый порошок; выход 77% (0,5 г); т. пл. 186-188 С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,05 (д, $J = 7,7$ Гц, 1H), 7,83-7,74 (м, 3H), 7,63-7,48 (м, 3H), 7,40 (с, 1H), 7,21-7,08 (м, 3H), 6,12 (с, 2H), 3,85 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 157,94, 151,11, 149,45, 147,27, 145,44, 143,30, 134,88, 132,58, 129,09, 128,55, 128,46, 128,39, 122,69, 121,98, 121,04, 117,41, 113,00, 110,96, 101,86, 101,79, 98,31, 93,66, 55,73. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$ $[\text{M}]^+$: 430,0762; найдено: 430,0756.

2-(6-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)-3-(2,3,4-



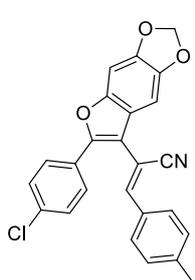
триметоксифенил)акрилонитрил (**7q**): Желтый порошок; выход 83% (0,61 г); т. пл. 187-189 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,96 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,77 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,68 (с, 1H), 7,60 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,40 (с, 1H), 7,15 (с, 1H), 7,06 (д, *J* = 9,0 Гц, 1H), 6,12 (с, 2H), 3,90 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 3,79 (с, 3H). ¹³С ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 156,55, 153,24, 150,97, 149,43, 147,27, 145,45, 142,40, 142,13, 134,83, 129,11, 128,46, 128,40, 123,40, 122,03, 120,50, 117,82, 113,14, 107,67, 101,79, 99,69, 98,21, 93,68, 61,81, 61,08, 56,32. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₀NO₆ [M+H]⁺: 490,1052; найдено: 490,1060.

4-метил-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)пент-2-еннитрил (**7r**):



Белый порошок; выход 69% (0,34 г); т. пл. 135-136 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,71 (д, *J* = 7,1 Гц, 2H), 7,58-7,50 (м, 2H), 7,47-7,40 (м, 1H), 7,37 (с, 1H), 7,03 (с, 1H), 6,80 (д, *J* = 10,1 Гц, 1H), 6,11 (с, 2H), 2 3,06-2,91 (м, 1H), 1,19 (с, 3H), 1,17 (с, 3H). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 160,90, 151,14, 148,74, 147,04, 145,20, 129,27, 129,15, 129,07, 126,78, 121,17, 115,81, 110,70, 102,55, 101,90, 97,83, 93,96, 31,96, 21,51. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₁H₁₇NO₃ [M]⁺: 331,1203; найдено: 331,1197.

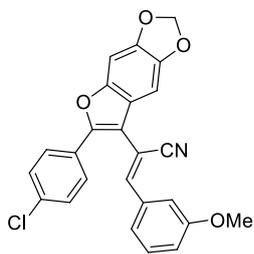
2-(2-(4-хлорфенил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(*n*-толил)акрилонитрил (**7s**):



Желтый порошок; выход 84 % (0,54 г); т. пл. 215-217 °С. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,95 (с, 1H), 7,80 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H), 7,60 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H), 7,39 (с, 1H), 7,25 (д, *J* = 7,9 Гц, 2H), 7,07 (д, *J* = 7,9 Гц, 2H), 6,51 (с, 1H), 3,84 (с, 3H), 3,53 (с, 3H), 2,21 (с, 3H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149,45, 149,05, 148,81, 148,55, 146,85, 140,90, 133,66, 130,86, 129,71, 129,32, 129,27, 128,10, 127,43, 118,86, 118,00, 109,63, 101,35, 101,23, 95,96, 55,99, 55,71, 20,94. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₂₀ClNO₃ [M]⁺: 429,1126; найдено: 429,1110.

2-(2-(4-хлорфенил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(3-

метоксифенил)акрилонитрил (**7t**): желтый порошок; выход 88% (0,59 г); т. пл.



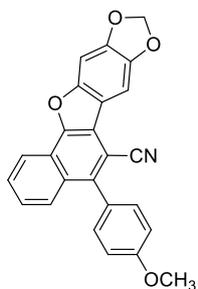
198-200 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,98 (с, 1H), 7,80 (д, *J* = 8,2 Гц, 2H), 7,61 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H), 7,39 (с, 1H), 7,24-7,12 (м, 1H), 7,00-6,85 (м, 3H), 6,55 (с, 1H), 3,83 (с, 3H), 3,55 (с, 3H), 3,48

(с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158,99, 149,56, 149,08, 148,82, 148,49, 146,91, 134,74, 133,74, 129,83, 129,29, 128,01, 127,50, 122,15, 118,62, 118,05, 116,47, 114,57, 109,47, 102,86, 101,17, 95,93, 56,02, 55,74, 54,83. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₂₀ClNO₄ [M-H]⁺: 444,0997; найдено: 444.0980.

Общий метод синтеза фотопродуктов **8**.

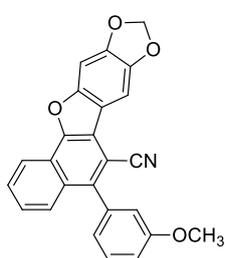
Раствор циннамонитрила **7** (0,5 ммоль) в CHCl₃ (8 мл) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 48 ч. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, и остаток перекристаллизовывали из MeCN (7 мл) с получением соответствующего фотопродукта **8**.

5-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]нафто[1,2-*b*]бензофуран-6-карбонитрил



(**8a**): Коричневый порошок; выход 68% (0,13 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,35 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 7,87e7,77 (м, 1H), 7,68 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 7,64-7,55 (м, 1H), 7,52 (д, *J* = 6,7 Гц, 2H), 7,45 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,19 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 6,17 (с, 2H), 3,92 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 160,15, 152,02, 151,26, 148,62,

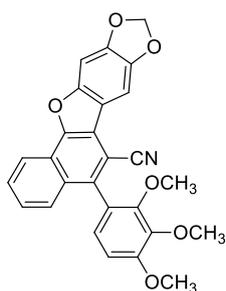
145,36, 142,48, 131,87, 130,54, 129,14, 128,69, 128,56, 126,75, 123,12, 120,83, 118,36, 117,61, 116,31, 114,28, 102,54, 102,15, 99,86, 94,13, 55,52. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₅NO₄ [M]⁺: 393,0996; найдено: 393,0989.



5-(3-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]нафто[1,2-*b*]бензофуран-6-карбонитрил (**8b**). Бледно-желтый порошок; выход 59% (0,12 г); т. пл. 192-194 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,43 (д, *J* = 8,3 Гц,

1H), 7,84 (с, 1H), 7,81-7,67 (м, 2H), 7,56-7,43 (м, 2H), 7,22 (с, 1H), 7,14e7,06 (м, 2H), 7,04 (с, 1H), 6,11 (с, 2H), 3,89 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 159,78, 152,02, 151,33, 148,64, 145,37, 142,34, 137,89, 130,19, 129,87, 129,15, 128,48, 126,79, 123,03, 120,77, 118,28, 117,28, 116,29, 116,24, 114,63, 102,35, 102,15, 99,80, 94,09, 55,55. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₅H₁₅NO₄ [M+H]⁺: 394,1074; найдено: 394,1063.

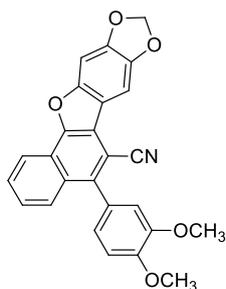
5-(2,3,4-триметоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-



карбонитрил (**8c**). Коричневый порошок; выход 48% (0,11 г); т. пл. 248-250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,43 (д, *J* = 8,2 Гц, 1H), 7,84 (с, 1H), 7,76-7,64 (м, 2H), 7,54-7,46 (м, 1H), 7,26 (с, 1H), 7,03 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 6,87 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 6,11 (с, 2H), 3,99 (с, 6H), 3,64 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 154,79, 152,27, 151,96,

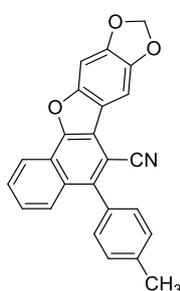
151,45, 148,55, 145,32, 142,53, 139,28, 130,76, 129,10, 128,35, 126,77, 126,21, 123,05, 122,95, 120,79, 118,33, 117,48, 116,31, 107,54, 103,29, 102,12, 99,81, 94,12, 61,38, 61,25, 56,21. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₇H₁₉NO₆ [M]⁺: 453,1207; найдено: 453,1186.

5-(3,4-диметоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-



карбонитрил (**8d**): Бледно-желтый порошок; выход 73% (0,15 г); т. пл. 226-228 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,45 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 7,89-7,80 (м, 2H), 7,78e7,69 (м, 1H), 7,57-7,46 (м, 1H), 7,24 (с, 1H), 7,08 (с, 2H), 7,01 (с, 1H), 6,12 (с, 2H), 4,01 (с, 3H), 3,92 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 151,96, 151,18, 149,59, 149,00, 148,57,

145,31, 142,40, 130,42, 129,12, 128,89, 128,50, 126,76, 123,26, 123,01, 120,79, 118,25, 117,55, 116,19, 113,77, 111,30, 102,48, 102,14, 99,74, 94,08, 56,21, 56,10. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₆H₁₇NO₅ [M+H]⁺: 424,1179; найдено: 424,1171.

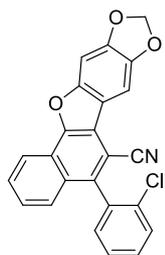


5-(*p*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-

карбонитрил (**8e**). Серый порошок; выход 58% (0,11 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,44 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 7,85 (с, 1H),

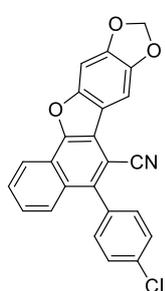
7,81-7,68 (м, 2H), 7,54-7,46 (м, 1H), 7,40 (с, 4H), 7,23 (с, 1H), 6,11 (с, 2H), 2,51 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 152,07, 151,34, 148,65, 145,40, 142,82, 138,84, 133,61, 130,49, 129,53, 129,17, 128,61, 126,76, 123,13, 120,84, 118,39, 117,56, 116,36, 102,48, 102,16, 99,93, 94,16, 21,59. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₅H₁₅NO₃ [M+H]⁺: 378,1125; найдено: 378,1118.

5-(2-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-карбонитрил (8f):



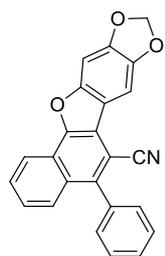
Коричневый порошок; выход 66% (0,13 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,47 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 7,84 (с, 1H), 7,79-7,71 (м, 1H), 7,68-7,62 (м, 1H), 7,57-7,42 (м, 5H), 7,25 (с, 1H), 6,12 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 152,07, 151,72, 148,74, 145,45, 139,48, 135,54, 134,55, 132,25, 130,70, 130,21, 129,87, 129,34, 127,84, 127,30, 127,11, 122,96, 121,01, 118,42, 116,78, 116,19, 103,17, 102,19, 99,81, 94,17. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₄H₁₂ClNO₃ [M]⁺: 397,0500; найдено: 397,0491.

5-(4-хлорфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-карбонитрил (8g):



Белый порошок; выход 46% (0,09 г); т. пл. >250 С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,46 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 7,88 (dt, *J* = 8,2, 3,8 Гц, 1H), 7,70 (д, *J* = 8,2 Гц, 2H), 7,67 (д, *J* = 4,0 Гц, 2H), 7,64 (с, 1H), 7,60 (с, 1H), 7,57 (д, *J* = 4,5 Гц, 2H), 6,20 (с, 2H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,34, 150,49, 148,48, 145,07, 140,65, 134,64, 133,78, 131,94, 129,74, 129,23, 128,55, 127,53, 127,38, 122,01, 120,20, 117,20, 116,47, 114,90, 102,13, 101,40, 97,78, 94,52. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z: вычислено для C₂₄H₁₂ClNO₃ [M]⁺: 397,0500; найдено: 397,0491.

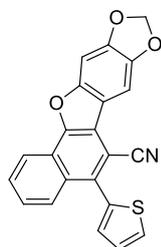
5-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-карбонитрил (8h):



Коричневый порошок; выход 54% (0,1 г); т. пл. 246-248 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,49-8,40 (м, 1H), 7,85 (с, 1H), 7,77-7,68 (м, 2H), 7,64-7,55 (м, 3H), 7,54-7,44 (м, 3H), 7,23 (с, 1H), 6,11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 152,01, 151,32, 148,63, 145,37, 142,54, 136,62, 130,62, 130,24, 129,14, 128,98, 128,79, 128,45, 126,78, 123,03, 120,80, 118,31, 117,33, 116,24, 102,42, 102,15, 99,79, 94,08. Масс-спектр высокого

разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{24}H_{13}NO_3$ $[M]^+$: 363,0890; найдено: 363,0890.

*5-(тиофен-2-ил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]нафто[1,2-*b*]бензофуран-6-карбонитрил (8i):*

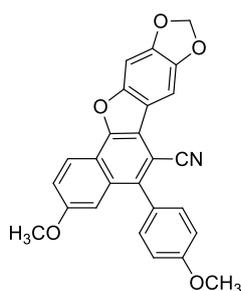


Зеленый порошок; выход 42% (0,07 г); т.пл. >250 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8,42 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7,97 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,84 (с, 1H), 7,79-7,71 (м, 1H), 7,63 (д, $J = 5,1$ Гц, 1H), 7,59-7,50 (м, 1H), 7,38-7,20 (м, 3H), 6,11 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 152,11, 151,93, 148,82, 145,52, 136,29, 134,58, 131,22, 130,30, 129,36, 128,27, 128,12,

127,59, 127,15, 122,89, 120,82, 118,58, 117,04, 116,06, 104,36, 102,22, 99,88, 94,18.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{22}H_{11}NO_3S$ $[M]^+$: 369,0454; найдено: 369,0449.

*3-метокси-5-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]нафто[1,2-*b*]бензофуран-6-*

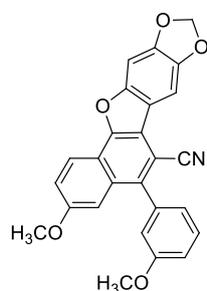


карбонитрил (8j): Коричневый порошок; выход 71% (0,15 г);

т.пл. 215-217 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8,30 (д, $J = 9,1$ Гц, 1H), 7,77 (с, 1H), 7,44 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,36 (дд, $J = 9,1, 2,5$ Гц, 1H), 7,19-7,04 (м, 4H), 6,08 (с, 2H), 3,94 (с, 3H), 3,75 (с, 3H). ^{13}C

ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 160,05, 158,38, 151,68, 151,63, 148,16, 145,21, 140,87, 132,09, 131,73, 128,92, 122,45, 121,27, 118,29, 117,69, 116,90, 116,40, 114,37, 107,32, 102,97, 102,07, 99,73, 94,09, 55,50, 55,45. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{26}H_{17}NO_5$ $[M]^+$: 423,1101; найдено: 423.1119.

*3-метокси-5-(3-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]нафто[1,2-*b*]бензофуран-6-*



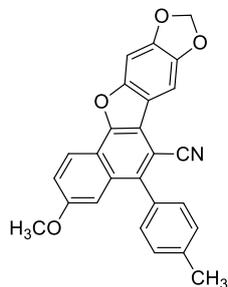
карбонитрил (8k): Коричневый порошок; выход 65% (0,14 г); т.пл.

220-222 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8,30 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 7,76 (с, 1H), 7,56-7,45 (м, 1H), 7,35 (дд, $J = 9,1, 2,4$ Гц, 1H), 7,16 (с, 1H), 7,14-7,00 (м, 4H), 6,08 (с, 2H), 3,89 (с, 3H), 3,74 (с, 3H). ^{13}C

ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 159,86, 158,41, 151,74, 151,71, 148,22, 145,25, 140,79, 138,11, 131,74, 129,96, 122,89, 122,43, 121,34, 118,24, 117,41, 116,89, 116,37, 116,02, 114,71, 107,30, 102,79, 102,09, 99,73, 94,10, 55,55, 55,46. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{26}H_{17}NO_5$ $[M]^+$: 423,1101; найдено: 423,1090.

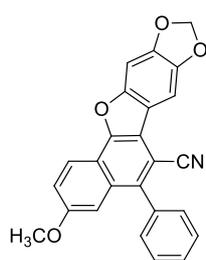
*3-метокси-5-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]бензофуран-6-*



карбонитрил (8l): Коричневый порошок; выход 59% (0,12 г); т. пл. 237-239 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8,32 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 7,79 (с, 1H), 7,45-7,31 (м, 5H), 7,18 (с, 1H), 7,07 (д, $J = 2,4$ Гц, 1H), 6,09 (с, 2H), 3,75 (с, 3H), 2,50 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 158,37, 151,69, 148,18, 145,23, 141,21, 138,75, 133,79, 131,93, 130,34, 129,63, 122,44, 121,26, 118,29, 117,64, 116,92, 116,42,

107,41, 102,87, 102,07, 99,77, 94,10, 55,46, 21,61. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{26}H_{17}NO_4$ $[M+H]^+$: 407,1152; найдено: 407,1156.

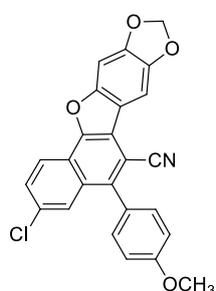
*3-метокси-5-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]бензофуран-6-карбонитрил*



(8m): Коричневый порошок; выход 55% (0,11 г); т. пл. >250 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8,32 (д, $J = 9,1$ Гц, 1H), 7,78 (с, 1H), 7,64-7,45 (м, 5H), 7,37 (дд, $J = 9,0, 2,6$ Гц, 1H), 7,18 (с, 1H), 7,02 (д, $J = 2,5$ Гц, 1H), 6,09 (с, 2H), 3,73 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 158,41, 151,75, 151,71, 148,22, 145,25, 141,00, 136,84, 131,81, 130,49,

128,98, 128,91, 122,46, 121,31, 118,28, 117,47, 116,92, 116,38, 107,30, 102,87, 102,09, 99,74, 94,11, 55,41. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{25}H_{15}NO_4$ $[M]^+$: 393,0996; найдено: 393,0985.

*3-хлор-5-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]бензофуран-6-*

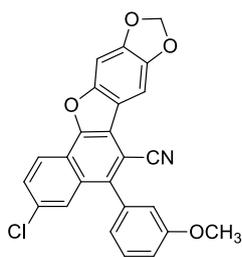


карбонитрил (8n): Коричневый порошок; выход 64% (0,14 г); т. пл. > 250 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8,31 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7,79 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7,60-7,40 (м, 5H), 7,21 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H), 6,18 (с, 2H), 3,93 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 160,35, 152,11, 150,97, 148,87, 145,52, 141,46, 132,97, 131,80, 131,21, 129,91,

127,95, 127,37, 122,45, 121,20, 118,80, 117,20, 116,01, 114,51, 103,76, 102,26, 99,80, 94,11, 55,55. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $C_{25}H_{14}ClNO_4$ $[M+NH_4]^+$: 445,0950; найдено: 445,0932.

3-хлор-5-(3-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]

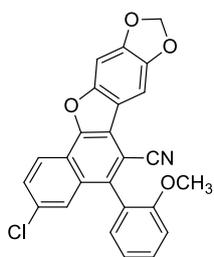
бензофуран-6-



карбонитрил (**8o**): Белый порошок; выход 52% (0,11 г); т.пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,34 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,79 (с, 1H), 7,72 (д, *J* = 2,0 Гц, 1H), 7,65 (дд, *J* = 8,8, 2,0 Гц, 1H), 7,57-7,46 (м, 1H), 7,19 (с, 1H), 7,15-6,97 (м, 3H), 6,11 (с, 2H), 3,90 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 159,89, 152,19, 151,14, 148,95, 145,59, 141,38, 137,18, 133,07, 130,91, 130,12, 130,03, 127,33, 122,90, 122,45, 121,16, 118,80, 116,93, 116,24, 116,03, 114,85, 103,64, 102,28, 99,84, 94,15, 55,58.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₄ClNO₄ [M+H]⁺: 428,0684; найдено: 428,0664.

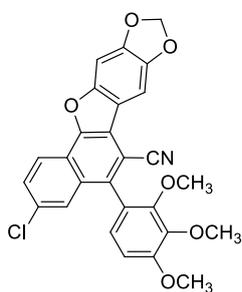
3-хлор-5-(2-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]бензофуран-6-



карбонитрил (**8p**): Коричневый порошок; выход 61% (0,14 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,34 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,80 (с, 1H), 7,70-7,51 (м, 3H), 7,32 (д, *J* = 7,5 Гц, 1H), 7,23-7,11 (м, 3H), 6,10 (с, 2H), 3,77 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 157,46, 152,10, 151,24, 148,81, 145,49, 138,43, 132,86, 132,10, 131,17, 131,14,

129,83, 127,20, 124,55, 122,48, 121,25, 121,14, 118,96, 117,07, 116,16, 111,76, 104,56, 102,22, 99,89, 94,13, 55,80. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₄ClNO₄ [M+Na]⁺: 450,0504; найдено: 450,0485.

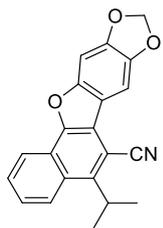
3-хлор-5-(3-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]напто[1,2-*b*]бензофуран-6-



карбонитрил (**8q**): Белый порошок; выход 70% (0,15 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8,34 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,79 (с, 1H), 7,72 (д, *J* = 2,0 Гц, 1H), 7,65 (дд, *J* = 8,8, 2,0 Гц, 1H), 7,57-7,46 (м, 1H), 7,19 (с, 1H), 7,15-6,97 (м, 3H), 6,11 (с, 2H), 3,90 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 159,89, 152,19, 151,14, 148,95, 145,59, 141,38, 137,18, 133,07, 130,91, 130,12, 130,03, 127,33,

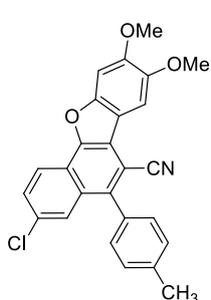
122,90, 122,45, 121,16, 118,80, 116,93, 116,24, 116,03, 114,85, 103,64, 102,28, 99,84, 94,15, 55,58. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₄ClNO₄ [M+H]⁺: 428,0684; найдено: 428,0664.

5-изопропил-[1,3]диоксоло[4,5-f]напто[1,2-b]бензофуран-6-карбонитрил (8r):



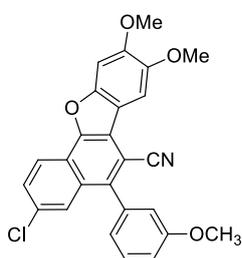
Желтый порошок; выход 41% (0,7 г); т. пл. 225-227 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,52 (д, *J* = 8,7 Гц, 1H), 8,39 (д, *J* = 8,1 Гц, 1H), 7,88-7,81 (м, 1H), 7,76-7,70 (м, 1H), 7,68 (с, 1H), 7,48 (с, 1H), 6,17 (с, 2H), 4,27-4,15 (м, 1H), 1,69 (с, 3H), 1,67 (с, 2H). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,93, 149,43, 147,86, 146,84, 144,59, 128,81, 128,11, 126,36, 125,52, 122,30, 120,38, 117,12, 116,93, 114,92, 101,65, 99,05, 97,63, 93,86, 29,95, 21,48. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₁H₁₅NO₃ [M+H]⁺: 330,1125; найдено: 330,1126.

*3-хлор-8,9-диметокси-5-(*n*-толил)напто[1,2-b]бензофуран-6-карбонитрил (8s):*



Желтый порошок; выход 51% (0,11 г); т. пл. 220-222 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ 8,32 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,80 (с, 1H), 7,72 (д, *J* = 1,9 Гц, 1H), 7,63 (дд, *J* = 8,8, 1,9 Гц, 1H), 7,42 (д, *J* = 7,7 Гц, 2H), 7,38 (д, *J* = 7,7 Гц, 2H), 7,26 (с, 1H), 4,03 (с, 3H), 4,02 (с, 3H), 2,52 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 151,47, 150,67, 150,64, 147,24, 141,57, 139,16, 132,94, 132,84, 131,03, 130,40, 129,85, 129,76, 127,35, 122,39, 121,19, 118,92, 117,32, 114,57, 103,63, 101,95, 95,59, 56,66, 56,51, 21,62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₈ClNO₃ [M]⁺: 427,0970; найдено: 427,0953.

3-хлор-8,9-диметокси-5-(3-метоксифенил)напто[1,2-b]бензофуран-6-

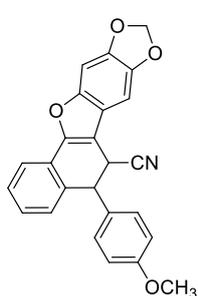


карбонитрил (8t): Желтый порошок; выход 46% (0,1 г); т. пл. >250 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ 8,36 (д, *J* = 8,9 Гц, 1H), 7,83 (с, 1H), 7,73 (с, 1H), 7,66 (д, *J* = 8,9 Гц, 1H), 7,56-7,49 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,13 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 7,07 (д, *J* = 7,5 Гц, 1H), 7,02 (с, 1H), 4,04 (с, 3H), 4,03 (с, 2H), 3,90 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 159,87, 151,56, 150,83, 150,72, 147,31, 141,20, 137,25, 132,96, 130,91, 130,12, 129,98, 127,32, 122,92, 122,44, 121,19, 118,95, 117,13, 116,19, 114,87, 114,59, 103,62, 102,01, 95,65, 56,70, 56,53, 55,57. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₈ClNO₄ [M+H]⁺: 444,0997; найдено: 444,0984.

Синтез интермедиата **13a**.

Раствор циннамонитрила **7a** (0,5 ммоль, 0,19 г) в ДМСО (10 мл) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 6 ч в инертной атмосфере. Затем реакционную смесь выливали в 100 мл 1%-ного водного раствора хлорида натрия, выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой (3x20 мл) и перекристаллизовывали из MeCN (7 мл).

5-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-[1,3]диоксоло[4,5-f]нафто[1,2-b]бензофуран-6-



карбонитрил (13a): Белый порошок; выход 54% (0,11 г); ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,68 (д, $J = 7,4$ Гц, 1H), 7,48-7,37 (м, 2H), 7,35-7,25 (м, 1H), 7,21 (с, 1H), 7,16 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,07 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 6,87 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,09 (с, 2H), 4,97 (д, $J = 6,8$ Гц, 1H), 4,80 (д, $J = 6,8$ Гц, 1H), 3,70 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ

159,50, 151,21, 150,84, 146,95, 145,33, 134,93, 131,72, 130,07, 129,02, 128,46, 128,15, 126,56, 120,82, 119,82, 119,13, 114,66, 107,20, 101,77, 97,98, 94,15, 55,44, 49,06, 33,34. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 396,1230; найдено: 396,1232.

Синтез фотопродукта **8a** из интермедиата **13a**.

Раствор соединения **13a** (0,5 ммоль, 0,19 г) в CHCl_3 (10 ml) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL- 6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 48 часов. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении и осадок перекристаллизовывали из MeCN (7 ml). Выход фотопродукта **8a** 72%.

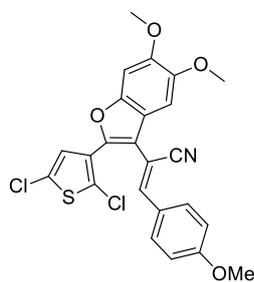
3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.2

Синтез акрилонитрилов **16** и **21**.

К раствору MeONa (полученному из натрия (9 ммоль, 0,21 г) и MeOH (абс.) (10 мл)) добавили нитрил **14a** (1,5 ммоль, 0,55 г) и соответствующий альдегид **15** (2,0 ммоль). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6

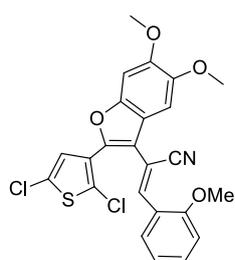
ч. Затем реакционную массу охлаждали, выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали MeOH (3 x 7 мл) и H₂O (3 x 10 мл).

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(4-



метоксифенил)акрилонитрил (**16a**). желтый порошок; выход 75 % (0,54 г); т. пл. 174-176 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,94 (д, *J* = 8,7 Гц, 2H), 7,66 (с, 1H), 7,44 (с, 1H), 7,37 (с, 1H), 7,25 (с, 1H), 7,11 (д, *J* = 8,7 Гц, 2H), 3,86 (с, 3H), 3,85 (с, 6H). ¹³С ЯМР (151 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 161,43, 149,37, 148,74, 147,15, 146,20, 143,56, 131,15, 127,74, 127,62, 126,29, 126,15, 125,31, 117,65, 117,30, 115,02, 114,51, 101,36, 97,85, 95,85, 56,09, 56,07, 55,51. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₇Cl₂NO₄S [M]⁺: 485,0250; найдено: 485.0235.

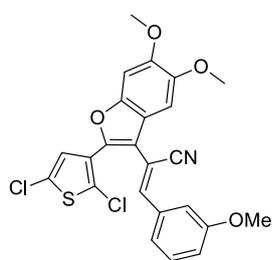
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(2-



метоксифенил)акрилонитрил (**16b**): Желтый порошок; выход 65 % (0,47 г); т. пл. 139-141 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- *d*₆) δ 7,99 (д, *J* = 7,3 Гц, 1H), 7,80 (с, 1H), 7,51 (м, 1H), 7,47 (с, 1H), 7,38 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,20 – 7,08 (м, 2H), 3,90 – 3,81 (м, 9H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 157,50, 149,37, 148,76, 147,24, 143,70,

141,66, 132,54, 127,86, 127,63, 127,56, 126,31, 122,10, 120,54, 117,41, 116,53, 114,73, 111,59, 101,78, 100,79, 95,98, 56,09, 55,90. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₇Cl₂NO₄S [M]⁺: 485,0250; найдено: 485,0251.

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(3-

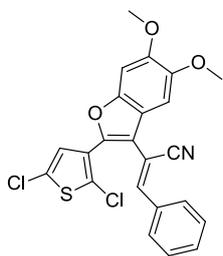


метоксифенил)акрилонитрил (**16c**): Желтый порошок; выход 65 % (0,47 г); т.пл. 127-129 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,75 (с, 1H), 7,53 (с, 1H), 7,51 (с, 1H), 7,49 – 7,43 (м, 2H), 7,39 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,11 (д, *J* = 7,5 Гц, 1H), 3,86 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 3,81 (с, 3H). ЯМР ¹³С (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,38,

149,45, 148,77, 147,23, 146,45, 143,95, 134,78, 130,09, 127,64, 127,60, 126,36, 125,58, 121,47, 117,45, 116,71, 116,57, 114,69, 114,38, 101,51, 101,42, 95,87, 56,11,

56,10, 55,27. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{24}H_{17}Cl_2NO_5S$ $[M]^+$: 485,0250; найдено: 485,0237.

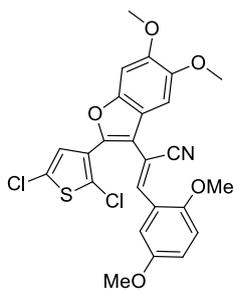
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-



фенилакрилонитрил (**16d**): Желтый порошок; выход 88 % (0,6 г); т. пл. 140-142 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,96 – 7,90 (м, 2H), 7,79 (с, 1H), 7,57 – 7,50 (м, 3H), 7,47 (с, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,29 (с, 1H), 3,86 (с, 3H), 3,86 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,46, 148,78, 147,25, 146,62, 143,92, 133,55, 130,86, 129,07,

128,93, 127,62, 126,35, 125,55, 117,49, 116,70, 114,72, 101,45, 101,35, 95,89, 56,12, 56,10. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{23}H_{15}Cl_2NO_5S$ $[M+H]^+$: 456,0222; найдено: 456,0219.

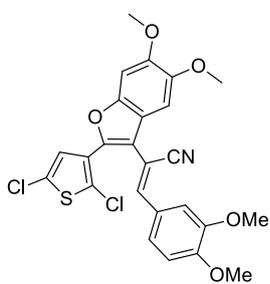
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(2,5-



диметоксифенил)акрилонитрил (**16e**): Желтый порошок; выход 78 % (0,6 г); т. пл. 86-88 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,78 (с, 1H), 7,61 (с, 1H), 7,48 (с, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,29 (с, 1H), 7,11 – 7,10 (м, 2H), 3,86 (с, 6H), 3,81 (с, 3H), 3,78 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.78, 151.88, 149.38, 148.78, 147.25, 143.76,

141.09, 127.67, 127.55, 126.35, 125.73, 122.47, 117,62, 117,36, 116,54, 114,71, 113,01, 112,78, 101,84, 100,80, 95,99, 56,31, 56,10, 55,91, 55,58. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{25}H_{19}Cl_2NO_5S$ $[M]^+$: 515,0356; найдено: 515,0355.

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(3,4-

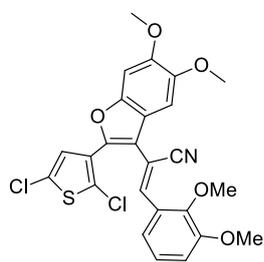


диметоксифенил)акрилонитрил (**16f**): Желтый порошок; выход 74 % (0,57 г); т. пл. 191-193 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,66 (с, 1H), 7,63 (с, 1H), 7,54 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,44 (с, 1H), 7,37 (с, 1H), 7,26 (с, 1H), 7,13 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 3,86 (с, 3H), 3,85 (с, 6H), 3,81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ

151,32, 149,40, 148,74, 148,61, 147,15, 146,49, 143,54, 127,71, 127,61, 126,27, 126,21, 125,34, 123,72, 117,66, 117,40, 115,00, 111,77, 101,43, 97,75, 95,88, 56,11,

56,09, 55,72, 55,52. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{25}H_{19}Cl_2NO_5S$ $[M]^+$: 515,0356; найдено: 515,0336.

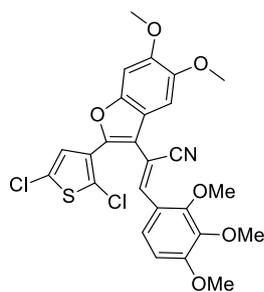
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(2,3-



диметоксифенил)акрилонитрил (**16g**): Желтый порошок; выход 82 % (0,63 г); т.пл. 140-142 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,82 (с, 1H), 7,71 – 7,60 (м, 1H), 7,49 (с, 1H), 7,40 (с, 1H), 7,29 (с, 1H), 7,27 – 7,21 (м, 2H), 3,86 (с, 9H), 3,78 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.48, 149.41, 148.82, 147.50, 147.30, 143.82,

141.26, 127.69, 127.64, 127.26, 126.43, 125.85, 124,35, 119,09, 117,41, 116,38, 115,69, 114,83, 102,59, 100,80, 96,01, 60,81, 56,12, 55,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{25}H_{19}Cl_2NO_5S$ $[M]^+$: 515,0356; найдено: 515,0348.

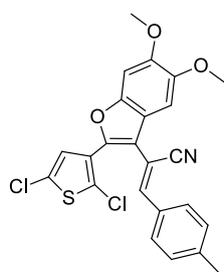
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(2,3,4



триметоксифенил)акрилонитрил (**16h**): Желтый порошок; выход 75 % (0,61 г); т.пл. 141-143 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,90 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H), 7,69 (с, 1H), 7,47 (с, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,27 (с, 1H), 7,04 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 3,89 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 3,84 (с, 3H), 3,79 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 156.07, 152.37, 149.35, 148.77, 147.21, 143.46, 141.53, 140.56,

127.71, 127.67, 126.34, 122.64, 119,83, 117,46, 116,89, 115,03, 108,27, 100,83, 99,55, 95,99, 61,45, 60,45, 56,13, 56,09, 55,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF): m/z : вычислено для $C_{26}H_{21}Cl_2NO_6S$ $[M]^+$: 545,0461; найдено: 545,0442.

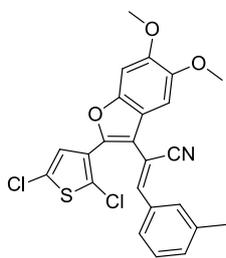
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(*n*-



толил)акрилонитрил (**16i**). Желтый порошок; выход 86 % (0,6 г); т.пл. 154-156 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,84 (д, $J = 7,7$ Гц, 2H), 7,71 (с, 1H), 7,45 (с, 1H), 7,40 – 7,32 (м, 3H), 7,27 (с, 1H), 3,85 (с, 6H), 2,38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,40, 148,77, 147,19, 146,58, 143,79, 141,20, 130,87, 129,56, 129,16,

127,68, 127,65, 126,35, 125,45, 117,53, 116,96, 114,85, 101,33, 100,05, 95,86, 56,10, 56,08, 21,15. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{24}H_{17}Cl_2NO_3S$ $[M]^+$: 469,0301; найдено: 469.0285.

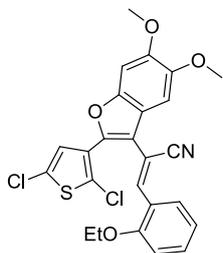
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(*m*



толил)акрилонитрил (**16j**): Желтый порошок; выход 60 % (0,42 г); т. пл. 121-123 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,76 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7,74 – 7,71 (м, 2H), 7,47 (с, 1H), 7,43 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,37 – 7,32 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 3,86 (с, 3H), 3,85 (с, 3H), 2,38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,44, 148,77,

147,23, 146,69, 143,87, 138,21, 133,53, 131,57, 129,73, 128,86, 127,63, 126,35, 126,07, 125,53, 117,50, 116,76, 114,78, 101,37, 101,10, 95,87, 56,12, 56,10, 20,93. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{24}H_{17}Cl_2NO_3S$ $[M]^+$: 469,0301; найдено: 469.0303.

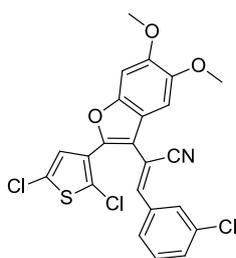
2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-(2-



этоксифенил)акрилонитрил (**16k**): Желтый порошок; выход 54 % (0,4 г); т.пл. 128-130 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,04 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7,84 (с, 1H), 7,53 – 7,46 (м, 2H), 7,40 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,17 – 7,07 (м, 2H), 4,13 (к, $J = 6,9$ Гц, 2H), 3,87 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 1,34 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 156.89, 149.48, 148.87,

147.26, 143.74, 141.46, 132.66, 127.92, 127.67, 126.41, 125.71, 122.12, 120.47, 117.41, 116.72, 114.86, 112.53, 101.51, 101.03, 96.03, 64.02, 56.12, 56.10, 14.50. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{25}H_{19}Cl_2NO_4S$ $[M]^+$: 499,0406; найдено: 499,0409.

3-(3-хлорфенил)-2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-

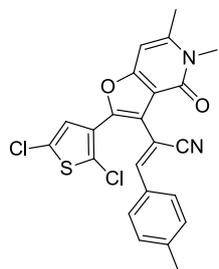


ил)акрилонитрил (**16l**): Желтый порошок; выход 55 % (0,4 г); т. пл. 136-138 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,98 (с, 1H), 7,94 – 7,89 (м, 1H), 7,83 (с, 1H), 7,62 – 7,57 (м, 2H), 7,49 (с, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,32 (с, 1H), 3,86 (с, 6H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.49, 148.80, 147.27, 144.80, 144.20, 135.63, 133.55, 130.80,

130.41, 128.85, 127.65, 127.52, 127,38, 126,40, 125,77, 117,29, 116,31, 114,41,

103,09, 101,55, 95,84, 56,18, 56,09. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{23}H_{14}Cl_3NO_3S$ $[M]^+$: 488,9754; найдено: 488,9755.

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметил-4-оксо-4,5-дигидрофурано[3,2-



c]пиридин-3-ил)-3-(*p*-толил)акрилонитрил (**21**): Желтоватый

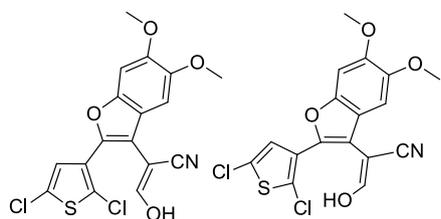
порошок; выход 49 % (0,33 г); т. пл. 137-139 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,82 (с, 1H), 7,74 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,42 (с, 1H), 7,34 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 6,72 (с, 1H), 3,50 (с, 3H), 2,48 (с, 3H), 2,37 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 159,06, 158,48, 148,98, 146,75,

142,61, 141,17, 130,66, 129,61, 128,96, 127,61, 126,83, 126,43, 125,79, 117,38, 116,95, 110,36, 98,72, 94,16, 30,43, 21,10, 21,07. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{23}H_{16}Cl_2N_2O_2S$ $[M+H]^+$: 455,0382; найдено: 455,378.

Синтез гидроксиметиленового производного **19**.

К раствору MeONa (полученному из натрия (6 ммоль, 0,14 г) и MeOH (абс.) (2 мл) добавляли нитрил **14a** (0,27 ммоль, 0,1 г) и этилформиат (2 мл). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Затем полученный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в кипящем MeOH (10 мл) и охлаждали. Затем добавляли конц. HCl (0,6 г) и H₂O (1 мл), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали 50%-ным водным MeOH (3 × 7 мл).

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-



гидроксиакрилонитрил (**19**) (смесь *E:Z* - изомеров /

1,5:1): Коричневый порошок; выход 84 % (0,09 г); т.

пл. 95-97 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,07

(ш.с, 1H), 7,75 (с, 0,6H), 7,64 (с, 0,4H), 7,35 (с, 0,4H),

7,34 (с, 0,6H), 7,31 (с, 0,6H), 7,30 (с, 0,4H), 7,10 (с, 0,4H), 7,05 (с, 0,6H), 3,86 – 3,78

(м, 6H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 161,97, 160,24, 149,16, 149,03, 148,60,

148,52, 146,96, 146,65, 143,51, 142,52, 128,55, 127,97, 127,49, 126,91, 126,01,

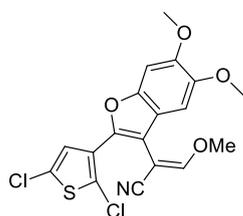
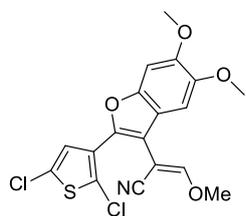
125,69, 124,60, 123,75, 119,08, 118,78, 118,69, 115,90, 111,37, 109,94, 102,20,

101,16, 95,82, 95,66, 79,67, 78,65, 56,06, 55,97. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{11}Cl_2NO_4S$ $[M+H]^+$: 395,9859; найдено: 395,9842.

Синтез соединения **20a**.

Смесь соединения **19** (0,25 ммоль, 0,1 г), K_2CO_3 (1 ммоль, 0,1 г) и MeI (1 ммоль, 0,4 г) кипятили с обратным холодильником в ацетоне (4 мл) в течение 4 ч. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, добавляли H_2O (20 мл) и оставляли смесь на ночь. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали H_2O (3×10 мл).

2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)-3-



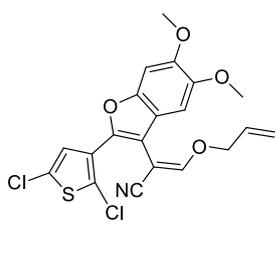
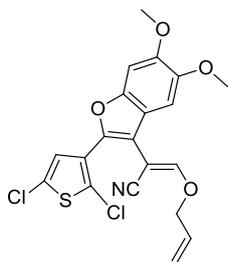
метоксиакрилонитрил (**20a**) (смесь *E:Z* - изомеров / 1,94:1): Коричневый порошок; выход 54 % (0,55 г); т.пл. 61-63 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,67 (с, 1H), 7,36 (с, 1H), 7,31 (с, 1H),

7,19 (с, 0,34H), 7,03 (с, 0,66H), 3,93 – 3,77 (м, 9H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 165,78, 164,00, 149,32, 149,10, 148,67, 148,53, 147,07, 146,74, 143,57, 142,95, 130,69, 128,43, 128,27, 127,97, 127,72, 127,47, 126,97, 126,06, 125,88, 124,21, 118,32, 118,21, 117,90, 115,01, 110,53, 109,68, 102,22, 101,67, 95,80, 95,67, 81,16, 80,29, 62,46, 56,27, 56,07, 56,00. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{13}Cl_2NO_4S$ $[M]^+$: 408,9937; найдено: 408,9933.

Синтез соединений **20b,c**.

Смесь соединения **19** (0,23 ммоль, 0,09 г), аллилбромид (0,46 ммоль, 0,06 г) или бензилхлорида (0,46 ммоль, 0,06 г) и K_2CO_3 (0,46 ммоль, 0,07 г) в ДМФА (3 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, добавляли H_2O (20 мл) и смесь оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали H_2O (3×10 мл). Затем к остатку добавляли диэтиловый эфир (4 мл), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3×3 мл).

3-(аллилокси)-2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-



ил)акрилонитрил (**20b**) (смесь *E:Z* - изомеров /

1,63:1): Коричневый порошок; выход 47 % (0,05

г); т. пл. 145-147 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ

7,14 – 7,09 (м, 2H), 7,05 – 7,00 (м, 1,62H), 6,91 (с,

0,38H), 6,00 – 5,85 (м, 0,38H), 5,79 – 5,63 (м,

0,62H), 5,40 – 5,36 (м, 0,38H), 5,35 – 5,31 (м, 0,62H), 5,30 – 5,20 (м, 1H), 4,59 – 4,53

(м, 0,76H), 4,43 – 4,38 (м, 1,24H), 3,96 – 3,90 (м, 6H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ

161,41, 158,87, 149,49, 149,27, 147,47, 147,19, 145,29, 143,97, 131,88, 131,15,

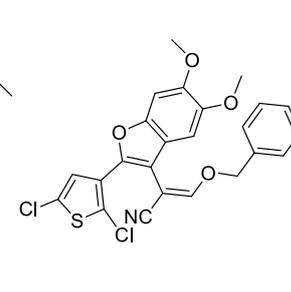
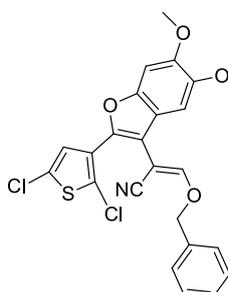
129,05, 127,63, 127,54, 126,79, 126,57, 126,41, 125,06, 120,55, 120,19, 119,49,

119,28, 117,98, 115,08, 110,21, 108,74, 101,84, 100,99, 95,42, 95,30, 84,96, 83,27,

75,90, 75,41, 56,64, 56,58, 56,47. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z:

вычислено для C₂₀H₁₅Cl₂NO₄S [M]⁺: 435,0093; найдено: 435,0088.

3-(бензилокси)-2-(2-(2,5-дихлортиофен-3-ил)-5,6-диметоксибензофуран-3-



ил)акрилонитрил (**20c**) (смесь *E:Z* - изомеров /

3,54:1): Коричневый порошок; выход 51 %

(0,06 г); т.пл. 147-149 °С. ¹H ЯМР (300 МГц,

DMCO-*d*₆) δ 7,94 (с, 0,78H), 7,83 (с, 0,22H), 7,46

– 7,41 (с, 1H), 7,40 – 7,32 (м, 3H), 7,30 – 7,24 (м,

3H), 7,03 (с, 0,22H), 6,96 (с, 0,78H), 5,32 (с,

0,44H), 5,17 (с, 1,56H), 3,84 – 3,78 (м, 3,80H), 3,66 (с, 2,20H). ЯМР ¹³C (151 МГц,

DMCO-*d*₆) δ 164.20, 162.60, 149.25, 149.05, 148.64, 148.50, 147.02, 146.70, 146.68,

143.74, 135.92, 135.39, 135,29, 128,73, 128,71, 128,57, 128,24, 128,22, 128,14,

127,42, 126,84, 126,01, 124,15, 118,32, 117,98, 114,94, 109,35, 101,87, 101,11, 95,84,

95,68, 81,50, 76,76, 75,90, 56,07, 56,03, 55,78. Масс-спектр высокого разрешения

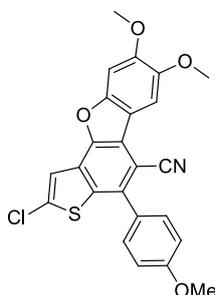
(ESI-TOF) m/z: вычислено для C₂₄H₁₇Cl₂NO₄S [M]⁺: 485,0250; найдено: 485,0247.

Синтез фотопродуктов **17**.

Раствор терарилена **16**, **19**, **20** или **21** (0,5 ммоль) в ДМФА (10 мл) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 12 ч в инертной атмосфере. Затем растворитель упаривали при

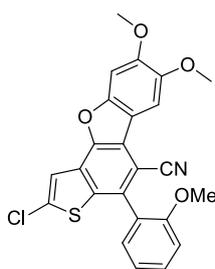
пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из EtOH (4 мл) с получением соответствующего фотопродукта **17**.

*2-хлор-7,8-диметокси-4-(4-метоксифенил)бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-*



карбонитрил (17a): Желтоватый порошок; выход 81% (0,18 г); т. пл. 257-259 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,82 (с, 1H), 7,65 (с, 1H), 7,61 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,46 (с, 1H), 7,19 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 3,94 (с, 3H), 3,91 (с, 3H), 3,86 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 160,01, 151,07, 150,71, 147,15, 146,84, 136,52, 134,96, 129,91, 127,52, 126,02, 121,46, 118,82, 116,31, 114,34, 112,84, 102,40, 97,99, 96,53, 56,11, 56,00, 55,01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₈ClNO₄S [M]⁺: 449,0483; найдено: 449,0470.

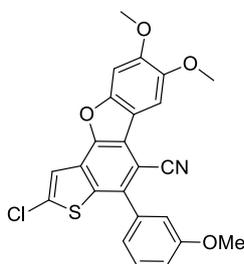
*2-хлор-7,8-диметокси-4-(2-метоксифенил)бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-*



карбонитрил (17b): Желтый порошок; выход 84% (0,19 г); т. пл. 233-235 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,88 (с, 1H), 7,62 (д, *J* = 7,5 Гц, 1H), 7,59 (с, 1H), 7,53 – 7,47 (м, 2H), 7,32 (д, *J* = 8,2 Гц, 1H), 7,23 – 7,16 (м, 1H), 3,93 (с, 3H), 3,85 (с, 3H), 3,78 (с, 3H). ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156.20, 151.06, 150.75, 147.37, 146.88,

136.93, 136.26, 132.17, 131.21, 130.19, 125.99, 123.77, 121,26, 120,62, 118,82, 116,18, 112,80, 112,14, 102,21, 99,46, 96,58, 56,10, 56,03, 55,40. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₆ClNO₄S [M]⁺: 449,0483; найдено: 449,0474.

*2-хлор-7,8-диметокси-4-(3-метоксифенил)бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-*

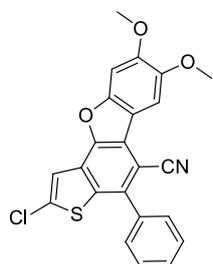


карбонитрил (17c): Белый порошок; выход 83% (0,19 г); т.пл. 241-243 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,91 (с, 1H), 7,71 (с, 1H), 7,60 – 7,53 (м, 1H), 7,52 (с, 1H), 7,28 – 7,24 (м, 2H), 7,21 – 7,16 (м, 1H), 3,95 (с, 3H), 3,88 (с, 3H), 3,87 (с, 3H). ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159.42, 151.07, 150.75, 147.34, 146.83, 136.65,

136.16, 134.88, 130.03, 126.15, 121.52, 120.73, 118,87, 116,26, 115,18, 114,36, 112,75, 102,14, 97,97, 96,47, 56,04, 56,00, 55,10. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{24}H_{16}ClNO_4S$ $[M+NH_4]^+$: 467,0827; найдено: 467,0804.

*2-хлор-7,8-диметокси-4-фенилбензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-карбонитрил*

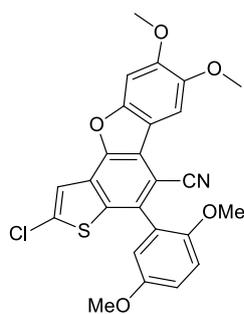


(17d): Коричневый порошок; выход 82% (0,17 г); т.пл. 259-261 °С.

1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,87 (с, 1H), 7,72 – 7,60 (м, 6H), 7,48 (с, 1H), 3,94 (с, 3H), 3,86 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 151,18, 150,87, 147,48, 146,92, 136,74, 136,36, 135,47, 135,25, 129,39, 128,86, 128,62, 126,29, 121,66, 119,06, 116,34, 112,86, 102,31, 98,16,

96,63, 56,16, 56,09. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{23}H_{14}ClNO_3S$ $[M+H]^+$: 420,0456; найдено: 420,0442.

*2-хлор-4-(2,5-диметоксифенил)-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-*



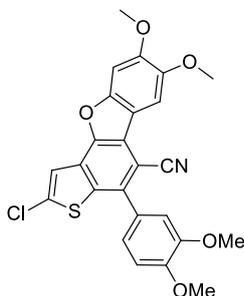
карбонитрил (17e): Желтоватый порошок; выход 79% (0,2 г);

т.пл. 257-259 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,90 (с, 1H), 7,58 (с, 1H), 7,52 (с, 1H), 7,25 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7,20 – 7,14 (м, 1H), 7,13 (с, 1H), 3,92 (с, 3H), 3,85 (с, 3H), 3,79 (с, 3H), 3,72 (с, 3H).

ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 153,18, 150,99, 150,87, 150,31, 147,58, 146,88, 136,99, 136,70, 132,18, 126,36, 124,42, 121,55,

119,37, 116,75, 116,31, 116,13, 113,45, 112,74, 101,30, 99,58, 96,55, 56,20, 56,02, 55,94, 55,63. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{25}H_{18}ClNO_5S$ $[M+NH_4]^+$: 497,0932; найдено: 497,0923.

*2-хлор-4-(3,4-диметоксифенил)-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-*



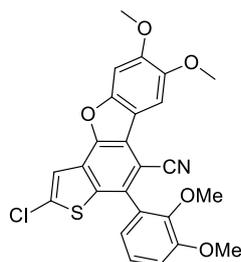
карбонитрил (17f): Желтый порошок; выход 75% (0,19 г); т.пл.

264-266 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,82 (с, 1H), 7,65 (с, 1H), 7,45 (с, 1H), 7,30 (с, 1H), 7,27 – 7,18 (м, 2H), 3,94 (с, 3H), 3,91 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 3,85 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (151 МГц, ДМСО- d_6) δ

151,00, 150,70, 149,91, 148,98, 147,13, 146,80, 136,61, 136,45,

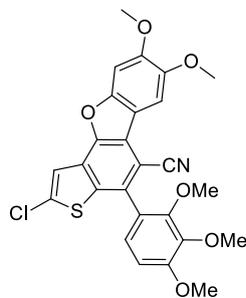
135,08, 127,80, 126,07, 121,49, 121,39, 118,86, 116,53, 113,06, 112,79, 112,43, 102,13, 97,92, 96,44, 56,02, 56,00, 55,74, 55,55. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{25}H_{18}ClNO_5S$ $[M+NH_4]^+$: 497,0932; найдено: 497,0926.

2-хлор-4-(2,3-диметоксифенил)-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



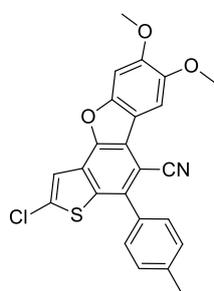
карбонитрил (**17g**): Зеленый порошок; выход 87% (0,21 г); т.пл. 201-203 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,89 (с, 1H), 7,56 (с, 1H), 7,53 (с, 1H), 7,35 – 7,27 (м, 2H), 7,10 – 7,02 (м, 1H), 3,94 (с, 6H), 3,85 (с, 3H), 3,55 (с, 3H). ЯМР ¹³С (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 152.69, 150.90, 150.74, 147.48, 146.81, 146.20, 137.02, 136.77, 132.17, 129.40, 126.19, 124.86, 121,83, 121,39, 119,34, 116,72, 114,77, 112,61, 100,94, 99,30, 96,36, 60,84, 56,16, 55,87, 55,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₈ClNO₅S [M+H]⁺: 480,0667; найдено: 480,0649.

2-хлор-7,8-диметокси-4-(2,3,4-триметоксифенил)бензо[*b*]тиено[2,3-



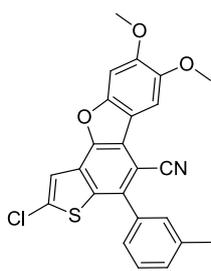
g]бензофуран-5-карбонитрил (**17h**): Желтоватый порошок; выход 85% (0,22 г); т.пл. 207-209 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,86 (с, 1H), 7,55 (с, 1H), 7,50 (с, 1H), 7,22 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 7,04 (д, *J* = 8,6 Гц, 1H), 3,93 (с, 6H), 3,86 (с, 3H), 3,85 (с, 3H), 3,59 (с, 3H). ЯМР ¹³С (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 154.92, 151.02, 150.89, 150.74, 147.41, 146.80, 141.75, 137.47, 136.66, 132.13, 126.12, 125.04, 121,57, 121,41, 119,34, 116,78, 112,67, 108,21, 101,12, 99,61, 96,38, 61,30, 60,65, 56,13, 55,98, 55,81. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₆H₂₀ClNO₆S [M]⁺: 509,0694; найдено: 509,0685.

2-хлор-7,8-диметокси-4-(*p*-толил)бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



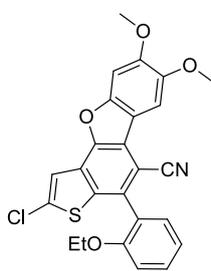
карбонитрил (**17i**): Желтый порошок; выход 78% (0,17 г); т.пл. 266-268 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,85 (с, 1H), 7,63 (с, 1H), 7,57 (д, *J* = 7,5 Гц, 2H), 7,51 – 7,41 (м, 3H), 3,93 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 2,47 (с, 3H). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 176,69, 171,16, 151,10, 146,87, 139,00, 136,56, 135,16, 132,49, 129,28, 128,35, 126,09, 125,21, 121,50, 118,82, 116,24, 112,84, 102,44, 96,57, 56,13, 56,01, 20,36. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₆ClNO₃S [M]⁺: 433,0534; найдено: 433,0524.

2-хлор-7,8-диметокси-4-(*m*-толил)бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



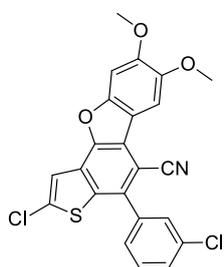
карбонитрил (**17j**): Желтоватый порошок; выход 81% (0,18 г); т.пл. 232-234 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,79 (с, 1H), 7,57 (с, 1H), 7,54 – 7,38 (м, 5H), 3,92 (с, 3H), 3,84 (с, 3H), 2,45 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 150,72, 150,50, 147,03, 146,56, 138,63, 136,72, 135,98, 135,55, 135,06, 130,39, 129,36, 129,13, 126,06, 121,47, 119,08, 116,76, 112,37, 100,75, 97,62, 95,97, 55,97, 55,56, 20,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 434,0612; найдено: 434,0620.

2-хлор-4-(2-этоксифенил)-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



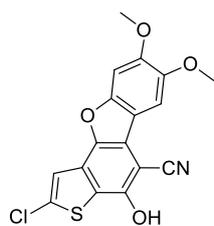
карбонитрил (**17k**): Зеленый порошок; выход 83% (0,19 г); т. пл. 231-233 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,93 (с, 1H), 7,62 (с, 1H), 7,59 (д, $J = 7,5$ Гц, 1H), 7,55 (с, 1H), 7,53 – 7,48 (м, 1H), 7,30 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 7,22 – 7,13 (м, 1H), 4,11 (кв, $J = 6,8$ Гц, 2H), 3,93 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 1,14 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 155,53, 150,94, 150,78, 147,42, 146,84, 136,99, 136,50, 132,46, 131,56, 130,66, 126,24, 124,05, 121,46, 120,83, 119,24, 116,71, 113,15, 112,74, 101,29, 99,53, 96,46, 63,69, 56,15, 55,91, 14,29. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClNO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 464,0718; найдено: 464,0703.

2-хлор-4-(3-хлорфенил)-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



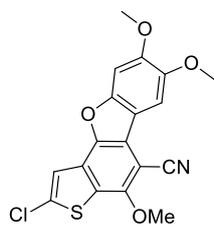
карбонитрил (**17l**): Желтый порошок; выход 77% (0,17 г); т.пл. 245-247 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,89 (с, 1H), 7,77 (с, 1H), 7,72 – 7,61 (м, 4H), 7,48 (с, 1H), 3,94 (с, 3H), 3,87 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 151,24, 150,79, 147,51, 146,93, 137,25, 136,61, 135,99, 133,49, 133,28, 130,61, 129,26, 128,38, 127,30, 126,15, 121,54, 118,87, 115,89, 112,69, 102,39, 98,21, 96,55, 56,12, 56,01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 454,0066; найдено: 454,0045.

2-хлор-4-гидрокси-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-карбонитрил



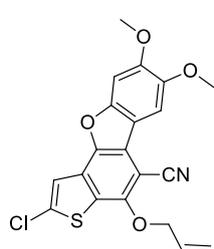
(**17m**): Зеленый порошок; выход 84% (0,15 г); т.пл. 301-303 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 11,78 (уш. с., 1Н), 7,76 (с, 1Н), 7,49 (с, 1Н), 7,39 (с, 1Н), 3,89 (с, 3Н), 3,85 (с, 3Н). ЯМР ¹³С (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151.39, 150.56, 150.29, 146.32, 142.19, 135.82, 127.67, 125.26, 120.58, 119.40, 115.92, 113.26, 100,86, 96,07, 85,37, 55,95, 55,70. МСВР (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₀ClNO₄S [M]⁺: 359,0014; найдено: 359.0005.

2-хлор-4,7,8-триметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-карбонитрил (**17n**):



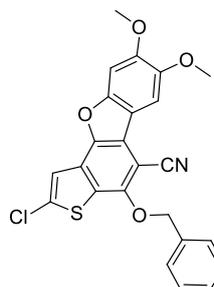
Коричневый порошок; выход 90% (0,17 г); т.пл. 195-197 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,81 (с, 1Н), 7,58 (с, 1Н), 7,43 (с, 1Н), 4,26 (с, 3Н), 3,93 (с, 3Н), 3,88 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 152,43, 150,70, 150,57, 146,44, 143,61, 136,37, 127,60, 126,95, 121,02, 119,54, 115,26, 112,73, 100,44, 95,92, 88,64, 61,65, 55,99, 55,57. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₂ClNO₄S [M+H]⁺: 374,0248; найдено: 374,0241.

4-(аллилокси)-2-хлор-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



карбонитрил (**17o**): Коричневый порошок; выход 77% (0,15 г); т.пл. 141-143°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,77 (с, 1Н), 7,51 (с, 1Н), 7,39 (с, 1Н), 6,24 – 6,08 (м, 1Н), 5,57 – 5,42 (м, 1Н), 5,40 – 5,30 (м, 1Н), 5,00 – 4,91 (м, 2Н), 3,92 (с, 3Н), 3,87 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,14, 150,90, 150,88, 146,68, 144,04, 136,21, 132,39, 128,07, 127,55, 121,07, 119,31, 119,12, 114,83, 112,93, 101,60, 96,31, 90,39, 74,74, 55,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₀H₁₄ClNO₄S [M+H]⁺: 400,0405; найдено: 400,0424.

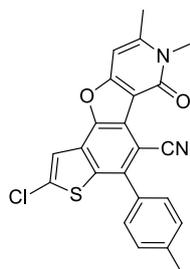
4-(бензилокси)-2-хлор-7,8-диметоксибензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран-5-



карбонитрил (**17p**): Коричневый порошок; выход 83% (0,19 г); т.пл. 205-207 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,80 (с, 1Н), 7,60 – 7,49 (м, 3Н), 7,48 – 7,36 (м, 4Н), 5,47 (с, 2Н), 3,92 (с, 3Н), 3,88 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,29, 150,84, 150,76, 146,62,

146,58, 144,10, 144,07, 136,49, 135,61, 128,78, 128,61, 128,25, 127,63, 121,20, 119,56, 115,24, 112,79, 100,71, 96,10, 76,22, 56,03, 55,70. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{24}H_{16}ClNO_4S$ $[M+H]^+$: 450,0561; найдено: 450,0571.

*2-хлор-7,8-диметил-6-оксо-4-(*n*-толил)-6,7-дигидроотиено[2',3':6,7]бензофуоро[3,2-*c*]пиридин-5-карбонитрил (17q)*: Желтоватый порошок; выход 72%

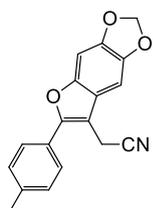


(0,15 г); т. пл. 267-269 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,86 (с, 1H), 7,49 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 7,40 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 6,77 (с, 1H), 3,52 (с, 3H), 2,52 (с, 3H), 2,44 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 161,22, 157,89, 149,58, 146,12, 138,88, 137,94, 136,90, 136,77, 133,43,

129,33, 128,71, 125,60, 121,78, 119,00, 115,93, 93,64, 30,34, 21,06, 20,66. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{23}H_{15}ClN_2O_2S$ $[M+H]^+$: 419,0616; найдено: 419,0611.

3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.3

*2-(6-(*n*-Толлил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетонитрил (22a)*. Белый



порошок; выход 91% (0,53 г); т. пл. 200–202 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,63 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,36 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,32 (с, 1H), 7,31 (с, 1H), 6,09 (с, 2H), 4,25 (с, 2H), 2,38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 151,41, 148,31, 146,50, 144,58, 138,47, 129,65, 126,52,

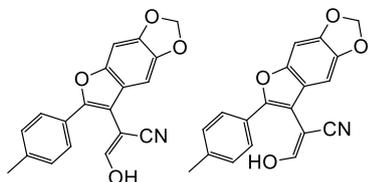
126,23, 121,87, 118,04, 105,62, 101,55, 97,93, 93,59, 20,87, 12,70. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{18}H_{13}NO_3$: 292,10; найдено: 292,0968.

Синтез гидроксиакрилонитрилов **23**.

К раствору MeONa (полученному из натрия (14 ммоль, 0,32 г) и MeOH (абс.) (3 мл)) добавляли соответствующий нитрил **22** (1,72 ммоль) и этилформиат (10 мл). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Затем полученный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в кипящем MeOH (10 мл) и охлаждали. Затем добавляли HCl (1,7 мл)

и H₂O (2 мл), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали 50%-ным водным MeOH (3 x 7 мл).

*3-Гидрокси-2-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)акрилонитрил*



(смесь *E:Z* – изомеров/1,91:1) (**23a**). Бледно-желтый

порошок; выход 77% (0,42 г); т. пл. 205–207 °С. ¹H ЯМР

(300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,81 (с, 0,66H), 7,67 (д, *J* = 8,1 Гц,

2H), 7,61 (с, 0,34), 7,39–7,26 (м, 3H), 7,01 (с, 0,34H), 6,88 (с, 0,66H), 6,07 (с, 2H),

2,35 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162,77, 161,00, 151,04, 150,79, 148,33,

148,26, 146,52, 146,36, 144,81, 144,51, 138,28, 138,19, 129,49, 129,42, 127,19,

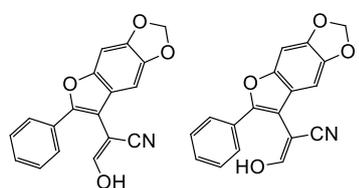
126,88, 126,07, 125,71, 122,59, 121,90, 119,32, 116,39, 107,43, 106,20, 101,58,

101,52, 98,69, 97,78, 93,65, 93,56, 79,66, 77,94, 20,94. Масс-спектр высокого

разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₃NO₄: 320,0917; найдено:

320,0909.

*3-Гидрокси-2-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)акрилонитрил* (смесь



E:Z – изомеров/ 1,91:1) (**23b**) Коричневый порошок; выход

84% (0,44 г); т.пл. 141–143 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-

*d*₆) δ 7,82 (с, 0,66H), 7,80–7,76 (м, 2H), 7,63 (с, 0,34H),

7,54–7,48 (м, 2H), 7,43–7,37 (м, 1H), 7,34 (с, 0,34H), 7,33 (с,

0,66H), 7,02 (с, 0,34H), 6,90 (с, 0,66H), 6,09 (с, 0,66H), 6,09 (с, 1,34H). ¹³C ЯМР (75

МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162,91, 161,14, 150,50, 148,47, 148,41, 146,70, 146,55, 144,88,

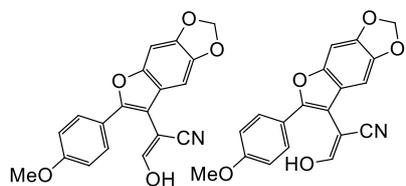
144,58, 129,90, 129,62, 129,13, 128,90, 128,82, 128,59, 128,51, 126,34, 126,08,

125,71, 122,53, 121,83, 119,27, 116,35, 108,14, 106,91, 101,61, 101,55, 98,70, 97,84,

93,66, 93,57, 79,49, 77,80. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*:

[M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₁NO₄: 306,0761; найдено: 306,0759.

*3-Гидрокси-2-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7*



ил)акрилонитрил (смесь *E:Z* – изомеров/1,91:1) (**23c**).

Бледно-желтый порошок; выход 77% (0,44 г); т. пл.

210–212 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 11,97

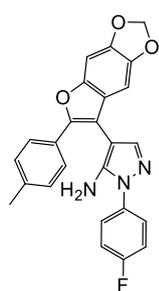
(уш.с, 1H), 7,79 (с, 0,66H), 7,74–7,66 (м, 2H), 7,61 (с, 0,34H), 7,31 (с, 0,34H), 7,30 (с,

0,66H), 7,12–7,04 (м, 2H), 6,99 (с, 0,34H), 6,86 (с, 0,66H), 6,07 (с, 0,66H), 6,07 (с, 1,34H), 3,82 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 162,68, 160,87, 159,47, 151,12, 150,83, 148,12, 146,26, 146,09, 144,72, 144,42, 127,69, 127,35, 122,68, 122,50, 122,15, 121,98, 119,36, 114,41, 114,33, 106,46, 105,17, 101,45, 98,58, 97,67, 93,52, 79,72, 77,96, 55,28. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_5$: 336,0866; найдено: 336,0867.

Синтез аминопиразолов **24**.

Смесь соединения **23** (1 ммоль), соответствующего гидрохлорида гидразина (1,5 ммоль), AcONa (3 ммоль, 0,25 г) в AcOH (6 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из EtOH (7 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3x7 мл) и H_2O (3,7 мл).

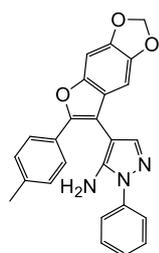
*1-(4-Фторфенил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-*



пиразол-5-амин (24a). Желтый порошок; выход 72% (0,31 г); пл 215–217 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,76–7,72 (м, 2H), 7,64 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H), 7,55 (с, 1H), 7,42–7,30 (м, 3H), 7,25 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 6,90 (с, 1H), 6,08 (с, 2H), 5,08 (с, 2H), 2,34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 160,39 (д, $J = 244,2$ Гц), 149,76, 148,39, 146,07, 144,27,

139,96, 137,24, 135,59, 129,19, 127,95, 125,32 (д, $J = 8,7$ Гц), 125,16, 123,69, 115,88 (д, $J = 22,8$ Гц), 107,90, 101,27, 98,62, 94,34, 93,38, 20,83. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$: 428,1405; найдено: 428,1393.

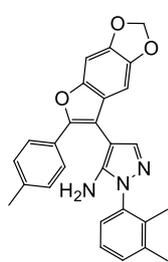
*1-Фенил-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-пиразол-5-амин*



(24b). Бледно-желтый порошок; выход 67% (0,27 г); т.пл. 184–186 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,71 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,62 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,57–7,49 (м, 3H), 7,40–7,33 (м, 1H), 7,31 (с, 1H), 7,23 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 6,88 (с, 1H), 6,06 (с, 2H), 5,05 (с, 2H), 2,32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,73, 148,38, 146,06, 144,28, 144,09, 139,93,

139,18, 137,22, 129,15, 127,94, 126,46, 125,14, 123,68, 122,94, 107,91, 101,25, 98,60, 94,39, 93,36, 20,81. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{19}N_3O_3$: 410,1499; найдено: 410,1490.

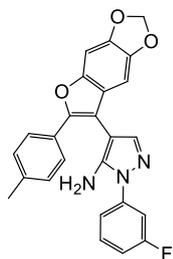
*1-(2,3-Диметилфенил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1*H*-пиразол-5-амин (24c)*. Бледно-желтый порошок; выход 61% (0,27 г); т.



пл. 184–186 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 7,65 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,48 (с, 1H), 7,34–7,29 (м, 1H), 7,29–7,18 (м, 5H), 6,85 (с, 1H), 6,04 (с, 2H), 4,43 (с, 2H), 2,36 (с, 3H), 2,33 (с, 3H), 2,03 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75

МГц, $DMCO-d_6$) δ 149,49, 148,34, 146,02, 144,91, 144,22, 139,14, 137,96, 137,30, 137,11, 134,73, 130,15, 129,04, 128,04, 125,91, 125,65, 125,09, 123,89, 108,32, 101,22, 98,47, 93,35, 91,88, 20,78, 19,83, 13,75. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{27}H_{23}N_3O_3$: 438,1812; найдено: 438,1807.

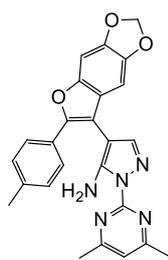
*1-(3-Фторфенил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1*H*-*



пиразол-5-амин (24d). Коричневый порошок; выход 77% (0,33 г); т. пл. 183–185 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 7,65–7,52 (м, 6H), 7,32 (с, 1H), 7,27–7,16 (м, 3H), 6,87 (с, 1H), 6,06 (с, 2H), 5,20 (с, 2H), 2,32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 162,04 (д, $J = 244,5$ Гц), 149,89, 148,3, 145,95, 144,21 (д, $J = 5,6$ Гц), 140,31, 137,13, 130,57 (д, $J = 9,6$

Гц), 128,97, 127,74, 125,05, 123,49, 118,39, 112,79 (д, $J = 21,3$ Гц), 109,64 (д, $J = 25,2$ Гц), 107,49, 101,06, 98,35, 94,93, 93,12, 20,57. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{18}FN_3O_3$: 428,1405; найдено: 428,1393.

*1-(4,6-Диметилтиримидин-2-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-*

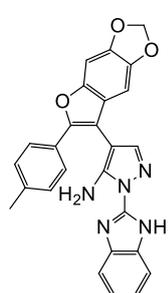


*ил)-1*H*-пиразол-5-амин (24e)*. Коричневый порошок; выход 64% (0,28 г); т.пл. 195–197 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 7,56 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,51 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,22 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,19 (с, 1H), 6,78 (с, 1H), 6,02 (с, 2H), 3,42 (уш. с., 2H), 2,51–2,49 (м, 6H), 2,26 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 168,60, 157,04, 150,37, 148,27,

147,22, 146,37, 144,56, 142,18, 137,74, 129,48, 128,04, 125,41, 123,80, 117,06,

107,34, 101,58, 98,72, 93,68, 92,76, 23,68, 21,06. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{21}N_5O_3$: 440,1717; найдено: 440,1712.

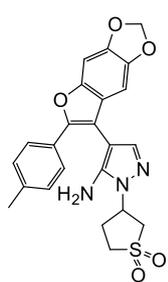
*1-(1H-Бензо[д]имидазол-2-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-пиразол-5-амин (24f)*. Коричневый порошок; выход 79% (0,35 г); т. пл. >280 °С.



1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,96 (с, 1H), 7,71 (с, 1H), 7,64–7,56 (м, 3H), 7,51–7,44 (м, 1H), 7,34 (с, 1H), 7,26–7,16 (м, 4H), 6,88 (с, 1H), 6,81 (с, 2H), 6,06 (с, 2H), 2,30 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 150,18, 148,41, 147,31, 146,21, 146,16, 144,41,

142,91, 141,31, 137,45, 132,25, 129,30, 127,86, 125,25, 123,65, 122,16, 121,89, 117,82, 111,23, 106,96, 101,37, 98,67, 93,49, 92,10, 20,88. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{26}H_{19}N_5O_3$: 450,1561; найдено: 450,1549.

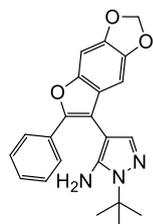
*3-(5-Амино-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-пиразол-1-ил)тетрагидротиофен-1,1-диоксид (24g)*. Белый порошок; выход 85%



(0,38 г); т. пл. 231–233 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,54 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,38 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 7,19 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 6,78 (с, 1H), 6,04 (с, 2H), 5,24–5,17 (м, 1H), 5,15 (с, 2H), 3,75–3,66 (м, 1H), 3,55–3,40 (м, 2H), 3,26–3,15 (м, 1H), 2,60–2,52 (м, 2H), 2,30 (с, 3H). ^{13}C

ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,58, 148,34, 146,07, 144,36, 144,27, 138,94, 137,19, 129,20, 127,99, 125,10, 123,80, 108,19, 101,30, 98,64, 93,40, 93,13, 54,21, 51,50, 50,96, 28,82, 20,87. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{23}H_{21}N_3O_5S$ $[M+H]^+$: 452,1275; найдено: 452,1273.

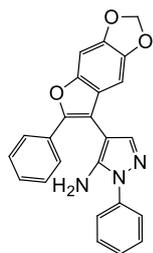
*1-(Трет-Бутил)-4-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-пиразол-5-*



амин (24h). Серый порошок; выход 71% (0,27 г); т. пл. 151–153 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,65 (д, $J = 6,9$ Гц, 2H), 7,41–7,33 (м, 2H), 7,33–7,23 (м, 3H), 6,78 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 4,52 (с, 2H), 1,59 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 149,07, 148,51, 146,21, 144,28, 143,46,

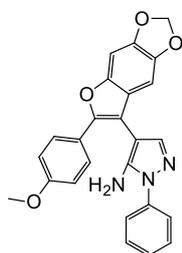
135,57, 130,72, 128,47, 127,60, 124,91, 123,74, 109,33, 101,26, 98,58, 95,43, 93,37, 58,14, 28,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{22}H_{21}N_3O_3$ $[M+H]^+$: 376,1656; найдено: 376,1645.

*1-Фенил-4-(6-фенил-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-пиразол-5-амин*



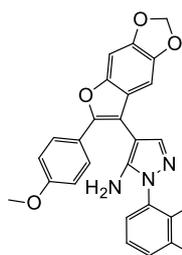
(24i). Серый порошок; выход 74% (0,92 г); т. пл. 154–156 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,78–7,67 (м, 4H), 7,58–7,48 (м, 3H), 7,47–7,26 (м, 5H), 6,89 (с, 1H), 6,07 (с, 2H), 5,09 (с, 2H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149,50, 148,54, 146,28, 144,37, 144,23, 139,97, 139,20, 130,71, 129,19, 28,61, 127,73, 126,50, 125,14, 123,68, 122,97, 108,70, 101,34, 98,71, 94,27, 93,42. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₇N₃O₃ [M+H]⁺: 396,1343; найдено: 396,1353.

*4-(6-(4-Метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1-фенил-1H-*



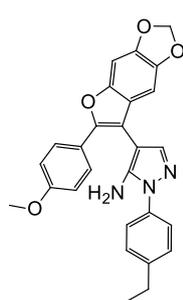
пиразол-5-амин (24j). Бледно-желтый порошок; выход 66% (0,28 г); т. пл. 228–230 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,74–7,60 (м, 4H), 7,58–7,47 (м, 3H), 7,41 7,34 (м, 1H), 7,31 (с, 1H), 7,00 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 6,86 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 5,06 (с, 2H), 3,78 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158,97, 149,87, 148,29, 145,86, 144,27, 144,19, 140,05, 139,24, 129,24, 126,81, 126,54, 123,86, 123,37, 122,98, 114,19, 106,91, 101,27, 98,56, 94,48, 93,43, 55,21. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₉N₃O₄ [M+H]⁺: 426,1448; найдено: 426,1459.

*1-(2,3-Диметилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-*



ил)-1H-пиразол-5-амин (24k). Белый порошок; выход 73% (0,33 г); т. пл. 209–211 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,68 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,49 (с, 1H), 7,33–7,27 (м, 2H), 7,27–7,19 (м, 2H), 6,97 (д, *J* = 8,4 Гц, 2H), 6,84 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 4,67 (с, 2H), 3,79 (с, 3H), 2,34 (с, 3H), 2,00 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158,91, 149,63, 148,28, 145,84, 145,04, 144,23, 139,26, 138,08, 137,35, 134,84, 130,25, 126,79, 126,02, 125,75, 124,05, 123,50, 114,08, 107,33, 101,27, 98,47, 93,45, 91,97, 55,24, 19,95, 13,89. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₃N₃O₄ [M+H]⁺: 454,1761; найдено: 454,1750.

*1-(4-Этилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-*

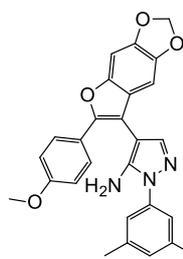


1H-пиразол-5- амин (**24l**). Коричневый порошок; выход 81% (0,37 г);

т. пл. 176–178 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,66 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,59 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 7,51 (с, 1H), 7,36 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 7,30 (с, 1H), 6,99 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 6,85 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 4,98 (с, 2H), 3,78 (с, 3H), 2,67 (к, *J* = 7,5 Гц, 2H), 1,23 (т, *J* = 7,5 Гц, 3H). ¹³C ЯМР

(75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158,97, 149,81, 148,30, 145,87, 144,28, 144,07, 142,26, 139,76, 137,00, 128,51, 126,82, 123,87, 123,39, 123,13, 114,19, 107,00, 101,28, 98,59, 94,30, 93,43, 55,22, 27,77, 15,62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₃N₃O₄ [M+H]⁺: 454,1761; найдено: 454,1749.

*1-(3,5-Диметилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5- *f*]бензофуран-7-*

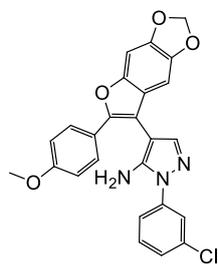


ил)-1H-пиразол-5-амин (**24m**). Коричневый порошок; выход 79%

(0,36 г); т. пл. 224–226 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,66 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 7,48 (с, 1H), 7,34–7,22 (м, 3H), 7,04–6,94 (м, 3H), 6,84 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 5,02 (с, 2H), 3,78 (с, 3H), 2,35 (с, 6H). ¹³C ЯМР

(75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158,96, 149,85, 148,29, 145,86, 144,26, 144,08, 139,76, 139,02, 138,48, 128,01, 126,79, 123,89, 123,39, 120,81, 114,19, 107,01, 101,27, 98,57, 94,06, 93,42, 55,20, 20,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₃N₃O₄ [M+H]⁺: 454,1761; найдено: 454,1759.

*1-(3-Хлорфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-*



пиразол-5-амин (**24n**). Коричневый порошок; выход 75% (0,34 г);

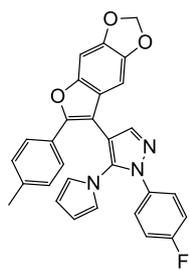
т.пл. 212–214 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,82–7,75 (м, 1H), 7,71 (д, *J* = 8,2 Гц, 1H), 7,65 (д, *J* = 8,9 Гц, 2H), 7,60–7,49 (м, 2H), 7,41 (д, *J* = 8,0 Гц, 1H), 7,31 (с, 1H), 7,00 (д, *J* = 8,8 Гц, 2H), 6,85 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 5,21 (с, 2H), 3,78 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 158,99, 150,05, 148,27, 145,87, 144,64, 144,28, 140,72, 140,57, 133,44, 130,84, 126,80, 126,17, 123,82, 123,29, 122,39, 121,24, 114,20, 106,62, 101,27, 98,53, 95,06, 93,42, 55,19. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₈ClN₃O₄ [M+H]⁺: 460,1059; найдено: 460,1054.

Синтез пирролов **25**.

Смесь соединения **24** (1 ммоль), 2,5-диметокситетрагидрофурана (2 ммоль, 0,26 г) в MeCN (4 мл) и AcOH (2 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем полученный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из EtOH (6 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 5 мл).

*1-(4-Фторфенил)-5-(1H-пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*



*f]*бензофуран-7-ил)-1H-пиразол (**25a**). Желтый порошок; выход 83%

(0,4 г); т. пл. 204–206 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,86 (с, 1H),

7,55 (д, *J* = 7,7 Гц, 2H), 7,30–7,18 (м, 7H), 6,73 (с, 1H), 6,69 (с, 2H),

6,06 (с, 2H), 6,02 (с, 2H), 2,32 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

161,02 (д, *J* = 245,0 Гц), 151,33, 148,20, 146,23, 144,55, 140,43, 138,01,

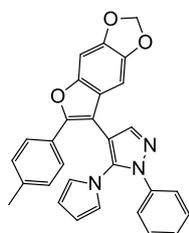
136,89, 134,46, 129,43, 127,18, 125,62, 124,97 (д, *J* = 8,8 Гц), 123,30, 122,35, 115,96

(д, *J* = 23,1 Гц), 110,47, 108,33, 105,99, 101,36, 98,09, 93,31, 20,87. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₉H₂₀FN₃O₃ [M+H]⁺:

478,1561; найдено: 478,1551.

*1-Фенил-5-(1H-пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f]*бензофуран-7-ил)-*



1H-пиразол (**25b**). Белый порошок; выход 84% (0,39 г); т. пл. 177–179

°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,87 (с, 1H), 7,55 (д, *J* = 7,3 Гц,

2H), 7,46–7,33 (м, 3H), 7,28–7,14 (м, 5H), 6,73 (с, 1H), 6,67 (с, 2H),

6,05 (с, 2H), 6,02 (с, 2H), 2,32 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

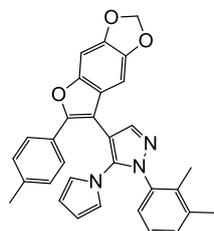
151,35, 148,22, 146,25, 144,57, 140,45, 138,07, 138,03, 136,78, 129,46, 129,14,

127,69, 127,22, 125,64, 123,31, 122,50, 122,37, 110,47, 108,50, 106,06, 101,38, 98,13,

93,34, 20,90. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для

C₂₉H₂₁N₃O₃ [M+H]⁺: 460,1656; найдено: 460,1643.

*1-(2,3-Диметилфенил)-5-(1H-пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*



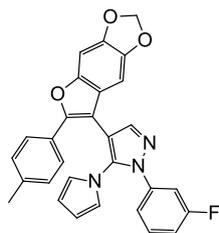
*f]*бензофуран-7-ил)-1H-пиразол (**25c**). Серый порошок; выход 67%

(0,33 г); т. пл. 185–187 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,85 (с,

1H), 7,54 (д, *J* = 8,2 Гц, 2H), 7,31–7,15 (м, 6H), 6,67 (с, 1H), 6,50–

6,46 (м, 2H), 6,03 (с, 2H), 5,91–5,86 (м, 2H), 2,32 (с, 3H), 2,27 (с, 3H), 1,92 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 151,22, 148,21, 146,25, 144,56, 140,04, 138,19, 137,96, 137,83, 137,07, 134,35, 130,79, 129,32, 127,24, 125,77, 125,41, 125,37, 123,37, 121,75, 109,82, 106,35, 105,74, 101,35, 97,83, 93,35, 20,80, 19,67, 13,60. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 488,1969; найдено: 488,1975.

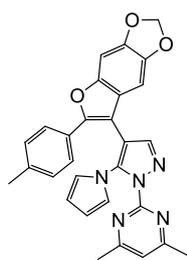
*1-(3-Фторфенил)-5-(1H-пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*



*f]*бензофуран-7-ил)-1H-пиразол (25d). Бледно-желтый порошок; выход 73% (0,35 г); т. пл. 184–186 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,91 (с, 1H), 7,55 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,50–7,42 (м, 1H), 7,28–

7,17 (м, 4H), 7,03 (д, $J = 7,7$ Гц, 1H), 6,92–6,85 (м, 1H), 6,76 (с, 1H), 6,75–6,72 (м, 2H), 6,13–6,08 (м, 2H), 6,02 (с, 2H), 2,32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 161,92 (д, $J = 244,2$ Гц), 151,44, 148,22, 146,28, 144,59, 140,90, 139,31 (д, $J = 10,2$ Гц), 138,08, 136,95, 130,88 (д, $J = 9,1$ Гц), 129,46, 127,14, 125,66, 123,28, 122,40, 118,17, 114,36 (д, $J = 21,0$ Гц), 110,70, 109,42 (д, $J = 26,0$ Гц), 109,15, 105,78, 101,39, 98,12, 93,33, 20,88. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 478,1561; найдено: 478,1563.

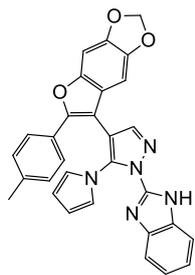
*2-(5-(1H-Пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-*



пиразол-1-ил)-4,6-диметилпириимидин (25e). Бледно-желтый порошок; выход 61% (0,3 г); т. пл. 207–209 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,88 (с, 1H), 7,53 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 7,33–7,20 (м, 4H), 6,68–6,57 (м, 3H), 6,02 (с, 2H), 5,98 (с, 2H), 2,35 (с, 6H), 2,32 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 168,62, 155,09, 151,46, 148,26, 146,27, 144,59, 141,19, 138,11, 129,44, 127,16, 125,63, 123,07, 122,63, 119,17, 109,48, 108,71, 105,88, 101,37, 97,92, 93,35, 23,21, 20,87. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 490,1874; найдено: 490,1868.

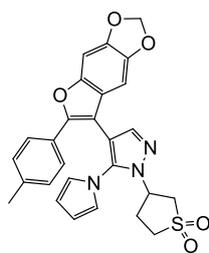
2-(5-(1H-Пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-



тиразол-1-ил)-1H-бензо[*d*]имидазол (**25f**). Белый порошок; выход 55% (0,27 г); т. пл. 261–263 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13,20 (с, 1H), 8,04 (с, 1H), 7,59–7,49 (м, 4H), 7,30–7,18 (м, 5H), 6,78 (с, 2H), 6,60 (с, 1H), 5,99–6,06 (м, 4H), 2,33 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,66, 148,31, 146,37, 144,65, 143,81, 142,44, 141,47,

138,26, 133,15, 129,51, 127,07, 125,70, 123,14, 123,03, 122,64, 122,08, 119,20, 111,63, 109,98, 108,85, 105,60, 101,45, 97,79, 93,43, 20,92. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₃₀H₂₁N₅O₃ [M+H]⁺: 500,1717; найдено: 500,1712.

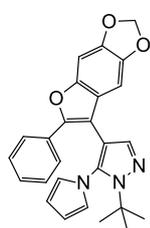
3-(5-(1H-Пиррол-1-ил)-4-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1H-



тиразол-1-ил)тетрагидротиофен 1,1-диоксид (**25g**). Серый порошок; выход 74% (0,37 г); т. пл. 211–213 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,73 (с, 1H), 7,48 (д, *J* = 7,8 Гц, 2H), 7,27–7,17 (м, 3H), 6,84 (с, 2H), 6,66 (с, 1H), 6,15 (с, 2H), 6,02 (с, 2H), 4,99–4,88 (м, 1H), 3,68–3,56 (м, 1H), 3,56–3,44 (м, 2H), 2,75–2,53 (м, 3H), 2,32 (с, 3H).

¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,20, 147,82, 146,22, 144,50, 139,55, 137,96, 137,16, 129,42, 127,19, 125,57, 123,32, 122,65, 110,57, 107,25, 106,17, 101,39, 98,03, 93,32, 54,76, 53,01, 50,39, 28,98, 20,88. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₃N₃O₅S [M+H]⁺: 501,1353; найдено: 501,1340.

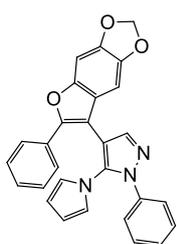
1-(Трет-Бутил)-4-(6-фенил-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-5-(1H пиррол-1-



ил)-1H-тиразол (**25h**). Серый порошок; выход 71% (0,3 г); т. пл. 171–173 С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,63 (с, 1H), 7,51 (д, *J* = 7,2 Гц, 2H), 7,38 (м, 3H), 7,24 (с, 1H), 6,88 (с, 1H), 6,68 (с, 2H), 6,04 (с, 2H), 5,99 (с, 2H), 1,41 (с, 9H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,75, 148,15,

146,30, 144,50, 136,87, 136,60, 130,06, 128,70, 128,15, 125,25, 124,05, 123,70, 110,06, 109,13, 107,43, 101,34, 98,41, 93,23, 61,17, 29,09. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₆H₂₃N₃O₃ [M+H]⁺: 426,1812; найдено: 426,1805.

*1-Фенил-4-(6-фенил-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-5-(1*H*-пиррол-1-ил)-1*H*-*



пиразол (25i). Серый порошок; выход 64% (0,28 г); т. пл. 153–155 °С.

¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,89 (с, 1Н), 7,65 (д, *J* = 7,1 Гц, 2Н),

7,45–7,33 (м, 6Н), 7,28 (с, 1Н), 7,19 (д, *J* = 7,5 Гц, 2Н), 6,75 (с, 1Н),

6,67 (с, 2Н), 6,07–5,98 (м, 4Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,98,

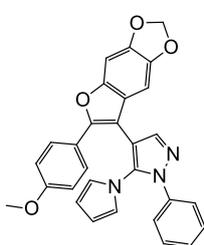
148,33, 146,39, 144,59, 140,34, 138,00, 136,75, 129,87, 129,05, 128,78, 128,33,

127,64, 125,59, 123,20, 122,48, 122,26, 110,36, 108,30, 106,69, 101,37, 98,13, 93,28.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₈H₁₉N₃O₃

[*M*+*H*]⁺: 446,1499; найдено: 446.1495.

*4-(6-(4-Метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-1-фенил-5-(1*H*-*



*пиррол-1-ил)-1*H*-пиразол (25j)*. Бледно-желтый порошок; выход

69% (0,33 г); т. пл. 163–165 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,87

(с, 1Н), 7,58 (д, *J* = 8,7 Гц, 2Н), 7,42–7,33 (м, 3Н), 7,25 (с, 1Н), 7,18

(д, *J* = 7,5 Гц, 2Н), 6,99 (д, *J* = 8,7 Гц, 2Н), 6,72 (с, 1Н), 6,68 (с, 2Н),

6,06 (с, 2Н), 6,01 (с, 2Н), 3,78 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,36,

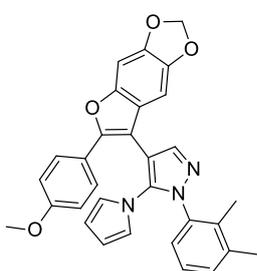
151,38, 148,09, 146,00, 144,50, 140,48, 138,09, 136,81, 129,12, 127,68, 127,26,

123,43, 122,50, 122,35, 114,37, 110,44, 108,57, 105,05, 101,32, 98,03, 93,31, 55,20.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₉H₂₁N₃O₄

[*M*+*H*]⁺: 476,1605; найдено: 476.1604.

*1-(2,3-Диметилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-*



*ил)-5-(1*H*-пиррол-1-ил)-1*H*-пиразол (25k)*. Белый порошок; выход

81% (0,41 г); т. пл. 173–175 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

7,85 (с, 1Н), 7,58 (д, *J* = 8,2 Гц, 2Н), 7,33–7,24 (м, 3Н), 7,23–7,13

(м, 1Н), 6,99 (д, *J* = 8,5 Гц, 2Н), 6,64 (с, 1Н), 6,48 (с, 2Н), 6,02 (с,

2Н), 5,89 (с, 2Н), 3,79 (с, 3Н), 2,27 (с, 3Н), 1,91 (с, 3Н). ¹³С ЯМР

(126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,39, 151,34, 148,15, 146,07, 144,56, 140,15, 138,29,

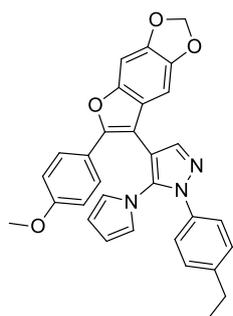
137,93, 137,15, 134,46, 130,89, 127,12, 125,88, 125,51, 123,51, 122,63, 121,84,

114,36, 109,91, 105,88, 105,40, 101,39, 97,82, 93,44, 55,28, 19,77, 13,73. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₃₁H₂₅N₃O₄ [*M*+*H*]⁺:504,1918;

найдено: 504,1903.

*1-(4-Этилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-5-*



(1H-пиррол-1-ил)-1H-пиразол (25l). Бледно-желтый порошок;

выход 78% (0,39 г); т. пл. 183–185 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,84 (с, 1Н), 7,58 (д, *J* = 8,7 Гц, 2Н), 7,25 (с, 2Н), 7,22 (с, 1Н),

7,10 (д, *J* = 8,1 Гц, 2Н), 6,99 (д, *J* = 8,9 Гц, 2Н), 6,71 (с, 1Н), 6,67

(с, 2Н), 6,05 (с, 2Н), 6,01 (с, 2Н), 3,78 (с, 3Н), 2,63 (кв, *J* = 7,5, 6,9

Гц, 2Н), 1,18 (т, *J* = 7,6 Гц, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

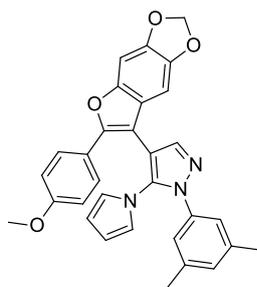
159,36, 151,34, 148,08, 145,97, 144,47, 143,36, 140,21, 136,70, 135,92, 128,32,

127,23, 123,43, 122,49, 122,35, 114,35, 110,35, 108,36, 105,07, 101,30, 98,02, 93,29,

55,17, 27,57, 15,24. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено

для С₃₁Н₂₅Н₃О₄ [M+H]⁺: 504,1918; найдено: 504,1906.

*1-(3,5-Диметилфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-*



ил)-5-(1H-пиррол-1-ил)-1H-пиразол (25m). Бледно-желтый

порошок; выход 72% (0,36 г); т. пл. 197–199 °С. ¹Н ЯМР (300

МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,84 (с, 1Н), 7,57 (д, *J* = 8,6 Гц, 2Н), 7,25 (с,

1Н), 7,03–6,96 (м, 3Н), 6,77 (с, 2Н), 6,71 (с, 1Н), 6,66 (с, 2Н), 6,06

(с, 2Н), 6,02 (с, 2Н), 3,78 (с, 3Н), 2,21 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (151 МГц,

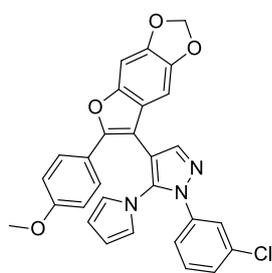
ДМСО-*d*₆) δ 159,35, 151,35, 148,08, 146,00, 144,51, 140,21, 138,27, 137,90, 136,73,

128,97, 127,24, 123,46, 122,54, 122,43, 120,10, 114,38, 110,29, 108,38, 105,11,

101,33, 98,04, 93,33, 55,21, 20,83. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF)

m/z: вычислено для С₃₁Н₂₅Н₃О₄ [M+H]⁺: 504,1918; найдено: 504,1900.

*1-(3-Хлорфенил)-4-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)-5-*



(1H-пиррол-1-ил)-1H-пиразол (25n). Бледно-желтый порошок;

выход 83% (0,42 г); т. пл. 186–188 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 7,91 (с, 1Н), 7,59 (д, *J* = 8,4 Гц, 2Н), 7,49–7,37 (м,

2Н), 7,26 (с, 1Н), 7,17–7,08 (м, 2Н), 6,99 (д, *J* = 8,6 Гц, 2Н), 6,78–

6,71 (м, 3Н), 6,11 (с, 2Н), 6,02 (с, 2Н), 3,78 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75

МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,42, 151,58, 148,11, 146,06, 144,55, 141,04, 139,16, 137,02,

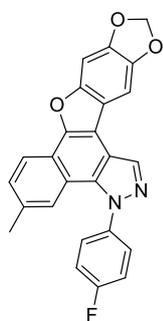
133,41, 130,81, 127,46, 127,34, 123,44, 122,45, 122,11, 120,81, 114,43, 110,73,

109,20, 104,80, 101,38, 98,09, 93,36, 55,24. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{29}H_{20}ClN_3O_4$ $[M+H]^+$: 510,1215; найдено: 508,1185.

Синтез фотопродукта **26**.

Раствор пиррола **25** (0,5 ммоль) в ДМФА (10 мл) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 Вт) в течение 72 ч (300 ч для соединений **26с**, **26h** и **26k**) в инертной атмосфере. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из MeCN (5 мл) с получением соответствующего фотопродукта **26**.

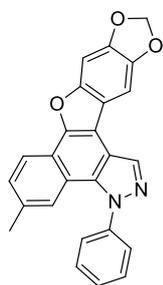
3-(4-Фторфенил)-5-метил-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



e]бензо[g]индазол (26a). Белый порошок; выход 76% (0,16 г); т.пл. >280 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,99 (с, 1H), 8,26 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 7,99 (с, 1H), 7,77–7,67 (м, 2H), 7,60–7,46 (м, 4H), 7,24 (с, 1H), 6,18 (с, 2H), 2,27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 164,79, 162,21 (д, $J = 247,4$ Гц), 150,62, 147,76, 147,08, 144,70, 137,77, 135,06, 133,76, 133,23, 129,62 (д, $J = 8,7$ Гц), 128,62, 121,99, 121,09, 119,11,

118,63, 117,00, 116,59 (д, $J = 23,4$ Гц), 114,50, 110,81, 101,76, 99,93, 94,23, 21,68. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{25}H_{15}FN_2O_3$ $[M+H]^+$: 411,1139; найдено: 411,1131.

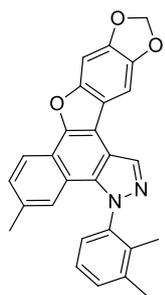
5-Метил-3-фенил-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-e]бензо[g]индазол



(26b). Коричневый порошок; выход 61% (0,12 г); т. пл. 266–268 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,99 (с, 1H), 8,24 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H), 7,99 (с, 1H), 7,73–7,67 (м, 3H), 7,67–7,62 (м, 2H), 7,53–7,47 (м, 2H), 7,22 (с, 1H), 6,18 (с, 2H), 2,22 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 150,71,

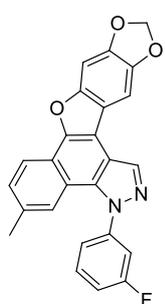
147,85, 147,19, 144,82, 141,42, 135,09, 133,73, 133,19, 129,83, 129,63, 128,74, 127,44, 122,24, 121,17, 119,20, 118,79, 117,11, 114,55, 110,95, 101,86, 100,07, 94,39, 21,75. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{25}H_{16}N_2O_3$ $[M+H]^+$: 393,1234; найдено: 393,1225.

3-(2,3-Диметилфенил)-5-метил-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



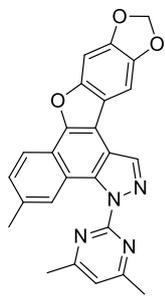
e]бензо[g]индазол (**26c**). Серый порошок; выход 37% (0,08 г); т. пл. 256–258 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,00 (с, 1H), 8,23 (д, *J* = 7,3 Гц, 1H), 8,00 (с, 1H), 7,46–7,58 (м, 3H), 7,32–7,46 (м, 2H), 6,95 (с, 1H), 6,18 (с, 2H), 2,40 (с, 3H), 2,18 (с, 3H), 1,70 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,67, 147,70, 147,12, 144,76, 140,36, 138,59, 135,28, 134,87, 133,57, 133,33, 131,14, 128,61, 126,63, 125,78, 121,42, 120,99, 119,07, 118,90, 117,13, 113,85, 110,98, 101,77, 99,98, 94,30, 21,71, 19,81, 13,44. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₀N₂O₃ [M+H]⁺: 421,1547; найдено: 421,1547.

3-(3-Фторфенил)-5-метил-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



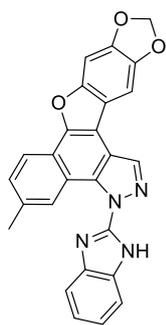
e]бензо[g]индазол (**26d**). Бледно-желтый порошок; выход 87% (0,18 г); т. пл. 275–277 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,94 (с, 1H), 8,26 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 7,91 (с, 1H), 7,80–7,67 (м, 1H), 7,63–7,38 (м, 5H), 7,33 (с, 1H), 6,16 (с, 2H), 2,29 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162,25 (д, *J* = 246,1 Гц), 151,79, 150,63, 147,84, 147,12, 144,73, 142,69 (д, *J* = 8,7 Гц), 135,08, 134,14, 133,07, 131,34 (д, *J* = 9,1 Гц), 128,73, 123,58, 122,10, 121,11, 116,94, 116,44 (д, *J* = 20,7 Гц), 114,85, 114,69 (д, *J* = 22,8 Гц), 110,82, 101,77, 99,95, 94,25, 21,65. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₅FN₂O₃ [M+H]⁺: 411,1139; найдено: 411,1133.

3-(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)-5-метил-3H-



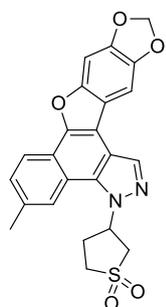
[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-e]бензо[g]индазол (**26e**). Серый порошок; выход 62% (0,13 г); т. пл. 277–279 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,09 (с, 1H), 8,28 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 8,04 (с, 1H), 7,61–7,49 (м, 4H), 6,18 (с, 2H), 2,58 (с, 6H), 2,37 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,31, 157,93, 150,70, 148,34, 147,20, 144,81, 135,23, 134,91, 133,11, 128,98, 124,02, 120,86, 119,99, 119,18, 118,84, 116,92, 115,42, 110,73, 101,81, 100,07, 94,33, 23,38, 21,64. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₈N₄O₃ [M+H]⁺: 423,1452; найдено: 423,1443.

3-(1*h*-Бензо[*d*]имидазол-2-ил)-5-метил-3*H*-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазол (**26f**). Коричневый порошок; выход 72% (0,16 г); т. пл. >280 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13,41 (ш.с, 1H), 9,25 (с, 1H), 8,60 (с, 1H), 8,25 (д, *J* = 7,2 Гц, 1H), 8,02 (с, 1H), 7,82–7,63 (м, 2H), 7,61–7,54 (м, 1H), 7,51 (с, 1H), 7,42–7,30 (м, 2H), 6,17 (с, 2H), 2,34 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,69, 148,44, 147,22, 146,40, 144,78, 141,13, 136,43, 135,16, 133,89, 129,28, 124,28, 123,42, 122,31, 120,64, 119,27, 118,67, 116,72, 115,51, 111,70, 110,54, 101,81, 99,96, 94,27, 21,77.



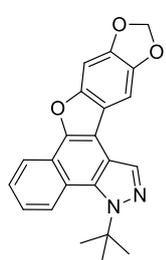
Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₆H₁₆N₄O₃ [M+H]⁺: 433,1295; найдено: 433,1291.

3-(5-Метил-3*H*-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазол-3-



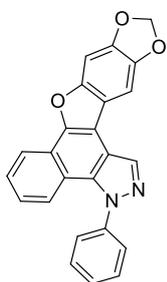
ил)тетрагидротиофен-1,1-диоксид (**26g**). Серый порошок; выход 78% (0,17 г); т. пл. 292–294 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,84 (с, 1H), 8,38 (с, 1H), 8,27 (д, *J* = 7,8 Гц, 1H), 7,91 (с, 1H), 7,60 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 7,48 (с, 1H), 6,45–6,32 (м, 1H), 6,16 (с, 2H), 4,03–3,90 (м, 1H), 3,80–3,71 (м, 1H), 3,52–3,45 (м, 2H), 2,88–2,78 (м, 2H), 2,64 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,50, 147,70, 146,94, 144,57, 136,18, 132,27, 128,50, 122,36, 120,99, 119,06, 118,76, 116,84, 114,79, 110,62, 101,56, 99,73, 94,04, 56,45, 55,28, 50,35, 29,14, 21,46. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₃H₁₈N₂O₅S [M+H]⁺: 435,1009; найдено: 435,1016.

3-(Трет-бутил)-3*H*-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазол



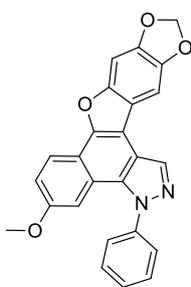
(**26h**). Серый порошок; выход 31% (0,06 г); т. пл. 203–205 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,81 (д, *J* = 8,1 Гц, 1H), 8,76 (с, 1H), 8,47–8,41 (м, 1H), 7,97 (с, 1H), 7,84–7,73 (м, 2H), 7,55 (с, 1H), 6,18 (с, 2H), 1,97 (с, 9H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,85, 147,56, 147,29, 144,79, 132,18, 129,51, 126,65, 126,31, 125,81, 121,36, 121,20, 119,05, 117,05, 116,27, 111,80, 101,81, 100,14, 94,37, 60,64, 30,43. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₂H₁₈N₂O₃ [M+H]⁺: 359,1390; найдено: 359,1389.

3-Фенил-3H-[1,3]диоксо[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазол (**26i**). Серый



порошок; выход 66% (0,12 г); т. пл. 276–278 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,02 (с, 1H), 8,35 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 8,02 (с, 1H), 7,75–7,61 (м, 6H), 7,57–7,46 (м, 2H), 7,44–7,35 (м, 1H), 6,19 (с, 2H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150,75, 147,46, 147,21, 144,67, 141,26, 133,51, 133,27, 129,58, 129,28, 127,04, 126,87, 125,47, 122,19, 120,96, 118,41, 116,82, 114,25, 111,57, 101,61, 99,86, 94,06. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₄N₂O₃ [M+H]⁺: 379,1077; найдено: 379.1071.

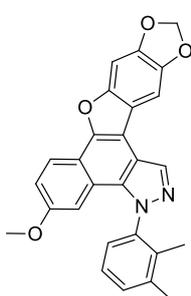
5-Метокси-3-фенил-3H-[1,3]диоксо[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазол



(**26j**). Бледно-желтый порошок; выход 75% (0,15 г); т. пл. 257–259 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,98 (с, 1H), 8,26 (д, *J* = 8,9 Гц, 1H), 7,98 (с, 1H), 7,75–7,64 (м, 5H), 7,52 (с, 1H), 7,31 (д, *J* = 8,6 Гц, 1H), 6,86 (с, 1H), 6,17 (с, 2H), 3,46 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,80, 150,29, 147,72, 146,59, 144,47, 141,03, 133,31, 132,83,

129,43, 129,21, 127,37, 122,55, 119,62, 117,02, 116,87, 115,49, 114,64, 104,16, 101,46, 99,58, 93,95, 54,42. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₆N₂O₄ [M+H]⁺: 409,1183; найдено: 409.1180.

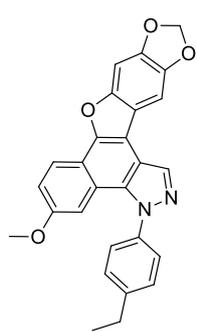
3-(2,3-Диметилфенил)-5-метокси-3H-[1,3]диоксо[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



e]бензо[*g*]индазол (**26k**). Коричневый порошок; выход 35% (0,08 г); т. пл. 269–271 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,98 (с, 1H), 8,27 (д, *J* = 8,9 Гц, 1H), 7,97 (с, 1H), 7,52 (д, *J* = 7,5 Гц, 1H), 7,50 (с, 1H), 7,45–7,40 (м, 1H), 7,37 (д, *J* = 7,7 Гц, 1H), 7,30 (дд, *J* = 8,8, 2,3 Гц, 1H), 6,63 (д, *J* = 2,5 Гц, 1H), 6,17 (с, 2H), 3,41 (с, 3H), 2,41 (с, 3H),

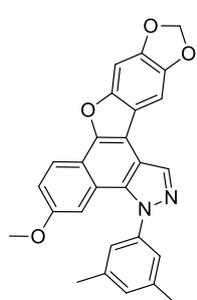
1,73 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 157,20, 150,42, 147,82, 146,75, 144,64, 140,12, 138,56, 135,08, 133,35, 133,15, 131,11, 126,57, 125,97, 122,67, 119,88, 117,17, 115,52, 114,08, 109,61, 103,06, 101,62, 99,79, 94,20, 54,36, 19,66, 13,31. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₀N₂O₄ [M+H]⁺: 437,1496; найдено: 437,1496.

3-(4-Этилфенил)-5-метокси-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



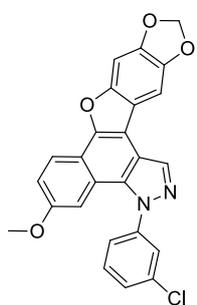
e]бензо[*g*]индазол (**26l**). Бледно-желтый порошок; выход 73% (0,16 г); т. пл. 201–203 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,94 (с, 1H), 8,23 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,95 (с, 1H), 7,56–7,51 (м, 4H), 7,49 (с, 1H), 7,28 (д, *J* = 8,6 Гц, 1H), 6,82 (с, 1H), 6,17 (с, 2H), 3,43 (с, 3H), 2,81–2,74 (м, 2H), 1,26 (т, *J* = 7,7 Гц, 3H). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,75, 150,33, 147,82, 146,65, 145,49, 144,55, 138,78, 133,23, 132,94, 128,88, 127,62, 122,59, 119,68, 117,13, 115,48, 114,54, 109,44, 103,71, 101,65, 99,77, 94,15, 54,30, 27,98, 15,75. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₀N₂O₄ [M+H]⁺: 437,1496; найдено: 437,1506.

3-(3,5-Диметилфенил)-5-метокси-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



e]бензо[*g*]индазол (**26m**). Серый порошок; выход 77% (0,17 г); т. пл. 244–246 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,95 (с, 1H), 8,26 (д, *J* = 8,9 Гц, 1H), 7,96 (с, 1H), 7,51 (с, 1H), 7,35–7,27 (м, 4H), 6,97 (с, 1H), 6,17 (с, 2H), 3,49 (с, 3H), 2,41 (с, 6H). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,87, 150,37, 147,68, 146,72, 144,60, 140,96, 139,14, 133,28, 132,65, 130,65, 125,03, 122,68, 119,76, 117,21, 115,55, 114,62, 109,51, 104,03, 101,68, 99,83, 94,22, 54,46, 39,02, 20,69. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₇H₂₀N₂O₄ [M+H]⁺: 437,1496; найдено: 437,1490.

3-(3-Хлорфенил)-5-метокси-3H-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-



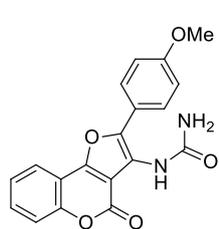
e]бензо[*g*]индазол (**26n**). Бледно-желтый порошок; выход 84 % (0,19 г); т. пл. 233–235 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,96 (с, 1H), 8,21 (д, *J* = 9,0 Гц, 1H), 7,91 (с, 1H), 7,84 (с, 1H), 7,76–7,65 (м, 3H), 7,46 (с, 1H), 7,30 (дд, *J* = 9,0, 2,4 Гц, 1H), 6,88 (д, *J* = 2,5 Гц, 1H), 6,16 (с, 2H), 3,53 (с, 3H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,77, 150,25, 147,86, 146,58, 144,43, 142,15, 133,95, 133,55, 132,67, 130,90, 129,06,

127,06, 125,95, 122,60, 119,31, 117,02, 116,87, 115,49, 114,97, 109,29, 103,97, 101,44, 99,52, 93,87, 54,43. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₁₅ClN₂O₄ [M+H]⁺: 443,0793; найдено: 443,0780.

3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.4

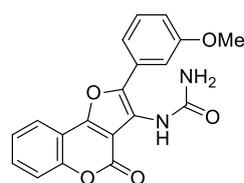
Смесь соответствующего енола **29** (3 ммоль), арилглиоксила **30** (3,2 ммоль), цианамиды **31** (4,5 ммоль, 0,19 г) и Et₃N (3 ммоль, 0,3 г) в MeCN (8 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 5 мл). В случае соединения **32j** реакционную смесь упаривали и полученный остаток перекристаллизовывали из EtOH. Для соединений **32c**, **32d**, **32e**, **32k** проводили дополнительную кристаллизацию из ДМСО.

1-(2-(4-метоксифенил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (**32a**):



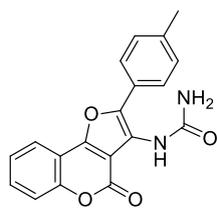
бледно-желтый порошок; выход 74% (0,78 г, 2,2 ммоль); т. пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,01 (д, *J* = 7,8 Гц, 1H), 7,95 (с, 1H), 7,83 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 7,65 – 7,54 (м, 1H), 7,49 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 7,46 – 7,40 (м, 1H), 7,06 (д, *J* = 8,5 Гц, 2H), 6,06 (уш. с., 2H), 3,81 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,53, 156,77, 156,03, 153,71, 151,84, 148,76, 130,83, 126,72, 124,79, 121,17, 120,56, 117,02, 116,81, 114,21, 112,15, 109,97, 55,27. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₄N₂O₅ [M+H]⁺: 351,0975; найдено 351,0967.

1-(2-(3-метоксифенил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (**32b**): Серый



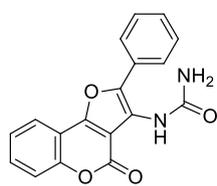
порошок; выход 69% (0,72 г, 2,1 ммоль); т. пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,10 (д, *J* = 7,8 Гц, 1H), 8,05 (с, 1H), 7,70 – 7,59 (м, 1H), 7,56 – 7,39 (м, 5H), 7,00 (дд, *J* = 8,2, 2,6 Гц, 1H), 6,09 (с, 2H), 3,83 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,34, 156,47, 155,97, 154,30, 152,06, 147,95, 131,21, 129,92, 129,74, 124,88, 120,89, 119,12, 117,45, 116,90, 114,13, 112,10, 110,77, 109,92, 55,18. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₄N₂O₅ [M+H]⁺: 351,0975; найдено 351,0970.

*1-(4-оксо-2-(*p*-толил)-4Н-фууро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32с):* Белый порошок;



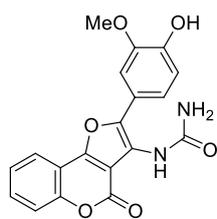
выход 76% (0,76 г, 2,3 ммоль); т. пл. > 300 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,07 (дд, *J* = 7,9, 1,6 Гц, 1Н), 7,96 (с, 1Н), 7,81 (д, *J* = 8,2 Гц, 2Н), 7,68 – 7,59 (м, 1Н), 7,56 – 7,42 (м, 2Н), 7,33 (д, *J* = 8,0 Гц, 2Н), 6,02 (с, 2Н), 2,37 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,31, 155,75, 153,83, 151,83, 148,48, 138,14, 130,76, 129,16, 129,03, 125,76, 124,92, 124,59, 120,45, 118,01, 116,64, 112,02, 109,74, 20,67. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₄N₂O₄Na [M+Na]⁺: 357,0846; найдено 357,0844.

1-(4-оксо-2-фенил-4Н-фууро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32d): Серый порошок;



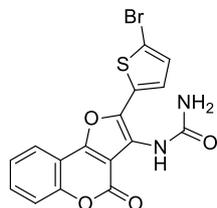
выход 65% (0,62 г, 2 ммоль); т. пл. > 300 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,09 (д, *J* = 7,7 Гц, 1Н), 8,03 (с, 1Н), 7,92 (д, *J* = 7,7 Гц, 2Н), 7,70 – 7,61 (м, 1Н), 7,58 – 7,36 (м, 5Н), 6,07 (с, 2Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,23, 155,75, 154,12, 151,91, 148,08, 130,91, 128,51, 128,46, 128,40, 124,96, 124,64, 120,53, 118,76, 116,68, 112,00, 109,69. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₂N₂O₄ [M+H]⁺: 321,0870; найдено 321,0872.

1-(2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-4-оксо-4Н-фууро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина



(32e): серый порошок; выход 71% (0,78 г, 2,1 ммоль); т. пл. 295-297 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,53 (уш. с., 1Н), 8,08 (д., *J* = 7,7 Гц, 1Н), 7,94 (ш. с., 1Н), 7,68 – 7,56 (м., 1Н), 7,57 – 7,43 (м., 3Н), 7,38 (д., *J* = 7,7 Гц, 1Н), 6,91 (д., *J* = 8,3 Гц, 1Н), 6,05 (ш.с., 2Н), 3,86 (с., 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156,87, 156,05, 153,52, 151,83, 149,29, 147,65, 147,60, 130,78, 124,79, 120,64, 119,87, 118,73, 116,83, 116,53, 115,74, 112,21, 110,13, 109,54, 55,69. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₄N₂O₆ [M+H]⁺: 367,0925; найдено 367,0918.

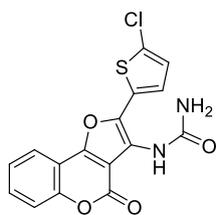
1-(2-(5-бромтиофен-2-ил)-4-оксо-4Н-фууро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32f):



бледно-коричневый порошок; выход 69% (0,83 г, 2,1 ммоль); т. пл. 291-293°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,01 (8,08 – 7,97 (м, 2Н),

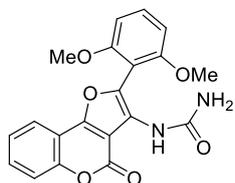
7,69 – 7,60 (м, 1H), 7,53 (уш. с, 1H), 7,51 – 7,43 (м, 1H), 7,39 (д, $J = 4,0$ Гц, 1H), 7,34 (д, $J = 4,1$ Гц, 1H), 6,17 (уш. с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 156,16, 155,86, 154,37, 152,08, 144,46, 131,37, 131,01, 130,78, 125,55, 125,00, 120,72, 117,97, 116,98, 113,40, 111,90, 109,49. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_4\text{SNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 426,9359; найдено 426,9340.

1-(2-(5-хлортиофен-2-ил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32g):



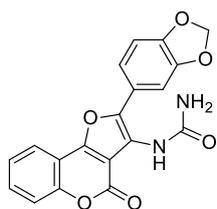
Белый порошок; выход 65% (0,7 г, 2 ммоль); т. пл. > 300 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,06 – 8,00 (м, 2H), 7,69 – 7,62 (м, 1H), 7,55 (с, 1H), 7,54 – 7,50 (м, 1H), 7,49 – 7,45 (м, 1H), 7,43 (д, $J = 4,0$ Гц, 1H), 7,26 (д, $J = 4,0$ Гц, 1H), 6,17 (уш.с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 155,89, 155,56, 154,16, 151,92, 144,11, 131,08, 129,66, 128,24, 127,05, 124,71, 124,49, 120,45, 117,90, 116,71, 111,72, 109,24. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 361,0044; найдено 361,0040.

1-(2-(2,6-диметоксифенил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32h):



Белый порошок; выход 78% (0,89 г, 2,3 ммоль); т. пл. 281-283°С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,87 (дд, $J = 7,8, 1,5$ Гц, 1H), 7,67 – 7,57 (м, 1H), 7,53 (д, $J = 1,1$ Гц, 1H), 7,50 (д, $J = 4,1$ Гц, 1H), 7,48 – 7,38 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 6,79 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 5,93 (с, 2H), 3,77 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 158,81, 155,91, 155,88, 154,74, 151,81, 141,91, 132,14, 130,80, 124,77, 121,89, 120,41, 116,88, 112,34, 108,57, 105,83, 104,26, 56,07. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 381,1081; найдено 381,1083.

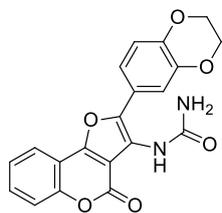
1-(2-(бензо[д][1,3]диоксол-5-ил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина



(32i): Желтый порошок; выход 75% (0,82 г, 2,3 ммоль); т. пл. > 300 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,06 (дд, $J = 7,8, 1,6$ Гц, 1H), 7,86 (уш. с, 1H), 7,67 – 7,58 (м, 1H), 7,54 – 7,42 (м, 4H), 7,06 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 6,09 (с, 2H), 5,95 (уш. с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 156,38, 155,73, 153,62, 151,80, 148,33, 147,49, 147,45, 130,71, 124,57, 122,39, 120,49, 119,56, 117,38, 116,61, 111,99, 109,77, 108,45, 105,32, 101,25. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{12}N_2O_6Na$ $[M+Na]^+$: 387,0588; найдено 387,0595.

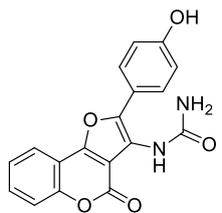
*1-(2-(2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксин-6-ил)-4-оксо-4Н-фуоро[3,2-*c*]хромен-3-*



ил)мочевина (32j): Бледно-зеленый порошок; выход 73% (0,83 г, 2,2 ммоль); т.пл. > 300 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,06 (д, $J = 7,7$ Гц, 1H), 7,94 (с, 1H), 7,68 – 7,58 (м, 1H), 7,56 – 7,36 (м, 4H), 7,00 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 6,04 (уш. с, 2H), 4,30 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (126

МГц, ДМСО- d_6) δ 156,38, 155,74, 153,62, 151,78, 148,29, 143,92, 143,27, 130,68, 124,58, 121,65, 120,45, 118,47, 117,33, 117,16, 116,62, 113,93, 112,02, 109,81, 64,16, 63,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{20}H_{14}N_2O_6Na$ $[M+Na]^+$: 401,0744; найдено 401,0734.

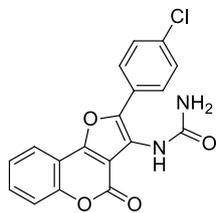
*1-(2-(4-гидроксифенил)-4-оксо-4Н-фуоро[3,2-*c*]хромен-3-ил)мочевина (32k)*:



Желтый порошок; выход 63% (0,64 г, 1,9 ммоль); т. пл. 260-262°С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,93 (уш. с, 1H), 8,04 (д, $J = 7,7$ Гц, 1H), 7,90 (с, 1H), 7,76 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7,67 – 7,57 (м, 1H), 7,56 – 7,40 (м, 2H), 6,91 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 6,03 (уш. с, 2H). ^{13}C ЯМР (126

МГц, ДМСО- d_6) δ 158,13, 156,89, 156,07, 153,53, 151,83, 149,39, 130,77, 126,93, 124,84, 120,52, 119,64, 116,85, 116,36, 115,62, 112,25, 110,11. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{12}N_2O_5$ $[M+H]^+$: 337,0819; найдено 337,0816.

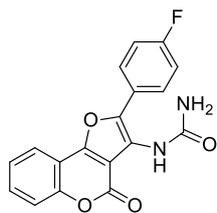
*1-(2-(4-хлорфенил)-4-оксо-4Н-фуоро[3,2-*c*]хромен-3-ил)мочевина (32l)*: Серый



порошок; выход 61% (0,65 г, 1,8 ммоль); т. пл. > 300 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,07 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7,98 (уш. с, 1H), 7,90 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,71 – 7,61 (м, 1H), 7,61 – 7,42 (м, 4H), 6,02 (уш. с, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 156,22, 156,01, 154,50,

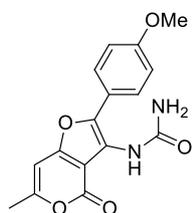
152,10, 146,80, 133,05, 131,33, 128,78, 127,60, 126,68, 124,93, 120,88, 119,47, 116,94, 112,04, 109,65. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{11}ClN_2O_4$ $[M+H]^+$: 355,0480; найдено 355,0481.

1-(2-(4-фторфенил)-4-оксо-4H-фууро[3,2-с]хромен-3-ил)мочевина (32m): Белый



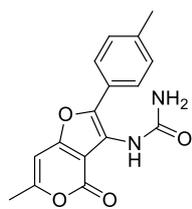
порошок; выход 62% (0,63 г, 1,9 ммоль); т. пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,15 – 8,01 (м, 2H), 7,99 – 7,87 (м, 2H), 7,70 – 7,59 (м, 1H), 7,58 – 7,43 (м, 2H), 7,44 – 7,29 (м, 2H), 6,11 (уш. с, 2H). ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 161.82 (д, *J*_{CF} = 247.2 Гц), 156.19, 155.77, 154.09, 151.89, 147.28, 130.93, 127.28 (д, *J*_{CF} = 8.3 Гц), 125,18 (д, *J*_{CF} = 3,1 Гц), 124,63, 120,54, 118,47, 116,68, 115,54 (д, *J*_{CF} = 21,9 Гц), 111,95, 109,54. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₁FN₂O₄ [M+H]⁺: 339,0776; найдено 339,0778.

1-(2-(4-метоксифенил)-6-метил-4-оксо-4H-фууро[3,2-с]пиран-3-ил)мочевина (32n):



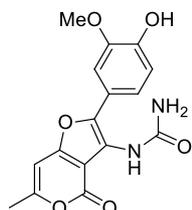
Белый порошок; выход 63% (0,6 г, 1,9 ммоль); т.пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,83 (уш. с, 1H), 7,69 (д, *J* = 8,9 Гц, 2H), 7,05 (д, *J* = 8,9 Гц, 2H), 6,85 (с, 1H), 5,97 (уш. с, 2H), 3,80 (с, 3H), 2,31 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159,97, 159,25, 158,83, 157,69, 156,72, 147,04, 126,44, 121,37, 115,98, 114,19, 107,57, 95,52, 55,69, 19,58. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₆H₁₄N₂O₅ [M+H]⁺: 315,0975; найдено 315,0973.

*1-(6-метил-4-оксо-2-(*n*-толил)-4H-фууро[3,2-с]пиран-3-ил)мочевина (32o)*: Серый



порошок; выход 61% (0,55 г, 1,8 ммоль); т.пл. 279-281°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,89 (уш. с, 1H), 7,65 (д, *J* = 8,0 Гц, 2H), 7,28 (д, *J* = 7,9 Гц, 2H), 6,87 (с, 1H), 6,01 (уш. с, 2H), 2,34 (с, 3H), 2,31 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 160,27, 159,08, 157,65, 156,54, 146,82, 137,89, 129,23, 126,06, 124,77, 117,09, 107,52, 95,53, 20,88, 19,62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₆H₁₄N₂O₄Na [M+Na]⁺: 321,0846; найдено 321,0855.

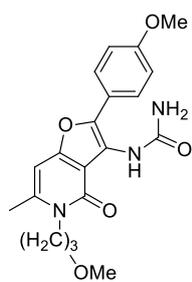
1-(2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-6-метил-4-оксо-4H-фууро[3,2-с]пиран-3-



ил)мочевина (32p): Серый порошок; выход 64% (0,63 г, 1,9 ммоль); т. пл. 233-235°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,39 (уш. с, 1H), 7,82 (уш. с, 1H), 7,30 (д, *J* = 2,0 Гц, 1H), 7,21 (дд, *J* = 8,3, 2,0 Гц, 1H), 6,86

(д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 6,83 (с, 1H), 5,97 (ш. с., 2H), 3,81 (с, 3H), 2,30 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 159,97, 158,81, 157,88, 157,10, 147,71, 147,33, 120,15, 118,50, 115,81, 115,48, 109,32, 107,81, 95,65, 55,70, 19,70. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ 331,0925; найдено 331,0929.

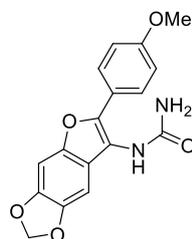
1-(2-(4-метоксифенил)-5-(3-метоксипропил)-6-метил-4-оксо-4,5-



дигидрофуоро[3,2-с]пиридин-3-ил)мочевина (32q): Бледно-коричневый порошок; выход 59% (0,68 г, 1,8 ммоль); т. пл. 236-238°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,72 (уш.с, 1H), 7,66 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,01 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,60 (с, 1H), 5,97 (уш.с, 2H), 4,04 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 3,79 (с, 3H), 3,39 (т, $J = 6,0$ Гц, 2H), 3,26 (с, 3H),

2,46 (с, 3H), 1,91 – 1,79 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 158,78, 158,41, 156,71, 156,29, 145,34, 143,40, 126,30, 122,41, 116,44, 113,96, 111,57, 95,00, 69,44, 57,87, 55,20, 40,89, 28,24, 20,35. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 386,1710; найдено 386,1708.

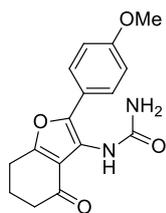
1-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)мочевина (32r):



Серый порошок; выход 60% (0,59 г, 1,8 ммоль); т. пл. 290-292°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,93 (с, 1H), 7,76 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,23 (с, 1H), 7,06 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,83 (с, 1H), 6,04 (с, 2H), 5,94 (с, 2H), 3,81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 158,92, 156,91, 147,16,

146,84, 145,81, 144,03, 126,39, 122,54, 121,44, 115,50, 114,23, 101,25, 98,08, 93,48, 55,22. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 327,0975; найдено 327,0968.

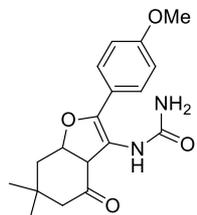
1-(2-(4-метоксифенил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуран-3-ил)мочевина



(32s): Бледно-желтый порошок; выход 57% (0,51 г, 1,7 ммоль); т. пл. 238-240°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7,62 – 7,55 (м, 3H), 6,99 (д, $J = 8,9$ Гц, 2H), 5,90 (с, 2H), 3,78 (с, 3H), 2,95 – 2,87 (м, 2H), 2,45 – 2,35 (м, 2H), 2,15 – 2,04 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 193,66,

164,60, 158,64, 156,57, 145,50, 126,03, 122,31, 118,88, 116,18, 113,93, 55,16, 37,76, 22,99, 22,01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{16}H_{16}N_2O_4Na$ $[M+Na]^+$: 323,1002; найдено 323,1001.

1-(2-(4-метоксифенил)-6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуран-3-



ил)мочевина (32t): Белый порошок; выход 63% (0,62 г, 1,9 ммоль); т. пл. 193-195°C. ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.64-7.55 (м, 3H), 6.99 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 5.90 (с, 2H), 3.78 (с, 3H), 2.82 (с, 2H), 2.32 (с, 2H), 1.09 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 193,02, 163,54,

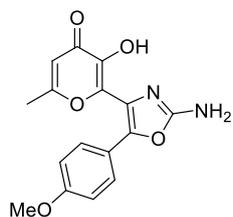
158,62, 156,55, 145,94, 125,99, 122,32, 117,80, 116,05, 113,92, 55,15, 51,96, 36,62, 34,77, 27,96. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{20}N_2O_4$ $[M+H]^+$: 329,1496; найдено 329,1496.

3.5. Экспериментальная часть к разделу 2.5

Синтез 2-аминооксазолов **41**.

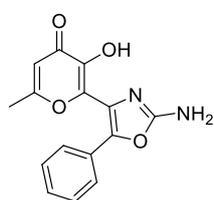
Смесь 3-гидрокси-4H-пиран-4-онов **40** (3 ммоль), арилглиоксаля **30** (3,2 ммоль), NH_2CN **34** (3,5 ммоль, 0,15 г) и Et_3N (3,3 ммоль, 0,33 г) в MeCN (7 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 5 мл).

2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



(41a): Желтый порошок; выход 56% (0,53 г); т. пл. 293-295 °C. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,85 (с, 1H), 7,43 (д, $J=8,4$ Гц, 2H), 7,21 (с, 2H), 6,98 (д, $J=8,3$ Гц, 2H), 6,24 (с, 1H), 3,78 (с, 3H), 2,21 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,19, 164,08, 159,56,

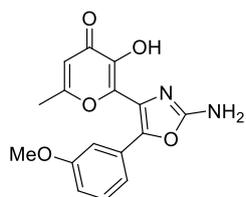
158,99, 142,29, 140,61, 140,21, 127,51, 124,21, 120,52, 113,88, 111,72, 55,20, 19,05. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{16}H_{14}N_2O_5$ $[M+H]^+$: 315,0975; найдено 315,0974.



2-(2-амино-5-фенилоксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (41b): Желтый порошок; выход 47% (0,4 г); т. пл. 267-269 °C. 1H

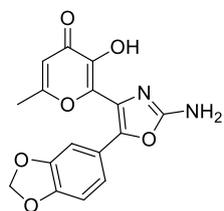
ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,79 (уш.с, 1H), 7,49 – 7,37 (м, 4H), 7,31 (д, $J = 7,1$ Гц, 1H), 7,27 (с, 2H), 6,27 (с, 1H), 2,22 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,31, 164,38, 160,05, 142,61, 140,44, 140,10, 128,40, 127,95, 127,77, 125,64, 125,57, 111,69, 19,07. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 285,0870; найдено 285,0869.

2-(2-амино-5-(3-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



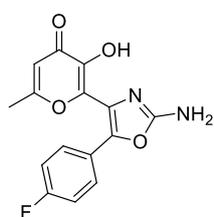
(**41c**): Желтый порошок; выход 44% (0,42 г); т. пл. 265-267°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,75 (уш.с, 1H), 7,36 – 7,27 (м, 1H), 7,24 (с, 2H), 7,04 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 6,96 (с, 1H), 6,88 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H), 6,28 (с, 1H), 3,73 (с, 3H), 2,23 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,33, 164,50, 160,06, 159,10, 142,74, 140,31, 140,17, 129,56, 129,12, 125,81, 117,79, 113,43, 111,59, 110,68, 55,01, 19,11. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 315,0975; найдено 315,0983.

2-(2-амино-5-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-



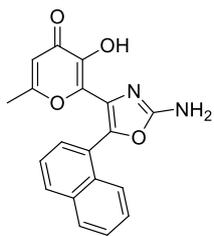
пиран-4-он (**41d**): оранжевый порошок; выход 51% (0,5 г); т.пл. 274-277°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,82 (уш.с, 1H), 7,20 (с, 2H), 7,08 – 6,87 (м, 3H), 6,24 (с, 1H), 6,05 (с, 2H), 2,21 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,25, 164,20, 159,59, 147,29, 147,00, 142,41, 140,39, 140,13, 124,58, 121,90, 120,15, 111,68, 108,37, 106,20, 101,32, 19,05. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 329,0768; найдено 329,0763.

2-(2-амино-5-(4-фторфенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



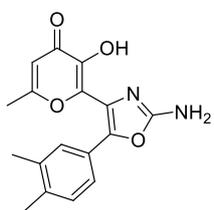
(**41e**): Желтый порошок; выход 39% (0,35 г); т. пл. 292-294 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,80 (уш.с, 1H), 7,57 – 7,42 (м, 2H), 7,34 – 7,17 (м, 4H), 6,25 (с, 1H), 2,21 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,27, 164,36, 161,46 (д, $J = 245,8$ Гц), 160,01, 142,50, 139,95, 139,58, 127,97 (д, $J = 8,3$ Гц), 125,49, 124,62, 115,44 (д, $J = 22,0$ Гц), 111,68, 19,08. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 303,0776; найдено 303,0775.

2-(2-амино-5-(нафталин-1-ил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он



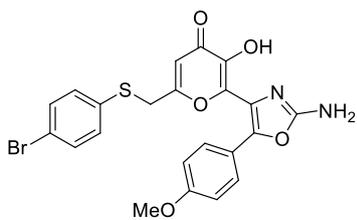
(**41f**): Желтый порошок; выход 53% (0,53 г); т. пл. 264-266 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,92 (уш.с, 1H), 8,07 – 7,96 (м, 2H), 7,89 (д, *J* = 6,9 Гц, 1H), 7,68 (д, *J* = 5,8 Гц, 1H), 7,63 – 7,52 (м, 3H), 7,48 (с, 2H), 6,05 (с, 1H), 1,56 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 172,90, 163,15, 160,48, 142,04, 139,40, 138,66, 133,08, 130,93, 129,54, 128,57, 128,36, 128,28, 126,52, 126,08, 125,45, 125,20, 125,08, 111,67, 18,12. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₄N₂O₄ [M+H]⁺: 335,1026; найдено 335,1031.

2-(2-амино-5-(3,4-диметилфенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он

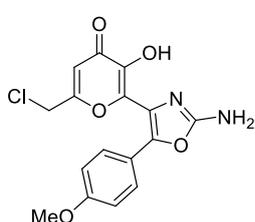


(**41g**): Желтый порошок; выход 48% (0,45 г); т.пл. >300°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,91 (с, 1H), 7,30 (с, 1H), 7,29 – 7,13 (м, 5H), 6,24 (с, 1H), 2,28 – 2,22 (м, 6H), 2,21 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 173,18, 164,00, 159,67, 142,45, 140,67, 140,05, 136,27, 136,10, 129,46, 126,85, 125,49, 125,02, 123,43, 111,77, 19,34, 19,18, 19,01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₆N₂O₄ [M+H]⁺: 313,1183; найдено 313,1187.

2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-6-(((4-бромфенил)тио)метил)-3-



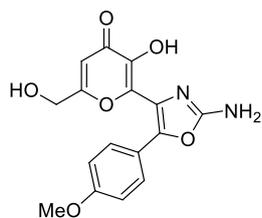
гидрокси-4H-пиран-4-он (**41h**): Желтый порошок; выход 58% (0,87 г); т. пл. 260-262 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,01 (уш. с, 1H), 7,52 – 7,38 (м, 4H), 7,31 (д, *J* = 8,0 Гц, 2H), 7,23 (с, 2H), 6,96 (д, *J* = 8,2 Гц, 2H), 6,28 (с, 1H), 4,10 (с, 2H), 3,77 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 172,95, 162,35, 159,58, 159,02, 142,76, 140,92, 140,76, 133,50, 131,96, 131,77, 127,44, 123,87, 120,42, 120,14, 113,98, 112,41, 55,21, 34,38. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₂H₁₇BrN₂O₅S [M+H]⁺: 501,0114; найдено 501,0094.



2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-6-(хлорметил)-3-гидрокси-4H-пиран-4-он (**41i**): Желтый порошок; выход 52% (0,54 г); т. пл. 256-258°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,19

(ш. с, 1H), 7,46 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,25 (уш.с, 2H), 6,98 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 6,57 (с, 1H), 4,59 (с, 2H), 3,78 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,05, 160,58, 159,54, 159,08, 143,02, 141,07, 140,89, 127,55, 123,72, 120,32, 113,97, 112,98, 55,19, 41,26. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 349,0586; найдено 349,0582.

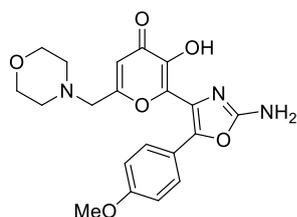
2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-(гидроксиметил)-4H-



пиран-4-он (**41j**): Желтый порошок; выход 56% (0,56 г); т.пл. 240-242 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,90 (ш. с, 1H), 7,43 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,21 (с, 2H), 6,98 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 6,34 (с, 1H), 5,66 (уш.с, 1H), 4,26 (с, 2H), 3,78 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126

МГц, ДМСО- d_6) δ 173,26, 167,14, 159,58, 158,98, 142,68, 140,79, 140,10, 127,38, 124,03, 120,49, 113,93, 109,35, 59,36, 55,20. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 331,0925; найдено 331,0924.

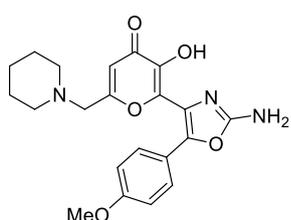
2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-(морфолинометил)-



4H-пиран-4-он (**41k**): Желтый порошок; выход 49% (0,59 г); т.пл. 257-259 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 10,03 (ш. с, 1H), 7,46 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,23 (уш.с, 2H), 6,98 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 6,36 (с, 1H), 3,78 (с, 3H), 3,60 – 3,46 (м, 4H), 3,32 (с, 2H в

H_2O) 2,44 – 2,30 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,04, 163,05, 159,52, 159,03, 142,79, 140,74, 140,47, 127,69, 124,23, 120,46, 113,89, 112,56, 66,09, 58,62, 55,19, 52,86. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 400,1503; найдено 4003,1500.

2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-(пиперидин-1-

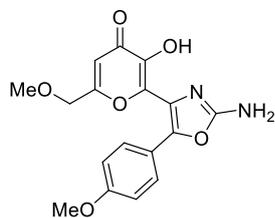


илметил)-4H-пиран-4-он (**41l**): Желтый порошок; выход 50% (0,6 г); т. пл. 260-262°С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 10,04 (уш. с., 1H), 7,47 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,24 (уш. с, 2H), 6,98 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,32 (с, 1H), 3,78 (с, 3H), 3,28 (с, 2H), 2,39 – 2,26

(м, 4H), 1,55 – 1,41 (м, 4H), 1,40 – 1,30 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173,06, 163,80, 159,50, 159,03, 142,78, 140,70, 140,37, 127,69, 124,28, 120,46,

113,88, 112,27, 59,09, 55,19, 53,68, 25,50, 23,59. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{21}H_{23}N_3O_5$ $[M+H]^+$: 398,1710; найдено 398,1704.

2-(2-амино-5-(4-метоксифенил)оксазол-4-ил)-3-гидрокси-6-(метоксиметил)-4H-

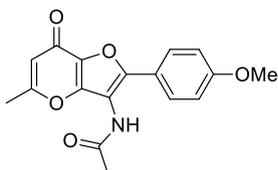


пиран-4-он (**41m**): Желтый порошок; выход 55% (0,57 г); т. пл. 241-243 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 10,06 (уш.с, 1H), 7,44 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7,23 (с, 2H), 6,98 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 6,38 (с, 1H), 4,22 (с, 2H), 3,78 (с, 3H), 3,30 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.06, 162.61, 159.54, 159.02, 142.84, 140.85, 140.49, 127.51, 124.02, 120.42, 113.91, 111.52, 69.46, 58.22, 55.20. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{16}N_2O_6$ $[M+H]^+$: 345.1081; найдено 345.1079.

Синтез соединений **48** и **58**.

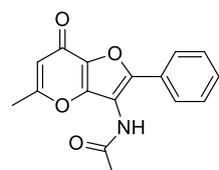
Соединение **41** или **32** (2 ммоль) в AcOH (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч. Полученную смесь упаривали в вакууме и полученный остаток перекристаллизовывали из EtOH. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 5 мл).

N-(2-(4-метоксифенил)-5-метил-7-оксо-7H-фууро[3,2-*b*]пиран-3-ил)ацетамид



(**48a**): Желтый порошок; выход 78% (0,49 г); т. пл. 231-233°C. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,88 (с, 1H), 7,80 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,11 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,31 (с, 1H), 3,83 (с, 3H), 2,36 (с, 3H), 2,13 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 169.45, 165.66, 164.19, 160.55, 151.04, 149.94, 136.06, 127.45, 120.45, 114.65, 113.51, 109.35, 55.39, 22.51, 19.16. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{15}NO_5$ $[M+H]^+$: 314,1023; найдено 314.1015.

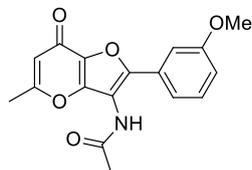
N-(5-метил-7-оксо-2-фенил-7H-фууро[3,2-*b*]пиран-3-ил)ацетамид (**48b**): бледно-



коричневый порошок; выход 81% (0,46 г); т. пл. > 300 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,97 (с, 1H), 7,86 (д, $J = 6,8$ Гц, 2H), 7,61 – 7,45 (м, 3H), 6,34 (с, 1H), 2,38 (с, 3H), 2,15 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151

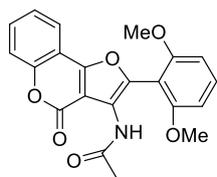
МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,44, 165,95, 164,53, 150,74, 149,35, 136,63, 130,02, 129,15, 128,01, 125,74, 113,60, 110,98, 22,54, 19,22. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₆H₁₃NO₄ [M+H]⁺: 284,0917; найдено 284,0916.

N-(2-(3-метоксифенил)-5-метил-7-оксо-7H-фуоро[3,2-*b*]пиран-3-ил)ацетамид



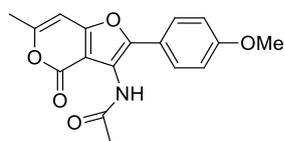
(48c): Желтый порошок; выход 74% (0,46 г); т.пл. 240-242°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,00 (уш.с, 1H), 7,53 – 7,40 (м, 2H), 7,38 – 7,32 (м, 1H), 7,12 – 7,03 (м, 1H), 6,34 (с, 1H), 3,84 (с, 3H), 2,38 (с, 3H), 2,14 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,39, 165,95, 164,56, 159,50, 150,72, 149,14, 136,61, 130,40, 129,15, 118,11, 115,98, 113,61, 111,18, 110,68, 55,28, 22,49, 19,22. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₅NO₅ [M+H]⁺: 314,1023; найдено 314,1027.

N-(2-(2,6-диметоксифенил)-4-оксо-4H-фуоро[3,2-*c*]хромен-3-ил)ацетамид **(58a)**:



Желтый порошок; выход 72% (0,55 г); т. пл. 211-213°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,16 (с, 1H), 7,88 (д, *J* = 7,4 Гц, 1H), 7,69 – 7,59 (м, 1H), 7,56 – 7,40 (м, 3H), 6,78 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H), 3,75 (с, 6H), 1,95 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 168,52, 158,97, 155,62, 155,02, 151,81, 143,27, 132,38, 130,95, 124,84, 120,74, 120,45, 116,92, 112,21, 108,71, 105,31, 104,25, 55,93, 22,46. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₁H₁₇NO₆ [M+H]⁺: 380,1129; найдено 380,1117.

N-(2-(4-метоксифенил)-6-метил-4-оксо-4H-фуоро[3,2-*c*]пиран-3-ил)ацетамид



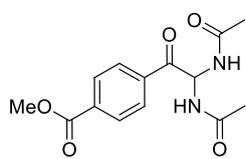
(58b): Бледно-коричневый порошок; выход 70% (0,44 г); т. пл. 217-219 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,68 (с, 1H), 7,68 (д, *J* = 8,4 Гц, 2H), 7,06 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 6,87 (с, 1H), 3,81 (с, 3H), 2,31 (с, 3H), 2,06 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,47, 160,33, 159,51, 159,11, 157,42, 146,97, 126,56, 120,83, 114,83, 114,43, 107,35, 95,48, 55,28, 22,62, 19,63. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₅NO₅ [M+H]⁺: 314,1023; найдено 314,1019.

3.6. Экспериментальная часть к разделу 2.6

Синтез диамидов **60**.

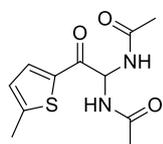
Смесь соответствующего амида (4 ммоль) и арилглиоксаля (1,5 ммоль) в муравьиной кислоте (3 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Затем полученный раствор упаривали в вакууме, а остаток перекристаллизовывали из EtOH (3 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 7 мл).

Метил 4-(2,2-диацетамидоацетил)бензоат (60f): Белый порошок; выход 72%



(0,32 г); т. пл. 241-243 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,83 (с, 1Н), 8,81 (с, 1Н), 8,06 (д, *J* = 8,2 Гц, 2Н), 7,97 (д, *J* = 8,3 Гц, 2Н), 6,44 (т, *J* = 7,5 Гц, 1Н), 3,89 (с, 3Н), 1,82 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 193,33, 169,45, 165,59, 138,39, 133,18, 129,29, 128,33, 58,64, 52,57, 22,16. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₄H₁₆N₂O₅ [M+H]⁺: 293,1137; найдено: 293,1121.

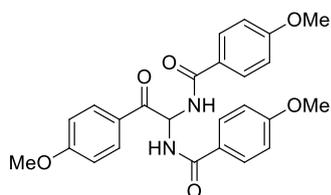
N,N'-(2-(5-метилтиофен-2-ил)-2-оксоэтан-1,1-диил)диацетамид (60g): Белый



порошок; выход 60 % (0,23 г); т. пл. 244-246 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,73 (уш.с, 1Н), 8,70 (уш.с, 1Н), 7,70 (д, *J* = 3,7 Гц, 1Н), 6,96 (д, *J* = 3,4 Гц, 1Н), 6,40 (т, *J* = 7,8 Гц, 1Н), 2,51 (с, 3Н), 1,85 (с, 6Н).

¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 185,83, 169,20, 150,14, 138,23, 133,59, 127,55, 58,12, 22,27, 15,55. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₁H₁₄N₂O₃S [M+H]⁺: 255,0803; найдено: 255,0812.

N,N'-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтан-1,1-диил)бис(4-метоксибензамид) (60h):

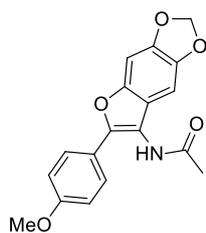


Белый порошок; выход 81% (0,54 г); т. пл. 211-213°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,97 (с, 1Н), 8,95 (с, 1Н), 8,00 (д, *J* = 8,7 Гц, 2Н), 7,90 – 7,85 (м, 4Н), 7,06 (д, *J* = 8,9 Гц, 2Н), 7,03 – 6,93 (м, 5Н), 3,82 (с, 3Н), 3,81 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 191,28, 165,31, 163,37, 162,01, 130,56, 129,42, 127,00, 125,52, 114,02, 113,61, 59,07, 55,55, 55,39. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₅H₂₄N₂O₆ [M+H]⁺: 449,1712; найдено: 449,1722.

Синтез ацетамидов **62**.

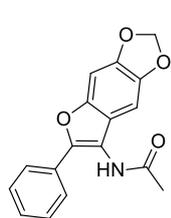
Смесь соответствующего диамида (1 ммоль) и фенола (1,3 ммоль) кипятили в муравьиной кислоте (3 мл) в течение 4-24 ч в зависимости от типа использованного фенола (для соединений **62aa-ak** - 4 ч, **62ba-bw** - 10 ч, **62ca-ch** - 24 ч). Растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из EtOH (4 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 8 мл).

N-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**62aa**):



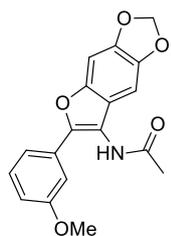
Белый порошок; выход 82% (0,27 г); т. пл. 248-250°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,71 (уш.с, 1H), 7,72 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H), 7,24 (с, 1H), 7,05 (д, *J* = 8,4 Гц, 2H), 6,83 (с, 1H), 6,04 (с, 2H), 3,80 (с, 3H), 2,13 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,17, 159,08, 147,15, 146,84, 145,95, 144,13, 126,53, 122,26, 120,80, 114,50, 114,32, 101,32, 98,26, 93,52, 55,23, 22,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₅NO₅ [M+H]⁺: 326,1028; найдено: 326,1011.

N-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**62ab**). Серый



порошок; выход 77% (0,23 г); т. пл. 252-254°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,79 (с, 1H), 7,80 (д, *J* = 7,8 Гц, 2H), 7,53 – 7,44 (м, 2H), 7,40 – 7,32 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 6,87 (с, 1H), 6,07 (с, 2H), 2,15 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,20, 147,53, 146,44, 144,29, 129,64, 128,82, 128,03, 124,94, 120,60, 116,18, 101,45, 98,48, 93,57, 22,81. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₃NO₄ [M+H]⁺: 296,0922; найдено: 296,0920.

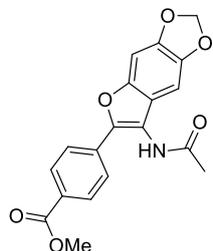
N-(6-(3-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**62ac**).



Коричневый порошок; выход 61% (0,2 г); т. пл. >280°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,79 (с, 1H), 7,41 – 7,38 (м, 2H), 7,35 – 7,31 (м, 1H), 7,28 (с, 1H), 6,97 – 6,92 (м, 1H), 6,87 (с, 1H), 6,07 (с, 2H), 3,82 (с, 3H), 2,14 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,16, 159,41, 147,50,

146,52, 146,26, 144,31, 130,80, 129,99, 120,59, 117,37, 116,42, 113,89, 110,11, 101,46, 98,50, 93,57, 55,13, 22,76. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{15}NO_5$ $[M+H]^+$: 326,1028; найдено: 326,1041.

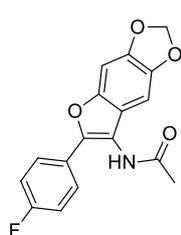
*Метил 4-(7-ацетамидо-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-6-ил)бензоат (62ad):*



Желтоватый порошок; выход 73% (0,26 г); т. пл. > 280°C. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9,91 (с, 1H), 8,05 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,91 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,30 (с, 1H), 6,92 (с, 1H), 6,09 (с, 2H), 3,87 (с, 3H), 2,17 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 169,09, 165,79, 148,07, 147,13, 144,97, 144,50, 133,83, 129,60, 128,20, 124,73, 120,28, 118,28,

101,60, 98,59, 93,53, 52,14, 22,85. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{15}NO_6$ $[M+H]^+$: 354,0977; найдено: 354,0967.

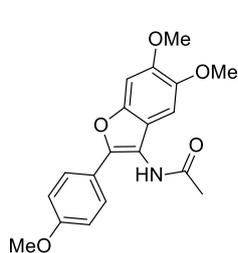
*N-(6-(4-фторфенил)-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (62ae):*



Серый порошок; выход 84% (0,26 г); т. пл. 276-278°C. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9,77 (с, 1H), 7,82 (дд, $J = 8,6, 5,5$ Гц, 1H), 7,38 – 7,29 (м, 2H), 7,27 (с, 1H), 6,87 (с, 1H), 6,07 (с, 2H), 2,14 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 169,16, 161,58 (д, $J = 246,3$ Гц), 147,44,

146,41, 145,65, 144,29, 127,13 (д, $J = 8,3$ Гц), 126,24 (д, $J = 3,1$ Гц), 120,46, 115,82 (д, $J = 21,8$ Гц), 115,68, 101,42, 98,42, 93,53, 22,78. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{12}FNO_4$ $[M+H]^+$: 314,0828; найдено: 314,0832.

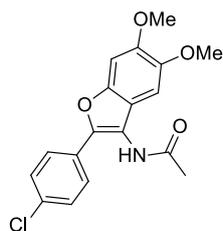
N-(5,6-диметокси-2-(4-метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (62af): Белый



порошок; выход 69% (0,23 г); т. пл. 186-188°C. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9,69 (с, 1H), 7,73 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,26 (с, 1H), 7,06 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 6,87 (с, 1H), 3,82 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 3,78 (с, 3H), 2,15 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 169,11, 158,99, 148,09, 146,73, 146,31, 146,20, 126,51, 122,53, 119,27, 114,30,

114,16, 101,50, 95,85, 56,02, 55,23, 22,86. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{19}NO_5$ $[M+H]^+$: 341,1263; найдено: 341,1266.

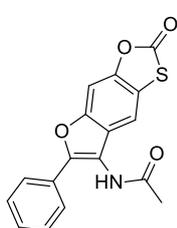
N-(2-(4-хлорфенил)-5,6-диметоксибензофуран-3-ил)ацетамид (**62ag**): Белый



порошок; выход 81% (0,28 г); т.пл. 244-246°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,81 (с, 1H), 7,78 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,55 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,28 (с, 1H), 6,92 (с, 1H), 3,83 (с, 3H), 3,79 (с, 3H), 2,16 (с, 3H).

¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,06, 148,78, 147,18, 146,50, 144,58, 132,22, 128,85, 128,77, 126,54, 118,78, 116,39, 101,57, 95,76, 56,02, 56,01, 22,94. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₆ClNO₄ [M+H]⁺: 346,0846; найдено: 346,0844.

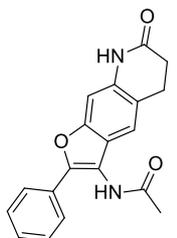
N-(2-оксо-6-фенил-[1,3]оксатиоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)ацетамид (**62ah**). Белый



порошок; выход 74% (0,25 г); т.пл. >280°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,97 (с, 1H), 7,91 (с, 1H), 7,88 (д, *J* = 7,6 Гц, 2H), 7,82 (с, 1H), 7,58 – 7,50 (м, 2H), 7,48 – 7,40 (м, 1H), 2,18 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75

МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,51, 169,41, 150,96, 147,97, 145,60, 140,39, 129,01, 128,84, 125,60, 124,79, 117,86, 115,11, 114,42, 96,64, 22,79. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₁NO₅S [M+H]⁺: 342,0436; найдено: 342,0444.

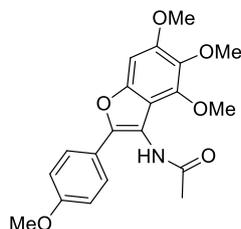
N-(7-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрофууро[3,2-*g*]хинолин-3-ил)ацетамид (**62ai**).



Белый порошок; выход 80% (0,26 г); т. пл. >280°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,22 (с, 1H), 9,82 (с, 1H), 7,84 (д, *J* = 7,7 Гц, 2H), 7,54 – 7,46 (м, 2H), 7,42 – 7,34 (м, 1H), 7,22 (с, 1H), 7,05 (с, 1H), 2,98-2,93 (м, 2H), 2,54 – 2,45 (м, 2H), 2,16 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

170,33, 169,18, 151,62, 145,99, 136,55, 129,54, 128,82, 128,21, 125,19, 121,71, 120,09, 118,80, 115,58, 97,49, 30,60, 25,03, 22,81. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₆N₂O₃ [M+H]⁺: 321,1239; найдено: 321,1244.

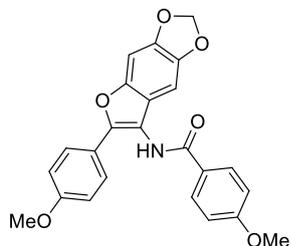
N-(4,5,6-триметокси-2-(4-метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62aj**):



Серый порошок; выход 56% (0,21 г); т. пл. 178-180°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,54 (с, 1H), 7,73 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,09 (с, 1H), 7,06 (д, *J* = 8,8 Гц, 2H), 3,85 (с, 3H), 3,83 (с, 3H), 3,80 (с,

3H), 3,73 (с, 3H), 2,10 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,93, 159,23, 152,14, 148,89, 147,37, 145,68, 138,56, 126,60, 122,03, 114,34, 113,86, 112,90, 92,00, 61,43, 60,75, 56,33, 55,23, 22,65. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 372,1447; найдено: 372,1445.

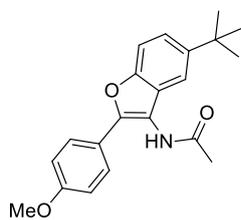
4-метокси-N-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксоло[4,5-f]бензофуран-7-ил)бензамид



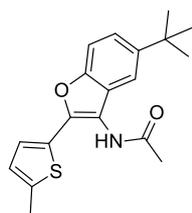
(62ak). Коричневый порошок; выход 79% (0,33 г); т. пл. 215-217°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 10,06 (с, 1H), 8,06 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,74 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,30 (с, 1H), 7,09 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,04 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,83 (с, 1H), 6,06 (с, 2H), 3,86 (с, 3H), 3,78 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 165,40, 162,09, 159,12, 147,62, 147,23, 145,97, 144,24, 129,69, 126,47, 125,94, 122,33, 121,11, 114,61, 114,33, 113,73, 101,33, 98,06, 93,61, 55,45, 55,20. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 418,1290; найдено: 418,1291.

N-(5-(трет-бутил)-2-(4-метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (62ba): Белый порошок; выход 74% (0,27 г); т. пл. 215-217 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,73 (с, 1H), 7,79 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,48 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 7,41 – 7,33 (м, 2H), 7,08 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 3,82 (с, 3H), 2,17 (с, 3H), 1,34 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,22, 159,43, 150,29, 147,57, 145,39, 127,10, 127,01, 122,36, 122,14, 115,38, 114,33, 113,99, 110,45, 55,27, 34,44, 31,60, 22,85. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 370,1654; найдено: 370,1648.



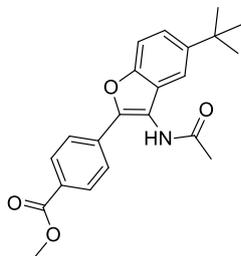
N-(5-(трет-бутил)-2-(5-метилтиофен-2-ил)бензофуран-3-ил)ацетамид (62bb): Коричневый порошок; выход 52% (0,17 г); т. пл. 215-217 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,66 (с, 1H), 7,47 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,39 – 7,35 (м, 2H), 7,33 – 7,29 (м, 1H), 6,93 – 6,86 (м, 1H), 3,21 (с, 3H), 2,16 (с, 3H), 1,32 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,24, 150,34,



^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,24, 150,34,

145,72, 144,63, 141,06, 128,24, 126,59, 126,28, 125,45, 122,60, 115,22, 113,50, 110,43, 34,43, 31,53, 22,84, 14,85. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{21}NO_2S$ $[M+H]^+$: 328,1371; найдено: 328,1363.

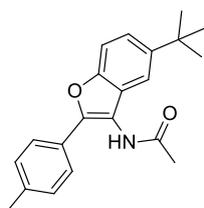
Метил 4-(3-ацетамидо-5-(трет-бутил)бензофуран-2-ил)бензоат (62bc): Серый



порошок; выход 75% (0,3 г); т. пл. 254-256 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,97 (с, 1H), 8,08 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,97 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,58 – 7,51 (м, 1H), 7,51 – 7,44 (м, 2H), 3,88 (с, 3H), 2,21 (с, 3H), 1,34 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,07,

165,78, 150,86, 145,77, 145,67, 133,88, 129,58, 128,73, 126,37, 125,45, 123,83, 117,65, 116,06, 110,80, 52,19, 34,48, 31,51, 22,93. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{22}H_{23}ClNO_4$ $[M+H]^+$: 401,1393; найдено: 401,1388.

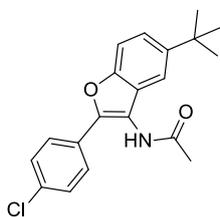
*N-(5-(трет-бутил)-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (62bd)*: Белый



порошок; выход 68% (0,22 г); т. пл. 241-243 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,77 (с, 1H), 7,75 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 7,50 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7,42 – 7,37 (м, 2H), 7,32 (д, $J = 8,1$ Гц, 2H), 2,36 (с, 3H), 2,17 (с, 3H), 1,34 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,22, 150,44,

147,55, 145,48, 138,16, 129,40, 126,88, 125,51, 125,41, 122,72, 115,59, 114,98, 110,58, 34,47, 31,61, 22,87, 20,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{21}H_{23}NO_2$ $[M+H]^+$: 322,1807; найдено: 322,1818.

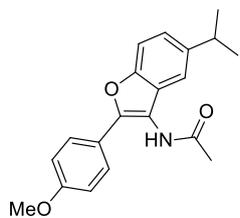
N-(5-(трет-бутил)-2-(4-хлорфенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (62be): Белый



порошок; выход 71% (0,24 г); т. пл. 263-265 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,87 (с, 1H), 7,84 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,57 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,54-7,51 (м, 1H), 7,46 – 7,41 (м, 2H), 2,18 (с, 3H), 1,34 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,17, 150,61, 146,00, 145,70,

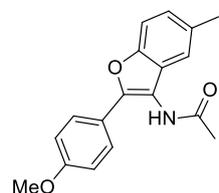
132,95, 128,90, 128,50, 127,20, 126,55, 123,33, 116,16, 115,84, 110,73, 34,51, 31,58, 22,93. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{20}H_{20}ClNO_2$ $[M+H]^+$: 342,1260; найдено: 342,1275.

N-(5-изопропил-2-(4-метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bf**): Белый



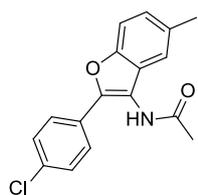
порошок; выход 66% (0,21 г); т. пл. 192-194 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,73 (с, 1Н), 7,80 (д, *J* = 8,6 Гц, 2Н), 7,48 (д, *J* = 8,4 Гц, 1Н), 7,23 (с, 1Н), 7,20 (д, *J* = 8,9 Гц, 1Н), 7,08 (д, *J* = 8,7 Гц, 2Н), 3,82 (с, 3Н), 3,05 – 2,92 (м, 1Н), 2,16 (с, 3Н), 1,25 (с, 3Н), 1,23 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,23, 159,46, 150,63, 147,63, 143,13, 127,38, 127,11, 123,13, 122,10, 116,60, 114,33, 113,86, 110,75, 55,26, 33,44, 24,36, 22,79. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₀H₂₁NO₃ [M+H]⁺: 324,1599; найдено: 324,1589.

N-(2-(4-метоксифенил)-5-метилбензофуран-3-ил)ацетамид (**62bg**): Белый



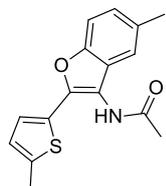
порошок; выход 63% (0,19 г); т. пл. 198-200°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,73 (с, 1Н), 7,81 (д, *J* = 8,5 Гц, 2Н), 7,44 (д, *J* = 8,3 Гц, 1Н), 7,19 (с, 1Н), 7,14 – 7,04 (м, 3Н), 3,82 (с, 3Н), 2,39 (с, 3Н), 2,15 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,20, 159,47, 150,47, 147,49, 131,75, 127,49, 127,12, 125,61, 122,05, 119,41, 114,35, 113,71, 110,64, 55,26, 22,77, 20,91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₇NO₃ [M+H]⁺: 296,1286; найдено: 296,1286.

N-(2-(4-хлорфенил)-5-метилбензофуран-3-ил)ацетамид (**62bh**): Белый порошок;



выход 72% (0,22 г); т. пл. 248-250°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,86 (с, 1Н), 7,86 (д, *J* = 8,2 Гц, 2Н), 7,58 (д, *J* = 8,3 Гц, 2Н), 7,48 (д, *J* = 8,4 Гц, 1Н), 7,25 (с, 1Н), 7,17 (д, *J* = 8,5 Гц, 1Н), 2,40 (с, 3Н), 2,17 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,12, 150,76, 145,91, 132,99, 132,05, 128,91, 128,35, 127,17, 127,02, 126,52, 119,84, 115,89, 110,88, 22,82, 20,89. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄ClNO₂ [M+H]⁺: 300,0791; найдено: 300,0787.

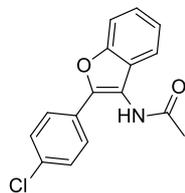
N-(5-метил-2-(5-метилтиофен-2-ил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bi**): Серый



порошок; выход 55% (0,17 г); т. пл. 196-198 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,67 (с, 1Н), 7,43 (д, *J* = 8,4 Гц, 1Н), 7,33 (д, *J* = 3,6 Гц, 1Н), 7,18 (с, 1Н), 7,11 (д, *J* = 8,4 Гц, 1Н), 6,90 (д, *J* = 3,3 Гц, 1Н), 2,49 (с, 3Н), 2,37 (с, 3Н), 2,15 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,25, 154,99,

150,54, 141,15, 132,12, 128,18, 127,05, 126,34, 125,86, 125,52, 119,25, 113,24, 110,63, 22,77, 20,86, 14,87. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{16}H_{15}NO_2S$ $[M+H]^+$: 301,0869; найдено: 301,0870.

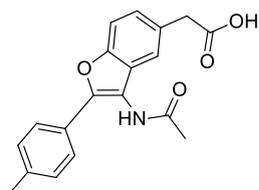
N-(2-(4-хлорфенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bj**): Зеленый порошок; выход



71% (0,2 г); т. пл. 247-249 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,90 (с, 1H), 7,88 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,64 – 7,56 (м, 3H), 7,48 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7,40 – 7,33 (м, 1H), 7,32 – 7,24 (м, 1H), 2,17 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,23, 152,30, 145,80, 133,16, 128,98, 128,27,

127,31, 126,95, 125,37, 123,04, 120,34, 116,12, 111,34, 22,86. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{16}H_{12}ClNO_2$ $[M+H]^+$: 286,0634; найдено: 286,0623.

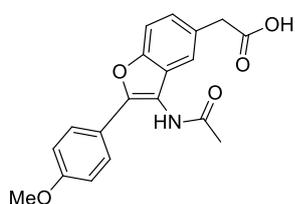
2-(3-ацетамидо-2-(*n*-толил)бензофуран-5-ил)уксусная кислота (**62bk**): Белый



порошок; выход 75% (0,24 г); т. пл. 270-272 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,30 (уш.с, 1H), 9,80 (с, 1H), 7,77 (д, $J = 6,1$ Гц, 2H), 7,52 (д, $J = 7,3$ Гц, 1H), 7,39 – 7,27 (м, 3H), 7,22 (д, $J = 7,9$ Гц, 1H), 3,65 (с, 2H), 2,36 (с, 3H), 2,16 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ

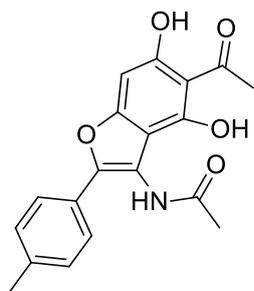
172,97, 169,27, 151,20, 147,78, 138,38, 129,78, 129,48, 127,36, 126,69, 126,42, 125,59, 120,40, 114,76, 110,92, 22,82, 20,98. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{17}NO_4$ $[M+H]^+$: 324,1235; найдено: 324,1236.

2-(3-ацетамидо-2-(4-метоксифенил)бензофуран-5-ил)уксусная кислота (**62bl**):



Белый порошок; выход 76% (0,26 г); т. пл. 256-258 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,33 (уш.с, 1H), 9,78 (с, 1H), 7,82 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 7,51 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H), 7,29 (с, 1H), 7,20 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 7,09 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 3,82 (с, 3H), 3,65 (с, 2H),

2,16 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 172,93, 169,26, 159,56, 151,04, 147,81, 129,69, 127,47, 127,18, 126,05, 121,95, 120,15, 114,39, 113,75, 110,77, 55,29, 40,56, 22,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{19}H_{17}NO_5$ $[M+H]^+$: 340,1184; найдено: 340,1181.



N-(5-ацетил-4,6-дигидрокси-2-(*p*-толил)бензофуран-3-

ил)ацетамид (**62bm**): Желтоватый порошок; выход 78% (0,26 г);

т. пл. 278-280 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13,36 (с, 1Н),

11,24 (ш. с., 1Н), 9,58 (с, 1Н), 7,70 (д, *J* = 8,1 Гц, 2Н), 7,31 (д, *J* =

8,1 Гц, 2Н), 6,15 (с, 1Н), 2,84 (с, 3Н), 2,35 (с, 3Н), 2,06 (с, 3Н). ¹³С

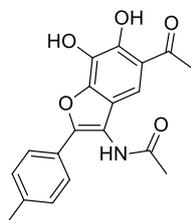
ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 199,93, 169,78, 164,06, 159,08, 153,46, 146,23, 137,70,

129,41, 126,46, 124,80, 114,45, 109,97, 100,82, 97,95, 30,84, 22,77, 20,91. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: Рассчитано для C₁₉H₁₇NO₅ [M+H]⁺:

340,1184; найдено: 340,1188

N-(5-ацетил-6,7-дигидрокси-2-(*p*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bn**): Белый



порошок; выход 83% (0,28 г); т. пл. 264-266 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 12,27 (с, 1Н), 9,80 (с, 2Н), 7,75 (д, *J* = 8,1 Гц, 2Н), 7,50

(с, 1Н), 7,33 (д, *J* = 8,1 Гц, 2Н), 2,69 (с, 3Н), 2,36 (с, 3Н), 2,17 (с, 3Н).

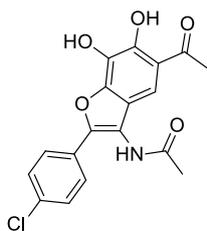
¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 205,22, 169,20, 148,38, 147,77, 145,18,

138,32, 130,31, 129,40, 126,44, 125,41, 120,60, 117,54, 115,05, 112,82, 27,40, 22,93,

20,97. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для

C₁₉H₁₇NO₅ [M+H]⁺: 340,1184; найдено: 340,1190.

N-(5-ацетил-2-(4-хлорфенил)-6,7-дигидроксибензофуран-3-ил)ацетамид (**62bo**):



Желтый порошок; выход 80% (0,29 г); т. пл. >280 °С. ¹Н ЯМР (300

МГц, ДМСО-*d*₆) δ 12,28 (с, 1Н), 9,92 (с, 2Н), 7,84 (д, *J* = 8,2 Гц, 2Н),

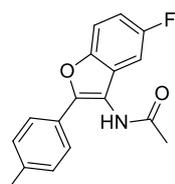
7,60-7,56 (м, 3Н), 2,69 (с, 3Н), 2,18 (с, 3Н). ЯМР ¹³С (126 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 205,22, 169,15, 148,61, 146,21, 145,26, 133,04, 130,37,

128,91, 128,10, 127,10, 120,23, 117,77, 116,32, 113,19, 27,45, 23,00. МСВР (ESI-

TOF) *m/z*: вычислено для C₁₈H₁₄ClNO₅ [M+H]⁺: 360,0638; найдено: 360,0646.

N-(5-фтор-2-(*p*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bp**): зеленый порошок;



выход 64% (0,18 г); т. пл. 238-240°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ

9,84 (уш. с., 1Н), 7,78 (д, *J* = 8,0 Гц, 2Н), 7,65 – 7,58 (м, 1Н), 7,34 (д, *J*

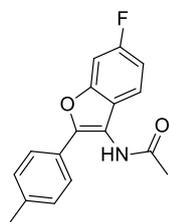
= 8,0 Гц, 2Н), 7,23 – 7,11 (м, 2Н), 2,37 (с, 3Н), 2,16 (с, 3Н). ЯМР ¹³С

(75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,26, 158,48 (д, *J*_{CF} = 236,7 Гц), 149,15, 148,40, 138,75,

129,47, 128,28 (д, *J*_{CF} = 10,8 Гц), 126,30, 125,71, 115,13 (д, *J*_{CF} = 3,9 Гц), 112,48 (д,

$J_{CF} = 2,7$ Гц), 112,11, 105,62 (д, $J_{CF} = 25,6$ Гц), 22,75, 20,94. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{14}FNO_2$ $[M+H]^+$: 284,1086; найдено: 284,1098.

N-(6-фтор-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bq**). Белый порошок; выход

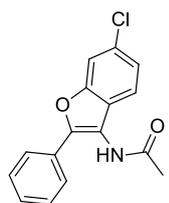


56% (0,16 г); т. пл. 256-258 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,82 (с, 1H), 7,75 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,60-7,51 (м, 1H), 7,44 (дд, $J = 8,6, 5,6$ Гц, 1H), 7,33 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,21-7,09 (м, 1H), 2,36 (с, 3H), 2,16 (с, 3H).

ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,21, 160,37 (д, $J_{CF} = 240,5$ Гц),

152,00 (д, $J_{CF} = 13,9$ Гц), 138,37, 129,44, 126,39, 125,68, 125,43, 123,76, 120,95 (д, $J_{CF} = 10,1$ Гц), 114,74, 111,05 (д, $J_{CF} = 23,9$ Гц), 99,08 (д, $J_{CF} = 27,1$ Гц), 22,75, 20,91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{14}FNO_2$ $[M+H]^+$: 284,1086; найдено: 284,1090.

N-(6-хлор-2-фенилбензофуран-3-ил)ацетамид (**62br**): Белый порошок; выход 61%

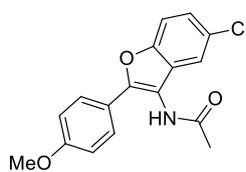


(0,17 г); т. пл. 244-246 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,92 (с, 1H), 7,87 (д, $J = 7,4$ Гц, 2H), 7,80 (с, 1H), 7,57 – 7,50 (м, 2H), 7,49 – 7,42 (м, 2H), 7,32 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H), 2,17 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6)

δ 169,24, 152,26, 147,69, 129,45, 128,92, 128,90, 126,07, 125,66, 123,42,

121,45, 115,44, 111,66, 22,75. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{16}H_{12}ClNO_2$ $[M+H]^+$: 286,0634; найдено: 286,0641.

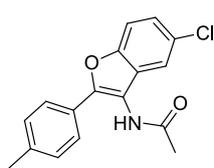
N-(5-хлор-2-(4-метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bs**): Желтоватый



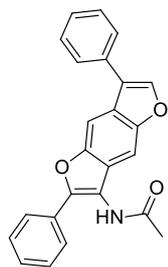
порошок; выход 58% (0,18 г); т. пл. 246-248 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,82 (с, 1H), 7,83 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 7,61 (д, $J = 8,7$ Гц, 1H), 7,44 (с, 1H), 7,32 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,10 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 3,83 (с, 3H), 2,16 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,36, 159,86, 150,47, 148,85, 128,89, 127,43, 127,28, 124,28, 121,37, 119,29, 114,44, 113,48, 112,72, 55,31, 22,73. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{14}ClNO_3$ $[M+H]^+$: 316,0740; найдено: 316,0741.

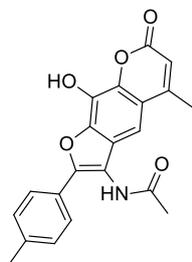
N-(5-хлор-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62bt**): Серый порошок; выход 64% (0,19 г); т. пл. 242-244 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,87 (с, 1Н), 7,78 (д, *J* = 8,0 Гц, 2Н), 7,64 (д, *J* = 8,7 Гц, 1Н), 7,50 – 7,45 (м, 1Н), 7,35 (м, 3Н), 2,37 (с, 3Н), 2,16 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,39, 150,62, 148,77, 138,90, 129,53, 128,75, 127,37, 126,14, 125,79, 124,68, 119,58, 114,50, 112,90, 22,79, 20,98. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄ClNO₂ [M+H]⁺: 300,0791; найдено: 300,0798.



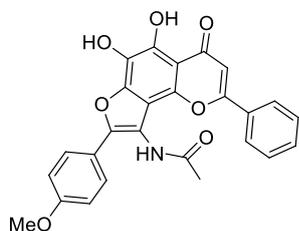
N-(2,5-дифенилбензо[1,2-*b*:5,4-*b'*]дифуран-3-ил)ацетамид (**62bu**): Белый порошок; выход 54% (0,2 г); т. пл. 202-204 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,83 (с, 1Н), 8,47 (с, 1Н), 8,02 (д, *J* = 7,3 Гц, 2Н), 7,96 (д, *J* = 7,6 Гц, 2Н), 7,78 – 7,70 (м, 3Н), 7,65 – 7,59 (м, 2Н), 7,54 – 7,48 (м, 2Н), 7,44 – 7,37 (м, 1Н), 1,70 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 189,23, 169,67, 152,01, 150,80, 149,75, 148,32, 137,57, 133,49, 129,69, 129,35, 128,83, 128,77, 125,79, 122,63, 120,70, 117,69, 116,31, 109,76, 108,84, 22,77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₇NO₃ [M+H]⁺: 368,1286; найдено: 368,1269.



N-(9-гидрокси-5-метил-7-оксо-2-(*n*-толил)-7Н-фууро[3,2-*g*]хромен-3-ил)ацетамид (**62bv**): Белый порошок; выход 71% (0,26 г); т. пл. >280°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,72 (уш.с, 1Н), 9,89 (с, 1Н), 7,83 (д, *J* = 7,4 Гц, 2Н), 7,38 (д, *J* = 7,2 Гц, 2Н), 7,26 (с, 1Н), 6,39 (с, 1Н), 2,49 (с, 3Н), 2,39 (с, 3Н), 2,20 (с, 3Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,24, 159,74, 153,86, 148,69, 142,87, 139,97, 138,65, 129,88, 129,44, 126,34, 125,62, 124,85, 117,11, 114,85, 112,76, 105,29, 22,90, 20,98, 18,83. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₁H₁₇NO₅ [M+H]⁺: 364,1184; найдено: 364,1190.

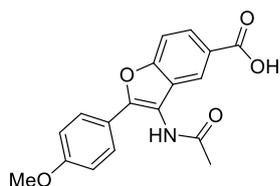


N-(5,6-дигидрокси-8-(4-метоксифенил)-4-оксо-2-фенил-4Н-фууро[2,3-*h*]хромен-9-ил)ацетамид (**62bw**): Желтый порошок; выход 73% (0,33 г); т. пл. >280 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 12,75 (с, 1Н), 10,08 (с, 1Н), 9,95 (с, 1Н), 8,06-8,03 (м, 2Н), 7,84 (д, *J* = 8,8 Гц,



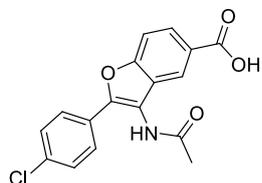
2H), 7,66 – 7,57 (м, 3H), 7,12 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H), 7,07 (с, 1H), 3,83 (с, 3H), 2,22 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 182,98, 169,99, 163,40, 159,73, 148,33, 146,17, 143,61, 141,94, 132,18, 130,96, 129,10, 127,05, 127,01, 126,46, 121,12, 114,50, 112,34, 109,37, 107,90, 105,65, 55,30, 22,95. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 458,1239; найдено: 458.1222.

3-Ацетамидо-2-(4-метоксифенил)бензофуран-5-карбоновая кислота (62ca).



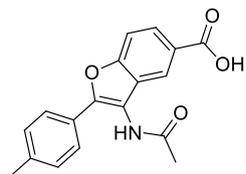
Желтоватый порошок; выход 36% (0,12 г); т.пл. > 280 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,89 (уш.с, 1H), 9,88 (с, 1H), 8,03 (с, 1H), 7,92 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,84 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 7,67 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,11 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 3,83 (с, 3H), 2,19 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,36, 167,32, 159,85, 154,40, 148,62, 131,67, 127,44, 125,95, 125,79, 121,85, 121,44, 114,47, 114,11, 111,20, 55,33, 22,78. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 326,1028; найдено: 326,1012.

3-ацетамидо-2-(4-хлорфенил)бензофуран-5-карбоновая кислота (62cb): Белый



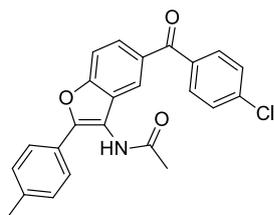
порошок; выход 47% (0,14 г); т. пл. >280 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,96 (уш.с, 1H), 10,02 (с, 1H), 8,11 (с, 1H), 7,97 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7,89 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7,71 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,60 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 2,20 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,27, 167,20, 154,61, 146,97, 133,54, 129,02, 127,81, 127,49, 126,92, 126,69, 125,98, 122,42, 116,29, 111,50, 22,85. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 330,0533; найдено: 330,0545.

*3-ацетамидо-2-(*n*-толил)бензофуран-5-карбоновая кислота (62cc):* Серый



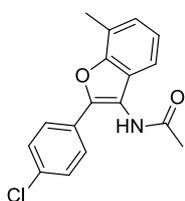
порошок; выход 42% (0,13 г); $m_p >280$ °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 12,93 (уш.с, 1H), 9,93 (с, 1H), 8,06 (с, 1H), 7,94 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,79 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,69 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,35 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 2,37 (с, 3H), 2,19 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 169,35, 167,31, 154,52, 148,55, 138,83, 129,53, 127,26, 126,24, 126,19, 125,78, 122,13, 115,12, 111,35, 22,81, 20,99. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 310,1079; найдено: 310,1075.

N-(5-(4-хлорбензоил)-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62cd**). Белый



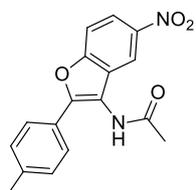
порошок; выход 34% (0,14 г); т. пл. > 280 °С. ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9.94 (с, 1H), 7.86e7.69 (м, 7H), 7.65 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.36 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 2,36 (с, 3H), 2,15 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 194,31, 169,24, 154,39, 148,71, 138,91, 137,43, 136,22, 131,90, 131,46, 129,51, 128,68, 127,20, 126,88, 126,11, 125,82, 122,43, 115,17, 111,48, 22,81, 20,97. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₂₄H₁₈ClNO₃ [M+H]⁺: 403,0975; найдено: 403,0970.

N-(2-(4-хлорфенил)-7-метилбензофуран-3-ил)ацетамид (**62ce**): Серый порошок;



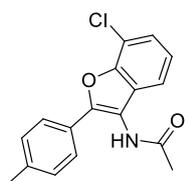
выход 39% (0,12 г); т. пл. 252-254 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,88 (с, 1H), 7,89 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,59 (д, *J* = 8,6 Гц, 2H), 7,31 – 7,26 (м, 1H), 7,19 – 7,14 (м, 2H), 2,52 (с, 3H), 2,16 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,13, 151,14, 145,58, 133,02, 128,92, 128,42, 127,24, 126,53, 126,03, 123,02, 120,97, 117,75, 116,31, 22,83, 14,25. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄ClNO₂ [M+H]⁺: 300,0791; найдено: 300,0788.

N-(5-нитро-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62cf**): Зеленый порошок;



выход 31% (0,1 г); т. пл. 277-279°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,04 (с, 1H), 8,36 – 8,32 (м, 1H), 8,23 (д, *J* = 8,7 Гц, 1H), 7,87-7,80 (м, 3H), 7,38 (д, *J* = 7,8 Гц, 2H), 2,38 (с, 3H), 2,21 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 169,40, 154,92, 150,04, 143,61, 139,39, 129,56, 127,57, 125,98, 125,61, 120,39, 116,53, 115,36, 112,32, 22,81, 20,98. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄N₂O₄ [M+H]⁺: 311,1031; найдено: 311,1033.

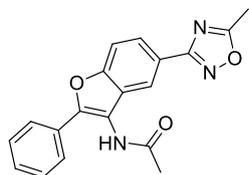
N-(7-хлор-2-(*n*-толил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**62cg**): Серый порошок; выход



46% (0,14 г); т. пл. 248-250 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,91 (с, 1H), 7,79 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 7,48 – 7,39 (м, 2H), 7,37 (д, *J* = 8,1 Гц, 2H), 7,30 – 7,23 (м, 1H), 2,38 (с, 3H), 2,16 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 169,26, 148,33, 147,47, 138,92, 129,55, 129,10, 125,96, 125,71, 124,60, 124,14, 119,22, 115,30, 22,74, 20,97. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для C₁₇H₁₄ClNO₂ [M+H]⁺: 300,0791; найдено: 300,0787.

N-(5-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-2-фенилбензофуран-3-ил)ацетамид (**62ch**):

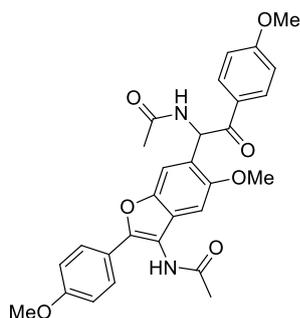


Белый порошок; выход 40% (0,13 г); т. пл. > 280°C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,03 (с, 1H), 8,12 (с, 1H), 8,01 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,94 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7,81 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,61 – 7,53 (м, 2H), 7,51 – 7,44 (м, 1H), 2,70 (с, 3H), 2,24 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 177,43, 169,39, 167,72, 153,70, 148,14, 129,11, 128,98, 128,93, 127,67, 125,86, 123,87, 121,40, 119,50, 115,68, 112,33, 22,85, 12,05. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для C₁₉H₁₅N₃O₃ [M+H]⁺: 334,1191; найдено: 334,1190.

Синтез ацетамида **64**.

Смесь диамида **60a** (2 ммоль, 0,53 г) и 4-метоксифенола **61b** (1 ммоль, 0,12 г) кипятили с обратным холодильником в муравьиной кислоте (3 мл) в течение 4 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из EtOH (4 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 8 мл).

N-(6-(1-ацетамидо-2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтил)-5-метокси-2-(4-



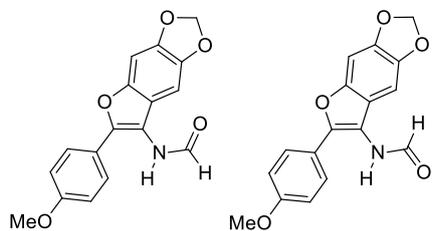
метоксифенил)бензофуран-3-ил)ацетамид (**64**): Белый порошок; выход 44%; т. пл. 228-230 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,75 (с, 1H), 8,65 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H), 7,93 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 7,78 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H), 7,37 (с, 1H), 7,08 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H), 7,02 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 6,92 (с, 1H), 6,78 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H), 3,82 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 2,15 (с, 3H), 1,92 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 194,51, 169,15, 168,95, 163,24, 159,55, 152,50, 148,32, 146,33, 130,38, 127,68, 127,10, 123,23, 121,88, 114,36, 114,04, 110,84, 101,18, 56,26, 55,49, 55,26, 51,79, 22,80, 22,32. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для C₂₉H₂₈N₂O₇ [M+H]⁺: 517,1969; найдено: 517,1962.

3.7. Экспериментальная часть к разделу 2.7

Синтез формамидов **68**.

Смесь формамида (5 ммоль, 0,23 г) и соответствующего арилглиоксаля (2,5 ммоль) в бензоле (8 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 15 ч. Полученный раствор упаривали при пониженном давлении. Затем добавляли бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ол (1,5 ммоль, 0,21 г) и муравьиную кислоту (4 мл), и полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали EtOH (3 x 7 мл).

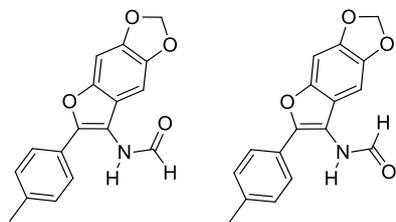
N-(6-(*n*-толил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)формамид (смесь *E:Z* -



изомеров / 1:4) (**68a**): белый порошок; выход 60% (0,27 г); т. пл. 266-268 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,02 (с, 0,8H), 9,80 (д, *J* = 10,7 Гц, 0,2H), 8,39 (с, 0,8H), 8,20 (д, *J* = 11,0 Гц, 0,2H), 7,70 (д, *J* = 8,0 Гц,

2H), 7,38–7,23 (м, 3H), 7,03 (с, 0,2H), 6,86 (с, 0,8H), 6,15–6,01 (м, 2H), 2,34 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 164,51, 160,62, 147,39, 146,56, 146,37, 144,28, 138,07, 137,80, 129,59, 129,40, 126,71, 125,14, 125,04, 120,13, 114,00, 101,48, 98,47, 97,04, 93,87, 93,61, 20,91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄NO₄ [M+H]⁺: 296,0917; найдено: 296,0920.

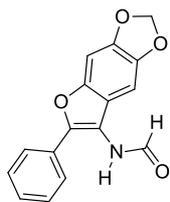
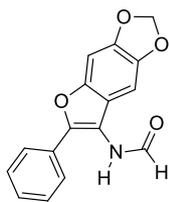
N-(6-(4-метоксифенил)-[1,3]диоксо[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)формамид (смесь



E:Z - изомеров / 1:4) (**68b**): белый порошок; выход 48 % (0,22 г); т. пл. 275-277°С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,97 (с, 0,8H), 9,74 (д, *J* = 10,8 Гц, 0,2H), 8,38 (с, 0,8H), 8,20 (д, *J* = 11,0 Гц, 0,2H), 7,74 (д, *J* = 8,7 Гц, 2H), 7,31

(с, 0,2H), 7,27 (с, 0,8H), 7,12 – 7,00 (м, 2,2H), 6,84 (с, 0,8H), 6,08 (с, 0,4H), 6,06 (с, 1,6H), 3,81 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 164,59, 160,67, 159,21, 147,22, 146,70, 146,11, 144,22, 126,84, 126,71, 122,06, 120,26, 114,55, 114,35, 113,02, 101,42, 98,34, 96,93, 93,86, 93,61, 55,28. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₄NO₅ [M+H]⁺: 312,0866; найдено: 312,0862.

N-(6-фенил-[1,3]диоксоло[4,5-*f*]бензофуран-7-ил)формамид (смесь *E:Z* - изомеров

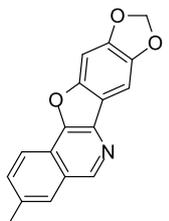


/ 1:4) (**68c**): белый порошок; выход 51% (0,21 г); т. пл. 267-269 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,07 (с, 0,8H), 9,90 – 9,80 (м, 0,2H), 8,40 (с, 0,8H), 8,23 (д, *J* = 11,1 Гц, 0,2H), 7,81 (д, *J* = 7,5 Гц, 2H), 7,54 – 7,44 (м, 2H), 7,41 – 7,32 (м, 1,2H), 7,30 (с, 0,8H), 7,05 (с, 0,2H), 6,88 (с, 0,8H), 6,09 (с, 0,4H), 6,07 (с, 1,6H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 164,43, 160,58, 147,55, 146,55, 146,21, 144,32, 129,41, 128,99, 128,80, 128,35, 128,15, 125,13, 125,04, 120,01, 114,67, 101,49, 98,52, 97,10, 93,86, 93,60. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₆H₁₂NO₄ [M+H]⁺: 282,0761; найдено: 282,0760.

Синтез изохинолинов **69**.

Раствор формамида **1** (0,5 ммоль) в ДМФА (10 мл) облучали в обычной стеклянной посуде с помощью лампы Vilber Lourmat VL-215.LM (312 нм, 15 Вт) в течение 96-144 ч в инертной атмосфере. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из MeCN (3 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и промывали MeCN (3 x 5 мл).

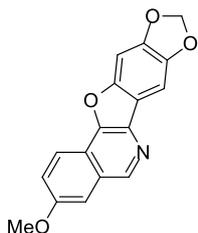
3-метил-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофурано[3,2-*c*]изохинолин (**69a**): белый



порошок; выход 85% (0,12 г); т. пл. 203-205 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,16 (с, 1H), 8,17 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H), 8,05 (с, 1H), 7,76 (д, *J* = 8,4 Гц, 1H), 7,55 (с, 1H), 7,49 (с, 1H), 6,16 (с, 2H), 2,56 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151,03, 148,07, 147,91, 144,89, 143,81,

136,21, 135,19, 133,23, 127,16, 127,00, 120,91, 118,62, 116,94, 101,75, 97,99, 94,40, 21,10. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₇H₁₁NO₃ [M+H]⁺: 278,0812; найдено: 278,0815.

3-метокси-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофурано[3,2-*c*]изохинолин (**69b**): белый

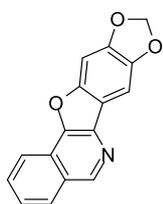


порошок; выход 81% (0,12 г); т. пл. 205-207 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9,18 (с, 1H), 8,21 (д, *J* = 9,0 Гц, 1H), 7,78 – 7,72 (м, 1H), 7,60 – 7,57 (м, 1H), 7,56 (с, 1H), 7,54 (с, 1H), 6,17 (с, 2H), 3,95 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 157,64, 150,93, 147,76, 147,42, 144,93,

144,12, 134,38, 128,38, 123,69, 120,67, 117,99, 117,04, 106,89, 101,91, 98,08, 94,61,

55,51. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{17}H_{12}NO_4$ $[M+H]^+$: 294,0761; найдено: 294,0763.

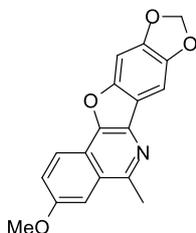
[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-с]изохинолин (69с): серый порошок; выход



87% (0,11 г); т.пл. 195-197 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 9,29 (с, 1H), 8,35 – 8,25 (м, 2H), 7,94 (т, $J = 7,4$ Гц, 1H), 7,73 (т, $J = 7,4$ Гц, 1H), 7,60 (с, 1H), 7,57 (с, 1H), 6,19 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ

151,35, 148,93, 148,31, 145,13, 143,73, 135,93, 131,53, 128,73, 126,81, 126,78, 122,81, 118,90, 116,94, 102,03, 98,30, 94,71. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{16}H_{10}NO_3$ $[M+H]^+$: 264,0655; найдено: 264,0660.

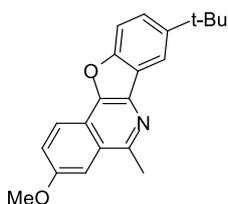
3-метокси-5-метил-[1,3]диоксоло[4',5':5,6]бензофуоро[3,2-с]изохинолин (69d):



белый порошок; выход 65% (0,1 г); т. пл. 213-215 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,17 (д, $J = 9,5$ Гц, 1H), 7,58 – 7,51 (м, 2H), 7,49 (с, 1H), 7,47 (с, 1H), 6,22 – 6,08 (м, 2H), 3,97 (с, 3H), 2,95 (с, 3H). ^{13}C

ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 157,47, 153,29, 150,76, 147,53, 144,81, 143,48, 132,79, 126,60, 122,85, 121,22, 118,14, 117,15, 106,02, 101,81, 98,05, 94,58, 55,52, 22,55. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{18}H_{14}NO_4$ $[M+H]^+$: 308,0917; найдено: 308,0925.

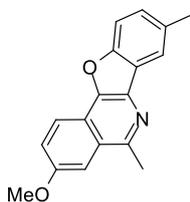
8-(трет-бутил)-3-метокси-5-метилбензофуоро[3,2-с]изохинолин (69е): Белый



порошок; выход 51% (0,08 г); т. пл. 156-158 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,29 (д, $J = 9,1$ Гц, 1H), 8,07 (с, 1H), 7,74 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,64 – 7,61 (м, 2H), 7,59 (с, 1H), 3,99 (с, 3H), 3,00 (с, 3H), 1,42

(с, 9H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 157,99, 153,58, 153,51, 146,45, 143,97, 132,38, 127,57, 124,62, 123,70, 122,94, 121,74, 118,24, 115,61, 111,51, 106,23, 55,62, 34,66, 31,61, 22,62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $C_{21}H_{22}NO_2$ $[M+H]^+$: 320,1645; найдено: 320,1638.

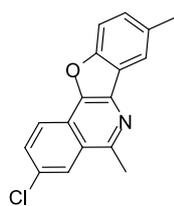
3-метокси-5,8-диметилбензофуоро[3,2-с]изохинолин (69f): белый порошок; выход



53% (0,07 г); т. пл. 192-194 °С. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,27 (д, $J = 9,6$ Гц, 1H), 7,90 (с, 1H), 7,69 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7,62 – 7,56 (м,

2H), 7,34 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H), 3,99 (с, 3H), 2,99 (с, 3H), 2,50 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 157,77, 153,54, 153,05, 143,58, 132,51, 131,87, 127,43, 127,29, 123,94, 122,23, 121,31, 119,05, 118,00, 111,18, 106,27, 55,33, 22,11, 20,48. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 278,1176; найдено: 278,1185.

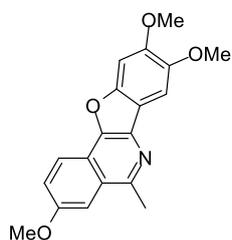
3-хлор-5,8-диметилбензофуоро[3,2-с]изохинолин (69g): белый порошок; выход 69%



(0,1 г); т. пл. 198-200 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,35 (с, 1H), 8,33 – 8,26 (м, 1H), 7,97 – 7,86 (м, 2H), 7,69 (д, $J = 7,4$ Гц, 1H), 7,38 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H), 2,98 (с, 3H), 2,50 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 154,32, 154,05, 134,13, 134,11, 133,18, 131,51, 131,43, 128,74, 126,58,

126,18, 123,62, 122,16, 121,53, 119,74, 111,80, 22,44, 20,91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 282,0680; найдено: 282,0683.

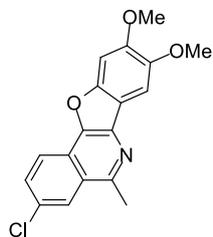
3,8,9-триметокси-5-метилбензофуоро[3,2-с]изохинолин (69h): Белый порошок;



выход 56% (0,09 г); т. пл. 210-212 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,20 (д, $J = 9,7$ Гц, 1H), 7,60 – 7,54 (м, 3H), 7,47 (с, 1H), 3,99 (с, 3H), 3,92 (с, 3H), 3,91 (с, 3H), 2,98 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 157,36, 152,99, 150,20, 149,46, 146,78, 143,04, 132,99, 126,47, 122,86, 121,21, 118,23, 115,45, 105,92, 101,07, 96,63, 56,06,

56,01, 55,51, 22,52. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 324,1230; найдено: 324,1229.

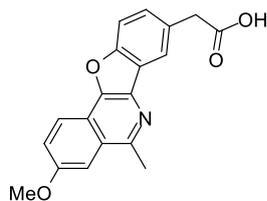
3-хлор-8,9-диметокси-5-метилбензофуоро[3,2-с]изохинолин (69i): Белый порошок;



выход 64% (0,1 г); т. пл. 207-209 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,34 (с, 1H), 8,26 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 7,89 (д, $J = 8,7$ Гц, 1H), 7,57 (с, 1H), 7,48 (с, 1H), 3,92 (с, 6H), 2,98 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 153,45, 150,70, 150,34, 147,12, 142,11, 134,81, 130,80,

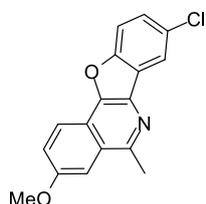
130,38, 125,57, 125,37, 121,29, 121,24, 115,12, 101,95, 96,81, 56,15, 56,03, 21,64. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClNO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 328,0735; найдено: 328,0726.

2-(3-метокси-5-метилбензофууро[3,2-с]изохинолин-8-ил)уксусная кислота (**69j**):



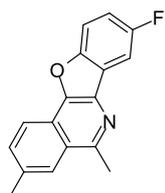
Коричневый порошок; выход 54% (0,09 г); т. пл. 214-216 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,28 (д, $J = 9,4$ Гц, 1H), 8,01 (с, 1H), 7,75 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 7,64 – 7,56 (м, 2H), 7,43 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 3,99 (с, 3H), 3,79 (с, 2H), 2,99 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 172,99, 158,09, 154,31, 153,75, 144,04, 132,02, 130,73, 128,39, 127,70, 124,09, 122,99, 121,79, 120,36, 118,19, 111,81, 106,27, 55,64, 40,38, 22,74. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 322,1074; найдено: 322,1081.

8-хлор-3-метокси-5-метилбензофууро[3,2-с]изохинолин (**69k**): Коричневый



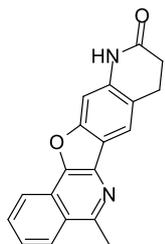
порошок; выход 49% (0,07 г); т. пл. 176-178 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,19 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H), 8,01 (с, 1H), 7,80 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H), 7,60 – 7,46 (м, 3H), 3,97 (с, 3H), 2,94 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 158,36, 154,22, 153,60, 144,75, 130,94, 128,22, 128,03, 126,57, 125,67, 122,97, 121,77, 118,96, 117,86, 113,76, 106,26, 55,61, 22,64. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClNO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 298,0624; найдено: 298,0629.

8-фтор-3,5-диметилбензофууро[3,2-с]изохинолин (**69l**): Желтоватый порошок;



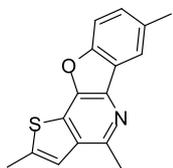
выход 66% (0,09 г); т. пл. 167-169 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,22 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H), 8,13 (с, 1H), 7,87 – 7,80 (м, 2H), 7,78 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H), 7,42 – 7,31 (м, 1H), 2,98 (с, 3H), 2,59 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 158,99 (д, $J = 238,4$ Гц), 154,82, 151,49, 145,01, 137,51, 133,10, 132,59 (д, $J = 3,7$ Гц), 126,62, 126,18, 125,14 (д, $J = 10,2$ Гц), 121,17, 119,79, 114,44 (д, $J = 26,2$ Гц), 113,51 (д, $J = 9,2$ Гц), 105,58 (д, $J = 25,3$ Гц), 22,49, 21,66. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 266,0976; найдено: 266,0976.

5-метил-8,9-дигидроизохинолино[3',4':4,5]фууро[3,2-g]хинолин-10(11H)-он (69m):



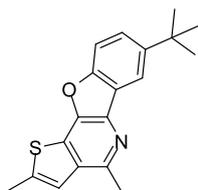
желтоватый порошок; выход 72% (0,11 г); т. пл. >280 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10,12 (с, 1H), 8,34 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 8,30 (д, *J* = 8,5 Гц, 1H), 7,96 – 7,87 (м, 2H), 7,76 – 7,67 (м, 1H), 7,30 (с, 1H), 3,04 (м, 2H), 3,02 (с, 3H), 2,59 – 2,52 (м, 2H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 170,08, 138,37, 130,81, 126,89, 126,87, 126,50, 126,47, 125,75, 125,31, 122,93, 120,59, 119,40, 118,45, 118,08, 114,38, 98,22, 30,30, 24,85, 22,17. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₁₅N₂O₂ [M+H]⁺: 303,1128; найдено: 303,1128.

2,4,7-триметилбензофууро[3,2-*b*]тиено[2,3-*δ*]пиридин (69n): коричневый



порошок; выход 43% (0,06 г); т. пл. 189-191 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7,93 (с, 1H), 7,66 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H), 7,50 (с, 1H), 7,39 (д, *J* = 7,9 Гц, 1H), 2,87 (с, 3H), 2,70 (с, 3H), 2,50 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 154,06, 148,89, 143,02, 141,20, 135,42, 134,96, 133,18, 128,77, 128,55, 123,52, 121,83, 119,99, 111,78, 22,40, 20,84, 15,64. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₆H₁₄NOS [M+H]⁺: 268,0795; найдено: 268,0791.

7-(трет-бутил)-2,4-диметилбензофууро[3,2-*b*]тиено[2,3-*δ*]пиридин (69o):



коричневый порошок; выход 47% (0,07 г); т. пл. 190-192 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,08 (с, 1H), 7,69 (д, *J* = 8,1 Гц, 1H), 7,63 (д, *J* = 7,3 Гц, 1H), 7,49 (с, 1H), 2,85 (с, 3H), 2,67 (с, 3H), 1,42 (с, 9H). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 153,78, 148,63, 146,55, 142,99, 140,89, 135,22, 135,14, 128,43, 125,16, 123,00, 121,52, 115,92, 111,29, 34,35, 31,28, 22,04, 15,30. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: вычислено для C₁₉H₂₀NOS [M+H]⁺: 310,1260; найдено: 310,1250.

ВЫВОДЫ

1. Разработана универсальная стратегия синтеза замещенных 2-арилбензофуранов и их гетероциклических аналогов с разнообразными функциональными группами в положении 3. На основе синтезированных субстратов получены структуры, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему, и изучено их поведение под действием УФ-облучения. Предложены оригинальные фотохимические подходы к синтезу поликонденсированных фурановых производных.

2. Впервые подробно изучено фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент. Показано, что под действием УФ-света такие структуры могут подвергаться 6 π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы с образованием нафто[1,2-*b*]бензофуранов.

3. Исследована возможность фотогенерации малых молекул на основе терариленов, содержащих бензофурановый мостиковый фрагмент. Впервые продемонстрировано, что при УФ-облучении замещенных 5-(1H-пирролил)бензофуранил-1H-пиразолов образуется молекула пиррола. Установлено, что УФ-индуцированная 6 π -электроциклизация бензофурановых производных с 2,5-дихлортиофеновым фрагментом является эффективным методом генерации сильной кислоты - хлороводорода.

4. Предложены новые методы синтеза 2-арилбензофуранов, содержащих атом азота в составе 1,3,5-гексатриеновой системы. Показано, что фурановые производные с мочевиным фрагментом в положении 3 могут быть получены на основе многокомпонентной конденсации разнообразных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом. Обнаружено, что в результате аналогичного взаимодействия с участием 3-гидроксипиран-4-онов образуются 2-аминооксазолы, которые далее в кислотной среде превращаются в замещенные фуро[3,2-*b*]пираноны.

5. Разработан новый подход к синтезу замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, состоящий из конденсации фенолов с N,N' -(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Установлено, что предложенный метод позволяет использовать разнообразные гидроксильные производные в качестве исходных соединений.

6. Подробно изучено фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов с азотсодержащими заместителями в положении 3. Продемонстрировано, что 3-амидо-2-арилбензофураны под действием УФ-облучения подвергаются 6 π -электроциклизации с участием амидного фрагмента. На основе представленной фотохимической реакции разработан новый метод синтеза замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leo S. D. Amiodarone-Induced Thyroid Dysfunction / S. D. Leo, L. E. Braverman // *The Thyroid and Its Diseases*. – 2019. – P. 417-433.
2. Chen H. A new arylbenzofuran derivative functions as an anti-tumour agent by inducing DNA damage and inhibiting PARP activity / H. Chen, X. Zeng, C. Gao [et. al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 10893.
3. Kyekyeku J. O. Prenylated 2-arylbenzofuran derivatives with potent antioxidant properties from *Chlorophora regia* (Moraceae) / J. O. Kyekyeku, S. Kusari, R. K. Adosraku // *Fitoterapia*. – 2016. – Vol. 108. – P. 41-47.
4. Tan X. Y. Anti-inflammatory and cytotoxic 2-arylbenzofurans from *Morus wittiorum* / Y. X. Tan, H. Q. Wang, R. Y. Chen // *Fitoterapia*. – 2012. – Vol. 83. – № 4. – P. 750-753.
5. Promchai T. Antibacterial and cytotoxic activities of phenolic constituents from the stem extracts of *Spatholobus parviflorus* / T. Promchai, P. Janhom, W. Maneerat [et. al.] // *Nat. Prod. Res.* – 2020. – Vol 34. – № 10. – P. 1-5.
6. Kapche D. W. F. G. Aryl benzofuran derivatives from the stem bark of *Calpocalyx dinklagei* attenuate inflammation / D. W. F. G. Kapche, N. M. Lekane, S. S. Kulabas [et. al.] // *Phytochemistry*. – 2017. – Vol. 141. – P. 70-79.
7. Zelová H. Evaluation of anti-inflammatory activity of prenylated substances isolated from *Morus alba* and *Morus nigra* / H. Zelová, Z. Hanáková, Z. Čermáková [et. al.] // *J. Nat. Prod.* – 2014. – Vol. 77. – № 6. – P. 1297-1303.
8. Jiang Z. H. Cytotoxic dihydrobenzofuran neolignans from *Mappianthus iodoies* / Z. H. Jiang, Y. P. Liu, Z. H. Huang [et. al.] // *Bioorg. Chem.* – 2017. – Vol. 75. – P. 260-264.
9. Yoo H. Flavonoids and arylbenzofurans from the rhizomes and roots of *Sophora tonkinensis* with IL-6 production inhibitory activity / H. Yoo, H. S. Chae, Y. M. Kim [et. al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 24. – № 24. – P. 5644-5647.

10. Ohta A. Palladium-catalyzed arylation of furan, thiophene, benzoc[*b*]furan and benzo[*b*]thiophene / A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa [et. al.] // *Heterocycles*. – 1990. – Vol. 31. – P. 1951- 1958.
11. Li Y. Direct C–H Arylation of Thiophenes at Low Catalyst Loading of a Phosphine-Free Bis(alkoxo)palladium Complex / Y. Li, J. Wang, M. Huang [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79. – № 7. – P. 2890-2897.
12. Deprez N. R. Room Temperature Palladium-Catalyzed 2-Arylation of Indoles / N. R. Deprez, D. Kalyani, A. Krause, M. S. Sanford // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 15. – P. 4972-4973.
13. Liegault B. Establishment of Broadly Applicable Reaction Conditions for the Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroatom-Containing Aromatic Compounds / B. Liegault, D. Lapointe, L. Caron // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74. – № 5. – P. 1826-1834.
14. Loukotova L. Regiocontrolled palladium-catalysed direct arylation at carbon C2 of benzofurans using benzenesulfonyl chlorides as the coupling partners / L. Loukotova, K. Yuan, H. Doucet // *ChemCatChem*. – 2014. – Vol. 6. – № 5. – P. 1303-1309.
15. Dwight T. A. C-C bond formation via double C-H functionalization: aerobic oxidative coupling as a method for synthesizing heterocoupled biaryls / T. A. Dwight, N. R. Rue, D. Charyk [et. al.] // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9. – № 16.– P. 3137-3139.
16. Wencel-Delord J. Rhodium (III) and hexabromobenzene - a catalyst system for the cross-dehydrogenative coupling of simple arenes and heterocycles with arenes bearing directing groups / J. Wencel-Delord, C. Nimphius, H. Wang, F. Glorius // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – № 52. – P. 13001-13005.
17. Guchhait S. K. Direct C–H bond arylation of (hetero)arenes with aryl and heteroarylboronic acids / S. K. Guchhait, M. Kashyap, S. Saraf // *Synthesis*. – 2010. – № 7. – P. 1166-1170.
18. Yin S. N-Heterocyclic Carbene-Palladium(II)-1-Methylimidazole Complex Catalyzed Direct C-H Bond Arylation of Benzo[*b*]furans with Aryl Chlorides / S. Yin,

Q. Zhou, X. Y. Zhao, L. X. Shao // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 80. – № 17. – P. 8916-8921.

19. Gemoets H. P. L. Mild and selective base-free C–H arylation of heteroarenes: experiment and computation / H. P. L. Gemoets, I. Kalvet, A. V. Nyuchev [et. al.] // Chem. Sci. – 2017. – Vol. 8. – № 2. – P. 1046-1055.

20. Cao J. Palladium-Catalyzed Regioselective C-2 Arylation of Benzofurans with *N'*-Acyl Arylhydrazines / J. Cao, Z. Chen, S. Li [et. al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – № 22. – P. 2774-2779.

21. Mayhugh A. L. Room Temperature C–H Arylation of Benzofurans by Aryl Iodides / A. L. Mayhugh, C. K. Luscombe // Org. Lett. – 2021. – Vol. 23. – № 18. – P. 7079-7082.

22. Mayhugh A. L. Room-temperature Pd/Ag direct arylation enabled by a radical pathway / A. L. Mayhugh, C. K. Luscombe // Beilstein J. Org. Chem. – 2020. – Vol. 16. – P. 384-390.

23. Hussain M. Synthesis of Arylated Benzofurans by Regioselective Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of 2,3-Dibromobenzofurans- and 2,3,5-Tribromobenzofurans / M. Hussain, N. Thai Hung, N. Abbas [et. al.] // J. Heterocycl. Chem. – 2015. – Vol. 52. – № 2. – P. 497-505.

24. Murakami K. Practical, Modular, and General Synthesis of Benzofurans through Extended Pummerer Annulation/Cross-Coupling Strategy / K. Murakami, H. Yorimitsu, A. Osuka // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Vol. 53. – № 29. – P. 7510-7513.

25. Okamoto K. Sigmatropic Dearomatization/Defluorination Strategy for C–F Transformation: Synthesis of Fluorinated Benzofurans from Polyfluorophenols / K. Okamoto, M. Hori, T. Yanagi [et. al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – Vol. 57. – № 43. – P. 14230-14234.

26. Kobatake T. Synthesis of 3-Trifluoromethylbenzo[*b*]furans from Phenols via Direct *Ortho* Functionalization by Extended Pummerer Reaction / T. Kobatake, D. Fujino, S. Yoshida [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – № 34. – P. 11838-11840.

27. Fang H. A Pincer Ruthenium Complex for Regioselective C–H Silylation of Heteroarenes / H. Fang, L. Guo, Y. Zhang [et. al.] // *Org. Lett.* – 2016. – Vol. 18. – № 21. – P. 5624-5627.
28. Forgione P. Unexpected Intermolecular Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction Employing Heteroaromatic Carboxylic Acids as Coupling Partners / P. Forgione, M. Brochu, M. St-Onge [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 35. – P. 11350-11351.
29. Dai J. J. Pd-catalysed decarboxylative Suzuki reactions and orthogonal Cu-based O-arylation of aromatic carboxylic acids / J. J. Dai, J. H. Liu, D. F. Luo, L. Liu // *Chem. Commun.* – 2011. – № 47. – P. 677-679.
30. Suresh R. Palladium-Catalyzed Decarboxylative Suzuki and Heck Couplings of Azaindole-2-carboxylic Acids: Synthesis of 2-Aryl/Alkenyl-1-phenylsulfonyl-1H-pyrrolo-[2,3b]pyridines / R. Suresh, S. Muthusubramanian, R. S. Kumaran, G. Manickam // *Asian. J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 2. – № 2. – P. 169-175.
31. Mino T. Palladium-catalyzed decarboxylative coupling of benzoic acid derivatives using hydrazone ligands / T. Mino, E. Yoshizawa, K. Watanabe [et. al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – Vol. 55. – № 20. – P. 3184-3188.
32. Li M. Pd(II)-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates with α -Oxocarboxylic Acids at Room Temperature / M. Li, C. Wang, H. Ge // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13. – № 8. – P. 2062-2064.
33. Quibell J. M. Decarboxylative Suzuki–Miyaura coupling of (hetero)aromatic carboxylic acids using iodine as the terminal oxidant / J. M. Quibell, G. Duan, G. J. P. Perry, I. Larrosa // *Chem. Commun.* – 2019. – № 55. – P. 6445-6448.
34. Sila B. A new catalytic synthesis of coumarone / B. Sila, T. Lesiak // *Rocs. Chem.* – 1961. – Vol. 35. – № 5. – P. 1519-1522.
35. Sila B. A new method of preparing 2-methyl- and 2,3-dimethylcoumarone / B. Sila, T. Lesiak // *Rocs. Chem.* – 1961. – Vol. 35. – № 5. – P. 1522-1528.
36. Lesiak T. A new catalytic method of preparing coumarone / T. Lesiak // *Rocs. Chem.* – 1962. – Vol. 36. – № 10. – P. 1533-1537.

37. Castro C. E. Indoles, Benzofurans, Phthalides, and Tolanes *via* Copper(I) Acetylides / C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley // *J. Org. Chem.* – 1966. – Vol. 31. – № 12. – P. 4071-4078.
38. Owsley D. C. Substitution of aryl halides with copper(I) acetylides: 2-phenylfuro[3,2-*b*]pyridine / D. C. Owsley, C. E. Castro // *Org. Synth.* – 1972. – Vol. 52. – P. 128.
39. Arcadi A. Palladium-Catalyzed Reaction of 2-Hydroxyaryl and Hydroxyheteroaryl Halides with 1-Alkynes: An Improved Route to the Benzo[*b*]furan Ring System / A. Arcadi, F. Marinelli // *Synthesis.* – 1986. – №. 9. – P. 749-751.
40. Torii S. Novel Synthesis of Functionalized Benzo[*b*]furans and Homologues by Use of a Palladium-Copper Catalyst System / S. Torii, L. H. Xu, H. Okumoto // *Synlett.* – 1992. – №. 6. – P. 515-516.
41. Kundu N. G. Palladium-catalysed heteroannulation with acetylenic compounds: synthesis of benzofurans / N. G. Kundu, M. Pal, J. S. Mahanty, M. De // *J. Chem. Soc.* – 1997. – №. 1. – P. 2815-2820.
42. Bates C. G. Synthesis of 2-Arylbenzo[*b*]furans *via* Copper(I)-Catalyzed Coupling of *o*-Iodophenols and Aryl Acetylenes / C. G. Bates, P. Saejueng, J. M. Murphy, D. Venkataraman // *Org. Lett.* – 2002. – Vol. 4. – № 26. – P. 4727-4729.
43. Zanardi A. Domino Approach to Benzofurans by the Sequential Sonogashira/Hydroalkoxylation Couplings Catalyzed by New N-Heterocyclic-Carbene-Palladium Complexes / A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris // *Organometallics.* – 2009. – Vol. 28. – № 15. – P. 4335-4339.
44. Jaseer E. A. Domino synthesis of 2-arylbenzo[*b*]furans by copper(II)-catalyzed coupling of *o*-iodophenols and aryl acetylenes / E.A. Jaseer, D.J.C. Prasad, G. Sekar // *Tetrahedron.* – 2010. – Vol. 66. – № 11. – P. 2077-2082.
45. Wang R. Domino Sonogashira Coupling/Cyclization Reaction Catalyzed by Copper and ppb Levels of Palladium: A Concise Route to Indoles and Benzo[*b*]furans / R. Wang, S. Mo, Y. Lu, and Z. Shen // *Adv. Synth. Catal.* – 2011. – Vol. 353. – № 5. – P. 713-718.

46. Markina N. A. Efficient microwave-assisted one-pot three-component synthesis of 2,3-disubstituted benzofurans under Sonogashira conditions / N. A. Markina, Y. Chen, R. C. Larock // *Tetrahedron*. – 2013. – Vol. 69. – № 13. – P. 2701-2713.

47. Bruneau A. Synthesis of Benzofurans and Indoles from Terminal Alkynes and Iodoaromatics Catalyzed by Recyclable Palladium Nanoparticles Immobilized on Siliceous Mesocellular Foam / A. Bruneau, K. P. J. Gustafson, N. Yuan [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 52. – P. 12886-12891.

48. Cwik A. A copper-free Sonogashira reaction using a Pd/MgLa mixed oxide / A. Cwik, Z. Hell, F. Figueras // *Tetrahedron. Lett.* – 2006. – Vol. 47. – № 18. – P. 3023-3026.

49. Wang J. R. Hydroxyterphenylphosphine-Palladium Catalyst for Benzo[*b*]furan Synthesis from 2-Chlorophenols. Bifunctional Ligand Strategy for Cross-Coupling of Chloroarenes / J. R. Wang, K. Manabe // *J. Org. chem.* – 2010. – Vol. 75. – № 15. – P. 5340-5342.

50. Yamaguchi M. One-pot synthesis of 2,3-disubstituted benzofurans from 2-chlorophenols using palladium–dihydroxyterphenylphosphine catalyst / M. Yamaguchi, H. Ozawa, H. Katsumata [et. al.] // *Tetrahedron. Lett.* – 2018. – Vol. 59. – № 33. – P. 3175-3178.

51. Wang S. Sequential and One-Pot Reactions of Phenols with Bromoalkynes for the Synthesis of (*Z*)-2-Bromovinyl Phenyl Ethers and Benzo[*b*]furans / S. Wang, P. Li, L. Yu, L. Wang // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13. – № 22. – P. 5968-5971.

52. Kuram M. R. Direct Access to Benzo[*b*]furans through Palladium-Catalyzed Oxidative Annulation of Phenols and Unactivated Internal Alkynes / M. R. Kuram, M. Bhanuchandra, A. K. Sahoo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 17. – P. 4607-4612.

53. Zeng W. Facile synthesis of benzofurans via copper-catalyzed aerobic oxidative cyclization of phenols and alkynes / W. Zeng, W. Wu, H. Jiang [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – № 59. – P. 6611-6613.

54. Liao J. Au-catalyzed synthesis of benzofurans from phenols and alkynes using molecular oxygen / J. Liao, P. Guo, Q. Chen // *Catal. Commun.* – 2016. – Vol. 77. – P. 22-25.

55. Sreenivasulu C. Oxidative Annulations Triggered by Simple Lewis Acid: Facile Synthesis of Benzofurans / C. Sreenivasulu, A. G. K. Reddy, G. Satyanarayana // *Org. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 4. – № 6. – P. 972-977.

56. Yamane S. Iridium-Catalyzed Aerobic Coupling of Salicylaldehydes with Alkynes: A Remarkable Switch of Oxacyclic Product / S. Yamane, T. Hinoue, Y. Usuki [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – № 31. – P. 7852-7855.

57. Liu G. Rhodium(III)-Catalyzed Redox-Neutral Coupling of N-Phenoxyacetamides and Alkynes with Tunable Selectivity / G. Liu, Y. Shen, Z. Zhou, X. Lu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 23. – P. 1-6.

58. Zhou Z. Synthesis of Benzofurans via Ruthenium-Catalyzed Redox-Neutral C-H Functionalization and Reaction with Alkynes under Mild Conditions / Z. Zhou, G. Liu, Y. Shen, X. Lu // *Org. Chem. Front.* – 2014. – Vol. 1. – № 10. – P. 1161-1165.

59. Zhu H. Relay Rhodium(I)/Acid Catalysis for Rapid Access to Benzo-2H-Pyrans and Benzofurans / H. Zhu, Q. Zhou, N. Liu [et. al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2022. – Vol. 364. – № 1. – P. 1162-1167.

60. Wessely F. Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole VIII. Über Die Einwirkung Der Grignard-Verbindungen Des Acetylens Und Substituierter Acetylene Auf Chinolacetate / F. Wessely, E. Zbiral // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1957. – Vol. 605. – № 1. – P. 98-110.

61. Buckle D. R. A Versatile Two-Stage Synthesis of 2-Substituted Benzo[*b*]furans from (2-Methoxyphenyl)ethynes / D. R. Buckle, C. J. M. Rockell // *J. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 1. – № 0. – P. 2443-2446.

62. Jiang X. Synthesis and antimicrobial evaluation of new benzofuran derivatives / X. Jiang, W. Liu, W. Zhang [et. al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 46. – № 8. – P. 3526-3530.

63. Lütjens H. Synthesis of Natural Products Possessing a Benzo[*b*]furan Skeleton / H. Lütjens, P. J. Scammels // *Tetrahedron. Lett.* – 1998. – Vol. 39. – № 36. – P. 6581-6584.

64. Nan Y. A New Complex of Palladium-Thiourea and Carbon Tetrabromide Catalyzed Carbonylative Annulation of *o*-Hydroxylarylacetylenes: Efficient New Synthetic Technology for the Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzo[*b*]furans / Y. Nan, H. Miao, Z. Yang // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2. – № 3. – P. 297-299.

65. Nakamura M. 2,3-Disubstituted Benzofuran and Indole by Copper-Mediated C-C Bond Extension Reaction of 3-Zincobenzoheterole / M. Nakamura, L. Ilies, S. Otsubo, E. Nakamura // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8. – № 13. – P. 2803-2805.

66. Boyer A. Domino rhodium(I)-catalysed reactions for the efficient synthesis of substituted benzofurans and indoles / A. Boyer, N. Isono, S. Lackner, M. Lautens // *Tetrahedron.* – 2010. – Vol. 66. – № 33. – P. 6468-6482.

67. Swamy N. K. Copper-Mediated Cyclization-Halogenation and Cyclization-Cyanation Reactions of β -Hydroxyalkynes and *o*-Alkynylphenols and Anilines / N. K. Swamy, A. Yazici, S. G. Pyne // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75. – № 10. – P. 3412-3419.

68. Wang W. Y. One-pot synthesis of 3-trifluoromethylbenzofurans via tandem iodocyclization and trifluoromethylation of 2-alkynylanisoles / W. Y. Wang, B. -L. Hu, C.-L. Deng, X.-G. Zhang // *Tetrahedron. Lett.* – 2014. – Vol. 55. – № 8. – P. 1501-1503.

69. Kazmierczak J. C. Copper-Iodide- and Diorganyl-Diselenide-Promoted Cyclization of 2-Alkynylphenols: Alternative Approach to 3-Organoselanylbenzo[*b*]furans / J. C. Kazmierczak, A. M. S. Recchi, F. Gritzenco [et. al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 43. – P. 6382-6389.

70. Li Y. Heterotetracenes: Flexible Synthesis and in Silico Assessment of the Hole Transport Properties / Y. Li, G. Grynova, F. Saenz [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 33. – P. 8058-8065.

71. Iqbal N. Access to Multi-Functionalized Benzofurans through Aryl-Nickelation of Alkynes: Efficient Synthesis of Anti-Arrhythmic Drug Amiodarone /

N. Iqbal, N. Iqbal, D. Maiti, E. J. Cho // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – Vol. 58. – № 44. – P. 15808-15812.

72. Doi R. Nickel-Catalyzed Acyl Group Transfer of *o*-Alkynylphenol Esters Accompanied by C-O Bond Fission for Synthesis of Benzo[*b*]furan / R. Doi, K. Shimizu, Y. Ikemoto [et. al.] // *ChemCatChem.* – 2021. – Vol. 13. – № 8. – P. 2086-2092.

73. Gay R. M. FeCl₃-Diorganyl Dichalcogenides Promoted Cyclization of 2-Alkynylanisoles to 3-Chalcogen Benzo[*b*]furans / R. M. Gay, F. Manarin, C. C. Schneider [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75. – № 16. – P. 5701-5706.

74. Le Q. Gold(I)-NHC-catalysed synthesis of benzofurans via migratory cyclization of 2-alkynylaryl ethers / Q. Le, C. C. Dillon, D. A. Lichtenstein // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – Vol. 18. – № 40. – P. 8186-8191.

75. Kanazawa C. Phosphazene base-catalyzed intramolecular cyclization for efficient synthesis of benzofurans *via* carbon-carbon bond formation / C. Kanazawa, K. Goto, M. Terada // *Chem. Commun.* – 2009. – № 35. – P. 5248-5250.

76. Inamoto K. Synthesis of 3-Carboxylated Indoles through a Tandem Process Involving Cyclization of 2-Ethynylanilines Followed by CO₂ Fixation in the Absence of Transition Metal Catalysts / K. Inamoto, N. Asano, Y. Nakamura [et. al.] // *Org. Lett.* – 2012. – Vol. 14. – № 10. – P. 2622-2625.

77. Kondoh A. Synthesis of diarylalkanes through intramolecular/intermolecular addition sequence by auto-tandem catalysis with strong Brønsted base / A. Kondoh, C. Ma, M. Terada // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – № 74. – P. 10894-10897.

78. Cardillo G. Reaction of *ortho* alkenyl- and alkylphenols with 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) / G. Cardillo, R. Cricchio, L. Merlini // *Tetrahedron.* – 1971. – Vol. 27. – P. 1875-1883.

79. Nicolaides D. N. The Synthesis of Some Pyrano[2,3-*g*]chromene-2,7-diones and Furo[2,3-*g*]chromen-6-ones / D. N. Nicolaides, K. C. Fylaktakidou, K. E. Litinas, S. G. Adamopoulos // *J. Heterocyclic Chem.* – 1998. – Vol. 35. – № 1. – P. 91-96.

80. Lattanzi A. Novel Highly Regioselective VO(acac)₂/TBHP Mediated Oxidation of *o*-Alkenyl Phenols to *o*-Hydroxybenzyl Ketones / A. Lattanzi, A. Senatore, A. Massa, A. Scettri // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – № 9. – P. 3691-3694.
81. Pan C. An Efficient Method to Synthesize Benzofurans and Naphthofurans / C. Pan, J. Yu, Y. Zhou [et. al.] // *Synlett.* – 2006. – № 11. – P. 1657-1662.
82. Duan X. F. A Facile Two-Step Synthesis of 2-Arylbenzofurans Based on the Selective Cross McMurry Couplings / X. F. Duan, J. Zeng, Z.-B. Zhang, G.-F. Zi // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72. – № 26. – P. 10283-10286.
83. Singh F. V. Hypervalent Iodine Mediated Oxidative Cyclization of *o*-Hydroxystilbenes into Benzo- and Naphthofurans / F. V. Singh, T. Wirth // *Synthesis.* – 2012. – Vol. 44. – № 8. – P. 1171-1177.
84. Yang D. One-Step Synthesis of Substituted Benzofurans from *ortho*-Alkenylphenols *via* Palladium-Catalyzed C-H Functionalization / D. Yang, Y. Zhu, N. Yang [et. al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – Vol. 358. – № 11. – P. 1731-1735.
85. Liao B. A novel efficient protocol for preparation of 3-formyl-2-arylbenzo[*b*]furan derivatives / B. Liao, L. Ruan, M. Shi [et. al.] // *Tetrahedron. Lett.* – 2014. – Vol. 55. – № 21. – P. 3274-3277.
86. Nakamura A. Selective synthesis of 3-formylbenzofuran and 3-acylbenzofuran using a chalcone rearrangement strategy / A. Nakamura, A. Imamiya, Y. Ikegami [et. al.] // *RSC Adv.* – 2022. – Vol. 12. – № 47. – P. 30426-30431.
87. Ruan L. An efficient approach to construct 2-arylbenzo[*b*]furans from 2-methoxychalcone epoxides / L. Ruan, M. Shi, S. Mao [et. al.] // *Tetrahedron.* – 2014. – Vol. 70. – № 5. – P. 1065-1070.
88. Liou Y. C. Phosphine-Catalyzed Chemoselective Reduction/Elimination/Wittig Sequence for Synthesis of Functionalized 3-Alkenyl Benzofurans / Y. C. Liou, H. W. Wang, A. Edukondalu, W. Lin // *Org. Lett.* – 2021. – Vol. 23. – № 8. – P. 3064-3069.
89. Tan J. Synthesis of 2,3-disubstituted Benzofuran via HNTf₂/TMSOTf Catalyzed Intermolecular Reaction of *o*-alkenyl phenols and Aldehydes / J. Tan, R. Wang, L. Xu [et. al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2023. – Vol. 365. – № 7. – P. 983-989.

90. Terao Y. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Benzyl Ketones and α,β -Unsaturated Carbonyl and Phenolic Compounds with *o*-Dibromobenzenes to Produce Cyclic Products / Y. Terao, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – Vol. 72. – № 10. – P. 2345-2350.

91. Willis M. C. Palladium-Catalyzed Intramolecular *O*-Arylation of Enolates: Application to Benzo[*b*]furan Synthesis / M. C. Willis, D. Taylor, A. T. Gillmore // Org. Lett. – 2004. – Vol. 6. – № 25. – P. 4755-4757.

92. Raders S. M. Di-*tert*-butylneopentylphosphine (DTBNpP): An Efficient Ligand in the Palladium-Catalyzed α -Arylation of Ketones / S. M. Raders, J. M. Jones, J. G. Semmes [et. al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – № 33. – P. 7395-7404.

93. Arisawa M. Rhodium-catalyzed synthesis of benzofurans by the reaction of ketones and *o*-difluorobenzenes / M. Arisawa, S. Nakane, M. Kuwajima [et. al.] // Heterocycl. – 2012. – Vol. 2012. – Vol. 86. – № 2. – P. 1103-1118.

94. Wang H. S. Ga(OTf)₃-mediated synthesis of substituted benzofurans / H. S. Wang, C. K. Chan, M. Y. Chang // Tetrahedron. – 2016. – Vol. 72. – № 33. – P. 5132-5141.

95. Naveen T. Copper/P(*t*Bu)₃-Mediated Regiospecific Synthesis of Fused Furans and Naphthofurans / T. Naveen, A. Deb, D. Maiti // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56. – № 4. – P. 1111-1115.

96. Zhang Q. A novel base-promoted intramolecular cyclization approach for the synthesis of benzofurans, benzothiophenes and indoles / Q. Zhang, H. Nie, K. Zhang [et. al.] // Tetrahedron. – 2022. – Vol. 116. – P. 132815.

97. Mudiganti N. V. S. Ytterbium triflate-catalyzed conjugate addition of β -ketoesters to activated 1,4-naphthoquinones / N. V. S. Mudiganti, S. Claessens, N. D. Kimpe // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – № 8. – P. 1716-1723.

98. Yadav P. Design, synthesis, docking and anti-inflammatory evaluation of novel series of benzofuran based prodrugs / P. Yadav, P. Singh, A. K. Tewari // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2014. – Vol. 24. – № 10. – P. 2251-2255.

99. Kumar S. Novel 5-substituted benzyloxy-2-arylbenzofuran-3-carboxylic acids as calcium activated chloride channel inhibitors / S. Kumar, W. Namkung, A. S. Verkman, P. K. Sharma // *Bioorg. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 20. – № 14. – P. 4237-4244.

100. Mothe S. R. Efficient synthesis of 3-acyl-5-hydroxybenzofurans via copper(II) triflate-catalyzed cycloaddition of unactivated 1,4-benzoquinones with 1,3-dicarbonyl compounds / S. R. Mothe, D. Susanti, P. W. H. Chan // *Tetrahedron. Lett.* – 2010. – Vol. 51. – № 16. – P. 2136-2140.

101. Wu F. Synthesis of Benzofurans from Ketones and 1,4-Benzoquinones / F. Wu, R. Bai, Y. Gu // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – Vol. 358. – № 14. – P. 2307-2316.

102. Liang L. Phosphine-Mediated Sequential Annulation Reaction: Access to Functionalized Benzofurans and 4, 5-Dihydrobenzofurans / L. Liang, X. Dong, Y. Huang // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 33. – P. 7882-7886.

103. Ao J. Acid-promoted furan annulation and aromatization: An access to benzo[*b*]furan derivatives / J. Ao, Y. Liu, S. Jia [et. al.] // *Tetrahedron.* – 2018. – Vol. 74. – № 4. – P. 433-440.

104. Yu S. Cu(II)-Mediated C–C/C–O Bond Formation via C–H/C–C Bond Cleavage: Access to Benzofurans Using Amide as a Traceless Directing Group / S. Yu, N. Lv, Z. Liu, Y. Zhang // *Adv. Synth. Catal.* – 2011. – Vol. 353. – № 11. – P. 1825-1864.

105. Duan X. F. A Convenient Two-Step Synthesis of 2-Arylbenzofurans / X. F. Duan, J.-X. Feng, Z.-B. Zhang // *Synthesis.* – 2010. – Vol. 3. – P. 515-519.

106. Zheng H. X. Strategy for Overcoming Full Reversibility of Intermolecular Radical Addition to Aldehydes: Tandem C–H and C–O Bonds Cleaving Cyclization of (Phenoxymethyl)arenes with Carbonyls to Benzofurans / H. X. Zheng, X. H. Shan, J. P. Qu, Y. B. Kang // *Org. Lett.* – 2018. – Vol. 20. – № 11. – P. 3310-3313.

107. Sheradsky T. Application of the Fischer indole synthesis to the preparation of benzofurans / T. Sheradsky // *Tetrahedron. Lett.* – 1966. – № 43. – P. 5225-5227.

108. Miyata O. Efficient [3,3]-sigmatropic rearrangement accelerated by a trifluoroacetyl group: synthesis of benzofurans under mild conditions / O. Miyata,

N. Takeda, Y. Morikami, T. Naito // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – Vol. 1. – № 2. – P. 254-256.

109. Miyata O. Highly Effective Synthetic Methods for Substituted 2-Arylbenzofurans Using [3,3]-Sigmatropic Rearrangement: Short Syntheses of Stemofuran A and Eupomatenoïd 6 / O. Miyata, N. Takeda, T. Naito // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. – № 11. – P. 1761-1763.

110. Maimone T. J. Pd-Catalyzed O-Arylation of Ethyl Acetohydroximate: Synthesis of *O*-Arylhydroxylamines and Substituted Benzofurans / T. J. Maimone, S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 29. – P. 9990-9991.

111. Gao H. Scalable, Transition-Metal-Free Direct Oxime *O*-Arylation: Rapid Access to *O*-Arylhydroxylamines and Substituted Benzo[*b*]furans / H. Gao, Q.-L. Xu, C. Keene, L. Kürti // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – № 29. – P. 8883-8887.

112. Chen C.-X. Indium Trichloride Catalyzed Synthesis of 2-Aryl-3-aminobenzofuran Derivatives by a Three-Component Reaction of Phenols, Arylglyoxal Monohydrates and *para*-Toluenesulfonamide / C.-X. Chen, L. Liu, D.-P. Yang [et. al.] // *Synlett.* – 2005. – № 13. – P. 2047-2051.

113. Karami B. Synthesis of a novel class of benzofurans via a three-component, regioselective intramolecular heterocyclization reaction / B. Karami, S. Khodabakhshi, F. Hashemi // *Tetrahedron. Lett.* – 2013. – Vol. 54. – № 28. – P. 3583-3585.

114. He G.-X. Synthesis and antitumor evaluation of 2,3-diarylbenzofuran derivatives on HeLa cells / G.-X. He, J.-M. Yuan, H.-M. Zhu [et. al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 27. – № 8. – P. 1660-1664.

115. Cheng X. FeCl₃ or MeSO₃H-promoted multicomponent reactions for facile synthesis of structurally diverse furan analogues / X. Cheng, X. Zhang, Z. Chen // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – Vol. 16. – № 23. – P. 4279-4287.

116. Gorbunov Yu. O. Synthesis of substituted benzofurans by condensation of arylglyoxals with enols and phenols / Yu. O. Gorbunov, A. N. Komogortsev, V. S. Mityanov [et. al.] // *Rus. Chem. Bull.* – 2018. – Vol. 67. – № 3. – P. 504-509.

117. Lichitsky B. V. Synthesis of substituted benzofuran-3-ylacetic acids based on three-component condensation of polyalkoxyphenols, arylglyoxals and Meldrum's

acid / B. V. Lichitsky, A. D. Tretyakov, A. N. Komogortsev [et. al.] // Mendeleev Commun. – 2019. – Vol. 29. – № 5. – P. 587-588.

118. Lichitsky B. V. Synthesis of novel substituted (4*H*-furo[2,3-*h*]chromen-9-yl)-acetic acids *via* multicomponent reaction of flavones, arylglyoxals and Meldrum's acid / B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev [et. al.] // Tetrahedron. Lett. – 2021. – Vol. 83. – № 12. – P. 131980.

119. Gorbunov Yu. O. Synthesis of condensed furylacetic acids based on multicomponent condensation of heterocyclic enols with arylglyoxals and Meldrum's acid / Yu. O. Gorbunov, B. V. Lichitsky, A. N. Komogortsev [et. al.] // Chem. Heterocycl. Compd. – 2018. – Vol. 54. – P. 692-695.

120. Lichitsky B. V. 2-(2-(4-Methoxyphenyl)furo[3,2-*h*]quinolin-3-yl)acetic Acid / B. V. Lichitsky, A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina // Molbank 2022. – 2022. – Vol. 1. M1315.

121. Lichitsky B. V. 2-(5-Acetyl-7-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)benzofuran-3-yl)acetic Acid / B. V. Lichitsky, A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina // Molbank 2022. – 2022. – Vol. 2. M1357.

122. Komogortsev A. N. Investigation of the multicomponent reaction of 5-hydroxy-2-methyl-4*H*-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.

123. Komogortsev A. N. Straightforward one-step approach towards novel derivatives of 9-oxo-5,6,7,9-tetrahydrobenzo[9,10]heptaleno[3,2-*b*]furan-12-yl)acetic acid based on the multicomponent reaction of colchicine, arylglyoxals and Meldrum's acid / A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina // Tetrahedron. Lett. – 2021. – Vol. 78. – P. 153292.

124. Suzuki T. Photochemistry of Vinyl Halides. Formation of Benzofurans by Photolysis of β -(*o*-Methoxyphenyl)vinyl Bromides / T. Suzuki, T. Kitamura, T. Sonoda [et. al.] // J. Org. Chem. – 1981. – Vol. 46. – № 26. – P. 5324-5328.

125. Iwamoto H. Intra- and intermolecular photocyclization of vinylbenzo-1,4-quinones / H. Iwamoto, A. Takuwa, K. Hamada, R. Fujiwara // J. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 1. – № 5. – P. 575-582.

126. Otsuki T. The Photochemical Reaction of 2-Alkoxy-1,4-naphthoquinones with Olefins. III. The Re-examination of the Structures of the Photo-addition Compounds and the Reaction Mechanism / T. Otsuki // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 49. – № 9. – P. 2596-2605.

127. Ochiai M. Photocyclisation Between Allyltrimethylsilane and 1,4-Naphthoquinone and Ring Cleavage of the Resulting Cyclobutane Assisted by the Trimethylsilyl Group / M. Ochiai, M. Arimoto, E. Fujita // J. Chem. Soc., Chem Commun. – 1981. – № 10. – P. 460-461.

128. Maruyama K. Photoinduced Electron-Transfer-Initiated Aromatic Cyclization / K. Maruyama, T. Otsuki, S. Tai // J. Org. Chem. – 1985. – Vol. 50. – № 1. – P. 52-60.

129. Kobayashi K. Photoinduced Molecular Transformations. 140. New One-Step General Synthesis of Naphtho[2,3-b]furan-4,9-diones and Their 2,3-Dihydro Derivatives by the Regioselective [3 + 2] Photoaddition of 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinones with Various Alkynes and Alkenes: Application of the Photoaddition to a Two-step Synthesis of Maturinone / K. Kobayashi, H. Shimizu, A. Sasaki, H. Suginome // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – № 17. – P. 4614-4618.

130. Tan H. An Efficient Synthesis of Naphtho[2,3-b]furan-4,9-diones via Visible-Light-Mediated [3+2] Cycloaddition Reaction / H. Tan, Z. Qi, Y. Yu [et. al.] // Mol. – 2023. – Vol. 28. – № 12. – P. 4751.

131. Gao F. Synthesis of carbonylated heteroaromatic compounds *via* visible-light-driven intramolecular decarboxylative cyclization of *o*-alkynylated carboxylic acids / F. Gao, J.-T. Wang, L.-L. Liu // Chem. Commun. – 2017. – Vol. 53. – № 61. – P. 8533-8536.

132. Xia Z. Photosensitized oxidative addition to gold(I) enables alkynylative cyclization of *o*-alkynylphenols with iodoalkynes / Z. Xia, V. Corce, F. Zhao // Nat. Chem. – 2019. – Vol. 11. – P. 797-805.

133. Choi H. D. Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzofuran Derivatives from Substituted Phenols / H. D. Choi, P. J. Seo, B. W. Son // J. Kor. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 45. – № 5. – P. 500-504.

134. Choi H. D. Synthesis of 5-Chloro-3-[4-(3-diethylaminopropoxy)benzoyl]-2-(4-methoxyphenyl)benzofuran as a β -Amyloid Aggregation Inhibitor / H. D. Choi, P. J. Seo, B. W. Son, B. W. Kang // Arch. Pharm. Res. – 2003. – Vol. 26. – № 12. – P. 985-989.

135. Thasana N. Synthesis of aryl α -keto esters via the rearrangement of aryl cyanohydrin carbonate esters / N. Thasana, V. Prachyawarakorn, S. Tontoolarug, S. Ruchirawat // Tetrahedron. Lett. – 2003. – Vol. 44. – № 5. – P. 1019-1021.

136. Begala M. Unexpected one-step synthesis of 3-benzoyl-2-phenylbenzofurans under Wittig conditions / M. Begala, P. Caboni, M. J. Matos, G. L. Delogu // Tetrahedron. Lett. – 2018. – Vol. 59. – № 18. – P. 1711-1714.

137. Liu Y.-C. Synthesis of Functionalized Benzofurans from para-Quinone Methides via Phospha-1,6-Addition/*O*-Acylation/Wittig Pathway / Y.-C. Liu, P. Karanam, Y.-J. Jang, W. Lin // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – № 19. – P. 8008-8012.

138. Srinivas K. Interrupting Base-Mediated Benzofuran Ring Transformation with Michael Acceptors / K. Srinivas, R. Sharma, C. V. Ramana // J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 82. – № 18. – P. 9816-9823.

139. Tang Y. Collective Syntheses of 2-(3-Methylbenzofuran-2-yl)phenol-Derived Natural Products by a Cascade [3,3]-Sigmatropic Rearrangement/Aromatization Strategy / Y. Tang, C. Jiang, X. Zhang [et. al.] // J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 82. – № 20. – P. 11102-11109.

140. Hu Z. Metal-Free Triple Annulation of Ene–Yne–Ketones with Isocyanides: Domino Access to Furan-Fused Heterocycles via Furoketenimine / Z. Hu, J. Dong, Z. Li [et. al.] // Org. Chem. – 2018. – Vol. 20. – № 21. – P. 6750-6754.

141. Khoobi M. A One-Pot Domino C-H, C-C Activation in Coumarins: Fast Track to 2,3-diaryl benzo[b]furans / M. Khoobi, F. Molaverdi, F. Jafarpour [et. al.] // Org. Chem. – 2015. – Vol. 51. – № 58. – P. 11713-11716.

142. Lichitsky B. V. Synthesis of substituted benzofuran-3-ylacetic acids based on three-component condensation of polyalkoxyphenols, arylglyoxals and Meldrum's acid / B. V. Lichitsky, A. D. Tretyakov, A. N. Komogortsev [et. al.] // *Mendeleev Commun.* – 2019. – Vol. 29. – № 5. – P. 587-588.

143. Lichitsky B. V. Synthesis of condensed furylacetic acids based on multicomponent condensation of heterocyclic enols with arylglyoxals and Meldrum's acid / B. V. Lichitsky, C. V. Milyutin, V. G. Melekhina [et. al.] // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2021. – Vol. 57. – P. 13-19.

144. Lichitsky B. V. Synthesis of substituted naphtho[1,2-b]benzofuran-7(8H)-ones via photoinduced rearrangement of 4H-chromen-4-one derivatives / B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev [et. al.] // *Org. Biom. Chem.* – 2020. – Vol. 18. – № 13. – P. 2501-2509.

145. Lvov A. G. Photoinduced Skeletal Rearrangement of Diarylethenes Comprising Oxazole and Phenyl Rings / A. G. Lvov, V. Z. Shirinian, V. V. Kachala [et. al.] // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16. – № 17. – P. 4532-4535.

146. Ho T. Novel Photochemical Rearrangement of Styrylfurans / T. Ho, J. Wu, S. Wang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – № 17. – P. 2558-2560.

147. Fan J. Synthesis of Benzoaryl-5-yl(2-hydroxyphenyl)methanones via Photoinduced Rearrangement of (E)-3-Arylvinyl-4H-chromen-4-ones / J. Fan, T. Wang, C. Li // *Org. Lett.* – 2017. – Vol. 19. – № 21. – P. 5984-5987.

148. Claret J. Role of dichloromethane in the photocyclization-oxidation of vinylheterocyclic systems / J. Claret, I. Fernandez, C. Galvez, R. Lapouyade // *J. Photochem. Photobiol. Chem.* – 1991. – Vol. 55. – № 3. – P. 347-359.

149. Ruiji L. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes / L. Ruiji, T. Nakashima, R. Kanazawa [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – № 45. – P. 16250-16257.

150. Ruiji L. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes / L. Ruiji, T. Nakashima, R. Kawai [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2017. – Vol. 53. – № 31. – P. 4339-4341.

151. Martin C. J. Recent progress in development of photoacid generators / C. J. Martin, G. Rapenne, T. Nakashima, T. Kawai // *J. Photochem. Photobiol.* – 2018. – Vol. 34. – P. 41-51.

152. Berro A. J. Super-resolution optical measurement of nanoscale photoacid distribution in lithographic materials / A. J. Berro, A. J. Berglund, P. T. Carmichael [et. al.] // *ACS nano.* – 2012. – Vol. 6. – № 11. – P. 9496-9502.

153. Mizutsu R. Photo-Lewis Acid Generator Based on Radical-Free 6π Photocyclization Reaction / R. Mizutsu, R. Asato, C. J. Martin [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – № 51. – P. 20043-20047.

154. Yang L. A Reversible Proton Generator with On/Off Thermoswitch / L. Yang, L. C. da Silva, H. Therien- Aubin [et. al.] // *Macromol. Rapid Commun.* – 2019. – Vol. 40. – № 6. – P. 1800713.

155. Irie M. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators / M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – № 24. – P. 12174-12277.

156. Herder M. Improving the fatigue resistance of diarylethene switches / M. Herder, B. Schmidt, L. Grubert [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – № 7. – P. 2738-2747.

157. Lvov A. G. Post-modification of the ethene bridge in the rational design of photochromic diarylethenes / A. G. Lvov, Y. Yokoyama, V. Z. Shirinian // *Chem. Rec.* – 2020. – Vol. 20. – № 1. – P. 51-63.

158. Majee D. Dithienylethene-Based Photoswitchable Catalysts: State of the Art and Future Perspectives / D. Majee, S. Presolski // *ACS Catal.* – 2021. – Vol. 11. – № 4. – P. 2244-2252.

159. Lichitsky B. V. 2-(2-(4-Methoxyphenyl)-4,9-dimethyl-7-oxo-7H-furo[2,3-f]chromen-3-yl)acetic Acid / B. V. Lichitsky, A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina // *Molbank.* – 2021. – Vol. 4. M1304.

160. Elming N. The Preparation of Pyrroles from Furans / N. Elming, N. Clauson-Kaas, M. Rottenberg [et. al.] // *Acta Chem. Scandinavica.* – 1952. – Vol. 6. – P. 867-874.

161. Dumoulin H. Synthesis of New Phenylpyrrolylpyrroles / H. Dumoulin, S. Rault, M. Robba // J. Heterocycl. Chem. – 1995. – Vol. 32. – № 6. – P. 1703-1707.

162. Paillet-Loilier M. Phenylpyrroles, a New Chemolibrary Virtual Screening Class of 5-HT₇ Receptor Ligands / M. Paillet-Loilier, F. Fabis, A. Lepailleur [et. al.] // Biorg. Med. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 15. – № 16. – P. 3753-3757.

163. Lee C. K. Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of 1-Arylpyrroles / C. K. Lee, J. H. Jun, J. S. Yu // J. Heterocycl. Chem. – 2000. – Vol. 37. – № 1. – P. 15-24.

164. Wu P. Novel Pyrrolobenzoxaboroles: 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.

165. Pang A. H. Discovery of Allosteric and Selective Inhibitors of Inorganic Pyrophosphatase from Mycobacterium tuberculosis / A. H. Pang, A. Garzan, M. J. Larsen [et. al.] // ACS Chem. Biol. – 2016. – Vol. 11. – № 11. – P. 3084-3092.

166. Kolos N. N. Three-component synthesis of tetrasubstituted pyrroles by condensation with amines and arylglyoxals / N. N. Kolos, V. V. Zubar, I. V. Omelchenko, V. I. Musatov // Chem. Heterocycl. Compd. – 2016. – Vol. 52. – № 4. – P. 237-243.

167. Noruzian F. “On-water” one-pot four-component synthesis of novel 1*H*-furo[2,3-*c*]pyrazole-4-amine derivatives / F. Noruzian, A. Olyaei, R. Hajinasiri // Res. Chem. Intermed. – 2019. – Vol. 45. – № 9. – P. 4383-4394.

168. Modugu N. R. *p*-TSA-catalyzed facile and efficient one-pot eco-friendly synthesis of novel isoxazolyl amino furo[3,2-*c*]quinolinone derivatives in aqueous medium / N. R. Modugu, P. K. Pittala // Tetrahedron Lett. – 2017. – Vol. 58. – № 40. – P. 3859-3863.

169. Komogortsev A. N. The synthesis of novel type of α -aminoketones containing allomaltol fragment / A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina, B. V. Lichitsky // Synth. Commun. – 2021. – Vol. 51. – № 5. – P. 701-708.

170. Komogortsev A. N. New approach to the synthesis of substituted 7*H*-furo[3,2-*b*]pyran-7-ones based on 5-hydroxy-2-methyl-4*H*-pyran-4-one derivatives /

A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, A. D. Tretyakov [et. al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 2019. – Vol. 56. – № 9. – P. 3081-3087.

171. Komogortsev A. N. Novel one-pot approach to 2-aminofuran derivatives via multicomponent reaction of 3-hydroxy-4H-pyran-4-ones, α -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.

172. Merslavic M. Transformations of N-heteroarylformamidines and N-heteroarylformamidine oximes new syntheses and transformations of oxazolo[5,4-c]pyridazines / M. Merslavic, B. Stanovnic, M. Tisler // *Monatsh. Chem.* – 1986. – Vol. 117. – № 11. – P. 221-230.

173. Matthies D. Über die Bildung von 3-Acetylamino-5-methyl-2-phenylbenzofuran / D. Matthies, B. Bartsch, U. Blanck // *Arch. Pharm. Med. Chem.* – 1985. – Vol. 318. – № 5. – P. 473-475.

174. Erba E. ν -Triazolines. Part 40.¹ Thermal and photochemical transformations of 1-biaryl-5-amino-4,5-dihydro- \bar{i} -triazoles: a new synthetic approach to 6-alkylphenanthridines and aza-analogs / E. Erba, D. Pocar, P. Trimarco // *J. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 1. – P. 3535-3539.

175. Alonso R. New Light-Induced Iminyl Radical Cyclization Reactions of Acyloximes to Isoquinolines / R. Alonso, P. J. Campos, B. Garcia, M. A. Rodriguez // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8. – № 16. – P. 3521-3523.

176. Alonso R. Photochemistry of acyloximes: synthesis of heterocycles and natural products / R. Alonso, A. Caballero, P. J. Campos, M. A. Rodriguez // *Tetrahedron.* – 2010. – Vol. 66. – № 46. – P. 8828-8831.

177. Jiang H. Visible-Light-Promoted Iminyl-Radical Formation from Acyl Oximes: A Unified Approach to Pyridines, Quinolines, and Phenanthridines / H. Jiang, X. An, K. Tong [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 13. – P. 4055-4059.

178. Fu W. An approach to 6-trifluoromethyl-phenanthridines through visible-light-mediated intramolecular radical cyclization of trifluoroacetimidoyl chlorides / W. Fu, M. Zhu, F. Xu [et. al.] // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 33. – P. 17226-17229.

179. Váña L. Synthesis of Aza[*n*]phenacenes (*n* = 4–6) via Photocyclodehydrochlorination of 2-Chloro-*N*-aryl-1-naphthamides / L. Váña, M. Jakubec, J. Sýkora [et. al.] // J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 86. – № 19. – P. 13252-13264.

180. Váña L. Synthesis of Aza[*n*]helicenes (*n* = 4–7) via Photocyclodehydrochlorination of 1-Chloro-*N*-aryl-2-naphthamides / L. Váña, M. Jakubec, J. Sýkora [et. al.] // J. Org. Chem. – 2022. – Vol. 87. – № 11. – P. 7150-7166.

181. Fanga Y. Expedited access to thieno[3,2-*c*]quinolin-4(5*H*)-ones and benzo[*h*]-1,6-naphthyridin-5(6*H*)-ones via a continuous flow photocyclization method / Y. Fanga, G. K. Tranmer // Org. Biomol. Chem. – 2016. – Vol. 14. – № 46. – P. 10799-10803.

182. Luo J. K. The synthesis of novel polycyclic heterocyclic ring systems *via* photocyclization. 23. Naphtho[2',1':4,5]thieno-[2,3-*c*]naphtho[2,1-*f*]quinoline / J. K. Luo, M.-P. Cabal, R. F. Federspiel, R. N. Castle // J. Heterocycl. Chem. – 2001. – Vol. 38. – № 1. – P. 137-140.

183. Park Y. T. Photoreaction of 2-Halo-*N*-pyridinylbenzamide: Intramolecular Cyclization Mechanism of Phenyl Radical Assisted with *n*-Complexation of Chlorine Radical / Y. T. Park, C. H. Jung, M. S. Kim [et. al.] // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – № 7. – P. 2197-2206.

184. Liscio P. Scaffold hopping approach on the route to selective tankyrase inhibitors / P. Liscio, A. Carotti, S. Ascitti [et. al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 87. – P. 611-623.

185. Vijayalakshmi S. A new synthesis of 6,7-dichloro-dibenzo[*c,f*][2,7]-naphthyridines *via* photocyclization / S. Vijayalakshmi, S. P. Rajendran // Org. Prep. Proced. Int. – 1998. – Vol. 30. – № 3. – P. 356-359.

186. Sarker M. I. Photochemical electrocyclic ring closure and leaving group expulsion from *N*-(9-oxothioxantheny)benzothiophene carboxamides / M. I. Sarker, T. Shahrin, M. G. Steinmetz, Q. K. Timerghazin // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – Vol. 12. – № 2. – P. 309-322.

187. Kanaoka Y. Photocyclization of benzanilides to phenanthridones with elimination of the *ortho*-methoxy-group / Y. Kanaoka, K. Itoh // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1973. – № 18. – P. 647-648.

188. Cleveland P. G. Non-oxidative photocyclization of alkyl-substituted acrylic acid anilides to dihydrocarbostyrils / P. G. Cleveland, O. L. Chapman // Chem. Commun. – 1967. – № 20. – P. 1064-1065.

189. Bach T. Enantioselective [6 π]-Photocyclization Reaction of an Acrylanilide Mediated by a Chiral Host. Interplay between Enantioselective Ring Closure and Enantioselective Protonation / T. Bach, B. Grosch, T. Strassner, E. Herdtweck // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68. – № 3. – P. 1107-1116.

190. Yin J. Photoelectrocyclization Reactions of Amidonaphthoquinones / J. Yin, M. B. Landward, J. D. Rainier // J. Org. Chem. – 2020. – Vol. 85. – № 6. – P. 4298-4311.

191. Boeyen J. C. A. Crystallographic study of restricted rotation in *o*-formanilides / J. C. A. Boeyen, L. Denner, D. G. Evans // J. Crystallorg. Spectrosc. Res. – 1988. – Vol. 18. – № 2. – P. 175-187.

192. Martinez A. G. A Computational and Experimental Study on the Relative Stabilities of *Cis* and *Trans* Isomers of *N*-Alkylamides in Gas Phase and in Solution / A. G. Martinez, E. T. Vilar, A. G. Fraile, P. M. Ruiz // J. Phys. Chem. – 2002. – Vol. 106. – № 19. – P. 4942-4950.

193. Neuman R. C. Hindered rotation in *N*-methylformamide. A peptide-bond model system / R. C. Neuman, V. Jonas, K. Anderson, R. Barry // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1971. – Vol. 44. – № 5. – P. 1156-1161.

194. Manea V. P. Conformations and Relative Stabilities of the *Cis* and *Trans* Isomers in a Series of Isolated *N*-Phenylamides / V. P. Manea, K. J. Wilsom, J. R. Cable // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119. – № 8. – P. 2033-2039.