

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи



Корженко Кирилл Сергеевич

**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ
ТРАНСФОРМАЦИИ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ
4*H*-ХРОМЕНОВ**

1.4.3. Органическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Осянин Виталий Александрович

Самара 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-НИТРОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ (литературный обзор)	10
1.1. Химические свойства алкокси-2-нитроэтанов	10
1.1.1. Реакции нуклеофильного присоединения	10
1.1.2. Реакции циклоприсоединения	17
1.1.3. Другие превращения	18
1.2. Химические свойства 2-нитрогликалей	19
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	33
2.1. Синтез исходных электронодефицитных 4 <i>H</i> -хроменов	33
2.2. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с N-нуклеофилами	41
2.2.1. Реакции β -карбонилзамещенных хроменов с аминами. Синтез аминокроменов	41
2.2.2. Взаимодействие бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил-3-арилпроп-2-ен-1-онов с бензиламинами	47
2.2.3. Реакция хромен-3-карбальдегида с N-нуклеофилами	48
2.2.4. Превращения метил-2-(1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил)-2-оксоацетата под действием азотсодержащих 1,3- и 1,4- <i>N,N</i> -бинуклеофилов	53
2.3. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с C-нуклеофилами	55
2.3.1. Реакция метил-2-(1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил)-2-оксоацетата с 2-цианометилбензимидазолом	55
2.3.2. Реакции электронодефицитных 1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия	57
2.3.3. Превращения β -карбонилзамещенных 1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов в условиях реакции Анри	61
2.3.4. Дивергентные трансформации β -нитрозамещенных бензохроменов в реакциях с алкилиденмалонитрилами	69
2.3.5. Реакции β -нитрохроменов с метиленактивными нитрилами	87
2.4. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с реагентом Козера	111
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	120
3.1. Реагенты и оборудование	120
3.2. Синтез исходных электронодефицитных хроменов	121
3.2.1. Синтез карбонилзамещенных 1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов	121
3.2.2. Синтез 2-арил-1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов и 2-арил-1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов	128

3.3.	Взаимодействие электронодефицитных хроменов с N-нуклеофилами	134
3.3.1.	Реакция 1-арил-1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-карбальдегидов с вторичными циклическими аминами	134
3.3.2.	Взаимодействие 1-(1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроман-3-ил)пиперидинов с ароматическими аминами	136
3.3.3.	Взаимодействие (1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-онов с бензиламинами	140
3.3.4.	Реакции хромон-3-карбальдегида с N-нуклеофилами	142
3.3.5.	Взаимодействие метил-2-(1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил)-2-оксоацетата с 1,3- и 1,4-N,N-бинуклеофилами	146
3.4.	Взаимодействие электронодефицитных хроменов с C-нуклеофилами	148
3.4.1.	Реакция метил-2-(1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромен-2-ил)-2-оксоацетата с 2-цианометилбензимидазолом	148
3.4.2.	Взаимодействие электронодефицитных 1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия	149
3.4.3.	β -Карбонилзамещенные 1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хромены в условиях реакции Анри	151
3.4.4.	Перегруппировка 3-арил-1 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]хроменов в 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1- <i>b</i>]фураны	156
3.4.5.	Взаимодействие β -нитрозамещенных бензохроменов с этилиденмалонитрилами	157
3.4.6.	Синтез 11 <i>H</i> -бензо[<i>f</i>]фуоро[3,2- <i>b</i>]хроменов	171
3.4.7.	Реакции β -нитрохроменов с метиленактивными нитрилами	176
3.5.	Взаимодействие электронодефицитных хроменов с реагентом Козера	196
3.5.1.	Получение и свойства α -алкоксихроменов и их бензаналогов	196
3.5.2.	Взаимодействие 2-амино-4 <i>H</i> -хромен-3-карбонитрилов с реагентом Козера	201
	ВЫВОДЫ	204
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	206

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1-Ad	адамантан-1-ил
2-Fu	фуран-2-ил
3-Fu	фуран-3-ил
All	аллил
Az	азол-1-ил
BINAP	2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
Bn	бензил
Boc	<i>трет</i> -бутоксикарбонил
CAN	нитрат аммония-церия(IV)
Cy	циклогексил
DABCO	1,4-диазабцикло[2.2.2]октан
DBU	1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен
DDQ	2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
<i>dr</i>	соотношение диастереомеров
<i>de</i>	соотношение энантиомеров
<i>ee</i>	энантиомерный избыток
EWG	электроноакцепторная группа
HTIB	гидрокси(тозилокси)иодбензол
LDA	диизопропиламид лития
LHMDS	бис(триметилсилил)амид лития
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -хлорнадбензойная кислота
Mes	2,4,6-триметилфенил
Mor	морфолино
NBS	N-бромсукцинимид
NHC	N-гетероциклический карбен
PPTS	тозилат пиридиния
Py	пиридин
Th	тиофен-2-ил
Δ	нагревание при температуре кипения растворителя
KCCB	константа спин-спинового взаимодействия
<i>n</i> -TSC	<i>n</i> -толуолсульфокислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние десятилетия функционализированные 4*H*-хромены, структурный фрагмент которых встречается в большом числе природных соединений, в первую очередь флавоноидов, стали привилегированной основой для разработки новых подходов к синтезу гетероциклических соединений, содержащих фармакофорные группы. При этом сами 4*H*-хромены наделены широким спектром биологической активности, в том числе антимикробной [1,2], противовирусной [3], противоопухолевой [4-6] и антидиабетической [7].

Анализ литературных данных показывает, что в отличие от 2*H*-изомеров 4*H*-хромены в синтезе гетероциклических систем используются значительно реже, что связано с их меньшей стабильностью и синтетической доступностью. Можно полагать, что введение акцепторной группы в сопряжение с оксивинильным фрагментом будет увеличивать их устойчивость вследствие пуш-пульной поляризации эндоциклической кратной связи пиранового цикла. Вместе с тем особенности электронного строения таких систем делает их удобными субстратами для построения новых гетероциклов с широким спектром биологического действия [8,9]. С другой стороны, наличие в продуктах подобных превращений высокополяризованной цепи сопряженных кратных связей обуславливает возможность их применения в качестве красителей, в органоэлектронике и других областях материаловедения.

Реакция Михаэля – это мощный инструмент в органическом синтезе, который позволяет эффективно вводить широкий спектр функциональных групп в органические субстраты и быстро наращивать молекулярную сложность вследствие образования новых связей С–С и С–гетероатом. При этом реакция Михаэля может инициировать сложную цепь последующих каскадных превращений. Ранее уже было продемонстрировано, что электронодефицитные 4*H*-хромены выступают ценными субстратами в подобных тандемных трансформациях, первой стадией которых являются реакции сопряженного присоединения [10, 11]. В то же время полиэлектрофильная природа пуш-пульных 4*H*-хроменов во многих случаях ставит проблему селективности превращений с участием моно- и бинуклеофилов, а также амбифильных реагентов, что в первую очередь объясняется недостаточностью накопленных знаний об их реакционной способности.

Таким образом, большое разнообразие доноров Михаэля, широкий спектр акцепторных групп в структуре исходных 4*H*-хроменов, а также неоднозначность протекания каскадных реакций с их участием делает изучение химических свойств данных

систем актуальным направлением в современной химии кислородсодержащих гетероциклов.

Цель и задачи научного исследования. Цель работы заключалась в создании новых методов получения гетероциклических систем на основе реакций нуклеофильного присоединения и окислительных трансформаций с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов и их бензаналогов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать широкий ряд пуш-пульных 4*H*-хроменов и их бензаналогов;
- исследовать взаимодействие β-карбонилзамещенных 4*H*-хроменов с N-нуклеофилами;
- изучить химический потенциал электронодефицитных 4*H*-хроменов в реакциях с различными СН-кислотами;
- разработать способ получения β-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов на основе реакции Анри;
- изучить окислительные превращения электронодефицитных 4*H*-хроменов под действием соединений поливалентного иода;
- исследовать фотофизические характеристики синтезированных гетероциклов.

Научная новизна. Впервые получены ацетил-, адамантаноил-, пивалоил- и метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромены, а также 1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-оны и 2-арил-N,N-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-амины. Предложен способ получения N-арилхромен-2-аминов трансаминированием 2-пиперидинохроменов ароматическими аминами. При взаимодействии 3-формилхромена и циклических аминов получены 3-(R₂N-метилен)хроменоны, 3,3'-[(1*H*-азол-1-ил)метилен]бис(4*H*-хромен-4-оны). Присоединение 1,3- и 1,4-бинуклеофилов к 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромену позволило синтезировать имидазо[1,2-*a*]пиримидин, хиноксалин-2(1*H*)-он, имидазо[1,2-*a*]пиридин. Впервые исследовано взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия в качестве C-нуклеофила. Разработан способ получения 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов из хроменкарбальдегидов в условиях реакции Анри. Установлено, что в случае ацетил-, адамантаноил- и пивалоил-замещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов выделенными продуктами оказываются 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромены, а в случае 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хроменов получены хромено[2,3-*b*]пиррол-9(1*H*)-оны. Изучены фотофизические свойства 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов. Показано, что при взаимодействии 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с алкилиденмалонитрилами происходит либо образование индено[1,2-*c*]ксантенов, либо

нафто[2,1-*b*]фуранов в результате сужения пиранового цикла. Наличие высокорекционноспособного электронодефицитного фрагмента аллилиденмалонитрила делает полученные нафто[2,1-*b*]фураны ценными строительными блоками для синтеза широкого спектра гетеро- и карбоароматических соединений. Продемонстрирована дивергентность взаимодействия 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с β-кетонитрилами, в результате которого могут быть получены как фуоро[3,2-*b*]хромены, так и метиновые соли, подвергающиеся дальнейшей трансформации в спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-оны. Впервые показана способность электронодефицитных 4*H*-хроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в реакции Михаэля. Установлено, что обработка электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов реагентом Козера в спиртовой среде приводит к 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хроменам.

Практическая значимость. На основе электронодефицитных 4*H*-хроменов разработаны способы получения функционализированных хроманов, 2,3-дигидропиридин-4(1*H*)-онов, имидазо[1,2-*a*]пиримидинов, хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-онов, нафто[2,1-*b*]фуранов, дигидроиндено[1,2-*c*]ксантенов, фуоро[3,2-*b*]хроменов и спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-онов. Структурный фрагмент ряда перечисленных гетероциклов встречается во многих биологически активных соединениях, в том числе природного происхождения и в фармацевтических препаратах, что определяет перспективность исследования их биологической активности. Исследование фотофизических свойств полученных гетероциклов позволило выявить вещества с высоким квантовым выходом флуоресценции, что открывает перспективы для их использования в медицине в качестве флуоресцентных меток или pH-сенсоров, а также в органической электронике.

Личный вклад автора заключается в самостоятельном изучении и анализе литературных данных, разработке плана синтеза, проведении экспериментов, а также их оптимизации. Самостоятельно исследованы фотофизические свойства полученных веществ, рассчитаны квантовые выходы флуоресценции, проведены квантово-химические расчеты. Все выводы, сделанные в работе, основаны на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии.

На защиту выносятся следующие положения:

- способы получения новых электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов, содержащих ацильную, метоксалильную и нитровинильную группы;
- новые подходы к синтезу гетероциклических систем, содержащих структурный фрагмент хроман-2-амин, 2,3-дигидропиридин-4(1*H*)-она, бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина, бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридина, хиноксалин-2(1*H*)-она, хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-она;

- превращения β -карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в условиях реакции Анри;
- дивергентные трансформации β -нитрозамещенных бензохроменов с участием алкилиденмалонитрилов;
- особенности поведения β -нитрозамещенных бензохроменов в реакциях с метиленактивными нитрилами;
- окислительные трансформации электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хромены;
- превращения 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилов в производные хинолина и кумарина.

Достоверность полученных данных обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных методов анализа для установления структуры и чистоты полученных соединений: данными рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F , включая двумерные корреляционные гетеро- и гомоядерные эксперименты (^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMBSC, ^1H - ^{13}C HMQC), ИК-спектроскопии, элементного анализа, хромато-масс- спектрометрии. Все аналитические данные получены с использованием современного научного оборудования центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Методология и методы диссертационного исследования. Для проведения исследований были использованы классические методы и приемы органического синтеза. Для разделения реакционных смесей и очистки синтезированных соединений использовались колоночная хроматография, флеш-хроматография и перекристаллизация. Структуру и чистоту полученных соединений устанавливали с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

Объекты исследования: электронодефицитные 4*H*-хромены и их бензаналоги.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в 11 тезисах докладов всероссийских и международных конференций: Международная научная конференция «Седьмой Северо-Кавказский симпозиум по органической химии» (Ставрополь, 2024); IV Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, 2024); III Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных

веществ для медицины и фармации» (Москва, 2023); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023); VII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2023); Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023» (Иркутск, 2023); X Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2022); II Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, 2022); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2021); XVII Менделеевская конференция молодых ученых (Иваново, 2019).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного химическим свойствам β -нитровиниловых эфиров, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 220 страницах, содержит 16 таблиц и 38 рисунков. Список цитируемой литературы включает 156 источников.

Диссертация выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 19-13-00421 и № 22-13-00253).

Автор выражает искреннюю благодарность своему учителю и научному руководителю – доктору химических наук, профессору Виталию Александровичу Осянину за передачу теоретических знаний и синтетических навыков, а также постоянную поддержку и содействие в выполнении работы, к.х.н., доценту Максиму Раульевичу Демидову за ценные советы и совместную работу, д.х.н., доценту Олегу Петровичу Демидову (Химический факультет СКФУ, г. Ставрополь) за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н., доценту В.А. Ширяеву за помощь в проведении квантово-химических расчетов, и всему профессорско-преподавательскому составу кафедры органической химии СамГТУ за передачу бесценных знаний, тесное сотрудничество и всестороннюю помощь. А также своим близким и родным, которые на протяжении всего времени проявляли заботу и внимание, за неравнодушие и чуткость.

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -НИТРОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

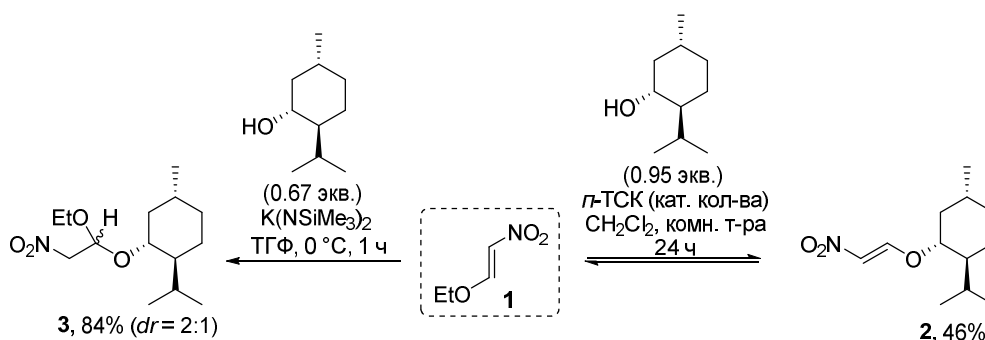
1-Алкокси-2-нитроэтенy и их структурные аналоги давно привлекают к себе внимание благодаря своим химическим свойствам и потенциальному применению в различных областях химии. Наличие нитрогруппы придает таким соединениям электрофильный характер и делает их восприимчивыми к реакциям нуклеофильного присоединения. С другой стороны, алкоксигруппа может служить уходящей группой в некоторых реакциях замещения. Кроме того, пуш-пульный характер двойной связи в нитровиниловых эфирах делает их ценными диенофилами в реакциях циклоприсоединения. Таким образом, нитровиниловые эфиры могут рассматриваться в качестве строительных блоков в органическом синтезе благодаря своей высокой и разноплановой реакционной способности и потенциалу при синтезе более сложных структур.

1.1. Химические свойства 1-алкокси-2-нитроэтенy

1.1.1. Реакции нуклеофильного присоединения

Было показано, что реакция нитровинилового эфира **1** с *l*-ментолом при катализе *n*-ТСК приводит к переэтерификации и образованию равновесной смеси эфиров **1** и **2**. С другой стороны, реакция эфира **1** с алкоголятом на основе *l*-ментола протекает как 1,4-присоединение с образованием смеси диастереомерных ацеталей **3** (схема 1) [12].

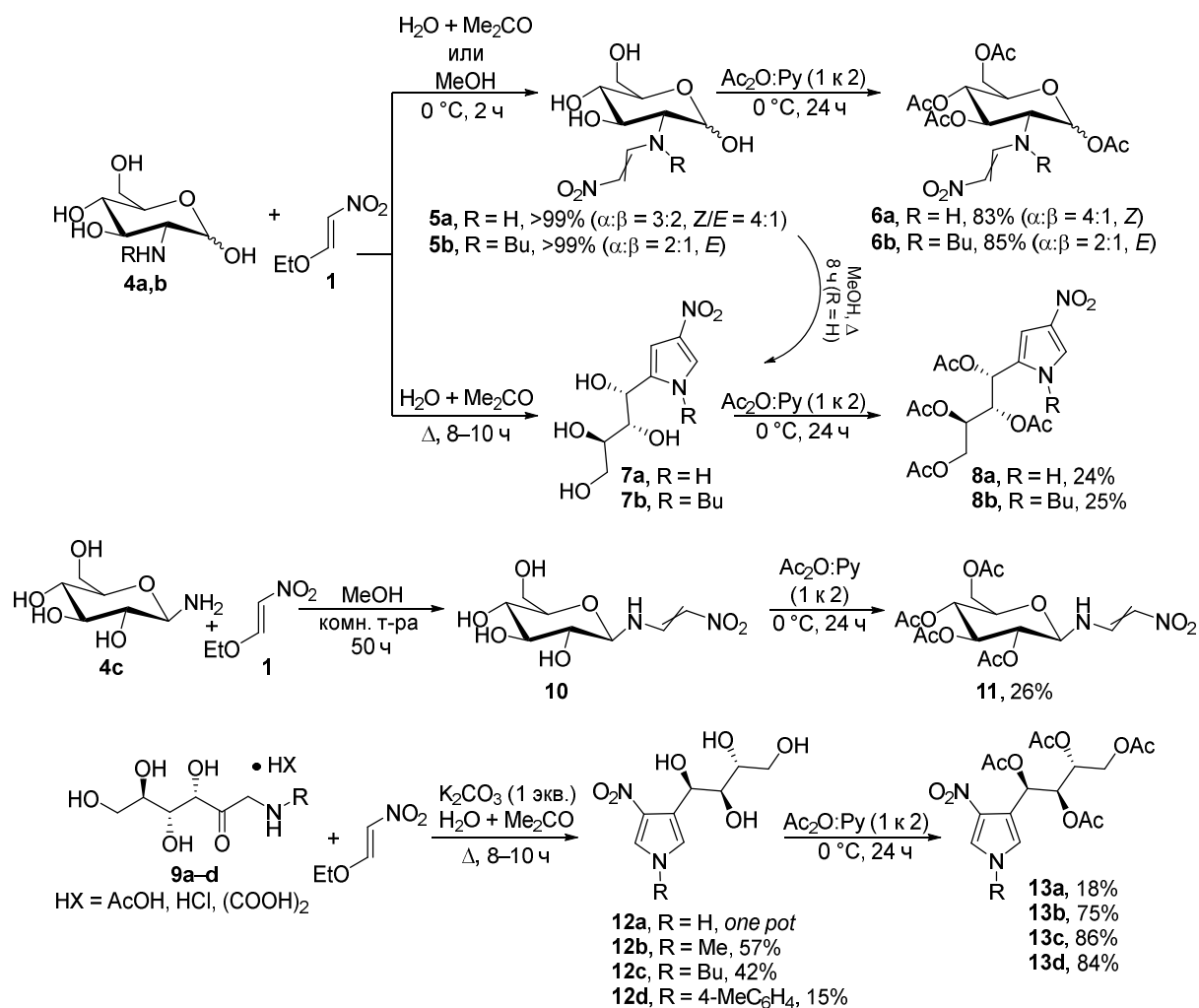
Схема 1



Описано взаимодействие 2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкозы **4a** и ее *N*-бутильного производного **4b** с 1-этокси-2-нитроэтенy **1**, которое приводит к замещению этоксигруппы и образованию 2-дезоксид-2-[(2-нитровинил)амино]-*D*-глюкозы **5a** или ее *N*-бутильного производного **5b** с высокими выходами. Продукты получены в виде смесей α - и β -аномеров, а соединение α -**5a** существует также в виде равновесной смеси *Z*- и *E*-изомеров, соотношение которых зависит от полярности среды. Ацилирование **5** приводит к образованию более стабильных тетраацетатов **6a,b**. Аналогичный результат наблюдается и

в реакции β -*D*-глюкопиранозиламина **4c** с нитровиниловым эфиром **1**, которая приводит к образованию 1-(β -*D*-глюкопиранозиламино)-2-нитроэтена **10**. Стоит отметить, что соединения **5a,b** легко подвергаются циклизации с образованием 4-нитро-2-(*D*-арабинотетритол-1-ил)пирролов **7a,b**, которые также можно получить из 2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкозы **4a** или ее *N*-бутильного производного **4b** и нитроэфира **1** в кипящем метаноле. В аналогичных условиях реакция 1-амино-1-дезоксид-*D*-фруктозы и ее *N*-метильных, бутильных и *n*-толильных производных **9a-d** с нитроэфиром **1** приводит к соответствующим 4-нитро-3-(*D*-арабинотетритол-1-ил)пирролам **12a-d** (схема 2) [13,14].

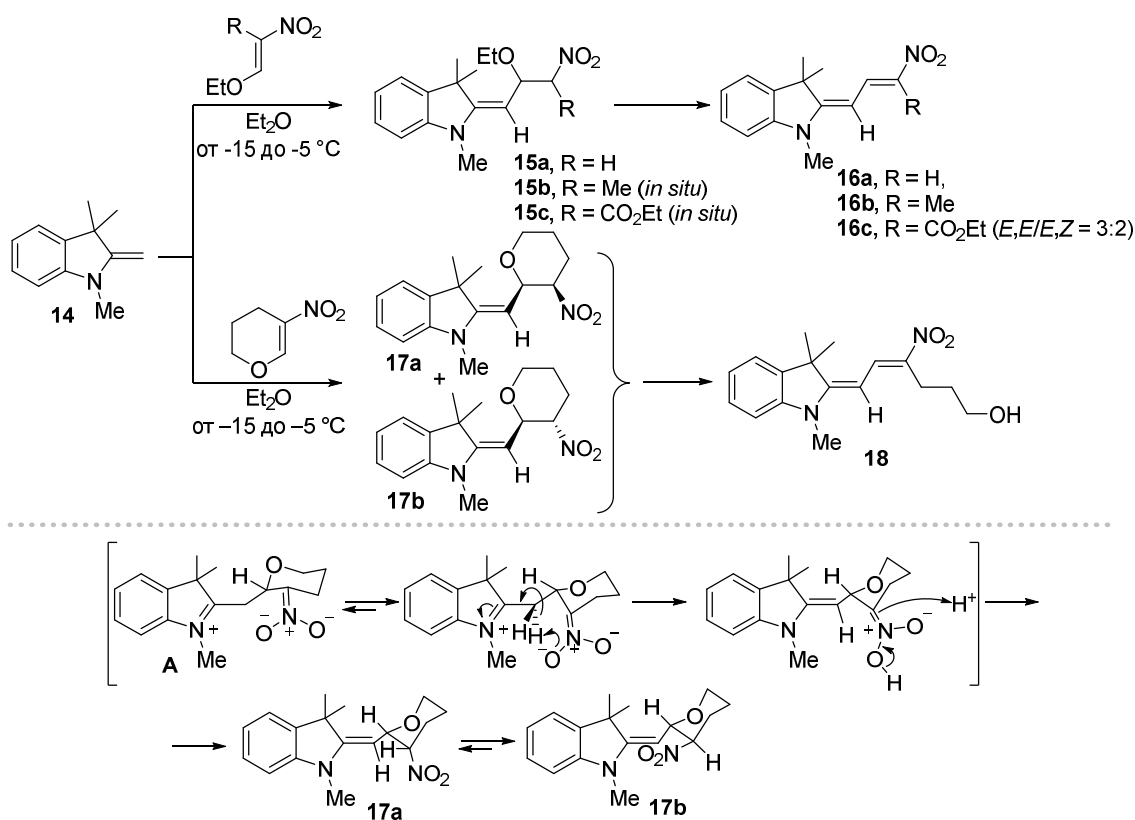
Схема 2



Реакция 2,3-дигидро-2-метилен-1,3,3-триметил-1*H*-индола **14** с алкоксинитроолефинами протекает как сопряженное присоединение по Михаэлю с образованием аддуктов **15**, **17**, которые быстро подвергаются элиминированию с образованием продуктов формального нитроолефинирования **16**, **18**. Так, соединения **15b,c** выделены не были, а диастереомерные нитропроизводные **17a,b** легко переходили в нитроолефин **18**. Легкость элиминирования, по-видимому, обусловлена энергетической выгодностью образования нитродиеновой системы. Конфигурации кратных связей

соответствуют *E,E*-изомеру, исключением является соединение **16с**, которое представляет собой смесь *E,E*- и *E,Z*-диастереомеров в соотношении 3:2. Механизм реакции включает стадию присоединения по Михаэлю с образованием цвитер-иона **A**, который в конформации стул-кресло отрывает любой из диастереомерных метиленовых протонов, что приводит к образованию двойной связи с *E*-конфигурацией. Дальнейшее протонирование атома углерода нитроновой кислоты протекает с наиболее доступной стороны кольца, что приводит к образованию *цис*-диастереоизомера, где нитрогруппа занимает аксиальное положение (схема 3) [15].

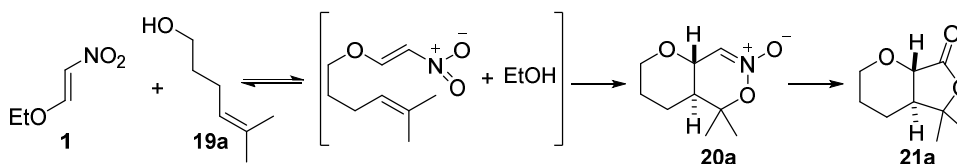
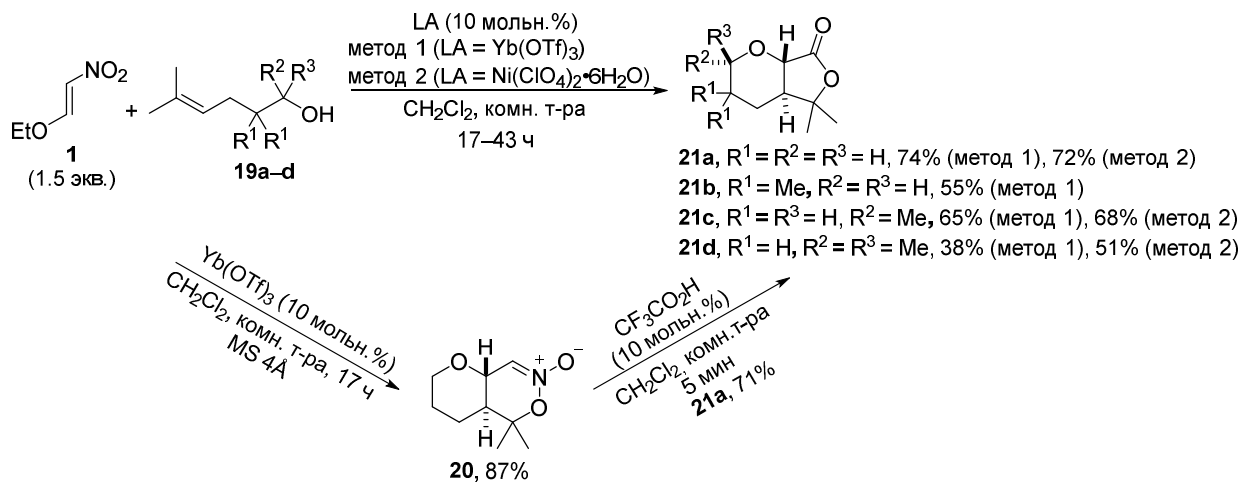
Схема 3



Установлено, что (*E*)-1-этокси-2-нитроэтилен **1** вступает в тандемную реакцию с δ,ϵ -ненасыщенными спиртами **19** в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса, что приводит к стереоселективному образованию *транс*-замещенных бициклических γ -лактонов **21a–d**. Использование различных кислот Льюиса показало, что такие катализаторы, как Ni(ClO₄)₂·6H₂O и Yb(OTf)₃ обеспечивают наилучшие выходы соединения **21a**, 72 и 74% соответственно. Кроме того, в реакцию удастся ввести как первичные спирты **19a,b**, так и вторичные **19c** или третичные **19d**. Проведение реакции в присутствии молекулярных сит позволяет выделить промежуточный *транс*-сочлененный бициклический нитронат **20**, последующая обработка трифторуксусной кислотой приводит к γ -лактону **21a** с выходом 71%. Механизм реакции включает стадию

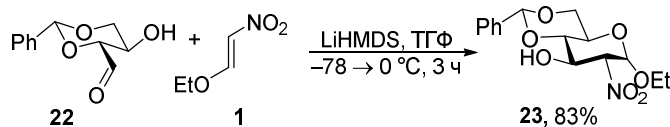
перезэтерификации, внутримолекулярную гетеро-реакцию Дильса-Альдера и лактонизацию нитроната **20** (схема 4) [16].

Схема 4



Домино-реакция, включающая нитро-реакцию Михаэля и реакцию Анри между 2-нитроэтиленом **1** и гидроксильдегидом **22**, приводит к образованию этил-2-нитропиранозида **23**. Интересно отметить, что катализ реакции LiHMDS позволяет получить этил-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид-2-нитро-*D*-глюкопиранозу с выходом 83% в виде одного диастереомера с α -конфигурацией. При использовании таких сильных оснований как NaH и NaHMDS наблюдается образование смеси α -/ β -аномеров в соотношении 1:1. Предположительно реакция протекает через шестичленное переходное состояние, при этом хелатирование лития между нитронатными и алкоксидными группами является фактором, обеспечивающим стереоселективность процесса (схема 5) [17].

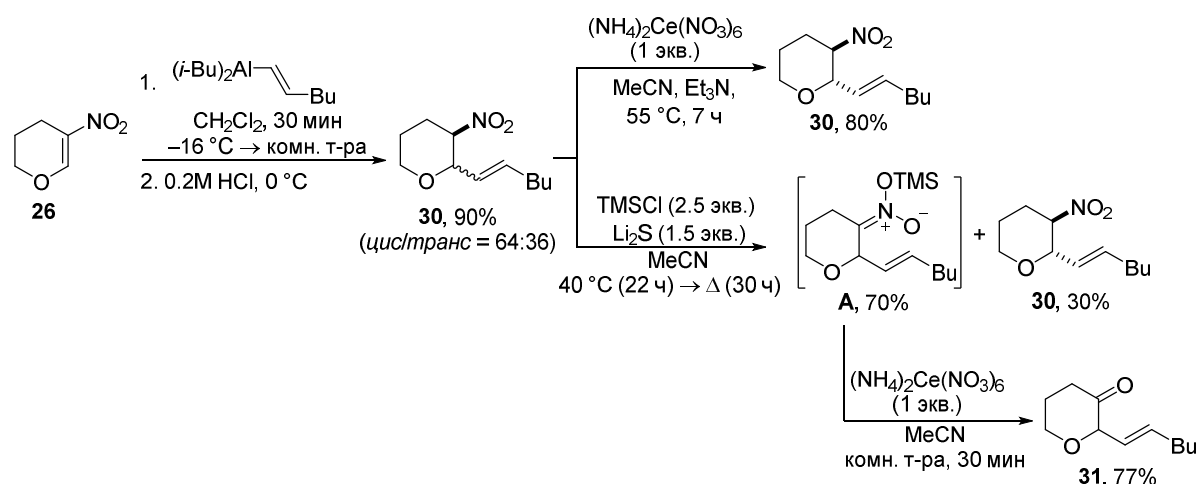
Схема 5



(*E*)-1-Этоксид-2-нитроэтилен **1** может выступать в качестве удобного предшественника при получении сопряженных нитродиенов. Так, реакция между *E*-алкенилаланом **24a** и нитроэтиленом **1**, протекающая как 1,4-присоединение, и последующий кислотный гидролиз промежуточного аддукта Михаэля приводят к образованию 1-нитродека-1,3-диена **25** с 1*E*,3*E*-конфигурацией диеновой системы. Таким образом, в ходе реакции конфигурация кратных связей сохраняется (схема 6) [18].

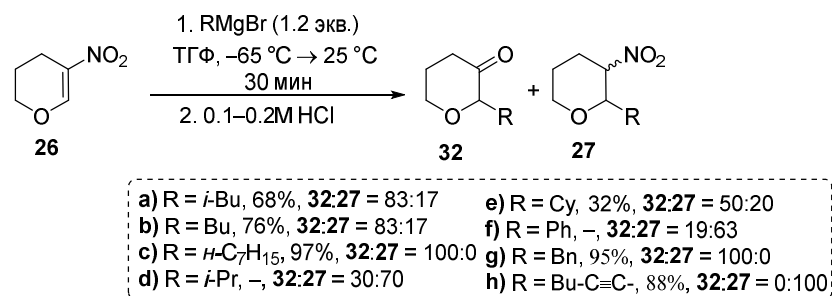
Дальнейшее изучение данной реакции показало, что взаимодействие 5-нитро-3,4-дигидро-2H-пирана **26** и (*E*)-гекс-1-енилдиизобутилалюминия и последующий кислотный гидролиз в мягких условиях (0.2M HCl, 0 °C) приводит к образованию дизамещенного тетрагидропирана **30** в виде смеси *цис*-/*транс*-изомеров в соотношении 64:36. Интересно отметить, что последующая обработка смеси изомеров **30** нитратом аммония-церия (IV) в присутствии Et₃N привела к образованию того же тетрагидропирана **30**, но в виде индивидуального *транс*-изомера. Кроме того, попытки отщепления нитрогруппы под действием NaOH или Bu₃SnH к результату не привели. Заместить нитрогруппу удастся только через промежуточное образование нитроната под действием TMSCl в присутствии Li₂S, обработка которого нитратом аммония-церия (IV) обеспечивает доступ к кетону **31** с выходом 77%. Интересной особенностью является то, что в присутствии Li₂S превращению в нитронат **A** подвергался только *цис*-изомер (схема 9) [20].

Схема 9



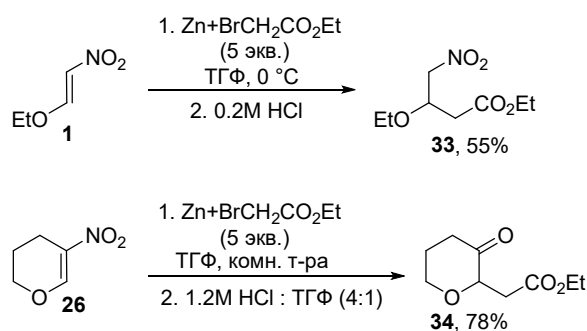
Взаимодействие с реактивами Гриньяра на основе первичных алкилгалогенидов приводит к образованию промежуточных нитронатов магния, которые при последующем гидролизе превращаются в 2-алкилтетрагидропиран-3-оны **33**. При использовании реактивов Гриньяра, полученных из *втор*-алкил- и арилгалогенидов, тетрагидропиран-3-оны образовывались в смеси с соответствующими нитропроизводными **27**. Интересно отметить, что при использовании бутилацетиленида не наблюдалось образования продукта реакции Нефа. Таким образом, нитронаты магния, образующиеся в результате присоединения реактивов Гриньяра, могут быть эффективно превращены в соответствующие 2-алкилтетрагидропиран-3-оны **32** с высокими выходами по реакции Нефа (схема 10) [21].

Схема 10



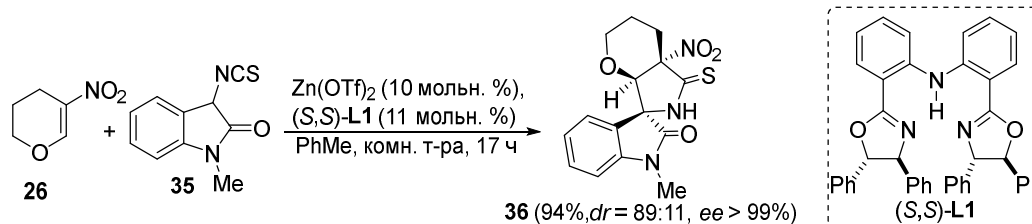
Установлено, что реагент Реформатского взаимодействует с α -нитровиниловыми эфирами **1,26** аналогично органоаланам и реактивам Гриньяра по реакции Михаэля и дает соответствующие 1,4-продукты карбоэтоксиметилирования. Реакция 1-этокси-2-нитроэтилена **1** с енолятом цинка, генерируемым *in situ* из Zn и BrCH₂CO₂Et, и последующее подкисление 0.2М HCl приводят к 3-этокси-4-нитробутаноату **33**. В случае 5-нитро-3,4-дигидро-2*H*-пирана **26** при подкислении реакционной массы раствором 1.2М HCl промежуточный аддукт Михаэля подвергается реакции Нефа, что в конечном итоге приводит к образованию тетрагидропиранона **34** (схема 11) [22].

Схема 11



Кроме того, 5-нитро-3,4-дигидро-2*H*-пиран **26** способен вступать в реакцию формального циклоприсоединения, включающую стадию присоединения по Михаэлю, с 3-изотиоциано-2-оксиндолом **35**, что приводит к образованию спироциклического соединения **36** с выходом 94%. Данная реакция катализируется комплексом Zn(OTf)₂ с хиральным лигандом (*S,S*)-**L1**. Данный метод обеспечивает эффективный подход к высокофункционализированным полициклическим спирооксиндолам, содержащим три соседних стереоцентра, с высокой стереоселективностью (схема 13) [23].

Схема 12

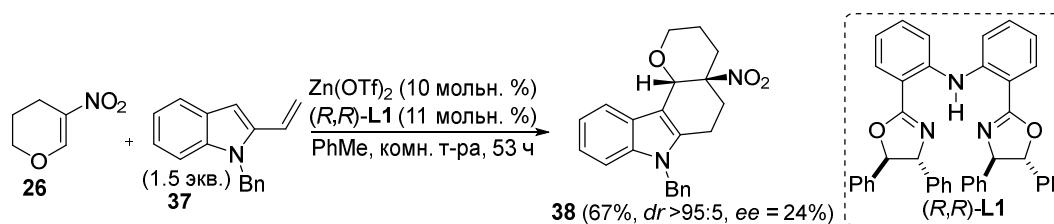


Таким образом, нитровиниловые эфиры в реакциях с различными С-нуклеофилами выступают в качестве активных акцепторов Михаэля.

1.1.2. Реакции циклоприсоединения

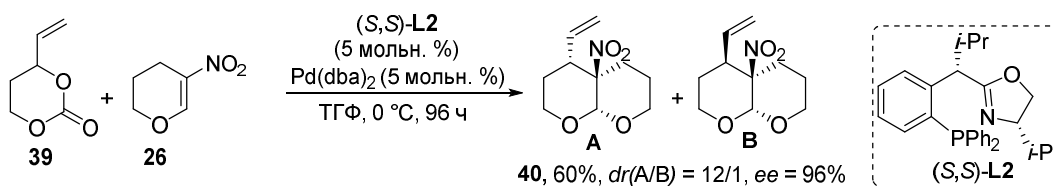
Пуш-пульный характер двойной связи в нитровиниловых эфирах обуславливает их способность вступать в реакции циклоприсоединения. Так, 5-нитро-3,4-дигидро-2*H*-пиран **26** подвергается [4+2]-циклоприсоединению с 2-винил-1*H*-индолом **37** в мягких условиях. В качестве катализатора использовался комплекс $Zn(OTf)_2$ и лиганда **L1**, в результате продукт конденсации **38** был получен с выходом 67% (схема 12) [24].

Схема 13



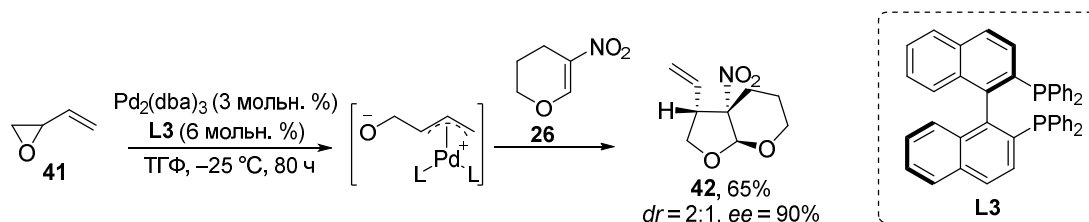
Было продемонстрировано, что 5-нитро-3,4-дигидро-2*H*-пиран **26** вступает в реакцию циклоприсоединения с 1,4-диполем, генерируемым из 4-винил-1,3-диоксан-2-она **39** под действием Pd^0 . Стоит отметить, что данная реакция протекает только в присутствии лиганда **L2**, содержащего P,N-гетероатомы, в случае лигандов, содержащих P,P- или N,N-гетероатомы, образования продукта не наблюдалось. Проведение реакции в данных условиях обеспечивает доступ к тетрагидропирану **40**, содержащему три хиральных центра, с выходом 60% и высокой диастерео- и энантиоселективностью (схема 14) [25].

Схема 14



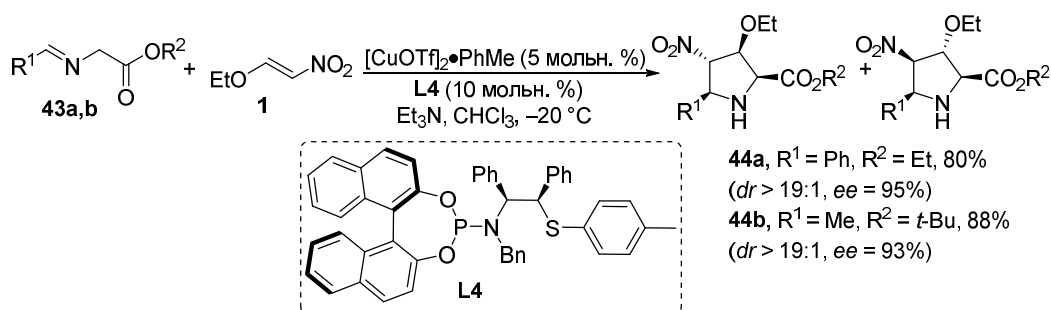
Описана реакция [3+2]-циклоприсоединения с участием 5-нитро-3,4-дигидро-2*H*-пирана **26** и 1,3-диполя, генерируемого из винилэпоксида **41** в присутствии комплекса палладия и (*R*)-BINAP (**L3**). В результате был получен фуро[2,3-*b*]пиран **42** с выходом 65% (схема 15) [26].

Схема 15



Ациклический нитровиниловый эфир **1** также способен вступать в реакцию диполярного циклоприсоединения в присутствии кислот Льюиса. Так, реакция с алкилиденаминоацетатами **43a,b** в присутствии хирального комплекса трифлата меди приводит к образованию полизамещенных пирролидинов **44a,b**, содержащих 4 стереоцентра, с хорошими выходами и высокой стереоселективностью (схема 16) [27].

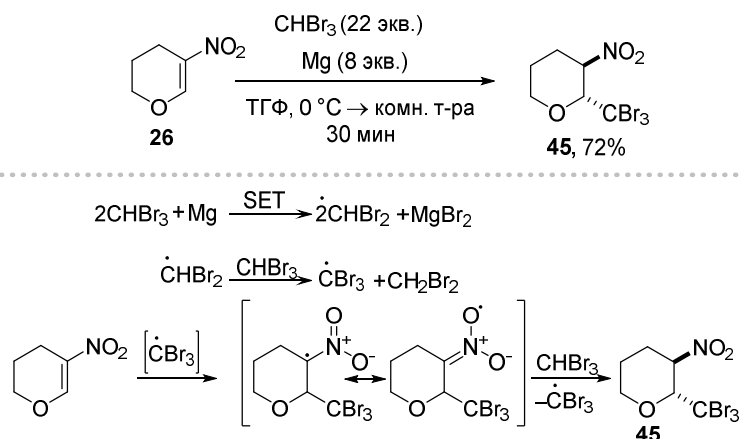
Схема 16



1.1.3. Другие превращения

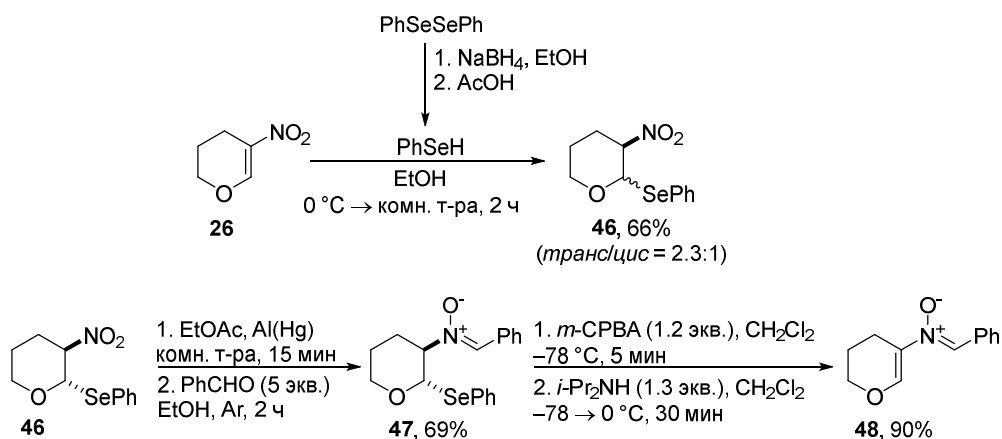
Было показано, что 5-нитро-3,4-дигидро-2H-пиран **26** способен вступать в реакции радикального присоединения. Так, взаимодействие с бромформом в присутствии Mg приводит к образованию трибромметилнитроалкана **45** с выходом 72%. Реакция протекает диастереоселективно с образованием *транс*-изомера. Механизм включает стадию одноэлектронного переноса от Mg к бромформу с образованием дибромметильного радикала, который стабилизируется за счет отрыва атома водорода от второго эквивалента бромформа, что приводит к генерированию трибромметильного радикала. Последующее его присоединение к нитроалкену дает трибромметильное производное тетрагидропирана **45** (схема 17). Образование исключительно *транс*-изомера обусловлено атакой бромформом со стороны трибромметильной группы [28].

Схема 17



Кроме того, 5-нитро-3,4-дигидро-2H-пиран **26** является удобным предшественником для получения стабильного N-винилнитрона **48**. Процесс включает стадию присоединения фенилселенола, полученного *in situ* восстановлением дифенилдиселенида, к нитроолефину **26** с образованием соответствующего 2-селенилтетрагидро-2H-пирана **46** в виде смеси *транс*-/*цис*-изомеров. Последующее восстановление 2-селенилтетрагидро-2H-пирана **46** до гидроксилamina с помощью амальгамы алюминия и конденсация с бензальдегидом приводят к образованию нитрона **47**, дальнейшее окисление которого до селеноксида и последующее *син*-элиминирование фенилселеноксида обеспечивают доступ к стабильному N-винилнитрону **48** с высоким выходом (схема18) [29].

Схема 18



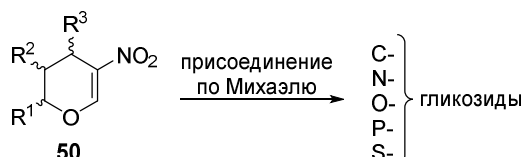
1.2. Химические свойства 2-нитрогликалей

Особым типом циклических β-нитровиниловых эфиров являются 2-нитрогликали, содержащие в своем составе фрагмент α,β-ненасыщенной нитроолефиновой системы. Они часто используются в качестве исходных соединений при получении природных и синтетических 2-аминогликозидов. В связи с этим в последние годы все больше внимания уделяется изучению химических свойств данной группы соединений. Наличие

нитроолефиновой системы обуславливает их восприимчивость к нуклеофилам различной природы, а сама нитрогруппа может быть трансформирована в другие функциональные группы.

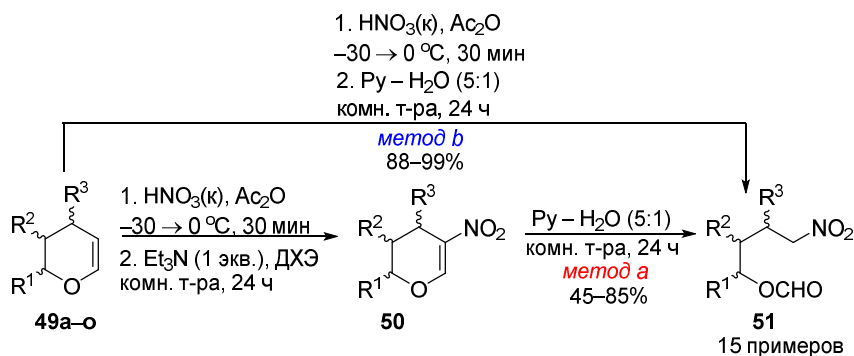
Нитрогликали в реакциях с нуклеофилами выступают в качестве акцепторов Михаэля, что открывает доступ к O-, S-, N-, P- и C-гликозидным производным (схема 19). В зависимости от заместителей в субстрате и условий реакции могут быть получены как α -, так и β -аномеры.

Схема 19



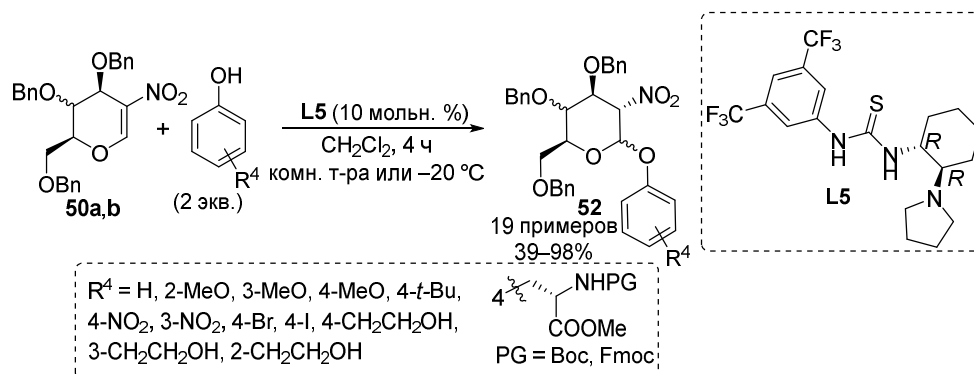
Установлено, что нитрогликали **50** способны вступать в реакцию сопряженного присоединения с водой при катализе пиридином (*метод а*) с образованием (4-нитробутил)формиатов **51**. Альтернативный метод (*метод б*) основан на поэтапной обработке гликалей **49** смесью Ac_2O и HNO_3 и затем водным пиридином, что также приводит к продуктам **51**, но исключает стадию выделения промежуточных 2-нитрогликалей **50** и обеспечивает более высокие выходы формиатов **51** (схема 20) [30].

Схема 20



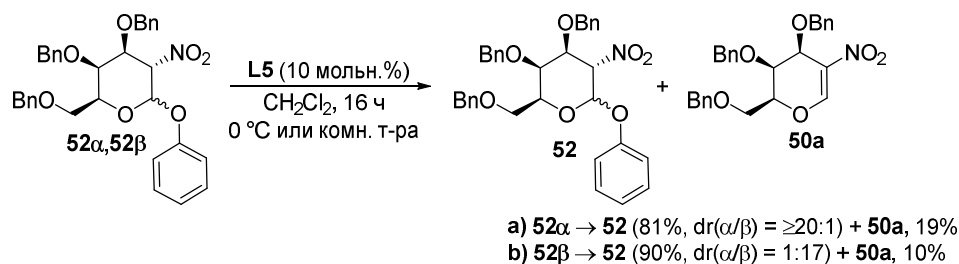
Поскольку нитрогликали **50** являются активными акцепторами Михаэля, они могут взаимодействовать с различными спиртами и фенолами. Реакция с фенолами протекает в мягких условиях и позволяет получать O-фенилгликозиды **52**, содержащие в бензольном кольце как донорные, так и акцепторные заместители, в том числе и с фрагментом L-тирозина (схема 21) [31].

Схема 21



Была изучена обратимость реакции Михаэля с участием нитрозамещенных О-арилгликозидов. Так, при обработке продуктов **52a**, **52b** хиральной тиомочевинной **L5**, обладающей основными свойствами, были выделены исходный продукт **52** с сохранением конфигурации аномерного центра и 2-нитрогликаль **50a** с выходами 19 и 10% соответственно (схема 22).

Схема 22

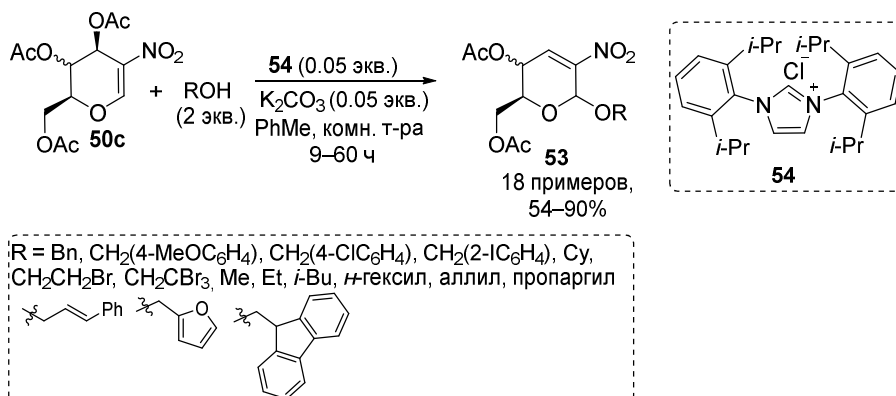


В работах [32,33] были также предложены бифункциональные катализаторы на основе тиомочевинны и хинолина, которые обеспечивали стереоселективное гликозилирование 2-нитрогалакталей под действием различных О-нуклеофилов. Альтернативным катализатором для гликозилирования может служить органическое супероснование $R_4\text{-}t\text{-Bu}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{C-N=P(-N=P(-N(\text{CH}_3)_2)_3)_3]$. Исследования показали, что ионная пара, образующаяся из спирта и каталитических количеств $R_4\text{-}t\text{-Bu}$, способствует стереоселективному присоединению аниона к 2-нитрогликалю [34]. Другим потенциальным катализатором для гликозилирования 2-нитрогликалей **50** спиртами может служить N-гетероциклический карбен (NHC), генерируемый *in situ* при действии Cs_2CO_3 на соль имидазолия. Было установлено, что в качестве нуклеофилов в данной реакции могут быть использованы как спирты, так и фенолы [35].

Гликозилирование 4-ацетокси-5-нитрогликаля **50c** спиртами в присутствии NHC-катализатора на основе соли имидазолия **54** протекает несколько иначе. Реакция не останавливается на стадии присоединения О-нуклеофила и в результате дальнейшего

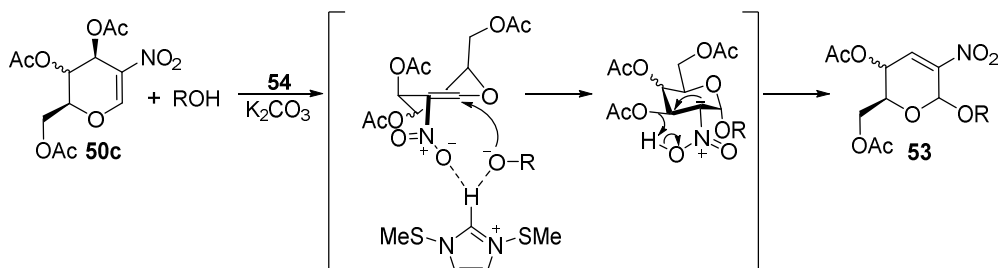
элиминирования AcOH образуются 5-нитро-3,6-дигидро-2*H*-пираны **53** с хорошими выходами (схема 23) [36].

Схема 23



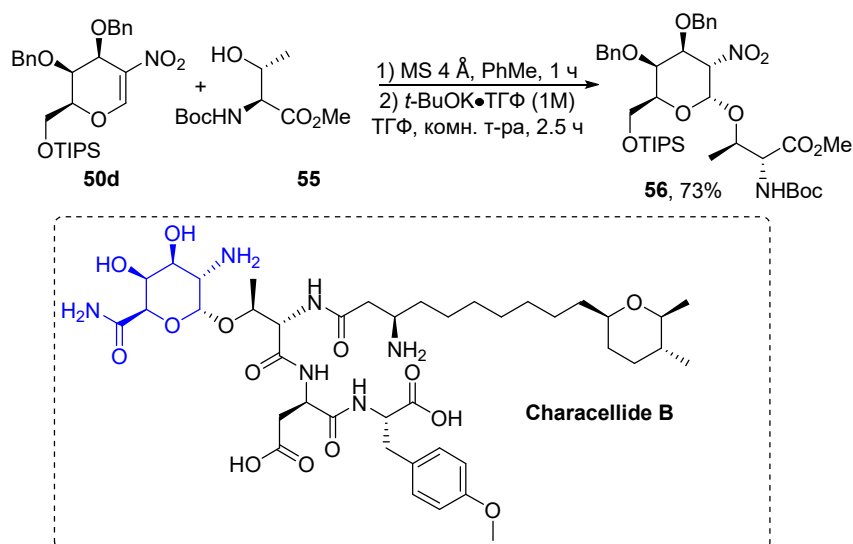
Механизм реакции включает стадию генерирования карбена, образование комплекса карбена со спиртом и реакцию сопряженного присоединения. Ключевой особенностью процесса является то, что стабилизация образовавшегося аниона происходит не за счет протонирования анионного центра, как в случае бензилокси-замещенных гликалей [35], а в результате элиминирования молекулы AcOH, что, в свою очередь, приводит уже к образованию дигидро-2*H*-пиранов **53** (схема 24).

Схема 24



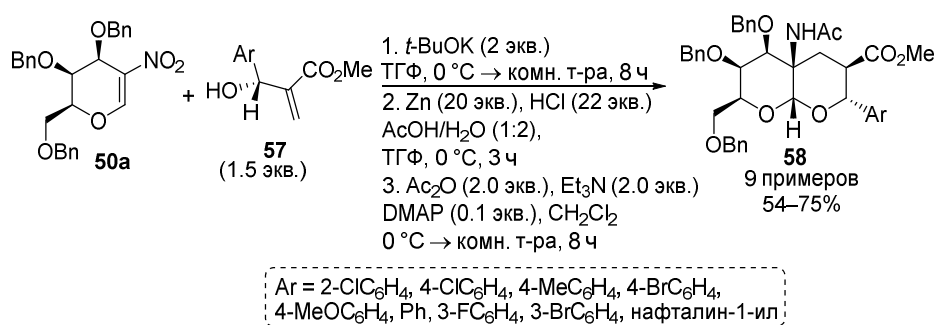
2-Нитрогликаль **50d** был использован в качестве исходного соединения при синтезе Чарацелида В (Characellide В). Одна из стадий синтеза включает стадию O-гликозилирования *D*-аллотреонином **55** в присутствии *t*-BuOK. Выход гликозида **56** составил 73%, причем соотношение аномеров $\alpha:\beta > 20:1$, что свидетельствует о высокой стереоселективности реакции (схема 25) [37].

Схема 25



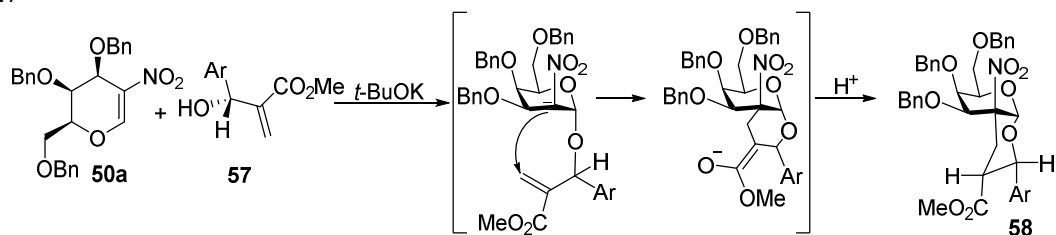
Была разработана методика получения 1,2-аннелированных сахаров **58** на основе 2-нитрогалактала **50a** и спиртов Бейлиса-Хиллмана **57**. Процесс основан на домино-реакции, катализируемой *t*-BuOK, и включает двойное присоединение по Михаэлю. Стоит отметить, что восстановление нитрогруппы и ее ацилирование проводили без промежуточного выделения нитрозамещенных аннелированных сахаров. В реакции были использованы различные спирты Бейлиса-Хиллмана **57** в виде рацемических смесей, однако только один из энантиомеров вступает в реакцию. При этом реакция протекает диастереоселективно с образованием трех новых стереогенных центров (схема 26) [38].

Схема 26



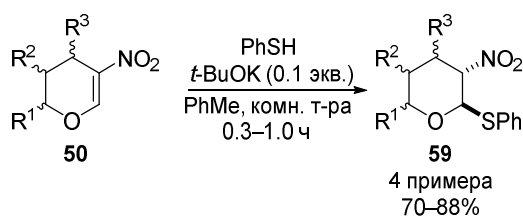
Механизм реакции включает стадию присоединения по Михаэлю спирта Бейлиса-Хиллмана **57** к нитрогалакту **50a** с последующим внутримолекулярным сопряженным присоединением по фрагменту метилакрилата предпочтительно со стороны α , из-за стерических затруднений со стороны β , вызванных заместителями у C-3, C-4 и C-5. При этом арильная и сложноэфирная группы занимают экваториальные положения в продуктах **58** (схема 27).

Схема 27



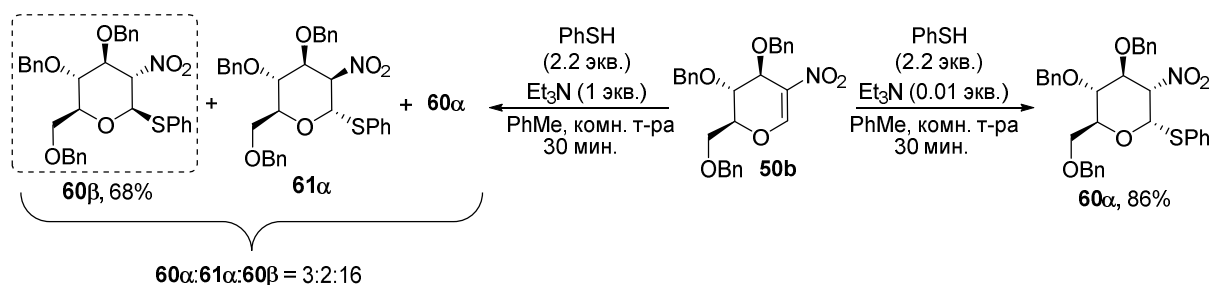
Производные 2-нитрогликалей **50** как акцепторы Михаэля также способны вступать в реакции с S-нуклеофилами. В 1988 году был описан первый пример присоединения серосодержащего нуклеофила к 2-нитрогликалю [39]. Реакцию проводили с высокотоксичным тиофенолятом таллия. В 2004 г. был предложен альтернативный метод с участием тиофенола в присутствии $t\text{-BuOK}$, что также приводит к образованию продуктов **59** (схема 28) [40]. При этом при тиогликозилировании в основном образуются β -аномеры, в то время как присоединение O-нуклеофилов по Михаэлю преимущественно приводит к α -аномерам.

Схема 28



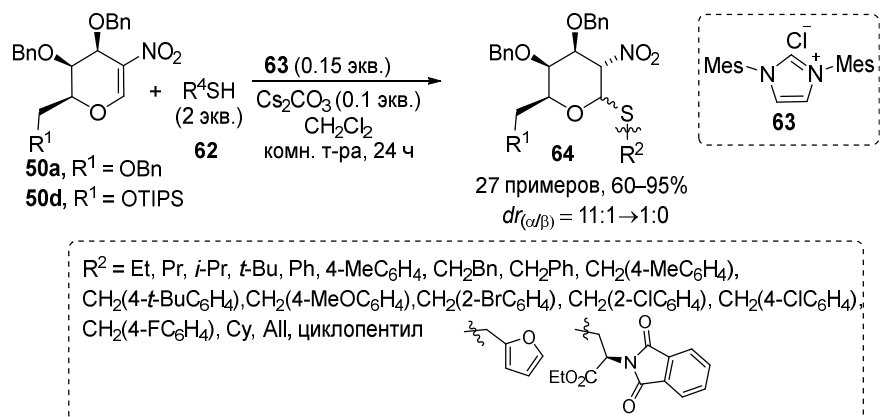
Было установлено, что в данной реакции в качестве основания также может использоваться Et_3N . При этом проведение реакции в условиях кинетического контроля (0.01 экв. Et_3N , 30 мин) позволяет получать α -аномер **60a**, а в случае термодинамического контроля (1 экв. Et_3N , 24 ч) образуется преимущественно β -аномер **60b** в соотношении 16:3:2 с α -аномерами **60a**, **61a** (схема 29) [41].

Схема 29



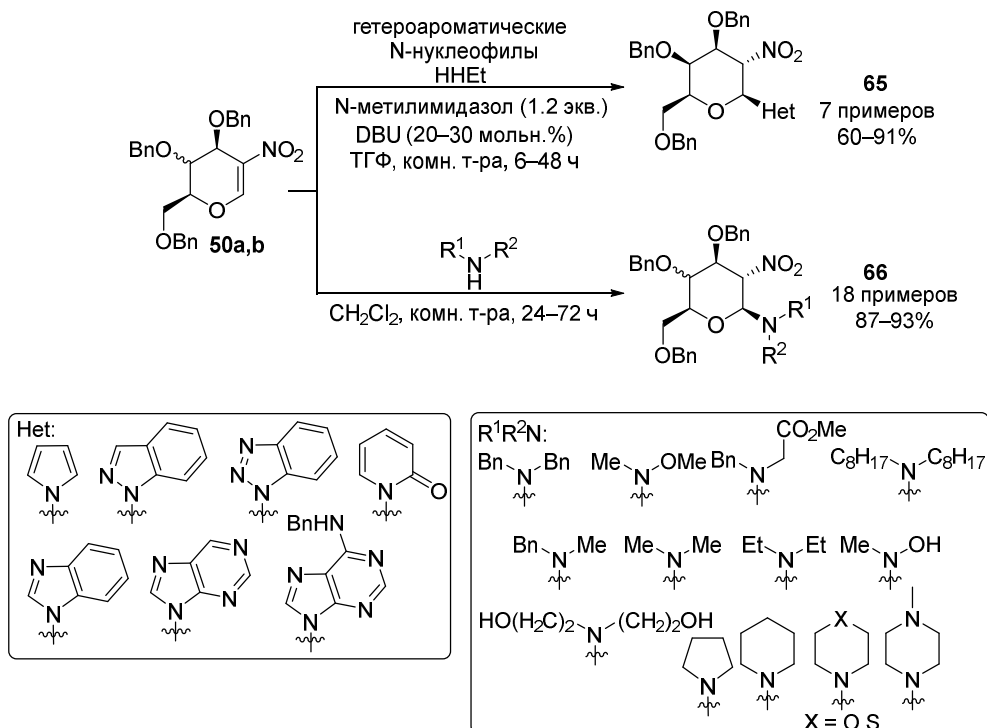
S-Гликозидные производные **64** были получены в результате присоединения по Михаэлю алкантиолов и тиофенолов **62** в присутствии ННС-катализатора. Реакция также протекает с хорошими выходами и приводит к образованию α -галактопиранозидов в качестве основного продукта (схема 30) [42].

Схема 30



Нитрогликоли **50a,b** также способны легко вступать в реакции с различными N-нуклеофилами. Так, взаимодействие с гетероароматическими аминами протекает уже при комнатной температуре, а добавление N-метилимидазола и каталитических количеств DBU приводит к увеличению выходов продуктов **65** [43]. В реакцию также могут быть введены вторичные амины алифатического ряда, как циклические, так и ациклические, что приводит к диастереоселективному образованию 1-амино-2-нитропиранов **66**. В данном случае добавление дополнительных количеств основания не требуется. Интересно отметить, что в случае анилина реакция не протекает [44] (схема 31).

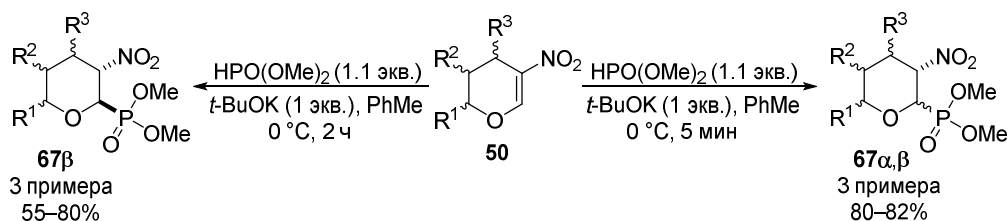
Схема 31



Также в реакцию с нитрогликолями **50** успешно был введен диметилгидрофосфонат в присутствии *t*-BuOK, в результате чего получены 2-аминогликозилфосфонаты **67**. Интересно отметить, что проведение реакции в течение 5 мин приводит к образованию

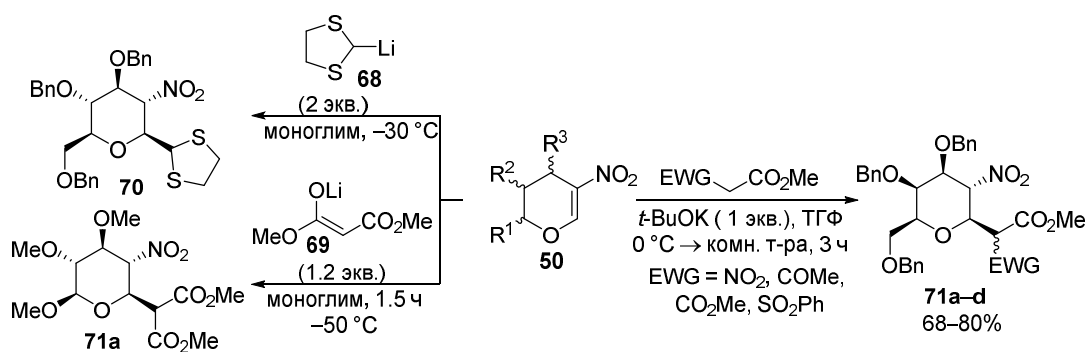
смеси α/β -аномеров. Если длительность процесса составляет 2 ч, то образуется исключительно β -изомер. Таким образом, продемонстрирована возможность протекания последовательности окса-ретро-реакции Михаэля/присоединение по Михаэлю с образованием более термодинамически стабильного изомера (схема 32) [45]. Также в данной реакции в качестве основания может использоваться Et_3N , однако в таком случае реакция протекает в течение 2 дней, а выходы соединений **67** более низкие [46].

Схема 32



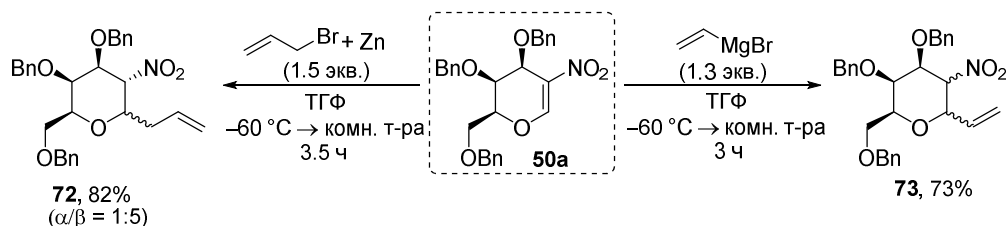
Способность нитрогликалей **50** выступать в качестве акцепторов Михаэля в реакциях с С-нуклеофилами впервые была показана на примере литиированного 1,3-дитиолана **68**, а также енолята лития, генерируемого из диметилмалоната **69**. Реакции протекали диастереоселективно с образованием *транс*-изомеров аддуктов Михаэля **70**, **71a** [39]. Впоследствии данная реакция была модифицирована, в качестве основания для генерирования аниона использовался *t*-BuOK, что позволило проводить процесс в более мягких условиях. В реакцию также успешно были введены сульфонил-, кето- и нитроацетаты (схема 33) [47].

Схема 33



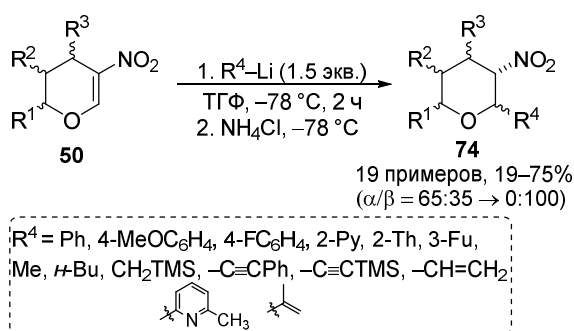
Установлено, что в качестве С-нуклеофилов в реакциях с нитрогликалем **50a** также может быть использован реактив Гриньяра, полученный из винилбромид, или аллилцинкбромид. Интересно отметить, что реакция аллилирования (продукт **72**) протекала более селективно, чем винилирования (продукт **73**) (схема 34) [48].

Схема 34



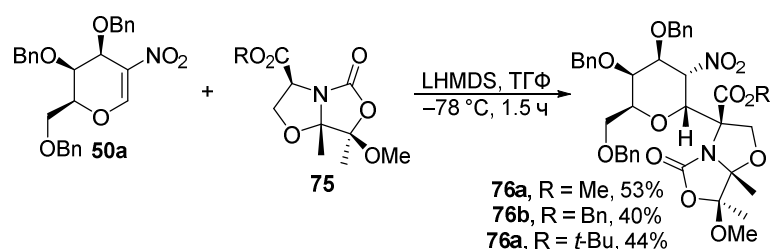
Взаимодействие нитрогликаля **50** с С-нуклеофилами было распространено и на литийорганические соединения. Показано, что в реакцию могут быть введены арил-, гетероарил-, алкинил-, алкенил- и алкилпроизводные. При этом присоединение литийорганических соединений протекает с высокой β-селективностью (схема 35) [49, 50].

Схема 35



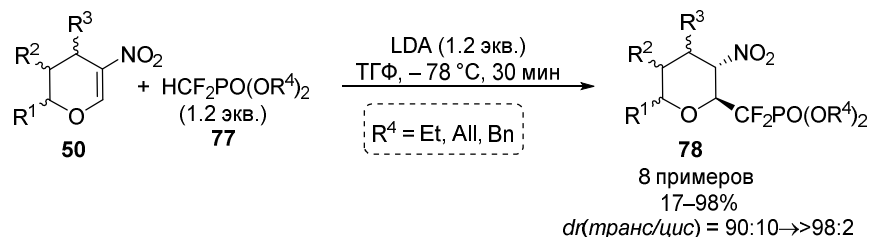
Было установлено, что использование LHMDS в качестве основания способствует протеканию реакции между гликалем **50a** и енолятами бициклических производных серина **75**, которая приводит к образованию аддуктов Михаэля **76**. Отмечено, что выходы тетрагидропиранов **76** являются умеренными, но сама реакция протекает с образованием только одного диастереомера. При этом конфигурация стереоцентров в бициклическом фрагменте продуктов **76** такая же, как в исходных производных серина **75** (схема 36) [51].

Схема 36



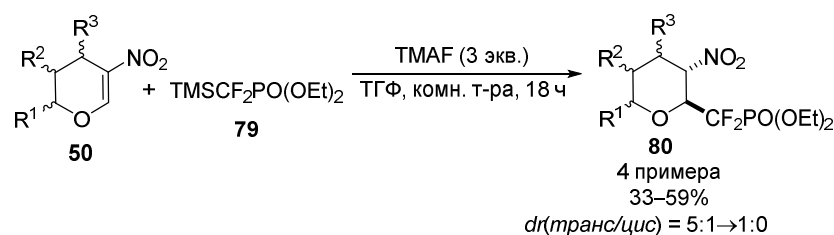
Нитрогликали **50** вступают в реакцию Михаэля с участием диформетанфосфонатов **77** в присутствии LDA. Процесс характеризуется хорошей *транс*-диастереоселективностью. Стоит отметить, что в случае аллил- и бензилфосфонатов реакция протекает с низкими выходами (схема 37) [52].

Схема 37



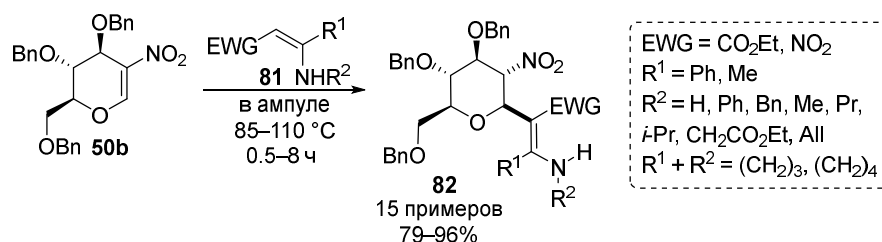
Альтернативным способом введения дифторметанфосфонатного фрагмента в структуру нитрогликалей **50** является использование в качестве донора Михаэля триметилсилильного производного $\text{TMSCF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ **79**, в этом случае в качестве катализатора использовался фторид тетраметиламмония (ТМАФ). Данная реакция протекает с хорошей диастереоселективностью и приводит к образованию аддуктов **80** с *транс*-расположением нитрогруппы и дифторметанфосфонатного заместителя в основном диастереомере (схема 38) [53].

Схема 38



Описана реакция сопряженного присоединения нитрогликаля **50b** с пуш-пульными енаминами **81**. Реакция проводилась в среде избытка енамина без добавления какого-либо растворителя и протекала с образованием продуктов **82** в виде индивидуальных *транс*-диастереомеров. Стоит отметить, что конфигурация кратной связи фрагмента енамина сохранялась и в продуктах. Согласно данным РСА, нитрогруппа в продуктах занимает экваториальное положение. В роли высокополяризованных олефинов в данное взаимодействие были введены енаминоэфир, в том числе циклического строения и нитроенамины (схема 39) [54].

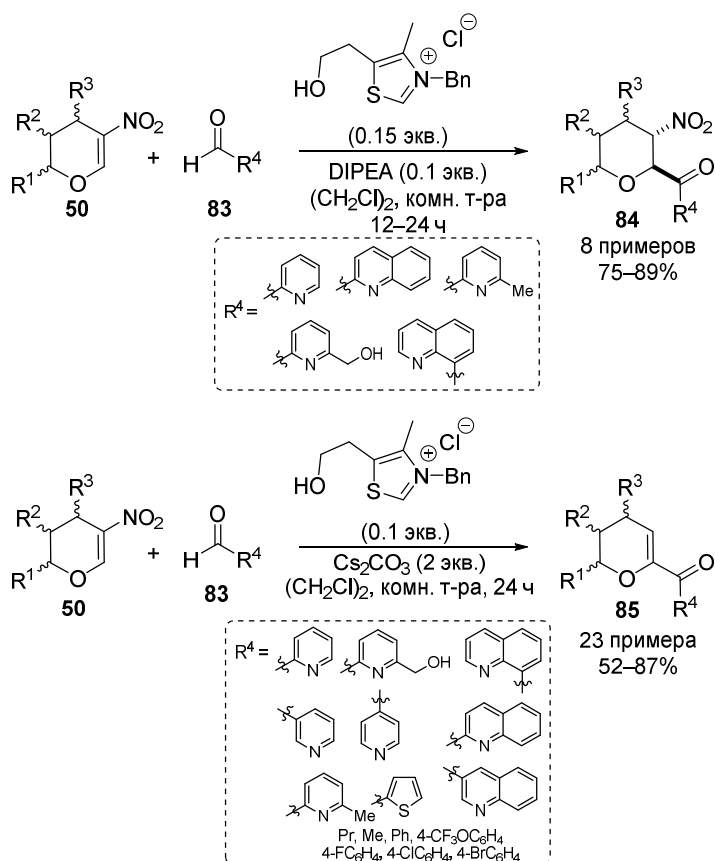
Схема 39



Кроме того, нитрогликали **50** способны вступать в реакцию Михаэля с участием альдегидов **83** в условиях реакции Штеттера, при этом выбор основания играет ключевую роль. В присутствии диизопропилэтиламина (DIPEA) реакция останавливается на стадии

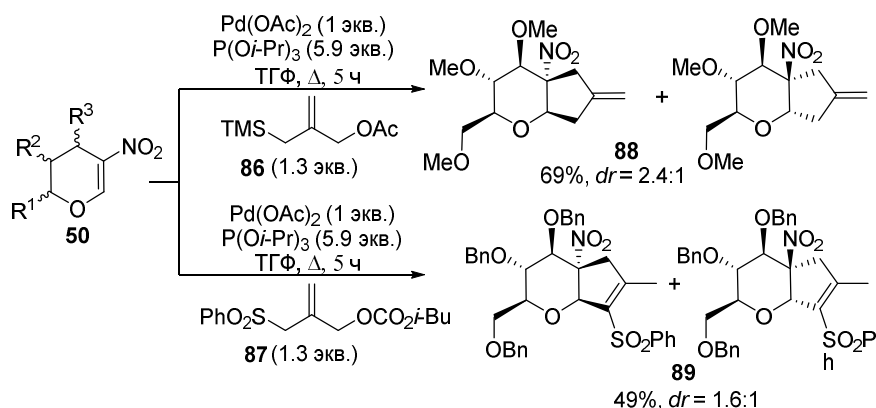
сопряженного присоединения с образованием тетрагидропиранов **84** с *транс*-расположением нитрогруппы и ацильного заместителя. В случае более сильного основания Cs₂CO₃ наблюдается присоединение с последующим отщеплением нитрогруппы и образованием уже дигидропиранов **85**. В реакцию были успешно введены ароматические, гетероароматические и алифатические альдегиды **83**, которые в присутствии реагента Штеттера выступают в роли синтетических эквивалентов ацил-анионов (схема 40) [55].

Схема 40



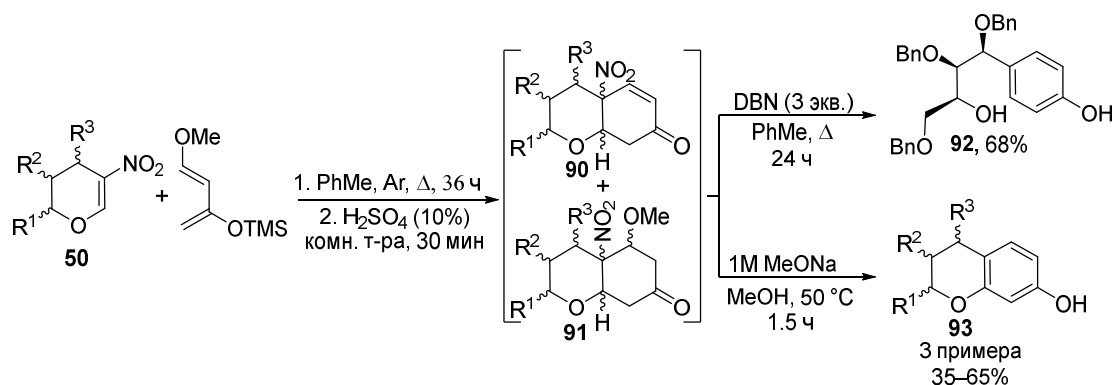
Наличие высокополяризованной кратной связи в структуре нитрогликалей **50** обуславливает возможность их введения в реакции циклоприсоединения с целью создания новых полифункциональных циклов. В 1996 году впервые было описано [3+2]-циклоприсоединение нитрогликаля **50**, катализируемое комплексом Pd, с участием силилированного аллилацетата **86** или аллилкарбоната **87**, что позволило получить производные октагидроциклопента[*b*]пирана **88,89**. Примечательно, что в случае циклоаддукта **89** протекала изомеризация с образованием сопряженного сульфона (схема 41) [56].

Схема 41



Реакция Дильса-Альдера между 2-нитрогликалями **50** и диеном Данишефского представляет собой удобный способ синтеза бензаннелированных дигидропиранов. При гидролизе первоначально образующегося циклоаддукта образуется смесь соединений **90** и **91** в соотношении 4:1. С целью получения бензанелированных дигидропиранов полученная смесь была обработана различными основаниями. Однако при использовании диазабициклононана (DBN) элиминирование нитро- и метоксигрупп сопровождалось раскрытием пиранового цикла и образованием фенола **92**. Аннелированный продукт **93** удается получить при использовании 1M раствора NaOMe в MeOH. В случае *t*-BuOK наблюдалось образование смеси продуктов **92** и **93** (схема 42) [57].

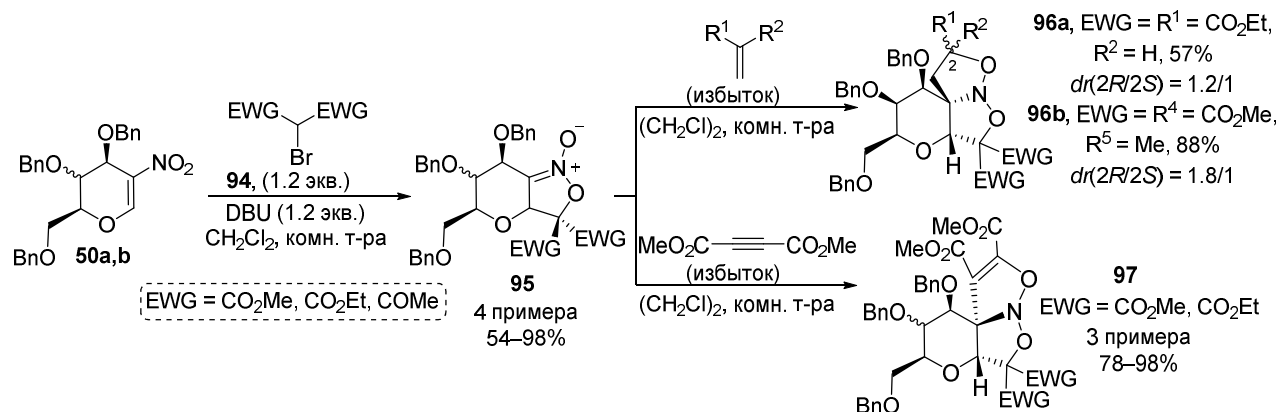
Схема 42



Было продемонстрировано, что 2-нитрогликали **50** также способны вступать в реакцию формального [4+1]-циклоприсоединения. Так, взаимодействие 2-нитрогликалей **50** с 2-бром-1,3-дикарбонильными соединениями **94** приводит к образованию циклических нитратов **95**, но не к производным циклопропана. В роли электроноакцепторной группы в исходных СН-кислотах может выступать как сложноэфирная, так и кетогруппа. Полученные нитраты **95** далее были введены в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием нитрозоацеталей **96,97**, содержащих три конденсированных цикла. В качестве диполярофилов использовались этилакрилат,

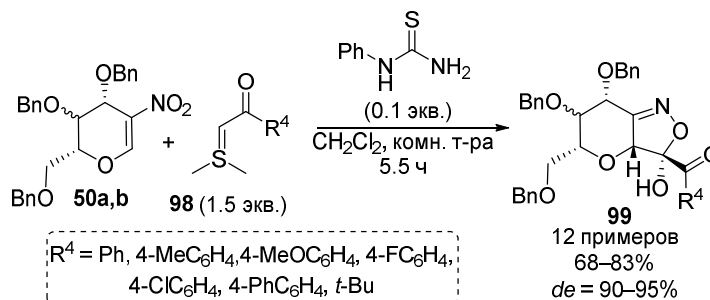
метилметакрилат, диметилацетилендикарбоксилат. Данная реакция протекает с низкой эндо-/экзо-, но высокой β -селективностью (схема 43) [58].

Схема 43



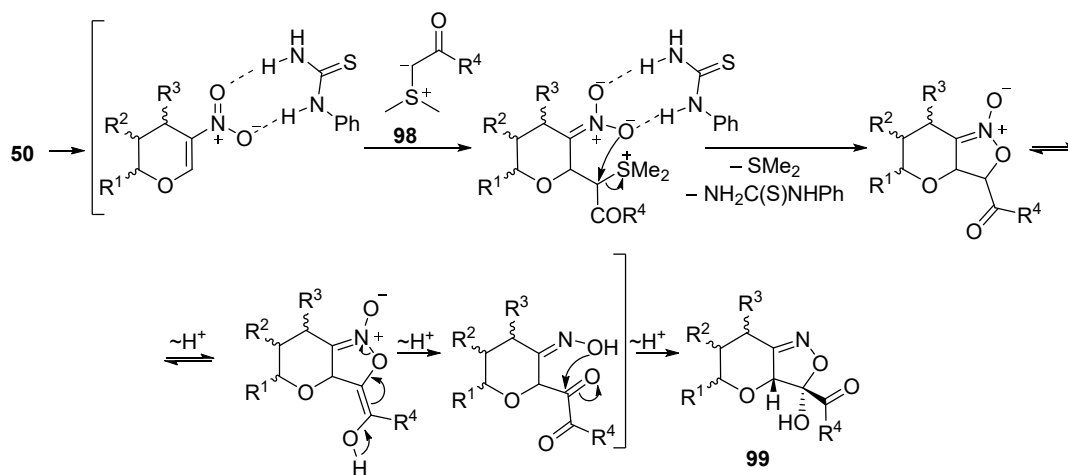
Аналогичным образом нитрогликали **50** вступают в реакцию [4+1]-аннелирования с участием илидов серы **98** в присутствии 1-фенилтиомочевины, в качестве катализатора. Однако в данном случае реакция не останавливается на стадии образования нитронатов и в результате последующей перегруппировки продуктами оказываются тетрагидро-5H-пирано[3,2-с]изоксазолы **99** (схема 44) [59].

Схема 44



Механизм реакции включает стадию активации кратной связи в результате образования водородных связей между 1-фенилтиомочевинной и нитрогруппой гликала **50**. Последующее присоединение илида серы и замещение диметилсульфидной группы приводят к образованию нитроната А. Дальнейшая кето-енольная таутомеризация карбонильной группы, раскрытие циклического нитроната и внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по карбонильной группе приводят к образованию R-изомеров изоксазолинов **99** (схема 45).

Схема 45



Совокупность литературных данных по химическим свойствам β -нитровиниловых эфиров демонстрирует их значимость как ценных строительных блоков в синтезе ряда классов органических соединений. Подобные эфиры представляют собой активные акцепторы Михаэля, что обеспечивает доступ к разнообразным нитропроизводным, а также могут выступать в роли 2π -компоненты в реакциях циклоприсоединения. Присутствие нитрогруппы в сопряжении с оксивинильным фрагментом обуславливает протекание ряда специфических реакций, в том числе образование циклических нитронатов, N-винилнитронов, элиминирование HNO_2 в первоначально образующихся циклоаддуктах или внутримолекулярное нуклеофильное замещение нитрогруппы. Все это определяет синтетические возможности использования β -нитровиниловых эфиров в реакциях сопряженного и циклоприсоединения при построении различных типов гетероциклических систем.

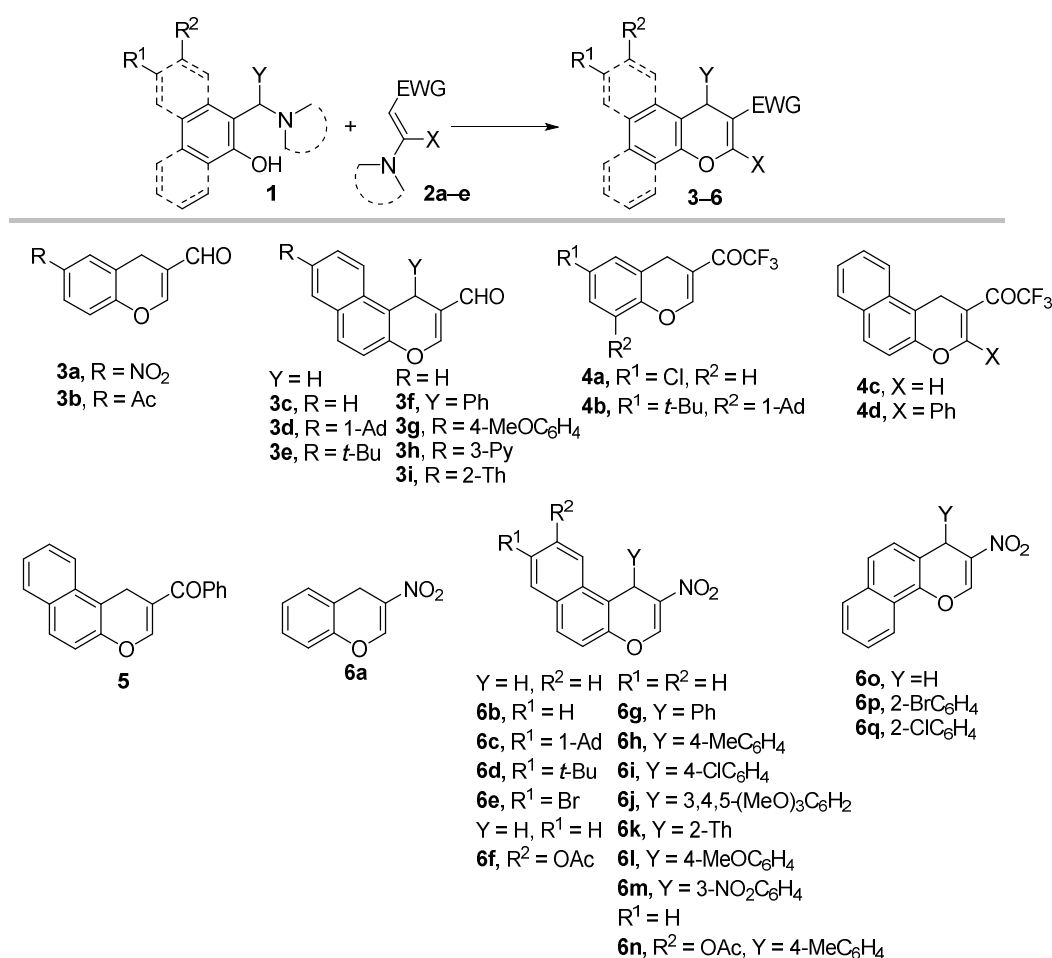
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура исследования построена следующим образом. Сначала рассматриваются методы получения новых представителей электронодефицитных 4*H*-хроменов и их бензаналогов. Далее описываются их превращения под действием различных N-нуклеофилов (вторичных циклических аминов, анилинов, 2-аминобензимидазола, *o*-фенилендиамина), C-нуклеофилов (нитроалканов, иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия, алкилиденмалонитрилов, метиленактивных нитрилов), а также окислителей на основе соединений поливалентного иода.

2.1. Синтез исходных электронодефицитных 4*H*-хроменов

Исходные электронодефицитные 4*H*-хромены **3–6*** получены по реакции Дильса-Альдера между основаниями Манниха **1**, выступающими в роли предшественников *o*-метиленхинонов, и пуш-пульными олефинами **2** по известным методикам (схема 1) [60–64].

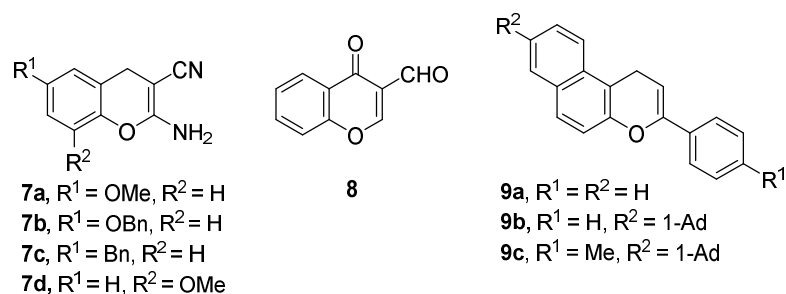
Схема 1



* Нумерация соединений и схем в разделе «Обсуждение результатов» не связана с предыдущим разделом и начинается с единицы.

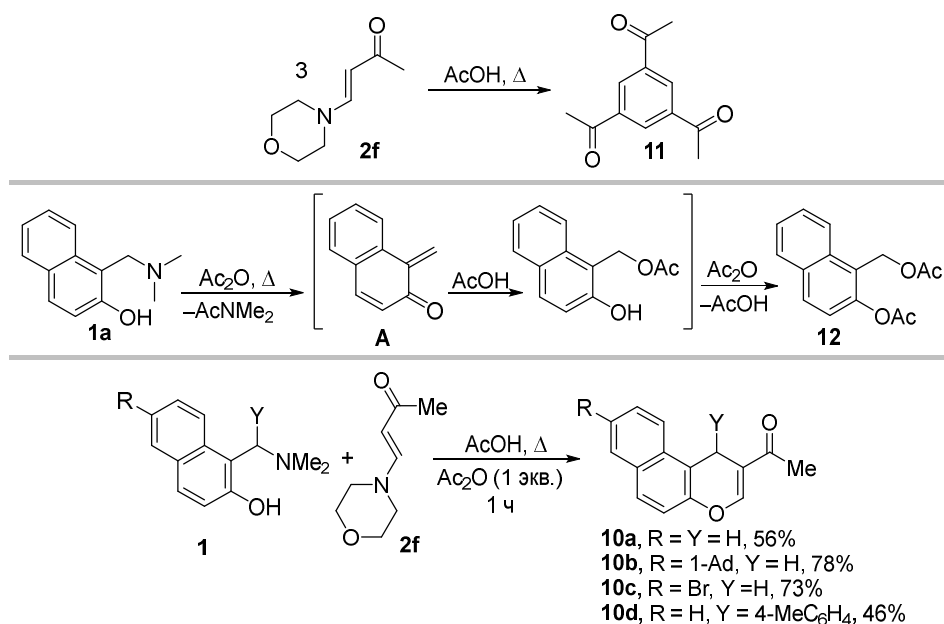
Также в работе использовались 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилы **7** [65], 4-оксо-4*H*-хромен-3-карбальдегид **8** [66] и 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромены **9** [67] (схема 2).

Схема 2



Далее с целью расширения спектра используемых субстратов из ацетил-, 1-адамонтаноил- и пивалоилвиниламинов **2f–h** впервые были получены соответствующие 2-ацил-1*H*-бензо[*f*]хромены. Попытки проведения синтеза 2-ацетил-1*H*-бензо[*f*]хромена **10a** в среде AcOH приводили к образованию 1,3,5-триацетилбензола **11** в качестве основного продукта в результате тримеризации енаминокетона **2f** (схема 3). В среде же уксусного ангидрида происходило образование 1-(ацетоксиметил)нафталин-2-илацетата **12** из основания Манниха. Механизм реакции, по-видимому, включает первоначальное генерирование из основания Манниха **1a** 1,2-нафтохинон-1-метида **A**, к которому присоединяется AcOH и образующийся 1-(ацетоксиметил)нафталин-2-ол ацилируется уксусным ангидридом. Получить 2-ацетил-1*H*-бензо[*f*]хромены **10a–d** с приемлемыми выходами удастся при проведении реакции в среде AcOH в присутствии 1 экв. Ac₂O (схема 3).

Схема 3

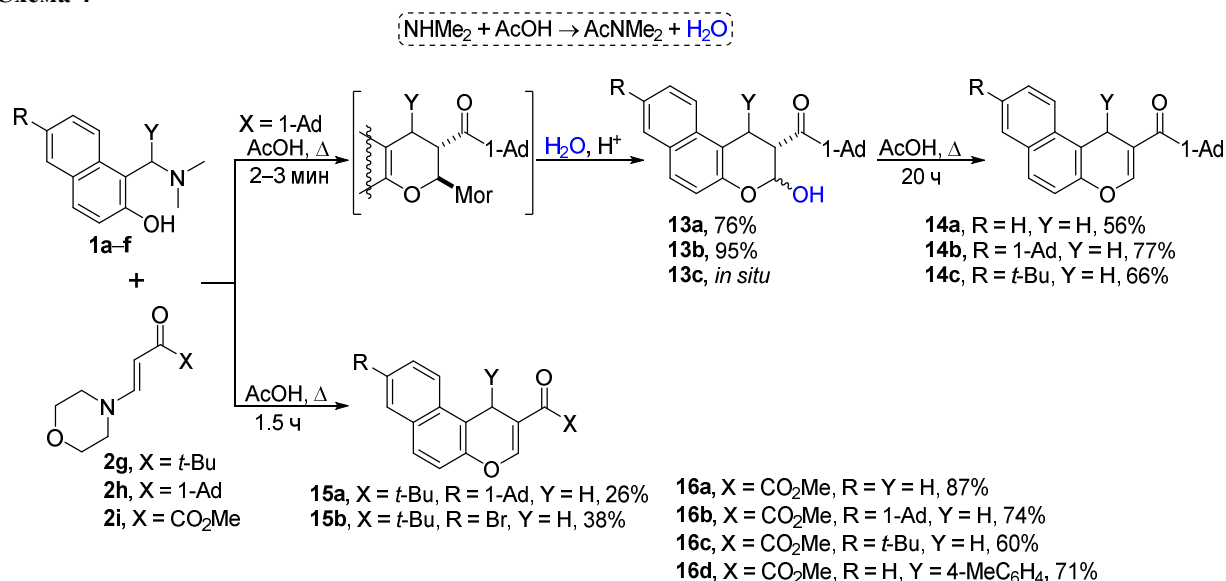


При получении 2-(1-адамонтаноил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов **14a–c** в качестве промежуточных соединений наблюдалось образование хроманолов **13** (схема 4). Так, при

проведении синтеза в кипящей АсОН в течение 2–3 мин удается остановить реакцию на стадии образования хроманолов **13a,b** в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров в соотношении 1 к 0.16–0.17 (в необработанной реакционной смеси по данным ЯМР ^1H). Выделение бензохроманолов **13a,b** можно объяснить гидролизом первоначально образующихся аддуктов Дильса-Альдера водой, выделяющейся при взаимодействии АсОН с диметиламином, генерируемым при разложении оснований Манниха **1**. Дальнейшее кипячение реакционной массы в течение 20 ч приводит к дегидратации и обеспечивает доступ к бензохроманам **14a–c**. Аналогично были получены 2-пивалоил-1*H*-бензо[*f*]хромены **15a,b**, в этом случае промежуточного образования хроманолов зафиксировать не удалось (схема 4). Установлено, что взаимодействие метил-4-морфолино-2-оксобут-3-еноата **2i** ($X = \text{CO}_2\text{Me}$) с основаниями Манниха **1a–c,e,f** в кипящей АсОН приводит к метоксалил-замещенным бензохроманам **16a–d** (схема 4). На примере соединения **16a** показано, что выход существенно зависит от времени реакции. Установлено, что если реакцию проводить более 2 ч, выход конечного продукта **16a** существенно снижается (до 45%). Если процесс проводить в течение 1.5 ч, то продукт выпадает из реакционной массы, а выход максимален и составляет 87% (схема 4).

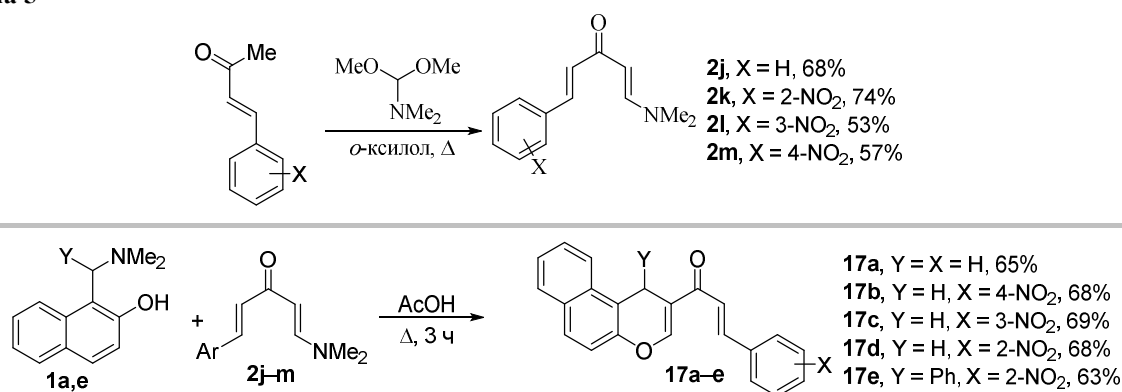
В спектрах ЯМР ^1H хроменов **14–16**, незамещенных по первому положению ($Y = \text{H}$), атомы водорода метиленовой группы проявляются в виде синглета при 3.64–3.79 м. д. Атом водорода в α -положении к атому кислорода пиранового цикла обнаруживается в виде синглета в области 7.85–8.31 м. д. Сигнал протонов метильной группы бензохроменов **10** и **16** наблюдается в виде синглета при 2.27–2.37 и 3.85–3.94 м. д. соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C 1-незамещенных хроменов **14–16** атом углерода метиленовой группы появляется в области 18.8–21.5 м. д. Сигнал атома углерода в α -положении к атому кислорода пиранового цикла находится при 147.8–158.5 м. д., а карбонильный атом углерода ацильной группы резонирует в области 195.3–204.7 м. д. (для **10,14,15**). В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **16a–d** атом углерода кетонного типа и карбонильный атом углерода сложноэфирной группы обнаруживаются при 182.6–185.6 и 162.7–164.1 м. д. соответственно. Сигнал атома углерода метильной группы проявляется при 25.0–25.7 (для **10**) и 52.9–53.4 (для **16**) м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C 1-арилзамещенных хроменов **10d,16d** атом углерода в положении 1 резонирует при 34.9–36.5 м. д., а связанный с ним протон наблюдается в области 5.58–5.74 м. д. в спектрах ЯМР ^1H .

Схема 4



Кросс-сопряженные енаминоны привлекают внимание как полифункциональные субстраты, используемые для получения широкого спектра гетероциклических систем, включая хинолины, пиразолы, изоксазолы, бензофураны, пиримидины, 2*H*-пираны и др. [68–71]. Исходные 1-(диметиламино)-5-арилпента-1,4-диен-3-оны **2j–m** были синтезированы из бензальацетонов и диметилацетата ДМФА. В реакции с 2-нафтольными основаниями Манниха **1a,e** в кипящей AcOH получен ряд бензохроменов **17a–e**, как незамещенных по положению 1, так и содержащих арильный заместитель с выходами 63–69% после однократной перекристаллизации. Интересно отметить, что циклоприсоединение протекает хемоселективно по более высокополяризованной связи C=C енамина (схема 5) [72].

Схема 5

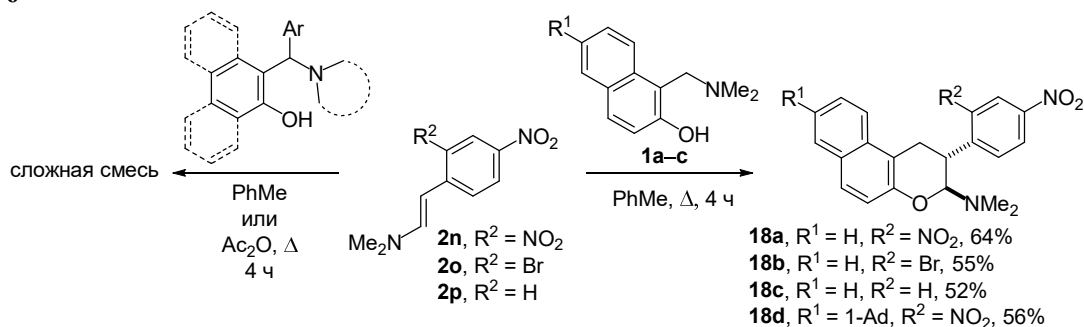


В спектрах ЯМР ¹H енаминонов **2j–m** сигналы олефиновых протонов проявляются в виде дублетов при 6.65–7.85 м. д. с ³J = 15.8 Гц и 5.25–7.76 м. д. с ³J = 12.6 Гц, что подтверждает *транс*-конфигурацию обеих кратных связей. В спектрах ЯМР ¹³C атом углерода карбонильной группы резонирует в области 183.7–186.1 м. д. В спектрах ЯМР ¹H бензохроменов **17a–e** сигналы протонов 1-CH₂ и 1-CH проявляются в виде синглетов при

3.77–3.83 и 5.71–5.91 м. д. соответственно. В случае 1-арилзамещенных бензохроменов атом 1-Н резонирует в более слабом поле, что связано с дезэкранирующим влиянием арильного заместителя. Синглетный сигнал протона в α -положении пиранового кольца наблюдается при 7.95–8.65 м. д. Олефиновые протоны обнаруживаются в виде дублетов при 6.90–7.95 м. д. с $^3J = 15.4–15.8$ Гц, что подтверждает *транс*-конфигурацию кратной связи. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода С-1 резонирует при 20.1 м. д. (соединения **17a–d**) или 36.0 м. д. (соединение **17e**). Сигнал при 151.2–153.6 м. д. относится к α -пирановому атому углерода. Атом углерода карбонильной группы резонирует при 186.5–188.0 м. д.

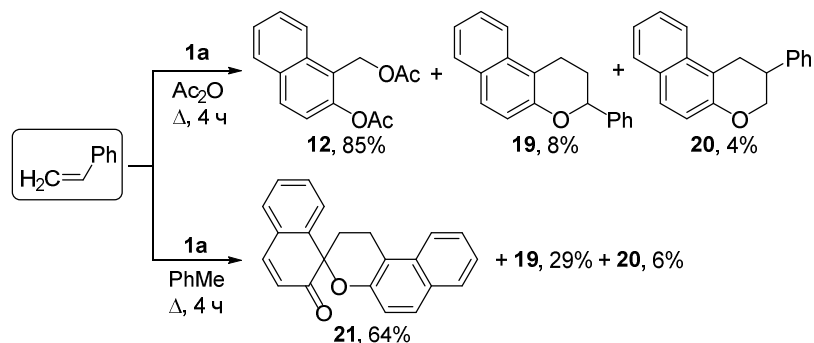
В реакции с предшественниками 1,2-нафтохинон-1-метидов для синтеза хроменов и хроменов также использовались такие пуш-пульные олефины, как нитрозамещенные β -(N,N-диметиламино)стиролы **2n–p**. Прямое сопряжение енаминового фрагмента с нитрофенильным приводит к сильной поляризации экзоциклической двойной связи, при этом атом углерода, связанный с арильной группой, приобретает нуклеофильный характер, а атом углерода при диметиламиногруппе – электрофильный. С другой стороны, *o*-хинонметиды также являются высокополяризованными амбифильными интермедиатами. В результате были получены продукты реакции Дильса-Альдера – 2-арил-N,N-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-амины **18a–d** с выходами 52–64% в виде индивидуальных *транс*-изомеров (схема 6) [73]. Реакция может проводиться как в среде кипящего As_2O , так и в PhMe. Однако на примере бензохромана **18a** показано, что в среде As_2O его выход составляет 26% против 64% в PhMe, поэтому в последующих синтезах PhMe использовался в качестве растворителя. Интересно, что в обоих случаях элиминирование диметиламиногруппы не наблюдается. При кипячении в AsOH образуется сложная смесь продуктов. В реакцию с успехом были введены как незамещенное основание Манниха **1a**, так и с 1-адамантильной группой (соединение **1d**) в положении 6. Продукты начинают выпадать в осадок уже при кипении, что смещает равновесие в сторону их образования. В то же время в случае оснований Манниха, содержащих арильный заместитель по метиленовому мостику, или на основе 1-нафтола получен целый спектр неидентифицированных соединений. По-видимому, успех синтеза определяется плохой растворимостью конечных продуктов **18** в реакционной среде, в противном случае наблюдается образование сложной смеси. При этом региоизомерные бензофлаваны (3-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромены) ни в одном случае зафиксированы не были.

Схема 6



Реакция незамещенного стирола с эквимолярным количеством основания Манниха **1a** в разработанных условиях дает менее удовлетворительные результаты. В кипящем Ac_2O , согласно данным хромато-масс-спектрометрии, основным продуктом является диацетат **12** как продукт формального присоединения Ac_2O к 1,2-нафтохинон-1-метида наряду с региоизомерными бензохроманами **19** и **20**. В кипящем PhMe главный продукт – димер 1,2-нафтохинон-1-метида **21** вместе с бензохроманами **19** и **20** (схема 7). Таким образом, поляризация экзоциклической кратной связи под влиянием электроноакцепторных заместителей в бензольном цикле также является важным фактором для успешного образования бензаннелированных изофлаванов.

Схема 7



транс-Конфигурация соединения **18a** подтверждена данными РСА, причем арильная группа и диметиламиногруппа занимают псевдоэкваториальные положения в дигидропирановом цикле, а торсионный угол $\text{H}(2)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{H}(3)$ составляет 167.23° (рис. 1). Наиболее характерные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **18a-e** представлены на рис. 1. В спектрах ЯМР ^1H метиленовые протоны проявляются как два отдельных сигнала при 2.94–3.26 и 3.33–3.65 м. д. обычно в виде дублета дублетов с КССВ 16.5, 11.5–11.6 и 16.5, 5.3–5.5 Гц. Сигнал протона Н-2 наблюдается при 3.56–4.02 м. д. в виде дублета дублетов дублетов с КССВ $^3J = 11.5, 9.4-9.8$ и 5.3–5.5 Гц, а протона Н-3 в виде дублета при 4.99–5.38 м. д. с КССВ $^3J = 9.4-9.8$ Гц, что также указывает на их *транс*-расположение относительно друг друга, причем диметиламиногруппа и арильный заместитель занимают псевдоэкваториальные положения. Протоны метильных групп проявляются в области 2.28–2.47 м. д. в виде синглетных сигналов. В спектрах ЯМР ^{13}C

метиленовые и метильные атомы углерода резонируют при 32.0–32.8 и 39.1–43.2 м. д. соответственно. Атомы углерода в положениях 2 и 3 обнаруживаются в интервалах 37.6–41.6 и 94.0–95.1 м. д.

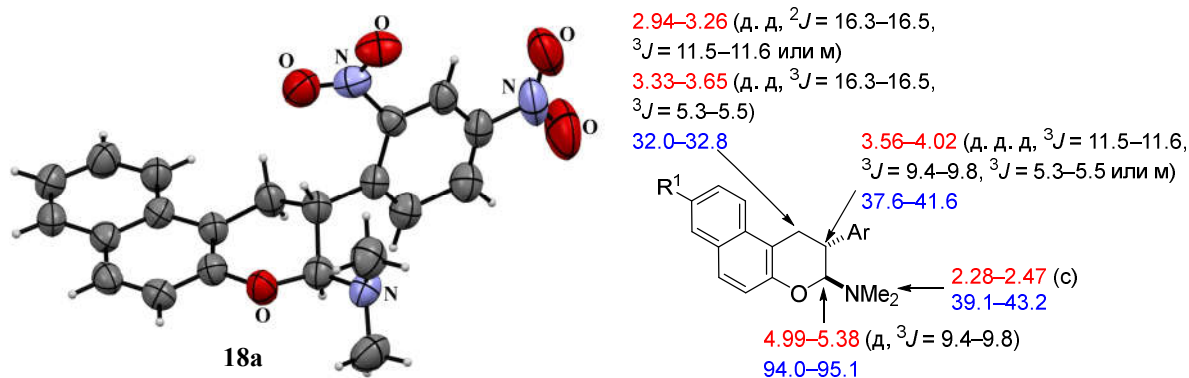


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **18a** (CCDC 2256750). Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединений **18a–d** (δ в м. д., J в Гц).

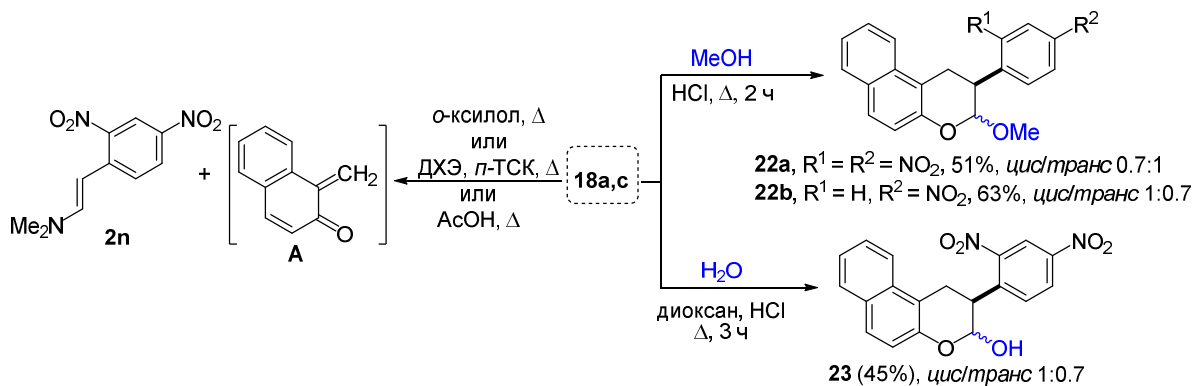
Стоит отметить, что при попытке элиминирования диметиламиногруппы в соединении **18a** с целью получения соответствующего бензохромена в условиях кислотного катализа (кипячение в AcOH или в 1,2-дихлорэтане в присутствии *n*-толуолсульфокислоты) либо термически (кипячение в *o*-ксилоле) наблюдалось протекание ретрореакции Дильса–Альдера и образование исходного стириламина **2n** (схема 8). Данный результат подтверждает предположение об обратимости реакции циклоприсоединения. Также стириламин **2n** образовывался при попытке замены в бензохромане **18a** диметиламиногруппы на фениламиногруппу под действием гидрохлорида анилина при кипячении в 1,2-дихлорэтане в течение 10 мин или при обработке тозилатом пиридиния в тех же условиях (схема 8).

Далее нами были предприняты попытки проведения нуклеофильного замещения диметиламиногруппы в бензохроманах **18** под действием *O*-нуклеофилов. Так, в результате кипячения хроманов **18a,c** в MeOH , насыщенном сухим газообразным HCl , наблюдалось замещение диметиламиногруппы и образование 2-арил-3-метокси-1*H*-бензо[*f*]хроманов **22a,b** (схема 8) в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 0.7:1 (соединение **22a**) и 1:0.7 (соединение **22b**) в необработанной реакционной массе. В случае ацеталя **22a** диастереомеры были препаративно разделены колоночной хроматографией.

Кипячение бензохромана **18a** в смеси насыщенного хлороводородом диоксана и воды (в соотношении 1:1) приводит к образованию бензохроманола **23** с выходом 45% в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:0.7 (в необработанной реакционной массе), которую препаративно разделить не удалось (схема 8). Отсутствие диастереоселективности в реакции с водой и MeOH в кислой среде можно объяснить

протеканием замещения по механизму S_N1 через резонансно стабилизированный оксониевый катион. В спектре ЯМР 1H бензохромола **23** дублетный сигнал протона группы OH, исчезающий при добавлении D_2O , для *цис*- и *транс*-изомера проявляется соответственно при 7.60 и 7.44 м. д.

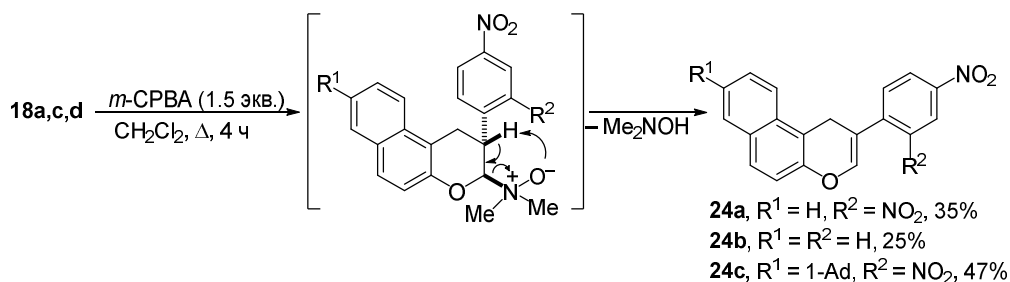
Схема 8



Поскольку нам не удалось провести элиминирование диметиламиногруппы в условиях кислотного катализа из-за протекания ретро-реакции Дильса–Альдера, бензохромены **18a,c,d** были обработаны *m*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) с целью получения N-оксидов и дальнейшего термического *син*-элиминирования по реакции Коупа. Однако N-оксиды выделены не были из-за их превращения в бензохромены **24a–c** уже при температуре кипения CH_2Cl_2 (схема 9). Легкость разложения N-оксидов третичных аминов, которое обычно происходит при 100–150 °С, обусловлена образованием длинной сопряженной системы и наличием электроноакцепторной нитрофенильной группы в β -положении, которая повышает СН-кислотность и стабилизирует переходное состояние. Кроме того, использование такого апротонного растворителя, как CH_2Cl_2 , в большей степени стабилизирует переходное состояние, которое менее полярно по сравнению с N-оксидом.

В ИК спектрах бензохроменов **24a–c** в области 1655–1670 cm^{-1} присутствует интенсивная полоса поглощения связи C=C пиранового фрагмента. В спектрах ЯМР ^{13}C атомы углерода C-1 и C-3 обнаруживаются при 23.4–25.0 и 139.9–140.6 м. д., а связанные с ними протоны H-1 и H-3 проявляются в спектрах ЯМР 1H в области 3.92–4.04 и 6.75–7.33 м. д. в виде синглетных сигналов.

Схема 9



Таким образом, нами впервые показана возможность введения пуш-пульных стиролов в реакцию Дильса–Альдера в качестве диенофилов. Полученные аминокроманы и хроманолы представляют интерес в качестве исходных соединений для получения других изофлавоноидов. Наличие в их структуре нитрогруппы обеспечивает дополнительные возможности для дальнейшей функционализации с целью получения биологически активных молекул.

2.2. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с N-нуклеофилами

2.2.1. Реакции β -карбонилзамещенных хроменов с аминами. Синтез аминокроманов

В ходе данного исследования показано, что взаимодействие хроменкарбальдегида **3с** с 2 экв. морфолина приводит к отщеплению формильной группы и образованию аминокромана **26а**. В случае использования 1 экв. морфолина был выделен енаминоальдегид **25** в виде *E*-изомера (схема 10). Интерес к подобного типа соединениям обусловлен тем, что 2-аминокроманы, которые также можно рассматривать как полуциклические N,O-ацетали с экзоциклическим атомом азота – это полезные строительные блоки, поскольку они относительно стабильны, но из них легко могут быть генерированы нестабильные N-имины, которые подвергаются атаке нуклеофилами с образованием сложных полифункциональных продуктов [74,75]. Они являются ключевыми промежуточными соединениями в реакциях образования связи C–C с участием ионов иминия, особенно в условиях катализа кислотами Бренстеда или Льюиса [76]. N,O-Ацетали также являются распространенным структурным элементом в различных фармацевтических препаратах и биологически активных природных соединениях, например, алкалоидах [77]. Среди 2-аминокроманов и их арено- и гетероконденсированных аналогов обнаружены соединения с антиагрегантной [78], противораковой активностью [79] и нестероидные антагонисты глюкокортикоидных рецепторов [80]. Тетрациклический алкалоид перинадин А, выделенный из гриба *Penicillium citrinum*, также содержит аминокромановый фрагмент [81]. Кроме того, соединения этого типа являются эффективными предшественниками 2-(3-аминопропил)фенолов, которые можно получить гидрированием 2-аминокроманов. Этот подход был использован при синтезе препарата толтеродин и его аналогов, которые являются антагонистами мускариновых рецепторов и применяются при лечении урологических заболеваний (рис. 2) [82]. Стоит отметить, что основные методы синтеза 2-аминокроманов основаны либо на аннелировании дигидропиранового кольца с ароматическим фрагментом, или на превращении хроменов или хроманолов под действием N-нуклеофилов [83].

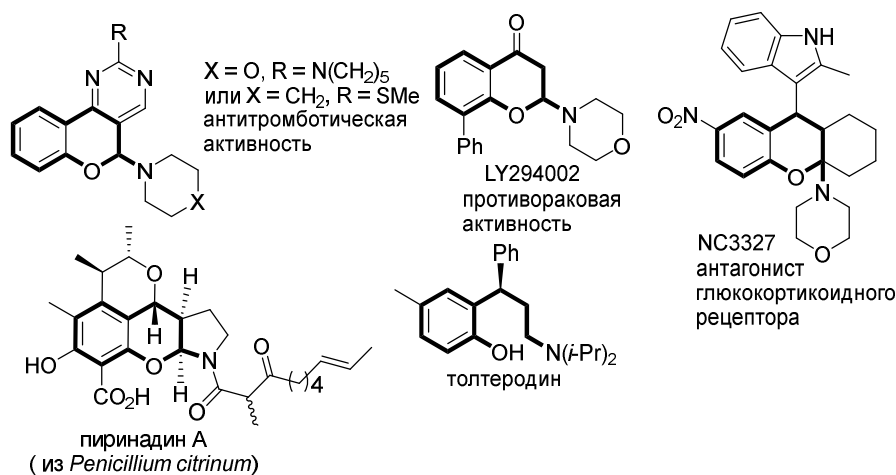
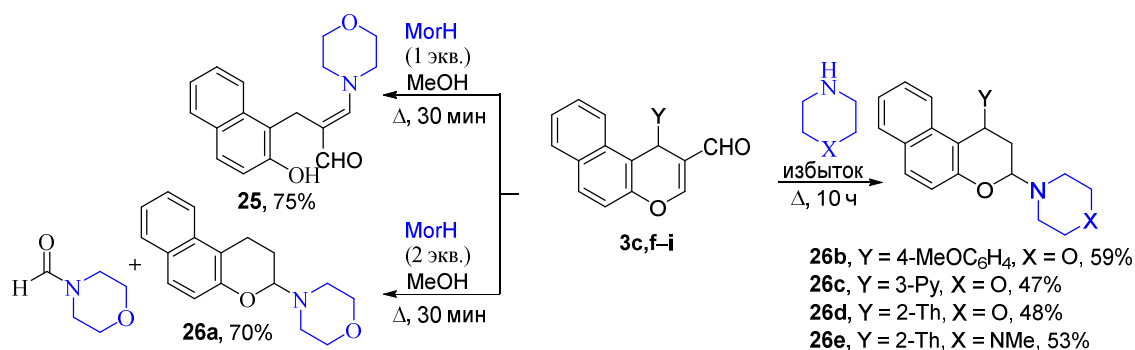


Рис. 2. Биологически активные производные 2-аминохроманов.

Значительно труднее протекает взаимодействие с хроменкарбальдегидами **3f–i**, содержащими заместитель в первом положении. Так, для получения соответствующих аминохроманов **26b–e** реакцию проводили в среде кипящего амина, который выступает в роли реагента и растворителя (схема 10) [84].

Схема 10



Конформационный анализ 1,3-дизамещенных аминохроманов **26b–e** с учетом КССВ протонов, связанных с атомами С-1 и С-3 дигидропиранового кольца, которое существует в конформации полукресла, показывает, что все полученные аминохроманы имеют *транс*-конфигурацию. Атом водорода в Н-1 проявляется в виде дублета дублетов с двумя малыми КССВ 1.8 и 5.3–5.4 Гц при $\delta = 4.73\text{--}5.03$ м. д. Таким образом, Н-1 находится в псевдоэкваториальном положении, а арильный фрагмент занимает псевдоосиальное положение. Протон Н-3 проявляется при 4.51–4.80 м. д. в виде дублета дублетов с вицинальными КССВ $^3J = 1.8$ и 11.0–11.4 Гц. Таким образом, атом Н-3 находится в псевдоосиальном положении, а аминный фрагмент – в псевдоэкваториальном. В спектре $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ NOESY соединения **26d** (рис. 3) имеются кросс-пики, соответствующие взаимодействию между протоном Н-1 с протонами $\text{H}_{\text{ax}}\text{-2}$ и $\text{H}_{\text{eq}}\text{-2}$. Протон Н-3 имеет кросс-пик только с $\text{H}_{\text{eq}}\text{-2}$. В *цис*-изомерах протоны Н-1 и Н-3 должны быть пространственно сближены в конформации **B**, что будет приводить к взаимодействию между ними, тогда как

в *транс*-изомерах пространственное взаимодействие между протонами Н-1 и Н-3 будет мало или отсутствовать вовсе.

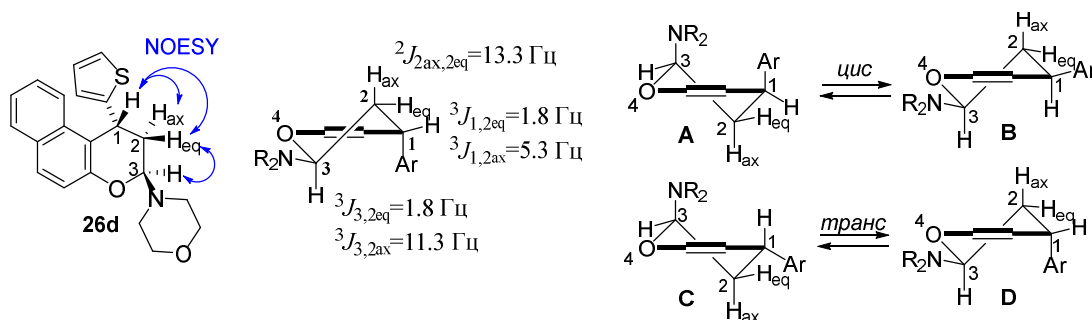
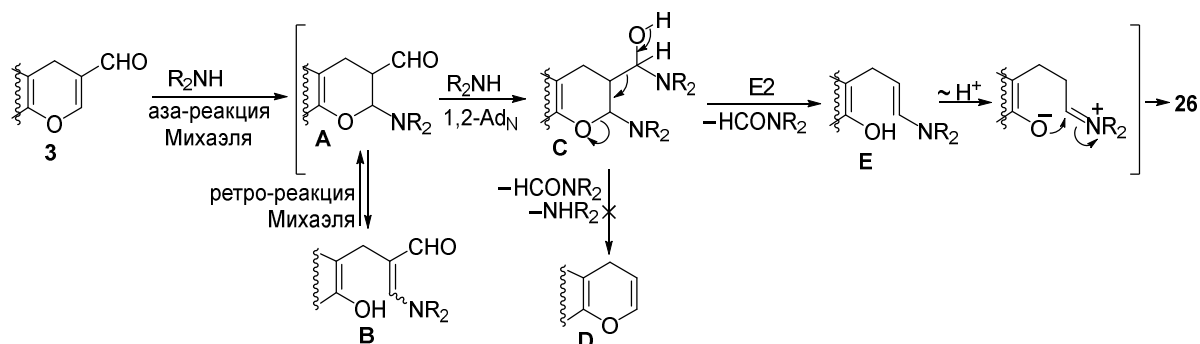


Рис. 3. Конформационный анализ соединения **26d**.

Предполагаемый механизм реакции включает сопряженное присоединение вторичного амина к хромену **3** с образованием аминохромана **A**, который может находиться в равновесии с енаминоальдегидом **B**. Затем вторая молекула амина присоединяется по карбонильному атому углерода с образованием промежуточного соединения **C**, которое подвергается распаду на енамин **E** и N,N-дизамещенный формамид. Поскольку дигидропирановый атом кислорода в хромене **C** является лучшей уходящей группой, чем атом азота, образование хромена **D** не наблюдается. Механизм циклизации образовавшегося енамина в аминохроман **26**, вероятно, включает его изомеризацию в цвиттер-ион, который в результате 6-экзо-триг-циклизации превращается в полуциклический N,O-ацеталь **26** (схема 11).

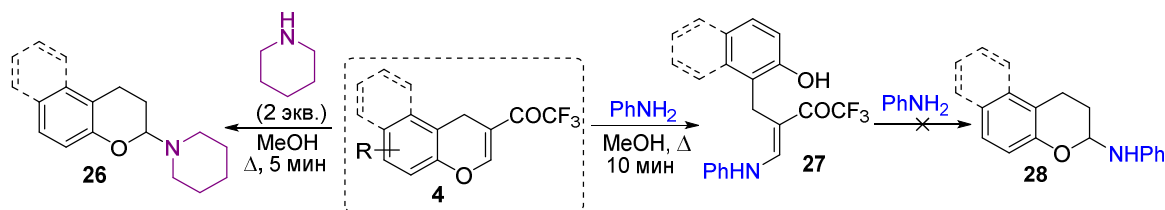
Схема 11



Ранее было установлено, что реакция 3-трифторацетил-4*H*-хроменов **4** и 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*l*]хроменов с циклическими вторичными аминами (морфолином, пирролидином, пиперидинами и пиперазинами) также приводит к элиминированию трифторацетильной группы и образованию аминохроманов **26** [84]. Стоит отметить, что попытки получения аминохроманов на основе ароматических аминов путем их прямого введения в реакцию с трифторацетилхроменами не привели к желаемым результатам. Вместо этого реакция останавливалась на стадии β-аминовинил(трифторметил)кетона **27**

как продукта раскрытия пиранового цикла. Дальнейшая обработка винилкетона **27** вторым эквивалентом анилина не приводила к образованию искомым аминохроманов **28** (схема 12).

Схема 12



В ходе данной работы нами был разработан новый подход к получению N-ариламинохроманов **28** путем кислотно-катализируемой реакции 2-пиперидинохроманов **26** с ариламинами [85]. В качестве модельной реакции выбрано взаимодействие 1-(2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиперидина **26a** с *n*-нитроанилином (схема 13). Сначала реакцию переаминирования проводили в отсутствие катализатора. Как показано в таблице 1 (опыт 1), продукт **28a** не образовывался даже после кипячения в MeOH в течение 1 ч. При использовании гидрохлорида *n*-нитроанилина продукт **28a** был получен с выходом 63% за 30 мин (опыт 2). Увеличение времени реакции до 1.5 ч существенно не повлияло на выход продукта (опыт 3). Далее были оценены различные кислотные катализаторы, наилучшие результаты были достигнуты при использовании 1 экв. тозилата пиридиния (PPTS). Исследовалось также влияние растворителей (опыты 4, 6–8), наилучшие результаты были получены в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ). После этого мы попытались уменьшить количество катализатора (опыты 9, 10) и время реакции (опыты 11, 12), однако это привело к снижению выхода продукта **28a**.

Схема 13



Таблица 1. Оптимизация условий синтеза соединения **28a**

№	катализатор	растворитель	время, ч	выход, %
1	–	MeOH	1	–
2	HCl**	MeOH	0.5	63
3	HCl**	MeOH	1.5	67
4	1 экв. PPTS	MeOH	1.5	79
5	1 экв. <i>n</i> -TCK	MeOH	1.5	63
6	1 экв. PPTS	MeCN	1.5	92

7	1 экв. PPTS	1,4-диоксан	1.5	84
8	1 экв. PPTS	1,2-дихлорэтан	1.5	96
9	0.2 экв. PPTS	1,2-дихлорэтан	1.5	67
10	0.5 экв. PPTS	1,2-дихлорэтан	1.5	88
11	1 экв. PPTS	1,2-дихлорэтан	0.5	84
12	1 экв. PPTS	1,2-дихлорэтан	1	88

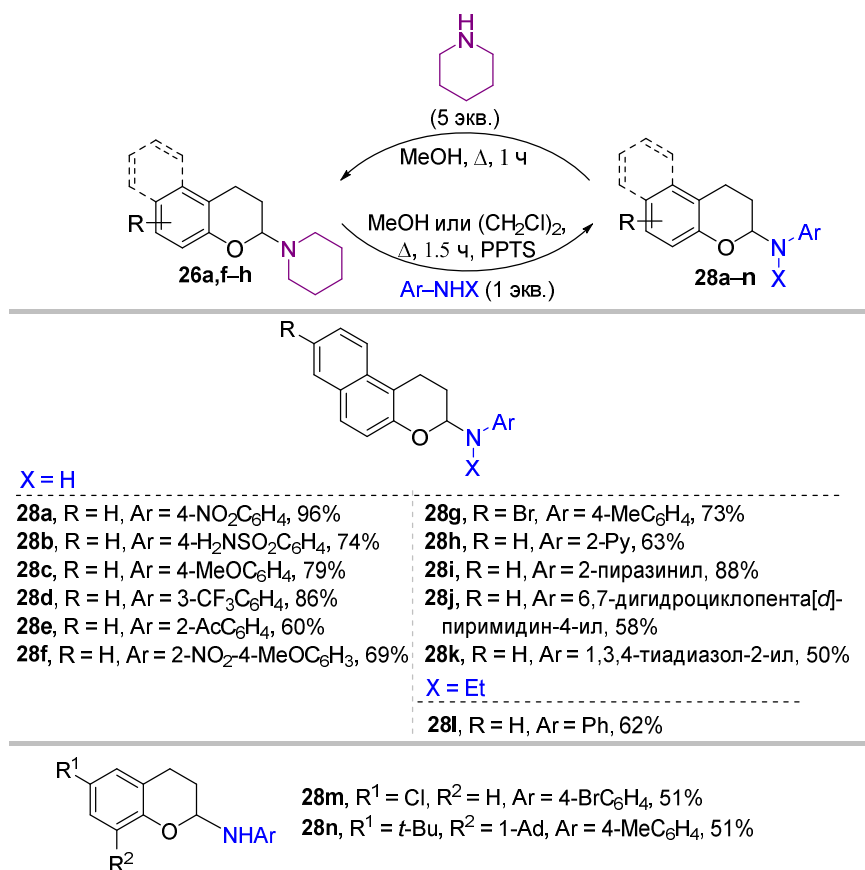
*Все реакции проводились с **26a** (0.5 ммоль) и *n*-нитроанилином (0.5 ммоль) в 4 мл растворителя при кипячении в течение указанного времени. **В составе хлоргидрата *n*-нитроанилина.

В оптимизированных условиях была получена серия *N*-арилзамещенных аминокромонов **28b–n** с выходами 50–96% (схема 14). В данную реакцию были введены анилины, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, а также первичные гетероароматические амины (производные пиридина, пиразина, пиримидина и 1,3,4-тиадиазола). В случае 4-аминобензолсульфонамида сульфонамидный фрагмент не затрагивается. На примере *N*-этиланилина показано, что реакция может протекать и с вторичными ароматическими аминами (продукт **28l**). Наконец, кроме производных бензохромонов **26a,f** продемонстрирована возможность использования 2-пиперидинохромонов **26g,h** (продукты **28m,n**).

Важным фактором, определяющим успех синтеза, является плохая растворимость конечных аминокромонов **28** в выбранном растворителе, что приводит к их кристаллизации и смещению равновесия в сторону их образования. В случае соединений **28a,f,g** оптимальным растворителем является ДХЭ, но в остальных случаях MeOH обеспечивал более высокие выходы. Кроме того, выбор растворителя зависит от растворимости исходных реагентов, и для получения соединения **28n** вместо чистого MeOH использовалась смесь MeOH–ДХЭ (2:1). Следует отметить, что попытки выделить аминокромоны **28** методом колоночной хроматографии привели к получению неидентифицированной смеси продуктов, по-видимому, вследствие кислотно-катализируемого разложения на силикагеле.

Стоит отметить, что при введении в реакцию с *N*-(4-нитрофенил)-1*H*-бензо[*f*]хромоном-3-амином **28a** избытка пиперидина наблюдалось образование исходного аминокромонов **26a**. Данный результат подтверждает предположение о том, что реакция трансаминирования является обратимой (схема 14).

Схема 14



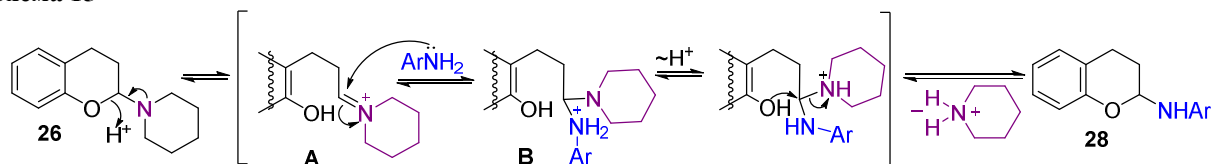
Следует отметить, что нам не удалось ввести в реакцию с 2-пиперидинохроманом **26a** флороглуцин, пиримидин-2-тиол и 1-аминоадамтан. Также реакция не протекала в случае таких N-нуклеофилов, как бензимидазол, имидазол, дифениламин и 2,4-динитроанилин, по-видимому, из-за их недостаточной нуклеофильности.

Полученные N,O-ацетали **28** устойчивы при хранении и имеют циклическое строение как в твердом состоянии, так и в растворе ДМСО или СНСl₃. ИК спектры аминохроманов **28**, как правило, содержат узкую полосу поглощения группы NH в области 3410–3340 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H ацетальные протоны резонируют при 5.39–6.34 м. д. Положение NH-протона сильно варьируется в зависимости от природы аминного фрагмента. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы метиленовых групп в α- и β-положениях по отношению к ароматическому фрагменту, а также N,O-ацетальных атомов углерода обнаруживаются при 19.4–25.3, 26.3–28.0 и 77.3–81.8 или 87.2 м. д. (соединение **28l**) соответственно.

Что касается механизма реакции, то можно предположить, что первоначально происходит кислотно-катализируемое раскрытие аминохромана в иминиевую соль **A**, к которой присоединяется ароматический амин с образованием интермедиата **B**. Последующая миграция протона к атому азота пиперидинового фрагмента обусловлена его более высокой основностью по сравнению с атомом азота анилинового фрагмента.

Наконец, реакция нуклеофильного замещения, в результате которой происходит отщепление протонированного пиперидина, приводит к конечным продуктам **28** (схема 15).

Схема 15



2.2.2. Взаимодействие бензо[*f*]хромен-2-ил-3-арилпроп-2-ен-1-онов с бензиламинами

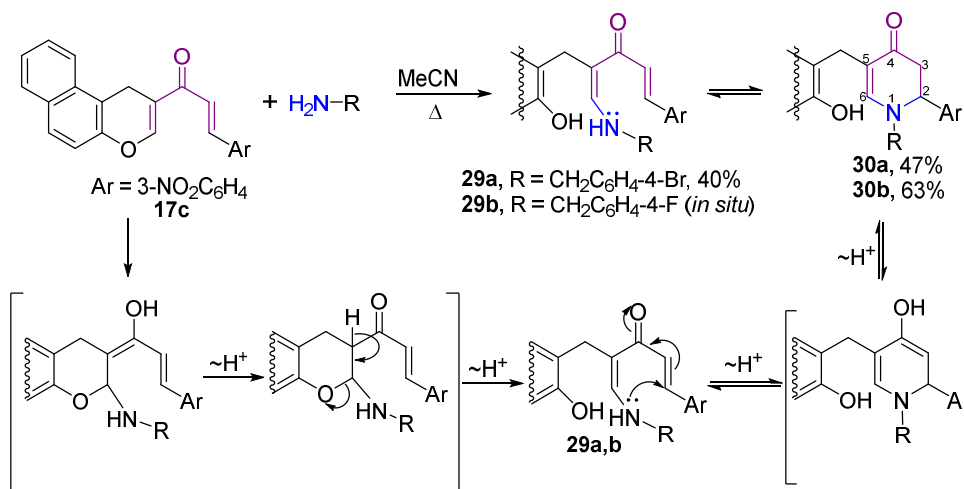
Наличие системы кросс-сопряженных кратных связей в бензохроменах **17** делает их ценными субстратами для построения других гетероциклических систем на основе реакции Михаэля. Так, при взаимодействии соединения **17c** с 4-бром- и 4-фторбензиламинами в кипящем MeCN были получены 4-дигидропиридоны **30a,b** (схема 16). Вследствие наличия экзо- и эндоциклических двойных связей в сопряжении с карбонильной группой, становится возможным два направления первоначальной нуклеофильной атаки. В случае 4-бромбензиламина при проведении реакции в течение 2 ч был выделен промежуточный продукт, енаминокетон **29a**, который выпадал из реакционной массы в виде желтых кристаллов. Присутствие в спектре ЯМР ^1H соединения **29a** сигнала фенольной гидроксильной группы при 10.62 м. д. и сигналов олефиновых протонов при 7.56 и 7.73 м. д. с $^3J = 15.3$ Гц указывает на то, что амин сначала присоединяется к двойной связи пиранового цикла. Более высокая электрофильность α -пиранового атома углерода по сравнению с атомом углерода, связанным с арильной группой, по-видимому, обусловлена отрицательным индуктивным эффектом соседнего атома кислорода.

Продолжительное нагревание енаминокетона **29a** в MeCN приводит к его циклизации в 4-дигидропиридон **30a** в результате повторной аза-реакции Михаэля (схема 16). Превращение енаминокетонов **29** в дигидропиридоны **30**, по-видимому, является обратимым и представляет собой разновидность кольчато-цепной таутомерии. Интересно отметить, что добавление AcOH в реакционную массу приводит к гидролизу соединений **30a,b** и образованию енаминокетонов **29a,b**. Выделить в чистом виде дигидропиридоны удалось только в двух случаях, когда они выкристаллизовывались из реакционной смеси [72].

В спектрах ЯМР ^1H соединений **30a,b** протоны фенольного гидроксила и дигидропиридонового фрагмента проявляются в виде синглетов при 9.82 м. д. (OH), триплетов при 4.70 м. д. (H-2), двух дублетов дублетов при 2.56 и 2.86 м. д. (H-3) и синглетов в области 7.32–7.35 м. д. (H-6). В спектрах ЯМР ^{13}C характеристичными являются

сигналы атомов углерода 4-дигидропиридинового фрагмента при 59.4 (C-2), 43.1 (C-3), 188.4 (C=O) и 154.0 м. д. (C-6).

Схема 16



Данную реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение у винильного атома углерода ($S_N\text{Vin}$), которое включает стадии аза-реакции Михаэля и ретро-окса-реакции Михаэля [86]. Следует, однако, отметить, что примеры таких реакций β -оксигенированных дивинилкетонов с 1,1-N,N-бинуклеофилами встречаются крайне редко [87].

2.2.3. Реакции 4-оксо-4H-хромен-3-карбальдегида с N-нуклеофилами

В структуре 4-оксо-4H-хромен-3-карбальдегида **8** присутствует три неэквивалентных электрофильных центра (карбонильный, C-2 и C-4 атомы углерода) (рис. 4), а также система сопряженных и кросс-сопряженных кратных связей, что делает его привлекательным предшественником для синтеза сложных молекул в реакциях с донорами Михаэля, диенами и диенофилами [88].

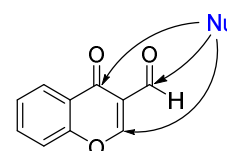
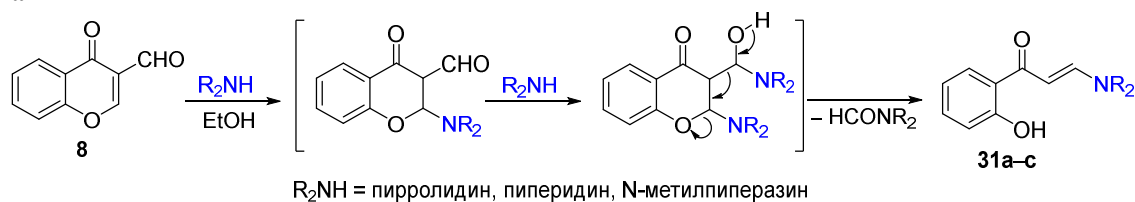


Рис. 4. Электрофильные центры в структуре **8**.

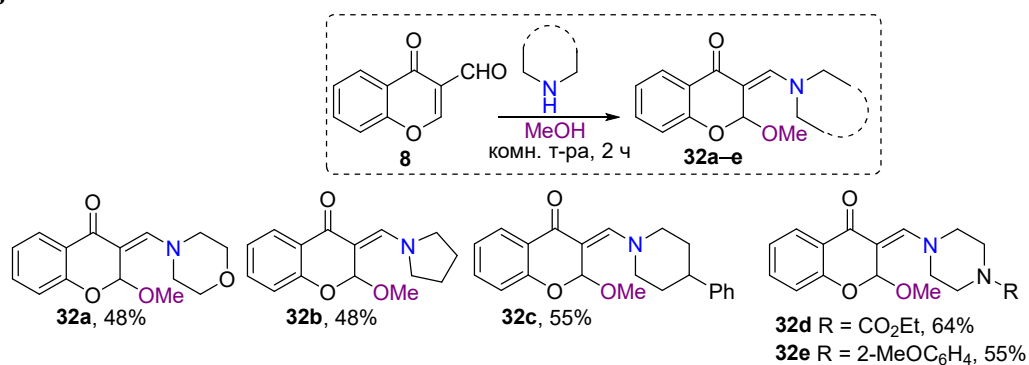
Несколько примеров реакций 3-формилхромонов с первичными арил- и гетариламинами, которые приводят к широкому спектру продуктов, были описаны ранее [89–92]. Однако их реакции с вторичными аминами, в том числе гетероциклического ряда, изучены в значительно меньшей степени. Известно, что при использовании в качестве акцепторов Михаэля 3-формилхромонов реакция с пирролидином, N-метилпиперазином или пиперидином в этаноле приводит к енаминокетонам **31a–c** (схема 17) [93,94]. Механизм, по-видимому, включает образование нестабильного аддукта Михаэля с последующим раскрытием кольца под действием второй молекулы амина.

Схема 17



Нами же было обнаружено, что реакция 3-формилхромона **8** и вторичных циклических аминов, таких как морфолин, пирролидин, замещенный пиперидин и пиперазины в соотношении 1:1 в MeOH при комнатной температуре приводит к (*E*)-2-метокси-3-(R_2N -метилен)хроман-4-онам **32a–e** с выходом 48–64% (схема 18) [95].

Схема 18



Следует отметить, что нам удалось получить 2-метоксихроман-4-оны **32** только в тех случаях, когда продукт выпадал из реакционной массы в ходе реакции. Это обусловлено тем, что процесс является равновесным, а плохая растворимость продукта смещает равновесие в сторону его образования. Выделить 2-метоксихроман-4-оны, которые обладали хорошей растворимостью в метаноле (продукты с пиперидином, 4-гидроксипиперидином, пиперидин-4-оном, N-метилпиперазином и 2-(пиперазин-1-ил)этан-1-олом) нам не удалось.

Для выяснения вопроса о том, является ли данная реакция специфичной для циклических вторичных аминов или же протекает с любыми вторичными аминами, в реакцию с 3-формилхромонам были введены диэтиламин и дибензиламин, однако были получены сложные смеси продуктов. Таким образом, наличие нуклеофильного атома азота в цикле является необходимым условием для протекания данного превращения. Кроме того, выделение 2-метоксихроман-4-онов с помощью колоночной хроматографии не представляется возможным из-за их разложения на силикагеле.

Все замещенные 2-метоксихроман-4-оны **32a–e** были получены в виде индивидуальных (*E*)-изомеров. В спектре 1H - 1H NOESY соединения **32a** присутствует кросс-пик между протонами H-2 и CH_2N и отсутствует взаимодействие между протонами H-2 и $=CHN$, что подтверждает *транс*-расположение карбонильной группы и морфолинового фрагмента (рис. 5а). Характерные сигналы в спектрах ЯМР хроманонов

32a–e представлены на рис. 5b. ИК спектры соединений **32a–e** содержат полосу поглощения высокой интенсивности в области 1630–1657 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям карбонильной группы.

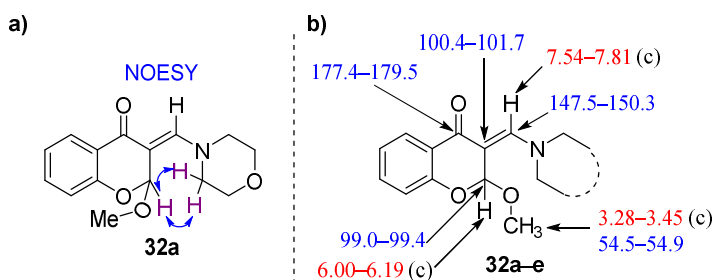
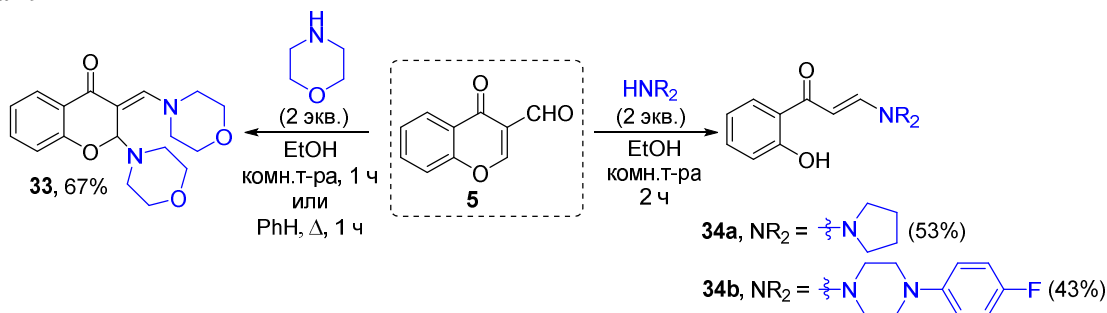


Рис. 5. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H (красный цвет) и ¹³C (синий цвет) соединений **32a–e** (δ в м. д., J в Гц).

В то же время использование 2 экв. морфолина в EtOH при комнатной температуре или при кипячении в PhH приводит к образованию 2-морфолино-3-(морфолинометил)хроман-4-она **33**. С другой стороны, в реакции с 2 экв. пирролидина или 1-(4-фторфенил)пиперазина в аналогичных условиях были выделены только енаминокетоны **34a** и **34b** (схема 19).

Схема 19



В соединении **33** (*E*)-конфигурация кратной связи была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (рис. 6). Кроме того, в спектре ¹H–¹H NOESY присутствуют кросс-пики, отвечающие взаимодействию между протонами H-2 и CH₂N обоих морфолиновых циклов, в то время как взаимодействие между протонами H-2 и =CHN отсутствует. В случае соединений **34a,b** константа спин-спинового взаимодействия винильных протонов составляет порядка 12 Гц, что говорит о *транс*-конфигурации двойной связи.

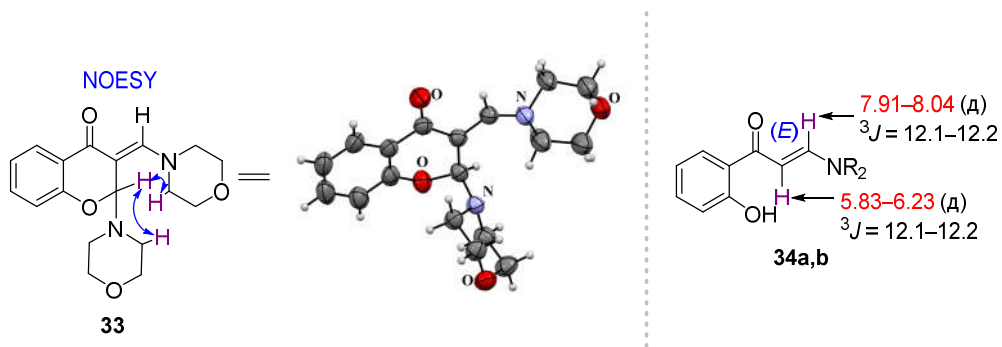
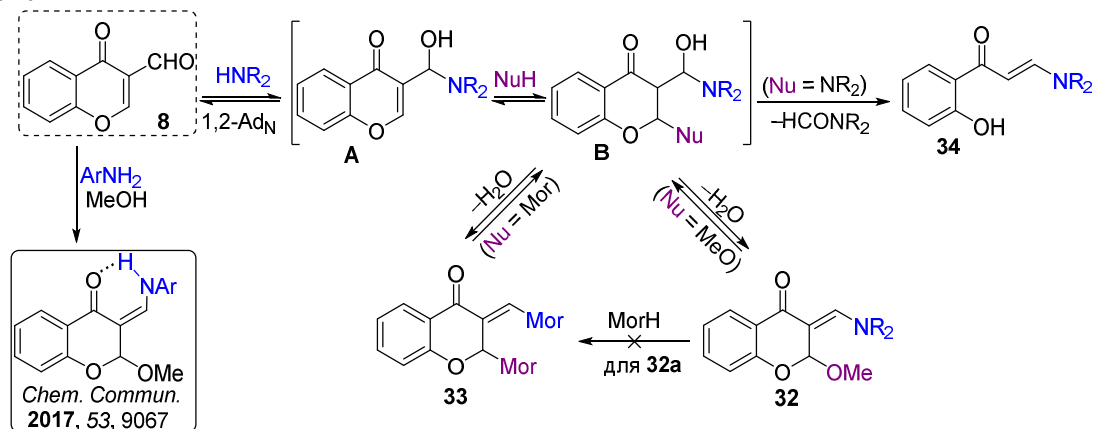


Рис. 6. Молекулярная структура соединения **33** (CCDC 1936674). Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) соединений **34a,b** (δ в м. д., J в Гц).

Что касается механизма реакции, то первоначально может происходить как 1,2-, так и 1,4-присоединение амина к 3-формилхромону (схема 20). Ранее было показано, что в случае ароматических первичных аминов реакция идет по первому пути [96]. В этом случае движущей силой процесса является образование внутримолекулярной водородной связи между NH-группой и атомом кислорода карбонильной группы, в результате чего образуются (*Z*)-изомеры. В случае циклических вторичных аминов, по-видимому, реакция также первоначально протекает как 1,2-присоединение к альдегидной группе с образованием геминальных аминоспиртов **A**, которые затем превращаются в аддукты **B** вследствие нуклеофильной атаки на атом С-2. Последние стабилизируются либо путем элиминирования *N,N*-дизамещенного формамида и в результате дальнейшего раскрытия дигидропиранового цикла образуются енаминокетоны **34**, либо же за счет отщепления воды с образованием аддуктов **32** или **33**. По-видимому, продукт **33** также образуется из промежуточного соединения **B**, так как замещение метоксигруппы на морфолин или другие вторичные амины в предварительно полученном 2-метоксихроман-4-оне **32a** не наблюдается.

Схема 20

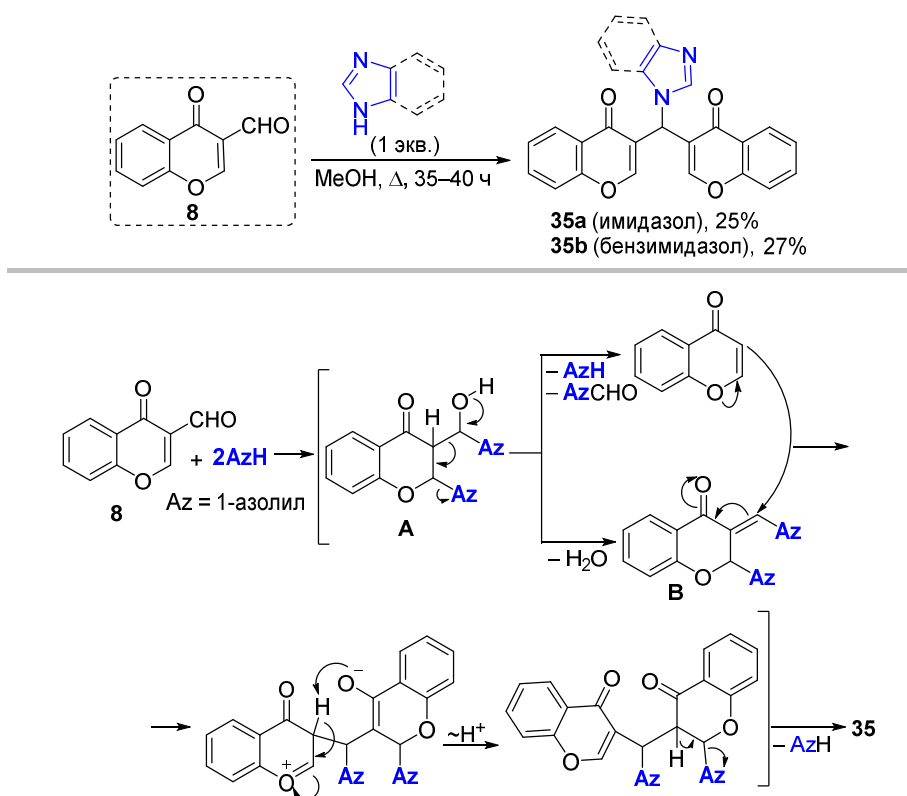


Выделение хромона **33** вместо енаминокетона типа **34** из реакционной смеси, по-видимому, обусловлено его плохой растворимостью. Этот неожиданный результат побудил нас исследовать реакцию 3-формилхромона с другими N-нуклеофилами.

Мы обнаружили, что длительный нагрев эквимольной смеси 3-формилхромона **8** и имидазола или бензимидазола в метаноле приводит к симметричным 3,3'-[(азол-1-ил)метилен]бис(4*H*-хромен-4-онам) **35a** и **35b** (схема 21). В спектрах ЯМР ¹H хроманоны **35a,b** содержат характерные синглетные сигналы в области 6.81–6.91, 7.78–8.16 и 7.99 м. д. для CHN, N_{Az}-2 и α-пирановых протонов соответственно.

Предполагаемый путь реакции включает последовательное 1,2- и 1,4-присоединение двух эквивалентов азола к 3-формилхромону с образованием аддукта **A**, который в результате отщепления азола и N-формилазола превращается в хромон. С другой стороны, вследствие дегидратации происходит образование акцептора Михаэля **B**. Последующее сопряженное присоединение и элиминирование азола приводят к продуктам **35a,b**.

Схема 21



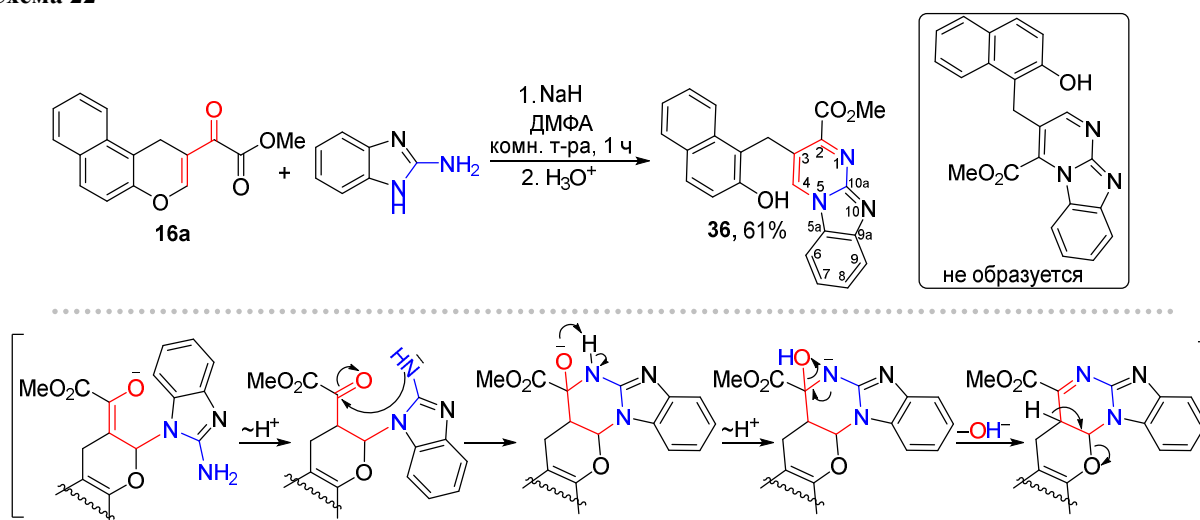
Подводя итоги изучения взаимодействия 3-формилхромона и вторичных циклических аминов, можно заключить, что изменение природы амина и соотношения реагентов влияет на направление реакции и может привести как к 2-замещенным 3-(R₂N-метилен)хроман-4-онам, так и к енаминокетонам в качестве продуктов раскрытия цикла. Растворимость продуктов является ключевым фактором, определяющим направление смещения равновесия.

2.2.4. Превращения метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата под действием азотсодержащих 1,3- и 1,4-*N,N*-бинуклеофилов

Другим полиэлектрофильным субстратом, содержащим три неравноценных электрофильных центра, является метоксалил-замещенный бензохромен. В ходе данного исследования было показано, что взаимодействие метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата **16a** с 2-аминобензимидазолом в качестве 1,3-*N,N*-бинуклеофила в присутствии NaH в ДМФА приводит к образованию бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина **36** с выходом 61% (схема 22). Проведение реакции в присутствии Et₃N в кипящем диоксане приводит к тому же продукту, но с низким выходом (23%).

Предполагается, что образование соединения **36** происходит в результате присоединения по Михаэлю более нуклеофильного эндоциклического атома азота бензимидазола к сопряженной системе хромена. Дальнейшая внутримолекулярная нуклеофильная атака экзоциклического атома азота аминогруппы по карбонильному атому углерода и раскрытие дигидропиранового цикла приводят к конечному продукту **36**.

Схема 22

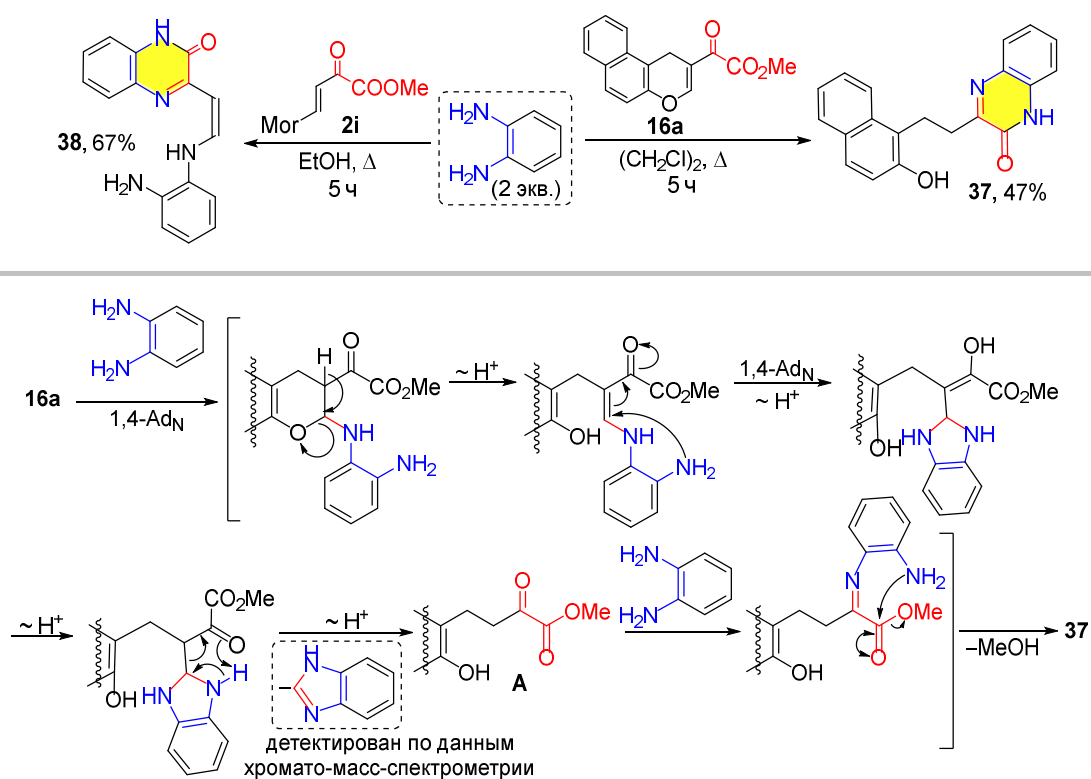


Однако можно предположить альтернативный путь протекания реакции, когда α -углеродный атом пиранового цикла атакуется атомом азота аминогруппы, что должно приводить к другому региоизомеру (схема 22). На основании литературных данных [97, 98] и спектров ЯМР продукту была приписана структура **36**. Протоны метиленовой, гидроксильной групп и пиримидинового цикла в положении 4 в спектре ЯМР ¹H соединения **36** проявляются в виде синглетных сигналов при 4.53, 9.91 и 8.76 м. д. соответственно (в растворе ДМСО-*d*₆).

В реакции с *o*-фенилендиамином как 1,4-*N,N*-бинуклеофилом хромен **16a** выступает в роли одноуглеродного синтона, что приводит к образованию бензимидазола (детектирован по данным хромато-масс-спектрометрии), а последующее присоединение

второго эквивалента *o*-фенилендиамина к промежуточно генерируемому α -кетозэфиру [метил-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)-2-оксобутеноату] обеспечивает доступ к 3-(2-[2-гидроксинафталин-1-ил]этил)хиноксалин-2(1*H*)-ону **37**. Что касается механизма реакции, то первоначально протекает 1,4-присоединение, раскрытие пиранового цикла и повторное 1,4-присоединение, которое приводит к формированию дигидробензимидазольного цикла. Дальнейшее элиминирование бензимидазола и последовательное нуклеофильное присоединение второго эквивалента *o*-фенилендиамина по карбонильным группам α -кетозэфира **A** обеспечивают доступ к хиноксалин-2(1*H*)-ону **37** (схема 23). Интересно отметить, что при использовании в роли акцептора Михаэля винилморфолина **2i** повторная аза-реакция Михаэля не протекает и выделенным продуктом оказывается хиноксалин-2(1*H*)-он **38**.

Схема 23



В спектре ЯМР ^1H соединения **38** протон в α -положении енаминового фрагмента проявляется при 7.72 м. д. в виде дублета дублетов с КССВ $^3J_{\text{NHCH}} = 11.9$ и $^3J_{\text{CHCH}} = 8.2$ Гц, что говорит о *цис*-конфигурации кратной связи [99]. Кроме того, в спектре ^1H - ^1H NOESY присутствует кросс-пик, отвечающий взаимодействию олефиновых протонов H_1 - H_2 между собой, что также свидетельствует о *Z*-конфигурации кратной связи. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР хиноксалинов **37** и **38** представлены на рис. 7.

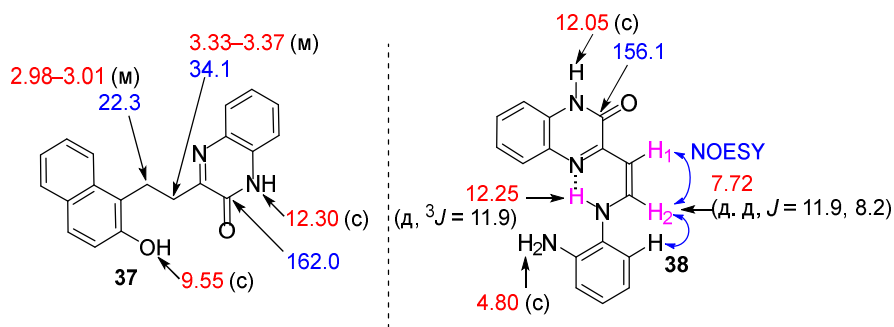


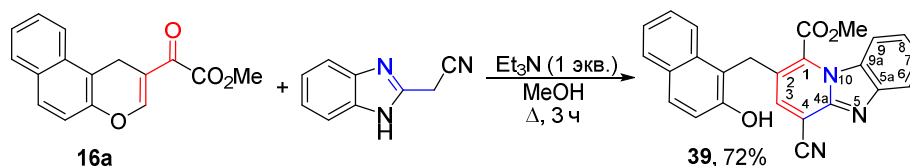
Рис. 7. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединений **37**, **38** (δ в м. д., J в Гц) и основные корреляции для протона H-2 в спектре ^1H - ^1H NOESY.

2.3. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с C-нуклеофилами

2.3.1. Реакция метил-2-(1H-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата с 2-цианометилбензимидазолом

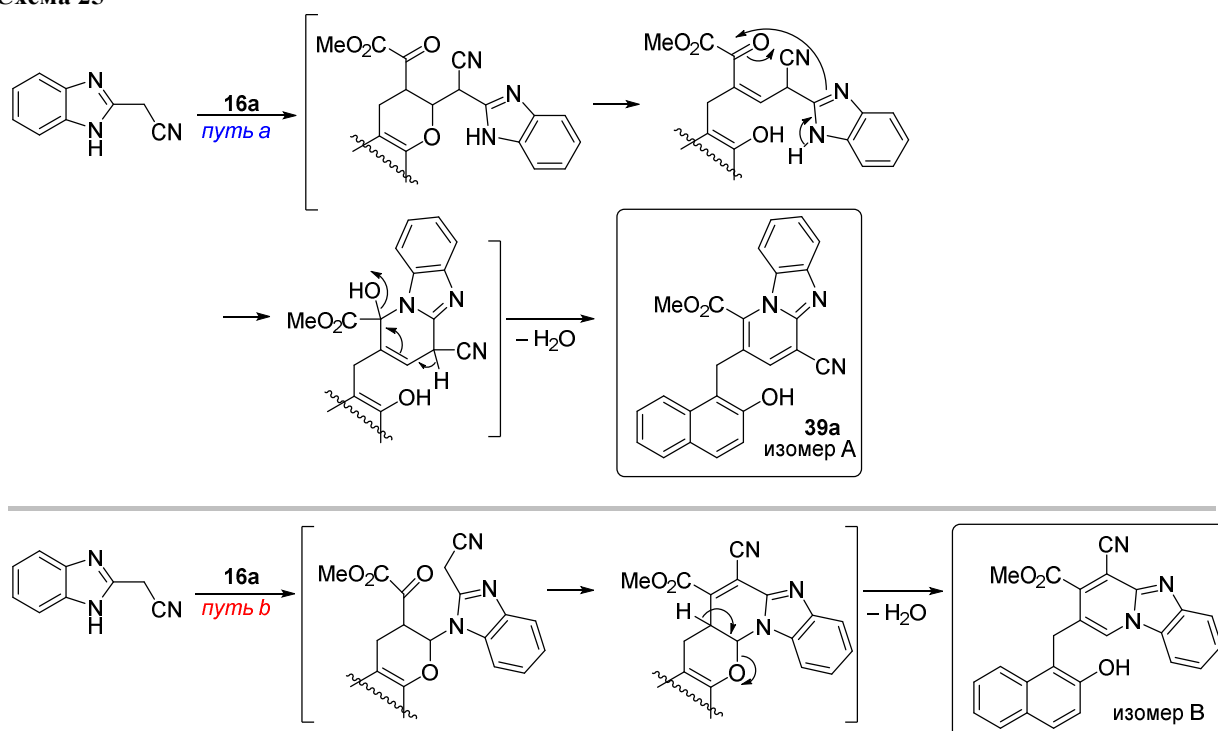
В роли 1,3-C,N-бинуклеофила в реакцию с хроменом **16a** был введен 2-цианометилбензимидазол, который широко используется в синтезе конденсированных производных бензимидазола [100–103]. При этом взаимодействие 1,3-C,N-бинуклеофилов с пуш-пульными олефинами часто протекает неоднозначно и приводит к продуктам различного строения в зависимости от условий проведения реакции. В реакции с хроменом **16a** в MeOH в присутствии Et₃N выделенным продуктом оказался бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-4-карбонитрил **39** (схема 24).

Схема 24



Можно предположить два пути протекания реакции (схема 25). *Путь a* начинается с 1,4-присоединения к хромену цианометилбензимидазола через метиленовый атом углерода, и последующая нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода приводит к образованию бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-4-карбонитрила **39** (изомер **A**). Второй путь протекания реакции (*путь b*) начинается с присоединения по Михаэлю через атом азота бензимидазола к хромену **16**, дальнейшая внутримолекулярная циклизация приводит к другому региоизомеру **B**. Этот же изомер образовывался бы, если сначала протекала конденсация Кневенагеля, а затем аза-реакция Михаэля.

Схема 25



Синглетный сигнал при 7.62 м. д. в спектре ЯМР ^1H можно приписать атому водорода пиридинового цикла как в структуре изомера **A**, так и **B**. Согласно спектру ^1H - ^{13}C НМВС для указанного протона присутствует 4 корреляционных пика (рис. 8), причем один из них отвечает взаимодействию с атомом углерода CN группы ($\delta = 115.4$ м. д.). Это свидетельствует о том, что строение продукта **39** соответствует изомеру **A**.

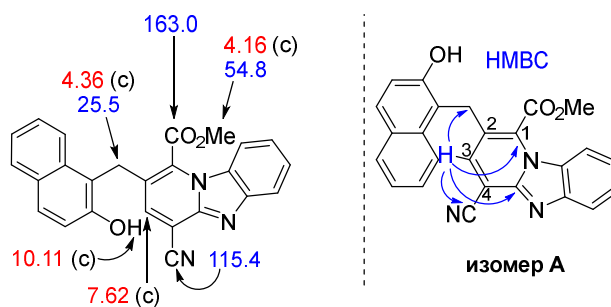
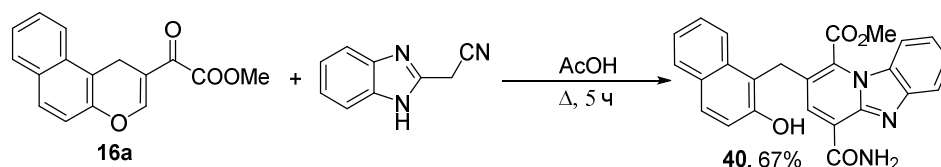


Рис. 8. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединения **39** (δ в м. д.) и основные корреляции для протона H-3 в спектре ^1H - ^{13}C НМВС.

Интересно отметить, что проведение реакции между бензохроменом **16a** и 2-цианометилбензимидазолом в условиях кислотного катализа также привело к формированию имидазо[1,2-*a*]пиридинового цикла. Однако в данном случае наблюдался кислотно-катализируемый гидролиз нитрила под действием выделяющейся в ходе реакции воды, в результате чего продуктом реакции оказался уже 4-карбамоилбензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин **40** (схема 26).

Схема 26



Согласно данным РСА в структуре соединения **40** присутствует внутримолекулярная водородная связь между атомом азота имидазольного фрагмента и атомом водорода амидной группы, длина которой составляет 1.948 Å. Также имеются межмолекулярные водородные связи между карбонильным атомом кислорода сложноэфирной группы с атомом водорода амидной группы и между атомом кислорода амидной группы с водородом гидроксильной группы нафтольного фрагмента (рис. 9).

В спектре ЯМР ^1H соединения **40** атом водорода гидроксильной группы проявляется в области 10.07 м. д. (в растворе ДМСО- d_6). Метиленовые атомы водорода и атом водорода пиридинового цикла обнаруживаются в виде синглетов при 4.40 и 7.87 м. д. соответственно. Протоны амидной группы наблюдаются при 8.13 и 9.59 м. д. в виде двух отдельных дублетов с КССВ $J = 2.5$ Гц, что, по-видимому, обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи. Карбонильные атомы углерода сложноэфирной и амидной групп в спектре ЯМР ^{13}C резонируют в области 163 м. д. (рис. 9).

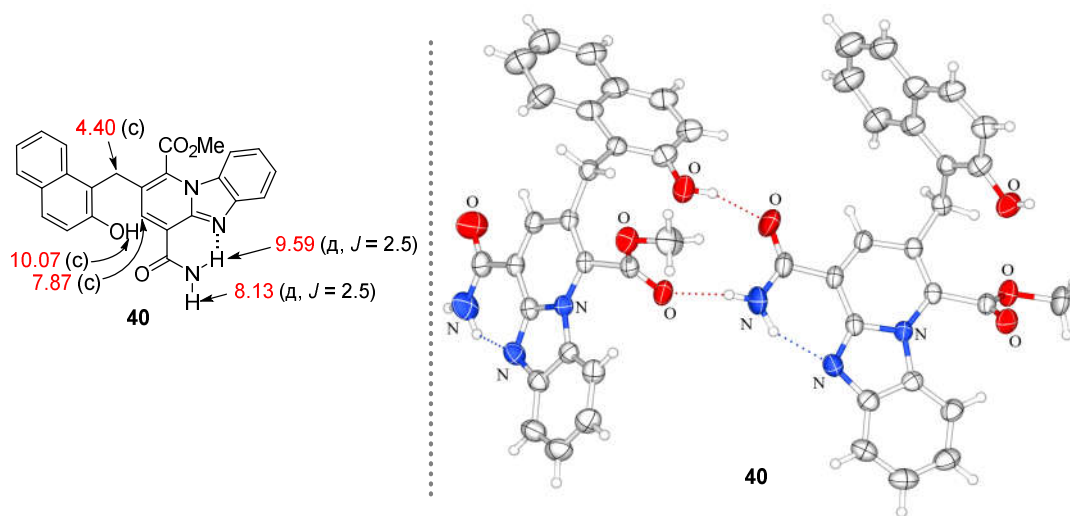


Рис. 9. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) соединения **40** (δ в м. д., J в Гц). Молекулярная структура соединения **40** (CCDC 2363379).

2.3.2. Реакции электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия

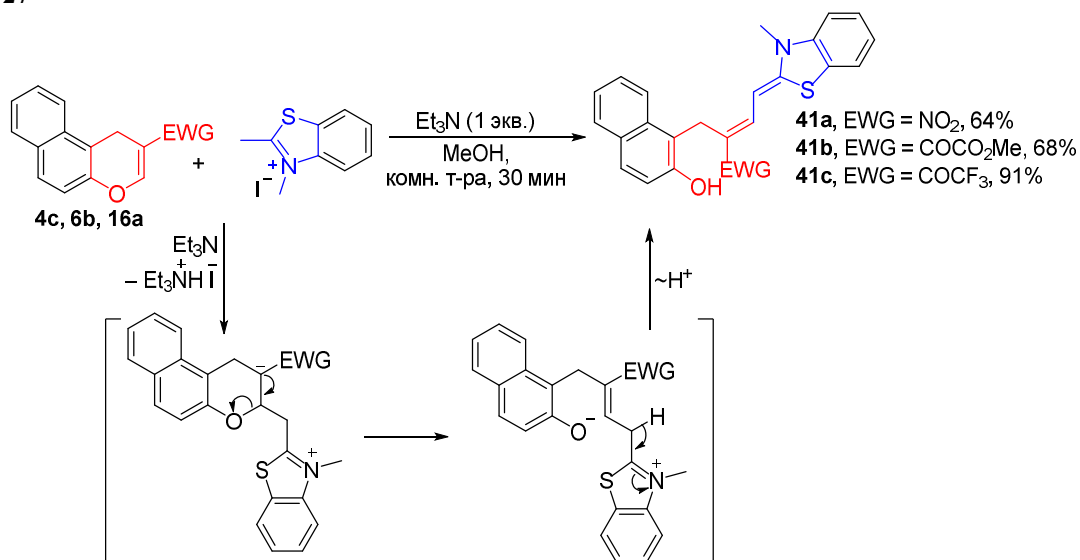
В качестве еще одного донора Михаэля в реакциях с электронодефицитными хроменами был выбран иодид 2,3-диметилбензотиазол-3-ия, поскольку продукты конденсации на его основе часто содержат хромофорный тиацианиновый фрагмент, что

позволяет использовать подобные соединения как красители [104], pH сенсоры [105], флуоресцентные метки и зонды [106,107].

Взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия при комнатной температуре в MeOH в присутствии Et₃N приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов **41a–c** с выходами 64–91% (схема 27) [108]. Реакция протекает менее чем за 30 мин, а образующиеся продукты выпадают в осадок и имеют глубокое окрашивание в связи с наличием в их структуре катионного цианинового фрагмента. В реакцию успешно были введены нитрохромен **6b**, а также метоксалильное **16a** и трифторацетильное **4c** производные хромена. Однако в случае альдегидов (EWG = CHO) наблюдалось образование сложной смеси продуктов, что, по-видимому, обусловлено конкурирующим протеканием как 1,2-, так и 1,4-присоединения.

Механизм реакции включает депротонирование иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия под действием Et₃N с последующей карбо-реакцией Михаэля. Дальнейшее раскрытие дигидропиранового цикла и миграция протона приводят к конечным продуктам **41a–c** (схема 27).

Схема 27



Согласно данным РСА для соединения **41a** конфигурация кратных связей соответствует 2*E*,4*Z*-изомеру (рис. 10). Кроме того, в структуре соединения **41a** в восьмичленном псевдоцикле присутствует внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода гидроксильной группы, длина которой составляет 1.907 Å.

Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **41a–c** представлены на рис. 10. В спектрах ЯМР ¹H сигналы протонов метильной группы, связанной с атомом азота, и метиленового фрагмента наблюдаются в области 3.31–3.39 и

4.07–4.45 м. д. соответственно. Олефиновые протоны в β - и γ -положениях к электроноакцепторной группе резонируют при 6.98–8.02 и 5.87–6.24 м. д. и проявляются в виде дублетов с КССВ ${}^3J = 12.5\text{--}13.5$ Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении относительно друг друга. Протон гидроксильной группы резонирует при 10.07–10.14 м. д. В спектрах ЯМР ${}^{13}\text{C}$ метиленовые и метильные атомы углерода проявляются при 19.7–22.9 и 32.6–32.9 м. д. соответственно. Обращает на себя внимание сильное различие в химических сдвигах метиновых атомов углерода в β - и γ -положениях к электроноакцепторной группе, которые проявляются, соответственно, при 136.7–147.6 и 89.7–92.4 м. д. В случае соединений **41b,c** в спектрах ЯМР наблюдаются сигналы только одного изомера, однако в растворе ДМСО- d_6 продукта **41a** в спектре присутствует сигнал и второго геометрического изомера. Соотношение основного продукта к минорному составляет 6.3:1 для соединения **41a**. По-видимому, пуш-пульный характер 3-нитроаллилиден-2,3-дигидробензотиазолиевой системы снижает энергетический барьер *E/Z*-изомеризация в растворе.

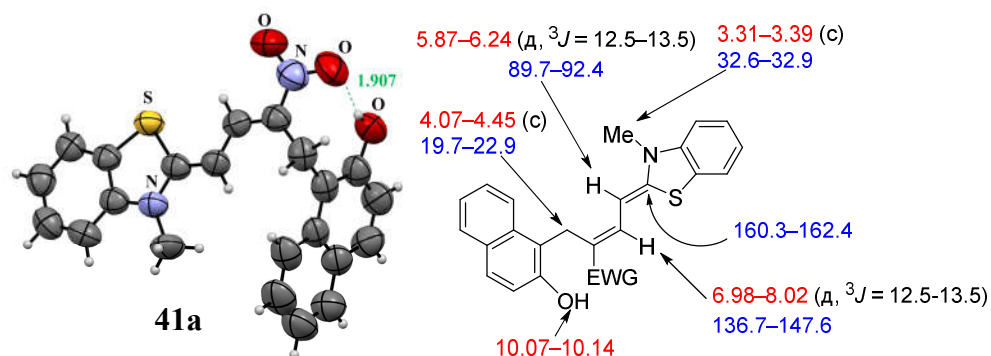
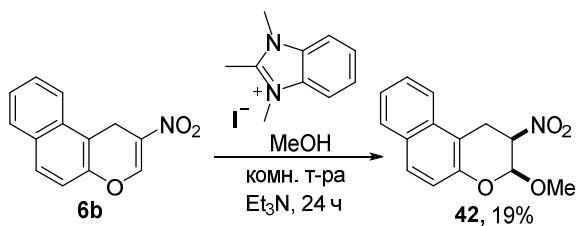


Рис. 10. Молекулярная структура соединения **41a** (CCDC 2181380). Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ (красный цвет) и ${}^{13}\text{C}$ (синий цвет) соединений **41a–c** (δ в м. д., J в Гц).

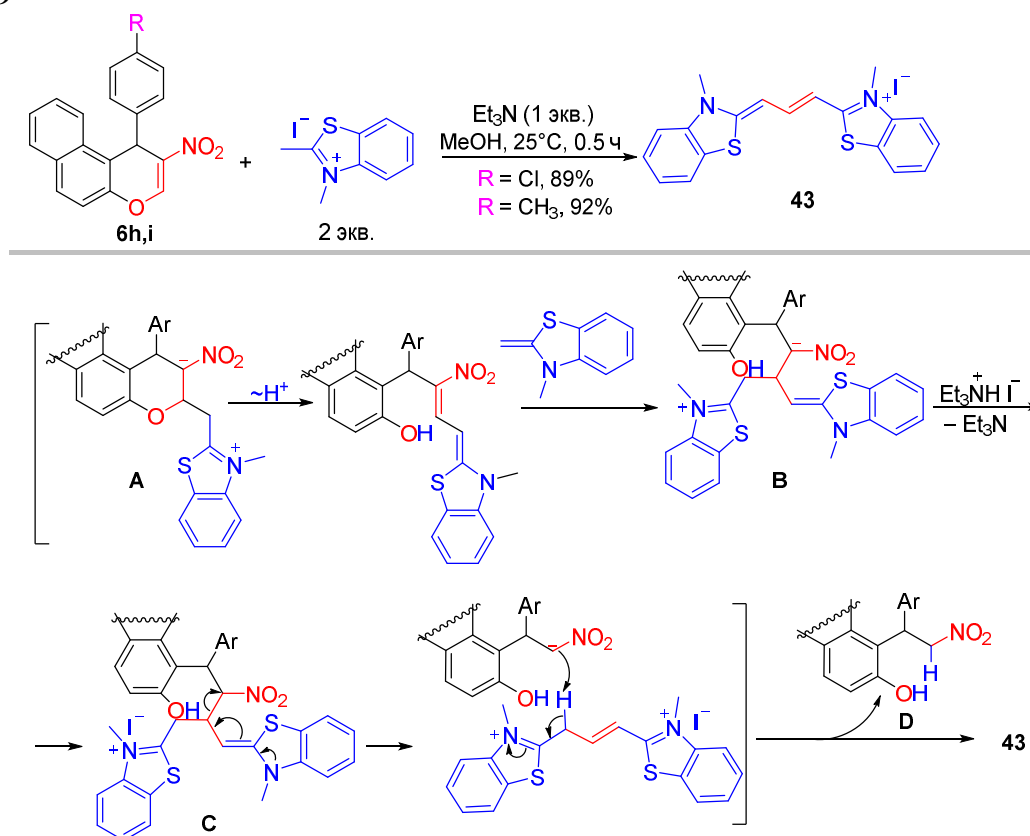
Следует отметить, что при попытке ввести в реакцию с нитрохроменом **6b** вместо бензотиазолиевой соли сам 2-метилбензотиазол реакция ни в MeOH при комнатной температуре, ни в MeCN при кипячении не протекала. В случае использования в реакции с нитрохроменом **6b** в качестве C-нуклеофила иодида 1,2,3-триметил-1*H*-бензимидазолия в MeOH в присутствии Et₃N при комнатной температуре вместо ожидаемого продукта 1,4-присоединения азола единственным идентифицированным веществом, которое удалось выделить, оказался продукт сопряженного присоединения метанола – *цис*-3-метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен **42** (схема 28) [109]. В случае же проведения данной реакции при кипячении в MeCN происходило осмоление реакционной массы.

Схема 28



Далее были предприняты попытки проведения реакции соли 2,3-диметилбензотиазол-3-ия с нитрохроменами **6h,i**, содержащими арильный заместитель в 1-ом положении. Однако, к нашему удивлению, вместо образования аналогичных по строению продуктов выделенным соединением оказался описанный в литературе иодид 3-метил-2-[(1*E*,3*Z*)-3-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия **43** [110] как при использовании 1-го, так и 2-х эквивалентов соли диметилбензотиазол-3-ия (схема 29). По-видимому, данная реакция не останавливается на стадии присоединения одной молекулы 3-метил-2-метил-2,3-дигидробензотиазола **A**, образующегося при депротонировании соли бензотиазола, и после раскрытия дигидропиранового цикла происходит повторная карбо-реакция Михаэля. Протонирование интермедиата **B** и последующая ретро-нитро-реакция Манниха с участием винилогов соответствующих оснований **C** приводят к элиминированию 2-(2-нитроэтил)нафтолов **D** и образованию продукта **43** с выходом 89–92%. Интересно отметить, что в случае введения в реакцию с 1-незамещенным нитробензохроменом **6b** 2-х эквивалентов соли бензотиазола выделенным соединением оказывается продукт моноприсоединения **41a**. По-видимому, это обусловлено плохой растворимостью соединения **41a**, из-за чего оно быстро выпадает в осадок и выводится из сферы реакции. Образование продукта **43** не наблюдается даже при проведении реакции в течение 24 ч. Обнаруженное превращение является первым примером, в котором нитрохромены выступают в роли одноуглеродного синтона. Хотя данная трансформация не соответствует принципу атомной экономии, она представляет интерес для дальнейшего выявления синтетического потенциала β-нитрозамещенных 4*H*-хроменов и ее необходимо учитывать как потенциально возможный побочный процесс.

Схема 29



Таким образом, 1*H*-бензо[*f*]хромены, содержащие электроноакцепторные группы в β-положении к атому кислорода пиранового цикла, в реакции с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов. Впервые продемонстрирована способность нитробензохроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в условиях реакции Михаэля.

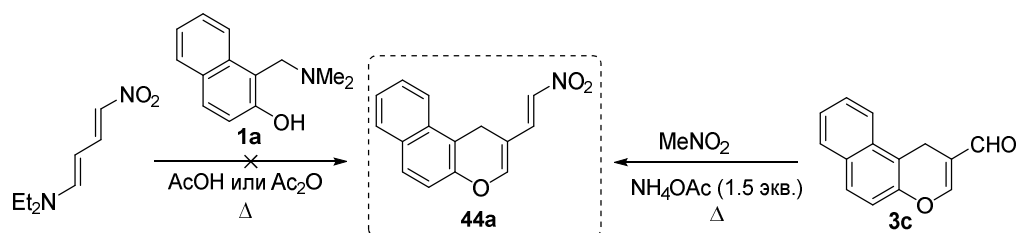
2.3.3. Превращения β-карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в условиях реакции Анри

Реакция Анри является важным и мощным инструментом для формирования связей С–С в синтетической органической химии, а образующиеся в результате β-нитроспирты представляют собой универсальные промежуточные продукты, которые могут быть превращены в различные кислород- и азотсодержащие вещества, включая аминокислоты, аминоспирты, α-нитро- и α-гидроксикарбонильные соединения [111–114]. Кроме того, β-нитроспирты могут подвергаться дегидратации с получением сопряженных нитроалкенов, которые также широко используются в синтезе [115–120]. В настоящее время β-нитрозамещенные 4*H*-хромены, а также родственные им 3-нитро-2*H*-хромены все чаще используются для построения различных гетероциклов и получения других

производных хрома. Однако их винилоги, содержащие экзоциклический винильный фрагмент, сопряженный с пирановой двойной связью, не описаны.

Первоначально мы предприняли попытки получения 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромена **44a** по разработанному ранее подходу [121] из пуш-пульного (*E*)-*N,N*-диэтил-2-нитроэтен-1-амин и основания Манниха **1a** по реакции Дильса-Альдера. Однако при проведении реакции в кипящей AcOH или Ac_2O наблюдалось образование сложной смеси продуктов. Другой подход заключался во введении 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида **3c** в реакцию Анри. Так, при кипячении хроменкарбальдегида в нитрометане в присутствии ацетата аммония был получен искомый нитровинилхромен **44a** (схема 30).

Схема 30



Была проведена оптимизация условий реакции (табл. 2). В среде чистого MeNO_2 в присутствии 0.5 экв. NH_4OAc и кипячении в течение 2.5 ч нитровинилхромен **44a** образовывался лишь в следовых количествах (опыт 1). Использование NH_4OAc в количестве 1.5 экв. (опыт 2) позволило добиться образования нитровинилхромена с выходом 46%, однако дальнейшее увеличение количества NH_4OAc и/или времени реакции (опыты 3–5) привело к падению выхода до 29–38%. Уменьшение времени до 1.5 ч при использовании 1.5 экв. NH_4OAc (опыт 6) позволило добиться образования продукта **44a** с выходом 62%. Дальнейшее увеличение количества NH_4OAc или же проведение реакции в смеси толуол/нитрометан (опыты 7,8) привело к снижению выхода до 46 и 42% соответственно.

Таблица 2. Оптимизация условий синтеза соединения **44a***

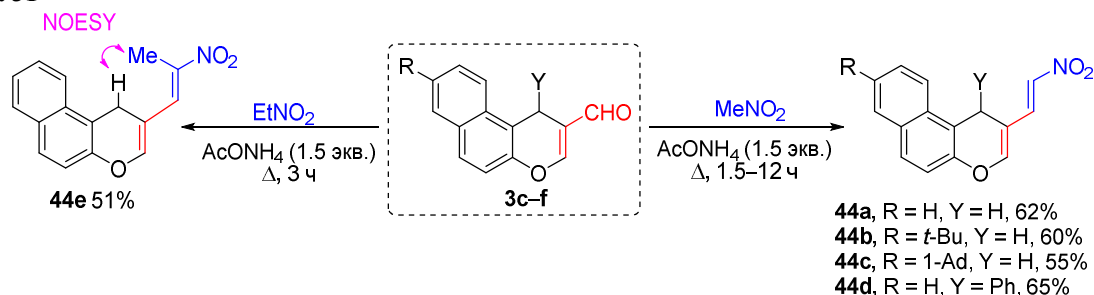
№	Растворитель	NH_4OAc , экв.	Время, ч	Выход, %
1	MeNO_2	0.5	2.5	–
2	MeNO_2	1.5	2.5	46
3	MeNO_2	2	2.5	38
4	MeNO_2	2	5	33
5	MeNO_2	3	2.5	29
6	MeNO_2	1.5	1.5	62
7	MeNO_2	2	1.5	46
8	$\text{PhMe} + \text{MeNO}_2$ (4:1)	1.5	8	42

* Все реакции проводились с 1 ммоль хромена **3c** в 5 мл растворителя при кипячении в течение указанного времени.

Далее в оптимизированных условиях были изучены границы применимости превращения с использованием различных хроменкарбальдегидов **3c–e**. Было

продемонстрировано, что в реакцию также способен вступать хромен **3f**, содержащий арильный заместитель в метиленовом мостике, в результате чего был получен (*E*)-2-(2-нитровинил)-1-арил-1*H*-бензо[*f*]хромен **44d**. В случае арилзамещенного хромена **3f** время реакции увеличивается до 12 ч. При проведении реакции Анри в среде кипящего EtNO₂ выделенным продуктом оказывается (*E*)-2-(2-нитропропенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен **44e** (схема 31). Наличие в спектре ¹H–¹H NOESY соединения **44e** кросс-пика между протонами метиленовой и метильной групп свидетельствует также о *транс*-расположении нитрогруппы и хроменового фрагмента относительно экзоциклической двойной связи.

Схема 31



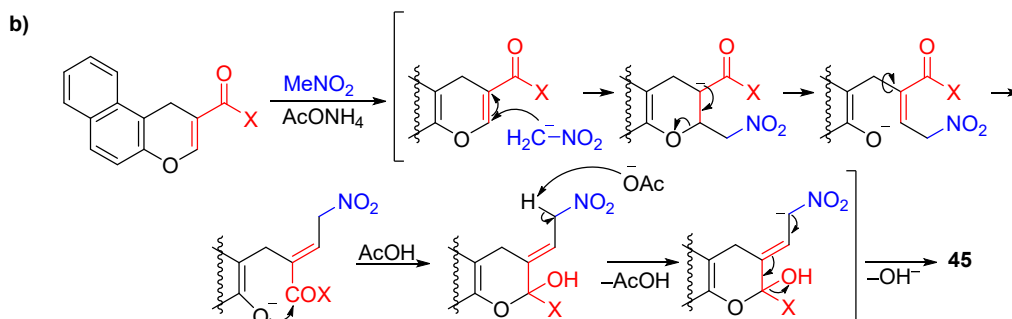
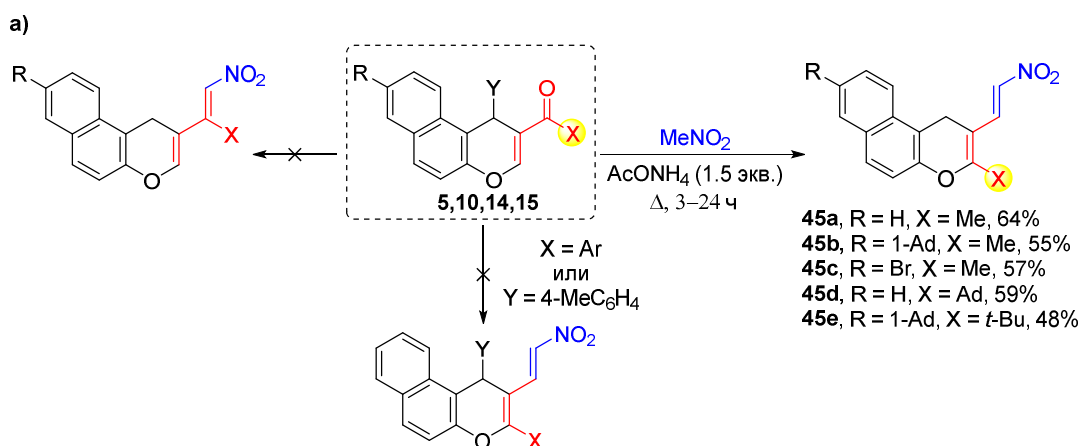
В спектрах ЯМР ¹H бензохроменов **44a–c** атомы водорода в положении 1 проявляются в виде синглета при 3.67–3.72 м. д. и при 5.74 м. д. в случае 1-фенилзамещенного бензохромена **44d**. Атомы водорода в α -положении к атому кислорода пиранового цикла резонируют в области 7.24–7.96 м. д. Олефиновые атомы водорода обнаруживаются при 7.22–7.99 м. д. в виде дублета с КССВ ³*J* = 13.1–13.5 Гц, что говорит о *транс*-конфигурации кратной связи. В спектрах ЯМР ¹³C атом углерода C-1 проявляется в области 21.1–21.2 и 35.9 м. д. для незамещенных по метиленовому мостику и содержащий арильный заместитель бензохроменов соответственно. Атом углерода в α -положении к атому кислорода пиранового цикла обнаруживается в области 150.4–151.5 м. д.

Следует отметить, что обычно в реакции Анри выделяемыми продуктами являются вицинальные нитроспирты и для их превращения в сопряженные нитроолефины необходима дополнительная обработка. В данном же случае промежуточные нитроспирты выделить не удастся из-за их самопроизвольной дегидратации в условиях реакции, легкость которой обусловлена образованием единой цепи сопряжения с оксивинильным фрагментом.

Неожиданный результат был получен при введении в реакцию Анри β -ацетил-, адамантаноил- и пивалоил-замещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов **10,14,15**. Вместо ожидаемых β -алкилзамещенных нитроолефинов выделенными продуктами оказались 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромены **45a–e**. Интересно отметить, что в случае

ароилзамещенных ($X = Ar$) **5** или содержащих арильный заместитель в первом положении 1*H*-бензо[*f*]хроменов ($Y = Ar$) реакция не протекает, что, по-видимому, обусловлено стерическими эффектами и низкой карбонильной активностью (схема 32а). Что касается механизма реакции, то, по-видимому, первоначально вместо 1,2-нуклеофильной атаки по карбонильной группе протекает 1,4-присоединение нитронат-аниона с последующим раскрытием дигидропиранового цикла. Дальнейшая внутримолекулярная атака фенолят-аниона по карбонильному атому углерода и дегидратация, протекающая как δ -элиминирование по механизму E1cB, приводят к конечным продуктам **45** (схема 32b).

Схема 32



Строение соединения **45a** было подтверждено данными РСА, конформация диенового фрагмента соответствует *s-транс*-конформеру, торсионный угол между олефиновыми протонами составляет 179.8°, а КССВ $^3J = 12.8$ Гц (рис. 11).

Также были исследованы оптические свойства соединений **44**, **45**, содержащих различные заместители в положениях 1, 3 и 8. Спектры поглощения снимались в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре при концентрации 1×10^{-5} М.

Согласно данным, представленным на графике (рис. 12), все полученные соединения обладают одним максимумом поглощения в видимой области спектра (табл. 3). Наличие фенильной группы в 1-ом положении (соединение **44d**) приводит к незначительному гипсохромному сдвигу на 10 нм, в случае наличия метильной или адамантильной группы в 3-ем положении происходит незначительный bathochромный сдвиг на 14 и 26 нм соответственно. Наличие донорного или акцепторного заместителя в 8-ом положении (соединения **45b,c**) не приводило к существенному изменению положения максимумов поглощения.

Полученные соединения обладают в растворе флуоресцентными свойствами (рис. 12, табл. 3). Нитрохромен **44a** имеет основной максимум флуоресценции при 552 нм и второй в области 725 нм. При наличии арильной группы в первом положении (**44d**) возникает дополнительный интенсивный максимум поглощения при 434 нм, а интенсивность максимума в области 718 нм значительно снижается. В случае 3-алкилзамещенных бензохроменов (**45a,d**) наблюдается максимум поглощения в области 460 нм, а максимум при 700 нм исчезает. Интересно отметить, что при наличии в 3-метил-2-нитровинилхромене в 8-ом положении акцепторной группы (**45c**) максимум в области 460 нм исчезает, а основной максимум проявляется при 532 нм. Присутствие донорной группы в 8-ом положении (**45b**) приводит к bathochромному сдвигу основного максимума на 29 нм, а также появляется дополнительный максимум при 467 нм.

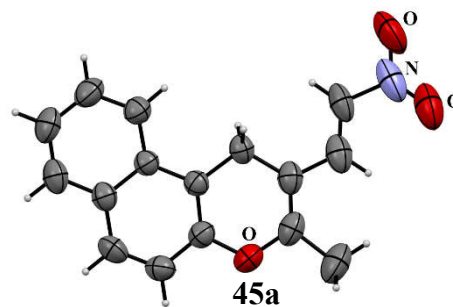


Рис. 11. Молекулярная структура соединения **45a** (CCDC 2295523).

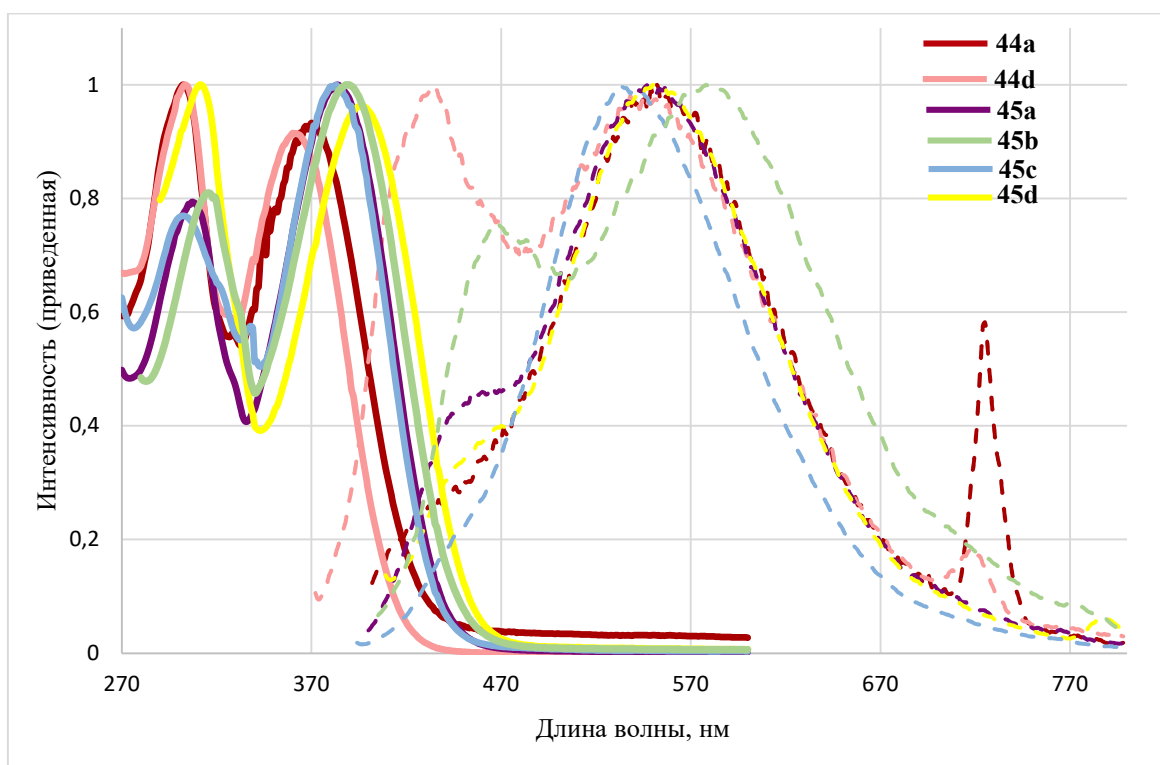


Рис. 12. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **44, 45**.

Таблица 3. Оптические свойства 2-нитровинил-1*H*-бензо[*f*]хроменов **44,45**.

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	ν_{ss} , нм	$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)
44a	302, 370	552, 725	182	4.2
44d	303, 360	434, 546, 718	74, 186	1.3
45a	307, 384	549	165	1.3
45b	315, 389	467, 578	189	1.4
45c	303, 382	532	150	1.2
45d	311, 396	550	154	8.7

Далее нами было исследовано влияние природы растворителя на максимумы поглощения и флуоресценции для соединения **45a** (рис. 13, табл. 4). Было установлено, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на изменение максимума поглощения в видимой области. Однако растворитель влияет на положение максимума флуоресценции. Так, в растворе EtOAc или ДМСО максимум наблюдался при 427 и 465 нм соответственно, а в AcOH и CH₂Cl₂ – при 509 и 549 нм. Интересно отметить, что в CH₂Cl₂ наблюдается появление максимума в области 460 нм, а в EtOAc и AcOH – при 751 и 756 нм соответственно.

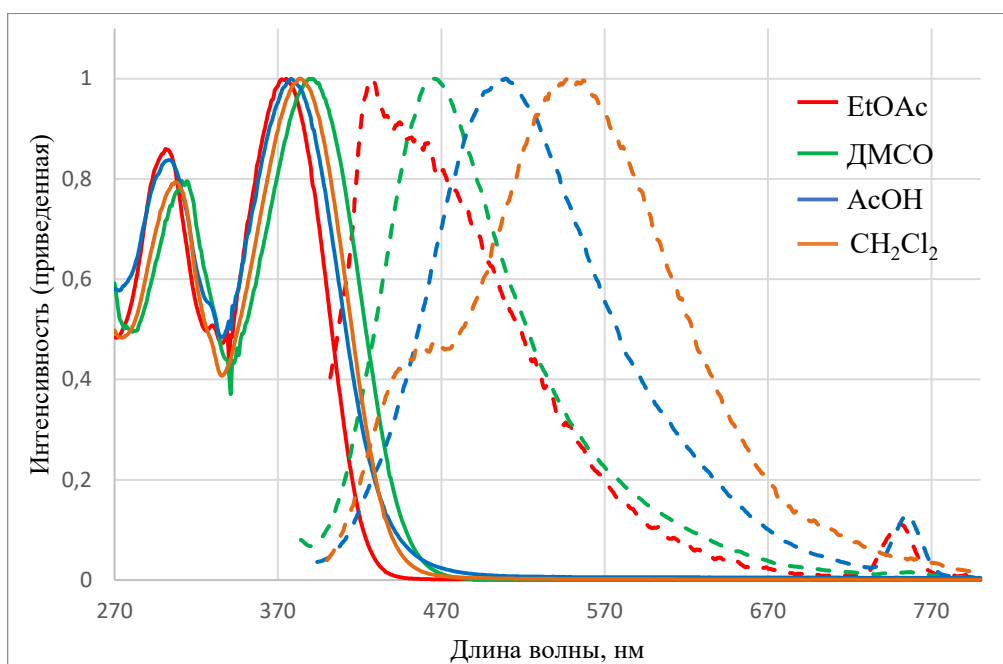


Рис. 13. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединения **45a** в различных растворителях.

Таблица 4. Оптические свойства бензохромена **45a** в различных растворителях.

Растворитель	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	ν_{ss} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)
CH ₂ Cl ₂	384	549	165	1.3
AcOH	378	509	131	1.4
DMCO	391	465	74	1.3
EtOAc	374	427	53	1.3

Интересно отметить, что в растворе EtOAc наблюдалось значительное снижение интенсивности флуоресценции (77 а.е.) по сравнению с CH₂Cl₂ (119 а.е.) и AcOH (132 а.е.), в растворе же ДМСО наблюдается значительное увеличение интенсивности (264 а.е.) (рис. 14).

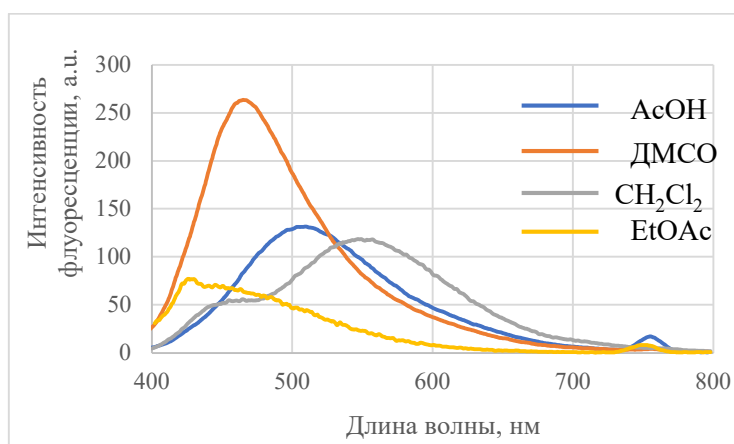


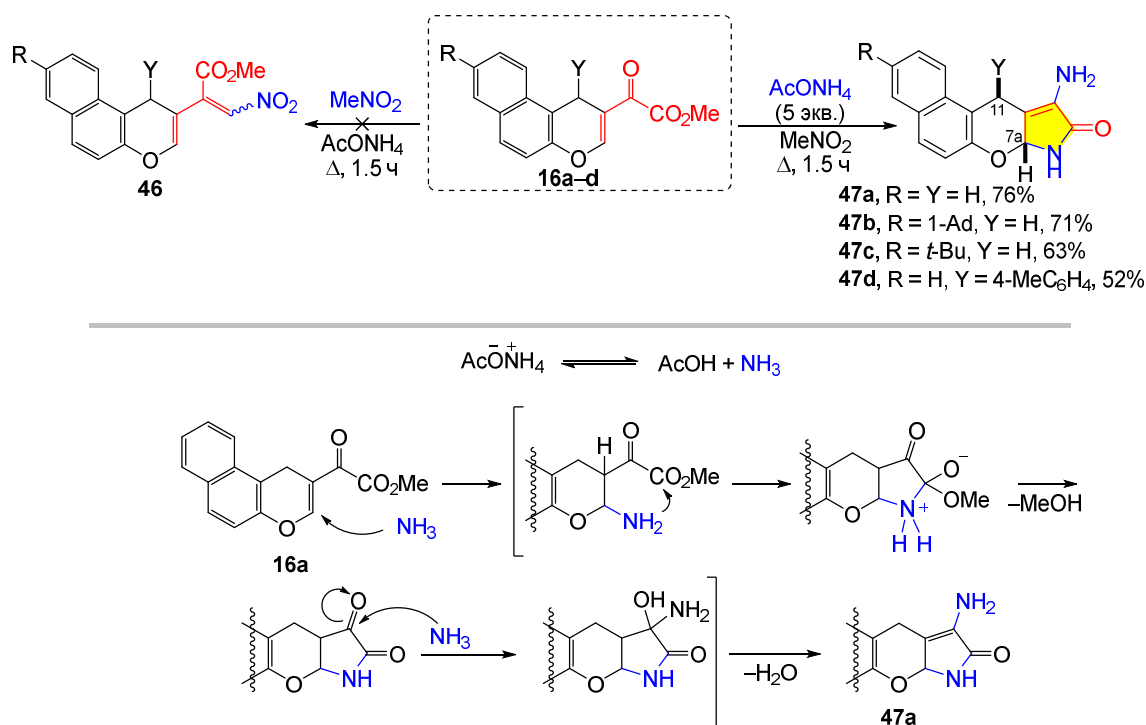
Рис. 14. Спектры флуоресценции соединения **45a** в различных растворителях.

Далее была предпринята попытка введения в реакцию Анри метоксалил-замещенного хромена **16a** с целью получения нитровинилхромена **46**. Синтез также

проводился в кипящем MeNO_2 в присутствии NH_4OAc . Однако вместо ожидаемого нитровинилхромена **46** продуктом реакции оказался дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-он **47a** (схема 33). Было продемонстрировано, что в реакцию способны вступать как хромены, содержащие *трет*-бутильную **16c** или 1-адамантильную **7b** группы в 8-ом положении, так и 1-арилзамещенные **10d**. Стоит отметить, что данные соединения являются представителями новой гетероциклической системы. Согласно данным РСА в структуре **47d** *n*-толильная группа и атом Н-7а занимают *цис*-расположение относительно пиранового цикла (рис. 15).

Предполагаемый механизм реакции включает аза-реакцию Михаэля с участием NH_3 , источником которого служит NH_4OAc , а последующая внутримолекулярная нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы и элиминирование метанола приводят к формированию пирролидинового цикла. Наконец, присоединение второго эквивалента NH_3 по более активной кетогруппе и дегидратация обеспечивают доступ к конечным енаминам **47** (схема 33).

Схема 33



Интересно отметить, что продукты **47** оказались гидролитически стабильными, енамины не превращаются в карбонильные соединения даже при длительном кипячении в соляной кислоте. Кроме того, осуществление данной реакции в среде MeCN , ДМФА, ДХЭ не приводило к образованию продуктов **47**, также, как и проведение реакции в нитрометане, но в присутствии водного аммиака.

Структуры соединений **47a,d** были подтверждены данными РСА (рис. 15). Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР продуктов **47a–c** также представлены на рисунке 15.

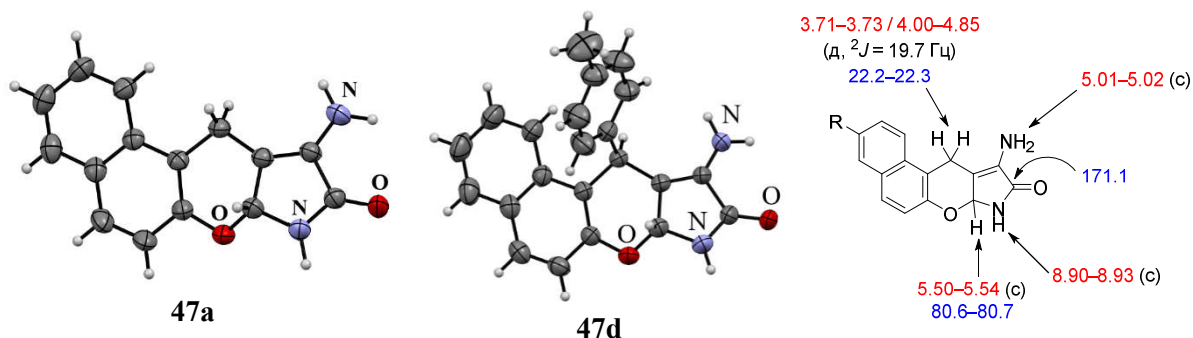
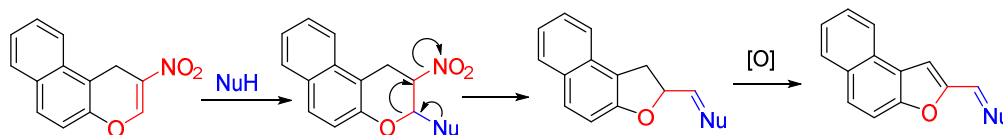


Рис. 15. Молекулярные структуры соединений **47a** (CCDC 2180980) и **47d** (CCDC 2327103). Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединений **47a–c** (δ в м. д., J в Гц).

2.3.4. Дивергентные трансформации β -нитрозамещенных бензохроменов в реакциях с алкилиденмалонитрилами

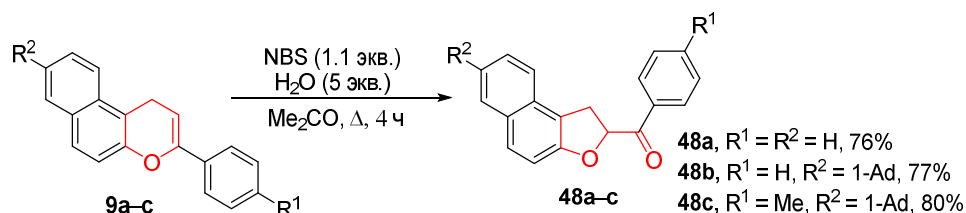
Особенностью 3-нитро-4*H*-хроменов и их бензконденсированных аналогов, в отличие от β -карбонилзамещенных 4*H*-хроменов, является наличие относительно хорошей уходящей группы в β -положении к атому кислорода, в результате чего после присоединения нуклеофила возможно ее внутримолекулярное замещение и сужение цикла (схема 34).

Схема 34



В литературе описаны лишь немногочисленные примеры реакций сужения цикла 1*H*-бензо[*f*]хроменов [122,123]. Так, нами было показано, что при действии на 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромены **9a–c** *N*-бромсукцинимидом в присутствии воды с выходами 76–80% образуются 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фураны **48a–c** (схема 35) [124].

Схема 35



Интерес к подобным превращениям обусловлен тем, что нафтофурановый фрагмент содержится в структуре ряда биологически активных соединений, например, противораковых средств (соединения **A** и **B**) [125,126], а также присутствует в некоторых природных продуктах растительного происхождения. Среди них фуранокадален (**C**) и

левигатин (**D**), выделенные из *Chromolaena laevigata*, а также бензофуоро[4,5-*f*]хромен (**E**) из *Juncus acutus* (рис. 16) [127,128].

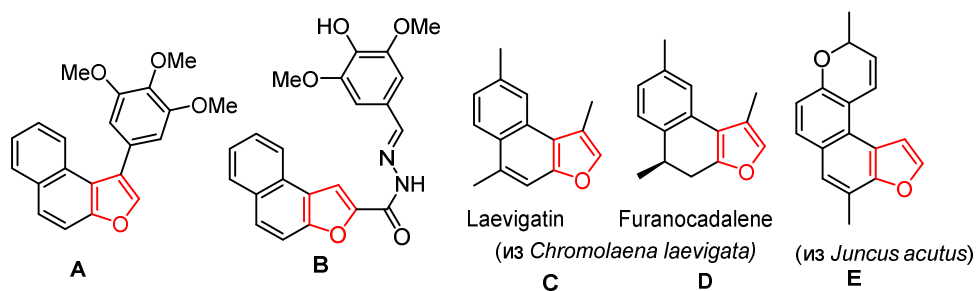
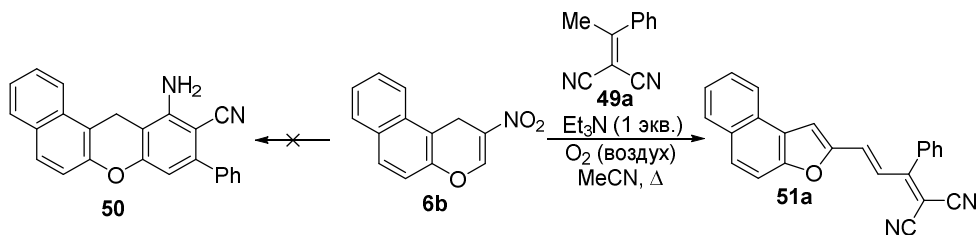


Рис. 16. Примеры природных и биологически активных нафто[2,1-*b*]фуранов.

Мы ожидали, что взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с 2-(1-фенилэтилиден)малоннитрилом **49a** при кипячении в MeCN в присутствии Et₃N приведет к образованию 11-амино-9-фенил-12*H*-бензо[*a*]ксантен-10-карбонитрила **50**, аналогично реакции с 2-нитробензофураном, 2-нитробензотиофеном, 3-нитроиндолом и 3-нитробензотиофеном [129]. Однако, к нашему удивлению, реакция сопровождалась сужением пиранового цикла с последующей окислительной ароматизацией кислородом воздуха, в результате чего был выделен (*E*)-2-[3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малоннитрил **51a** (схема 36) [130].

Схема 36



В качестве модельных субстратов для оптимизации условий реакции были выбраны 2-нитробензо[*f*]хромен **6b** и аддукт Кневенагеля на основе ацетофенона и малоннитрила **49a** (табл. 5). Проведение реакции в MeCN при кипячении в присутствии Et₃N и барботировании воздуха через реакционную массу в течение 5.5 ч привело к образованию нафто[2,1-*b*]фурана **51a** с выходом 66% (опыт 1). Далее было изучено влияние природы окислителя на выход продукта. При использовании в качестве окислителя V₂O₅, I₂O₅ или DDQ наблюдалось образование сложной смеси продуктов (опыты 2–4). При переходе к SeO₂ и Ag₂O выход составил 18 и 39% соответственно (опыты 5,6). Использование MnO₂ и PbO₂ (опыты 7,8) позволило осуществить синтез соединения **51a** с выходами, близкими к полученному при окислении кислородом воздуха (59 и 66% соответственно). Наилучший результат был достигнут при использовании в качестве окислителя моногидрата молибденовой кислоты MoO₃•2H₂O, исчезновение исходного хромена **6b** наблюдалась уже через 1 ч, а выход составил 74% (опыт 9). Использование других растворителей (опыты

10–14) приводило к снижению выхода продукта до 7–55%. В присутствии других органических оснований, таких как DABCO, пиридин, N-метилморфолин (опыты 15–17), а также в случае K₂CO₃ (опыт 18) были получены менее удовлетворительные результаты.

Таблица 5. Оптимизация условий синтеза соединения **51a***

№	Растворитель	Основание	Окислитель	Время, ч	Выход, %
1	MeCN	Et ₃ N	O ₂	5.5	66
2	MeCN	Et ₃ N	I ₂ O ₅	5	–
3	MeCN	Et ₃ N	DDQ	9	–
4	MeCN	Et ₃ N	V ₂ O ₅	5	–
5	MeCN	Et ₃ N	SeO ₂	5	18
6	MeCN	Et ₃ N	Ag ₂ O	12	39
7	MeCN	Et ₃ N	MnO ₂	3	59
8	MeCN	Et ₃ N	PbO ₂	4	66
9	MeCN	Et₃N	MoO₃·2H₂O	1	74
10	EtOH	Et ₃ N	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	7
11	CHCl ₃	Et ₃ N	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	26
12	PhMe	Et ₃ N	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	39
13	ТГФ	Et ₃ N	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	52
14	EtOAc	Et ₃ N	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	55
15	MeCN	DABCO	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	52
16	MeCN	Py	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	48
17	MeCN	N-метилморфолин	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	44
18	MeCN	K ₂ CO ₃	MoO ₃ ·2H ₂ O	1	31

*Все реакции проводились с **6b** (1 ммоль), **49a** (1 ммоль), окислителем (1 ммоль) и основанием (1 ммоль) в 15 мл растворителя при кипячении в течение указанного времени.

В оптимизированных условиях были изучены границы применимости метода с использованием различных алкилиденмалонитрилов (схема 37). Было продемонстрировано, что в реакцию способны вступать арилэтилиденмалонитрилы **49**, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в бензольном кольце. Также данное превращение применимо к 1-арил-2-нитробензо[*f*]хроменам, что открывает доступ к синтезу 1-арилзамещенных нафто[2,1-*b*]фуранов. Стоит отметить, что в случае 1-арилзамещенных нафто[2,1-*b*]фуранов выходы были выше, что, по-видимому, обусловлено более легким протеканием дегидрирования из-за возникновения сопряжения с ароматическим кольцом. Кроме того, в реакцию удалось ввести 3-нитро-4*H*-бензо[*h*]хромены, что привело к образованию нафто[1,2-*b*]фуранов **51m,n**.

Схема 37

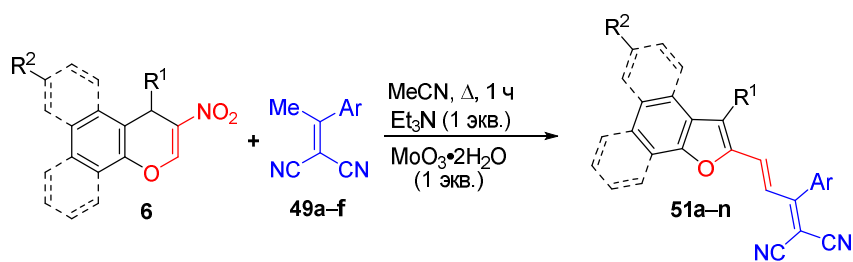


Таблица 6. Синтезированные нафтофураны 51

№	Нитрохромен	Аддукт Кневенагеля	R ¹	R ²	Ar	Продукт	Выход, %
1	6b	49a	H	H	Ph	51a	74
2	6b	49b	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	51b	79
3	6b	49c	H	H	4-BrC ₆ H ₄	51c	75
4	6b	49d	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	51d	62
5	6b	49e	H	H	2-Fu	51e	62
6	6b	49f	H	H	2-Th	51f	65
7	6c	49a	1-Ad	H	Ph	51g	68
8	6g	49a	H	Ph	Ph	51h	71
9	6i	49a	H	4-ClC ₆ H ₄	Ph	51i	82
10	6j	49a	H	3,4,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₄	Ph	51j	68
11	6k	49d	H	2-Th	4-MeOC ₆ H ₄	51k	67
12	6l	49a	H	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	51l	84
13	6o	49a	H	H	Ph	51m	71
14	6p	49c	H	2-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	51n	75

Структуры соединений **51a**, **51c**, **51e** были подтверждены данными РСА (рис. 17).

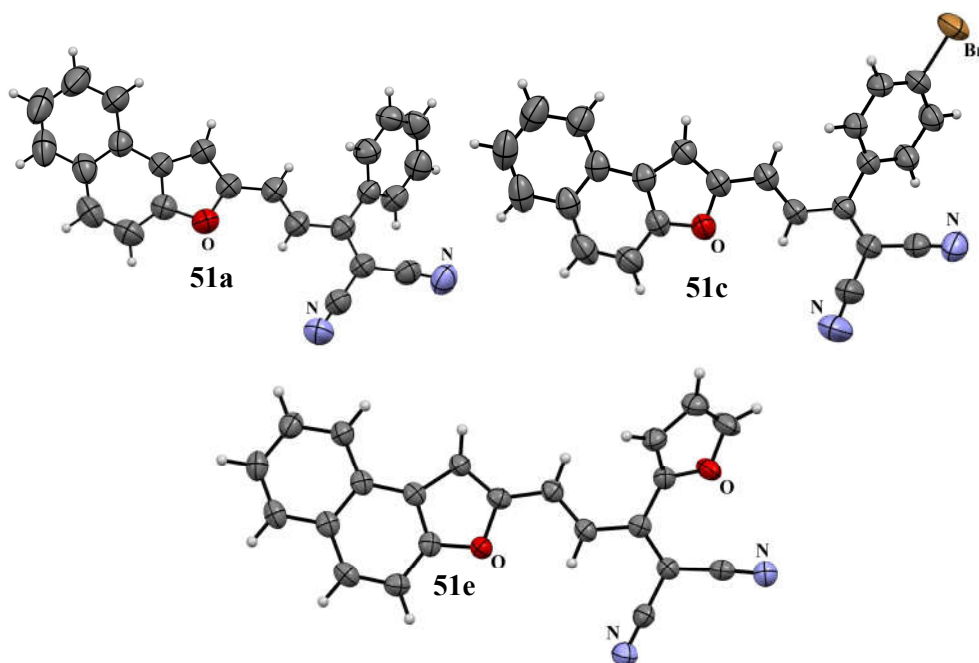


Рис. 17. Молекулярные структуры соединений **51a** (CCDC 2256746), **51c** (CCDC 2282082) и **51e** (CCDC 2301858).

Наиболее характерные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **51** представлены на рис. 18. В спектрах ЯМР ^1H олефиновые протоны резонируют при 7.67–7.79 и 6.44–6.89 м. д. и проявляются в виде дублетов с КССВ $^3J = 15.1\text{--}15.6$ Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении относительно друг друга. Атом водорода в β -положении к атому кислорода фуранового цикла проявляется при 7.42–7.47 м. д. Интересно отметить, что в случае нафто[1,2-*b*]фурана **51m** фурановый протон проявляется в более сильном поле при 7.07 м.

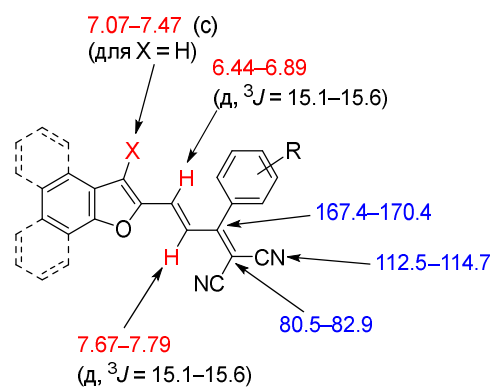


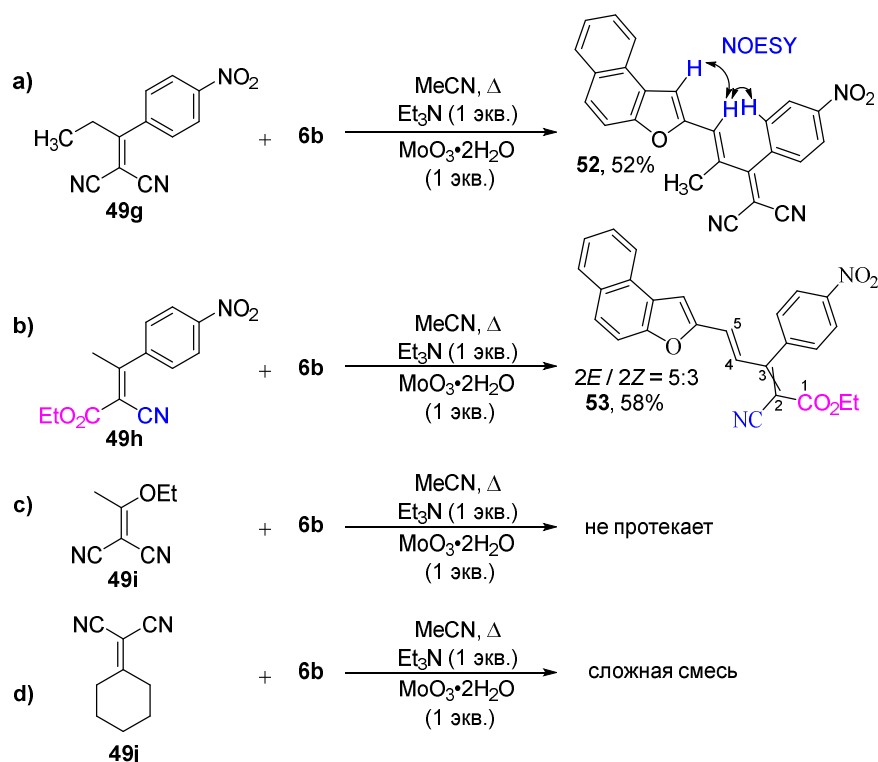
Рис. 18. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединений **51** (δ в м. д., J в Гц).

д. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода, связанный с нитрильными группами, резонирует при 80.5–82.9 м. д., а сами нитрильные атомы углерода обнаруживаются в области 112.5–114.7 м. д. Этилиденный атом углерода, связанный с арильной группой, проявляется при 167.4–170.4 м. д.

С целью расширения границ применимости разработанного превращения в реакцию был введен аддукт Кневенагеля на основе малонитрила и *n*-нитропропиофенона **49g**, в результате был получен продукт **52** (схема 38a). В спектре $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ NOESY присутствует кросс-пик, отвечающий взаимодействию олефинового протона с протоном арильного заместителя, находящимся в *мета*-положении к нитрогруппе, что свидетельствует о *E*-конфигурации кратной связи. Далее были синтезированы (*E*)-этил-2-циано-3-(4-нитрофенил)бут-2-еноат **49h** и из него нафто[2,1-*b*]фуран **53** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 5:3 (схема 38b). Согласно литературным данным [131] протоны этильной группы в спектрах ЯМР ^1H для *E*-изомеров смещены в область слабого поля. В спектре ЯМР ^1H соединения **53** протоны этильной группы *E*-изомера наблюдаются при 4.33 (CH_2) и 1.31 (CH_3) м. д., в случае же *Z*-изомера при 3.97 (CH_2) и 0.99 (CH_3) м. д. Кроме того, протоны в *орто*-положении к нитрогруппе проявляются при 8.40 и 8.33 м. д., а протоны в β -положении фуранового цикла резонируют при 7.86 и 7.90 м. д., соответственно, для *E*- и *Z*-изомеров. Олефиновый атом водорода в 4-ом положении обнаруживается при 6.60 м. д. в виде дублета с $^3J = 15.6$ Гц для обоих изомеров.

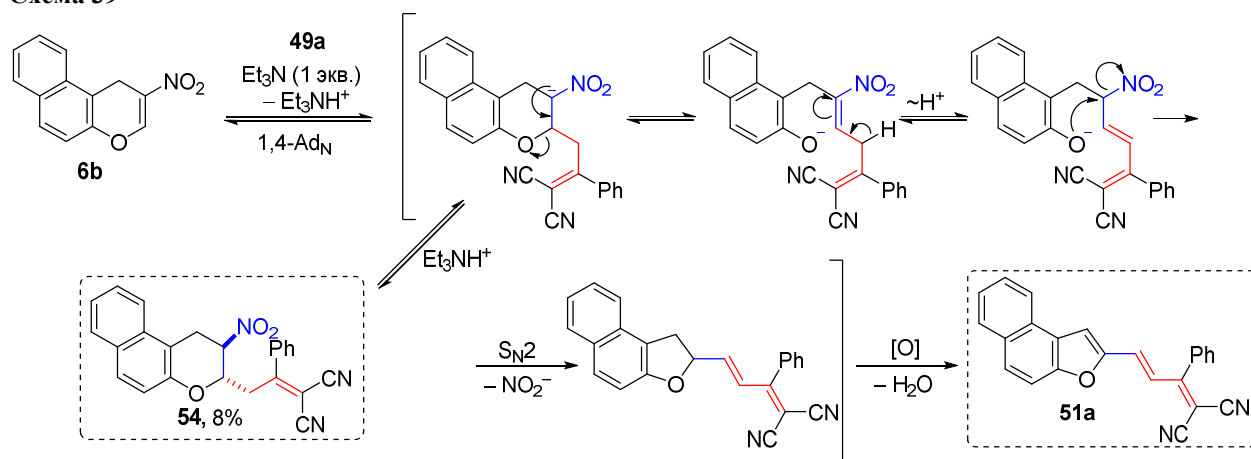
Далее были предприняты попытки ввести в реакцию этилиденмалонитрилы, не содержащие ароматический заместитель. В случае 2-(1-этоксиэтилиден)малонитрила **49i** реакция не протекала, что, по-видимому, обусловлено его недостаточной CH -кислотностью (схема 38c). В случае 2-циклогексилиденмалонитрила **49j** наблюдалось образование сложной смеси продуктов (схема 38d).

Схема 38



Что касается механизма реакции, то предположительно первоначально протекает реакция Михаэля, сопровождающаяся раскрытием дигидропиранового цикла. Последующая аллильная перегруппировка и нуклеофильное замещение нитрогруппы приводят к образованию дигидрофуранового цикла. Наконец, окислительное дегидрирование под действием $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает доступ к нафтофуранам [132]. Preparative isolation of intermediate product **54** confirms the assumption of the initial 1,4-addition (scheme 39).

Схема 39



В спектре ЯМР ^1H соединения **54** протоны в положениях 1, 2 и 3 проявляются, соответственно, при 3.61–3.69, 4.93 и 4.38 м. д. Псевдоаксиальный протон H^1 обнаруживается в виде дублета дублетов с вицинальной ($^3J_{1\text{ax},2} = 9.0$ Гц) и геминальной ($^2J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 16.6$ Гц) КССВ, псевдоэкваториальный протон H^1 также в виде дублета дублетов

($^2J_{1eq,1ax} = 16.6$ Гц, $^3J_{1eq,2} = 6.2$ Гц), протоны H^2 в виде дублета триплетов из-за близости $^3J_{1eq,2}$ и $^3J_{2,3}$ ($^3J_{1ax,2} = 8.6$ Гц, $^3J_{1eq,2} = 6.2$ Гц, $^3J_{2,3} = 8.6$ Гц), а протон H^3 в виде дублета дублетов дублетов ($^3J_{3,CH_2} = 3.2$ Гц, $^3J_{3,CH_2} = 9.8$ Гц, $^3J_{2,3} = 8.6$ Гц). Таким образом, большое значение вицинальной КССВ ($^3J_{2,3} = 8.6$ Гц) свидетельствуют о том, что нитрогруппа и фрагмент аддукта Кневенагеля занимают псевдоэкваториальное расположение. Кроме того, в спектре 1H - 1H NOESY отсутствует кросс-пик, отвечающий взаимодействию между протонами H^2 и H^3 , что также подтверждает их *транс*-расположение (рис. 19).

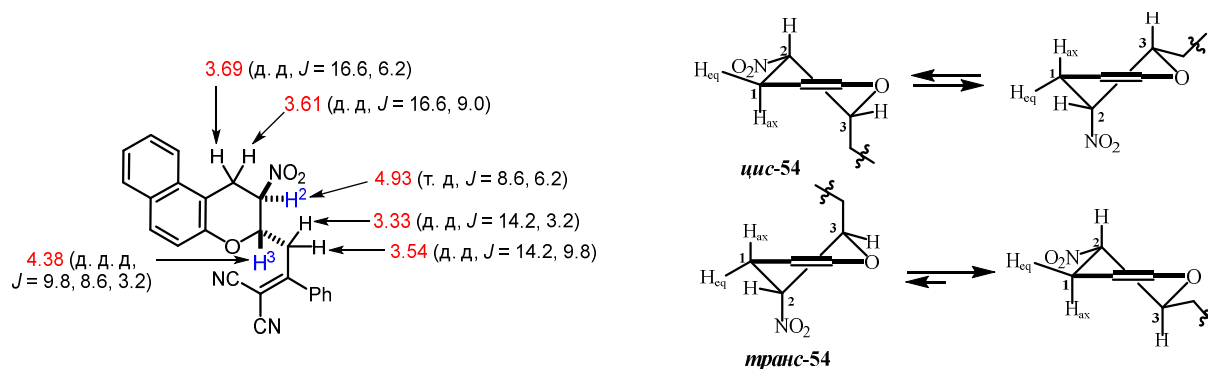


Рис. 19. Строение соединения **54** согласно данным спектроскопии ЯМР 1H (δ в м. д., J в Гц).

Также были исследованы оптические свойства соединений **51**, содержащих различные заместители как в арилэтилиденовом фрагменте, так и в β -положении фуранового цикла. Спектры поглощения снимались в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре при концентрации 1×10^{-6} М.

Согласно данным, представленным на графике (рис. 20), все исследованные соединения **51** обладают одним максимумом в видимой области спектра. Наличие донорной метоксигруппы в арилэтилиденовом фрагменте (соединение **51d**) практически не оказывает влияние на максимум длины волны поглощения. С другой стороны, переход к акцепторной нитрогруппе (соединение **51b**) приводит к незначительному bathochromному сдвигу максимума поглощения на 11 нм. По-видимому, введение акцепторной группы увеличивает полярность молекулы, что облегчает π - π^* переход и приводит к сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область. В случае нафтофуранов **51h,i,l**, содержащих арильный заместитель в β -положении, наблюдался общий bathochromный сдвиг максимума поглощения на 8–10 нм (табл. 7).

Кроме того, все полученные соединения **51** обладают в растворе флуоресцентными свойствами. Наличие нитрогруппы в арилэтилиденовом фрагменте (соединение **51b**) приводит к сдвигу максимума флуоресценции на 19 нм в красную область. Присутствие арильной группы в β -положении фуранового цикла также способствует незначительному

сдвигу в длинноволновую область на 9–11 нм, причем природа заместителя в бензольном кольце не оказывает влияние на смещение максимума флуоресценции (табл. 7, рис. 20).

Таблица 7. Оптические свойства соединений **51** в CH₂Cl₂

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	ν_{ss} , нм
51a	460.5	532	71.5
51b	471	551	80
51d	459	530	71
51h	469	541	72
51i	470	543	73
51l	467.5	543	75.5

λ_{abs} – длина волны максимума поглощения, λ_{em} – длина волны максимума флуоресценции, ν_{ss} – стоксов сдвиг.

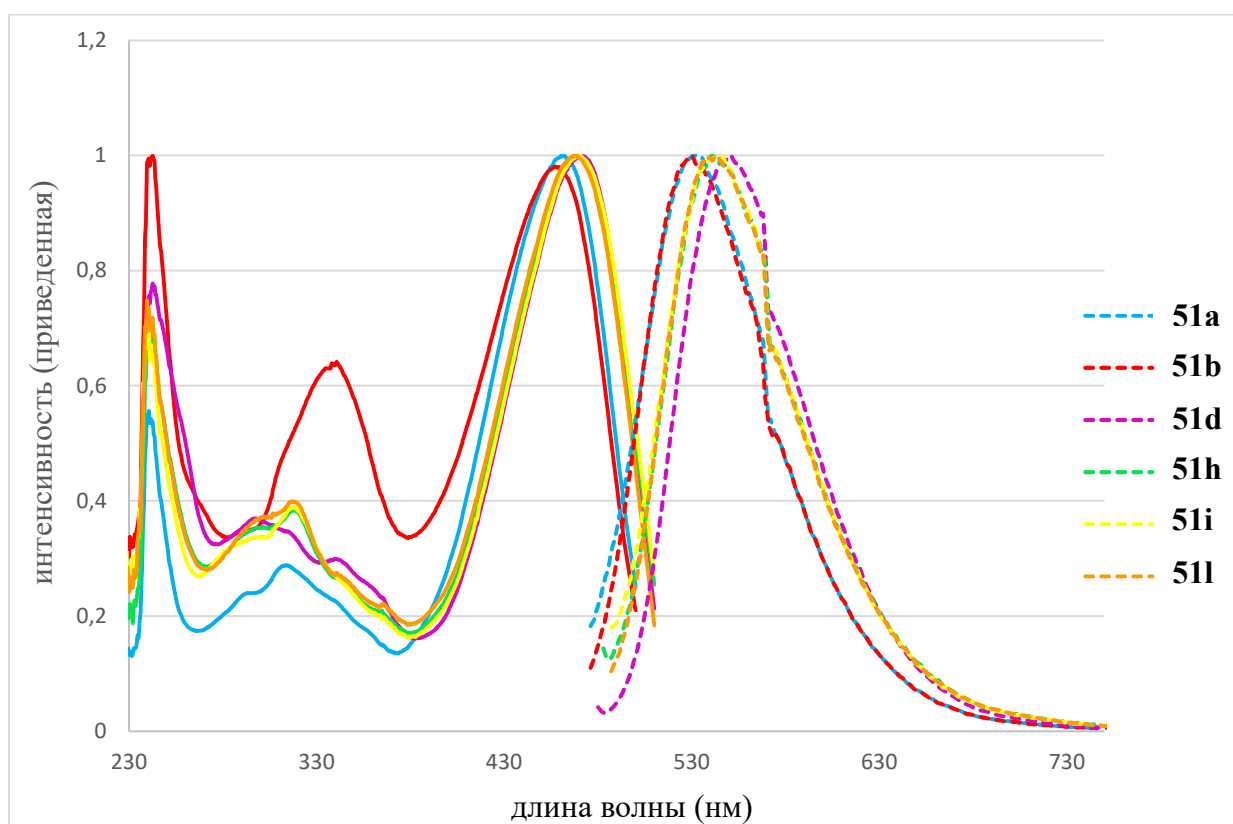
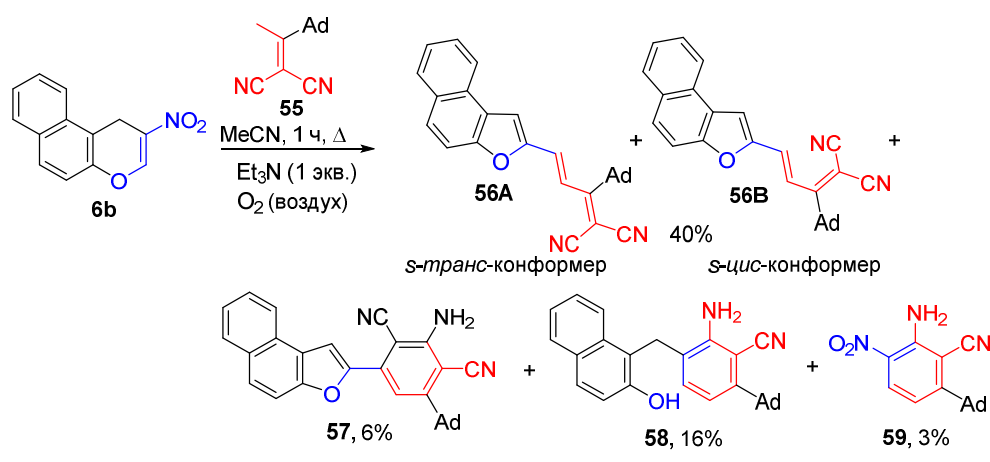


Рис. 20. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **51**

Несколько иной результат был получен при проведении реакции с участием аддукта Кневенагеля **55** на основе метил(1-адамантил)кетона. При проведении реакции в оптимизированных условиях в качестве основного продукта был выделен ожидаемый нафто[2,1-*b*]фуран **56**, однако в качестве побочного продукта наблюдалось образование 4-(адамantan-1-ил)-2-амино-6-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)изофталонитрила **57** с выходом 20%. Последний представляет собой продукт циклизации с участием диеновой системы нафтофурана **56** и малононитрила, образующегося при гидролизе предшественника **55** в условиях реакции в присутствии гидрата молибденовой кислоты.

Для предотвращения гидролиза и образования малонитрила реакцию проводили не в присутствии молибденовой кислоты, а при барботировании сухого воздуха через реакционную смесь. Однако даже после этого выход соединения **56** оставался низким, в связи с чем были предприняты попытки более подробного изучения состава реакционной смеси. В отсутствие $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выход (нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)изофталонитрила **57** составил 6%. По-видимому, в этом случае гидролиз аддукта **55** происходит за счет воды, выделяющейся при окислительной ароматизации дигидрофуранового интермедиата. Помимо нафтофурана **56** были также препаративно выделены 3-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]бензонитрил **58** и 3-нитробензонитрил **59** с выходами 16 и 3% (схема 40).

Схема 40



Интересно отметить, что в спектрах ЯМР нафто[2,1-*b*]фурана **56** (в растворе CDCl_3) присутствует двойной набор сигналов, которые можно соотнести с двумя конформерами **56A** и **56B**. В случае конформера **56A** КССВ олефиновых протонов составляет ${}^3J = 15.6$ Гц, в случае конформера **56B** ${}^3J = 12.4$ Гц. Изучение конформационного равновесия показало, что сразу после растворения образуется смесь в соотношении **56A/56B** = 4:1, а при стоянии в течение 1 недели соотношение конформеров составляет уже **56A/56B** = 1:3 и со временем больше не меняется (рис. 21).

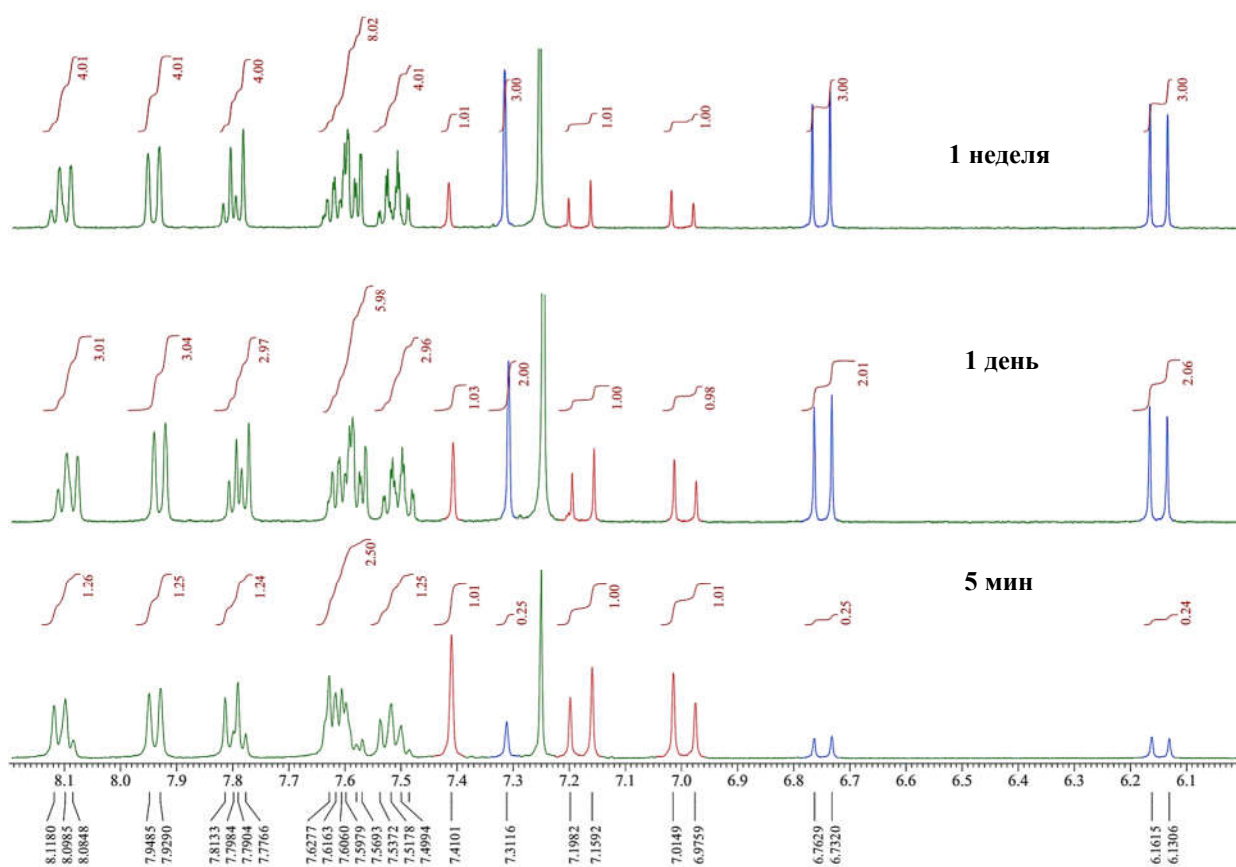
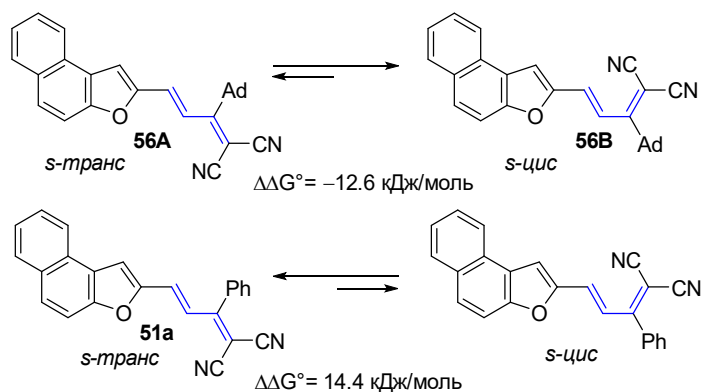


Рис. 21. Установление конформационного равновесия для соединения **56** с течением времени.

Были рассчитаны энергии *s-транс*- и *s-цис*-конформеров для соединений **56** и **51a** квантовохимическими методами (DFT, B3LYP, 6-311G(d,p)). Показано, что в случае адамантилзамещенного производного **56** *s-цис*-конформер стабильнее на 12.6 кДж/моль, в случае же фенилзамещенного нафтофурана **51a** *s-транс*-конформер устойчивее на 14.4 кДж/моль, чем *s-цис*-ротамер (схема 41).

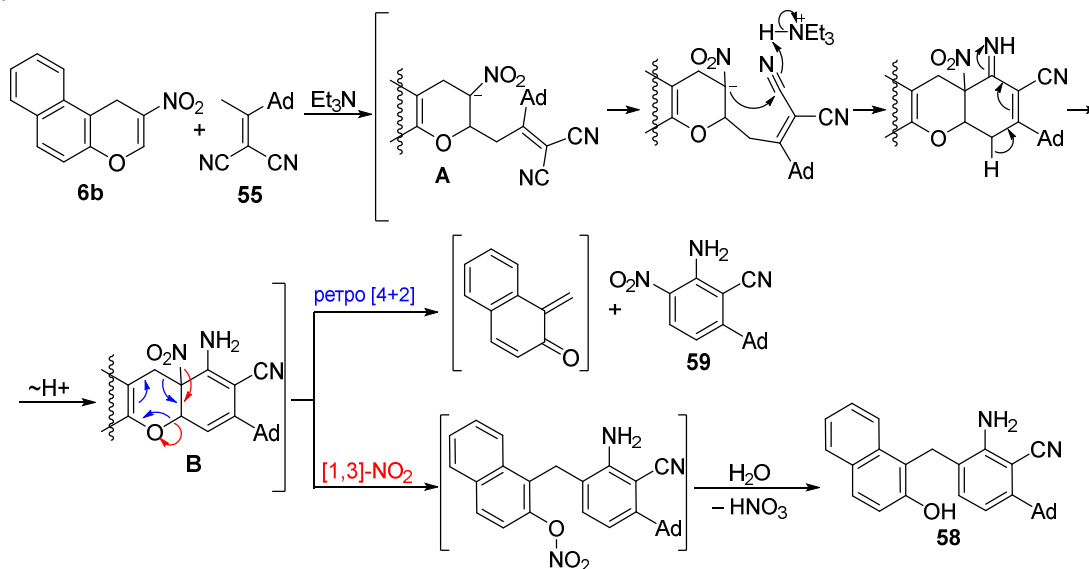
Схема 41



Что касается механизма образования соединений **58** и **59**, по-видимому, первоначально образовавшийся анион **A** подвергается 6-экзо-диг-циклизации по нитрильной группе. Данное превращение становится возможным благодаря стерическим затруднениям, создаваемым адамантовым каркасом, в результате чего нитрильная группа и анионный центр оказываются сближены в пространстве. Далее в результате миграции

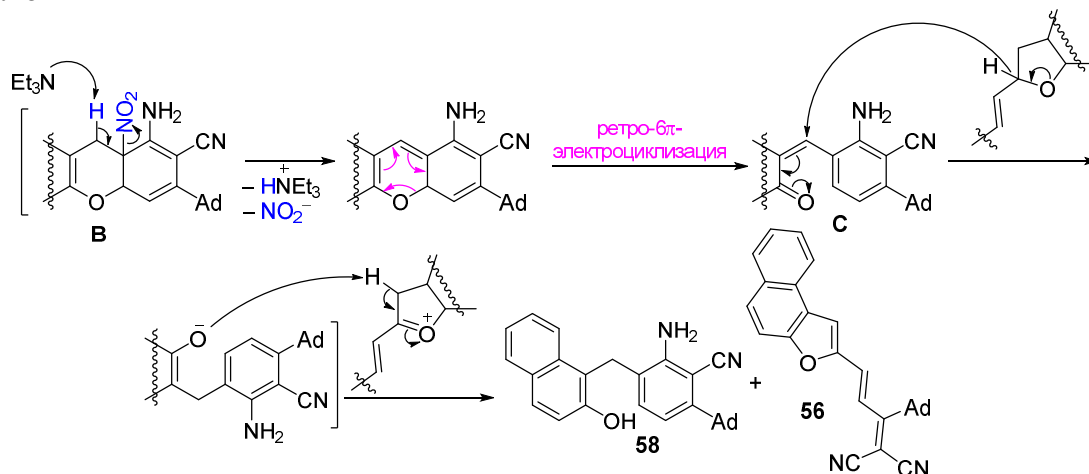
протона и ретро-реакции Дильса-Альдера образуется бензонитрил **59**. Параллельно с этим может реализовываться 1,3-миграция нитрогруппы [133, 134], и последующий гидролиз образовавшегося нитрата водой, выделяющейся в ходе окислительного дегидрирования промежуточного дигидронафтофурана, приводит к образованию продукта **58** (схема 42).

Схема 42



Альтернативный механизм образования соединения **58** предполагает протекание элиминирования азотистой кислоты в интермедиате **B** вместо 1,3-миграции нитрогруппы. Последующее электроциклическое раскрытие пиранового цикла приводит к образованию интермедиата **C** хиноидного типа, выступающего в роли акцептора гидрид-иона источником которого служит дигидронафтофуран. Последующий межмолекулярный перенос протона приводит к образованию бензонитрила **58** и нафтофурана **56** (схема 43).

Схема 43

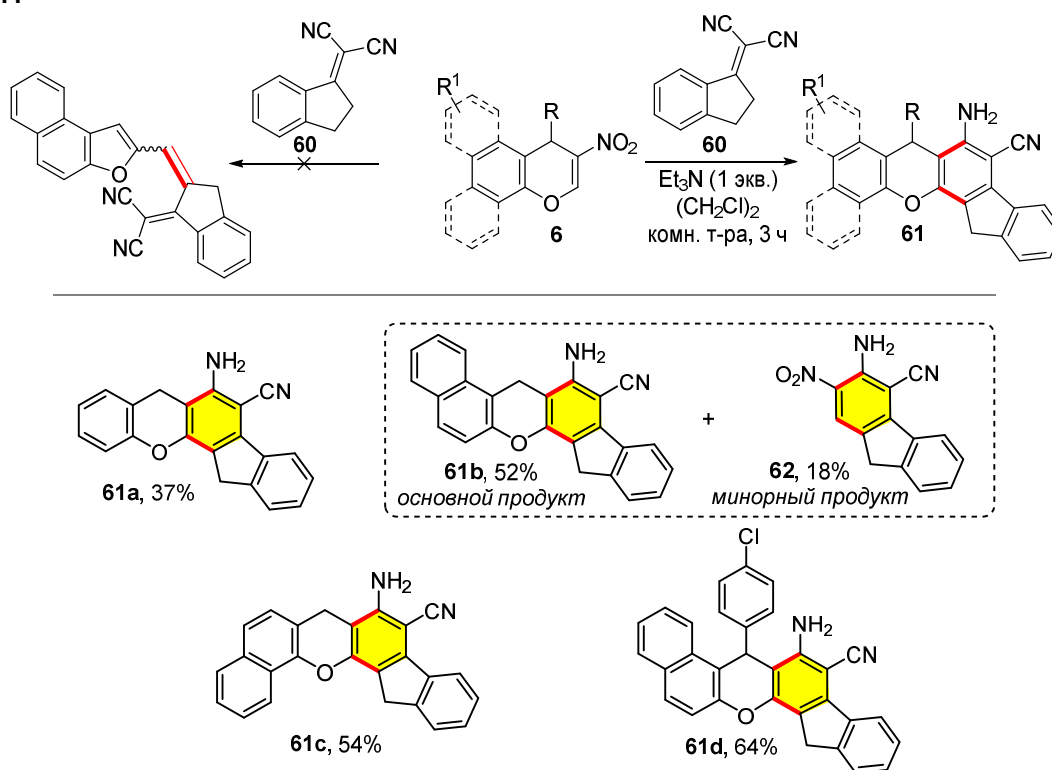


Далее в реакцию с нитрохроменами был введен аддукт Кневенагеля на основе малонитрила и такого циклического жирно-ароматического кетона, как 1-инданон. К нашему удивлению, реакция с (дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрилом **60** протекала по иному направлению. Вместо предполагаемого сужения пиранового цикла наблюдалось

образование ранее неизвестных конденсированных производных ксантена **61a–d**. Было продемонстрировано, что в реакцию способны вступать как 1-арилзамещенный нитробензо[*f*]хромен **6i**, так и 3-нитро-4*H*-бензо[*h*]хромен **6o**, полученный на основе α -нафтола. Также в реакцию был успешно введен нитрохромен бензольного ряда **6a**, что позволило синтезировать ксантен **61a** с выходом 37% (схема 44).

Стоит отметить, что тщательное изучение состава реакционной смеси в случае синтеза дигидробензоксантена **61b** показало, что помимо самого ксантена **61b** в ней присутствует 2-нитро-3-амино-9*H*-флуорен-4-карбонитрил **62** (схема 44). Механизм его образования аналогичен процессу образования бензонитрила **59** и включает стадию ретро-реакции Дильса-Альдера (схема 45).

Схема 44



Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **61** представлены на рисунке 22. В спектрах ЯМР ^1H протоны аминогруппы проявляются в области 4.65–6.24 м. д., метиленовые протоны пиранового цикла резонируют при 3.82–4.10 м. д., а во флуореновом фрагменте обнаруживаются при 3.78–3.91 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода, связанный с нитрильной группой, резонирует при 81.5–81.8 м. д., а метиленовые атомы углерода проявляются при 21.9–23.7 и 33.5 м. д., соответственно, для хроменового и

флуоренового фрагментов. В ИК спектрах отсутствуют сигналы, характерные для нитрогруппы, нитрильная группа проявляется при $2203\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, аминогруппа при $3480\text{--}3464\text{ см}^{-1}$.

Согласно предполагаемому механизму реакции, в данном случае первоначально образующийся аддукт Михаэля стабилизируется не за счет раскрытия дигидропиранового цикла, а в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения нитронат-иона по цианогруппе. Последующая миграция протона и элиминирование азотистой кислоты обеспечивают доступ к функционализированным бензо[*a*]ксантенам **61** (*путь а*). Параллельно с этим вместо элиминирования азотистой кислоты может протекать ретро-реакция Дильса-Альдера, что приводит к флуорену **62** (*путь б*). По-видимому, в аддукте Михаэля на основе производного инданона стадия нуклеофильного замещения нитрогруппы затруднена по стерическим причинам. С другой стороны, большая конформационная жесткость интермедиата типа **A** в случае производного инданона делает атаку по нитрильной группе более вероятной (схема 45).

Схема 45

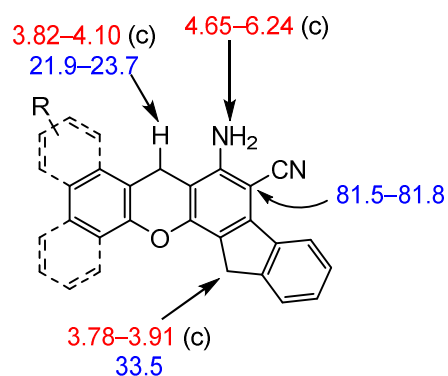
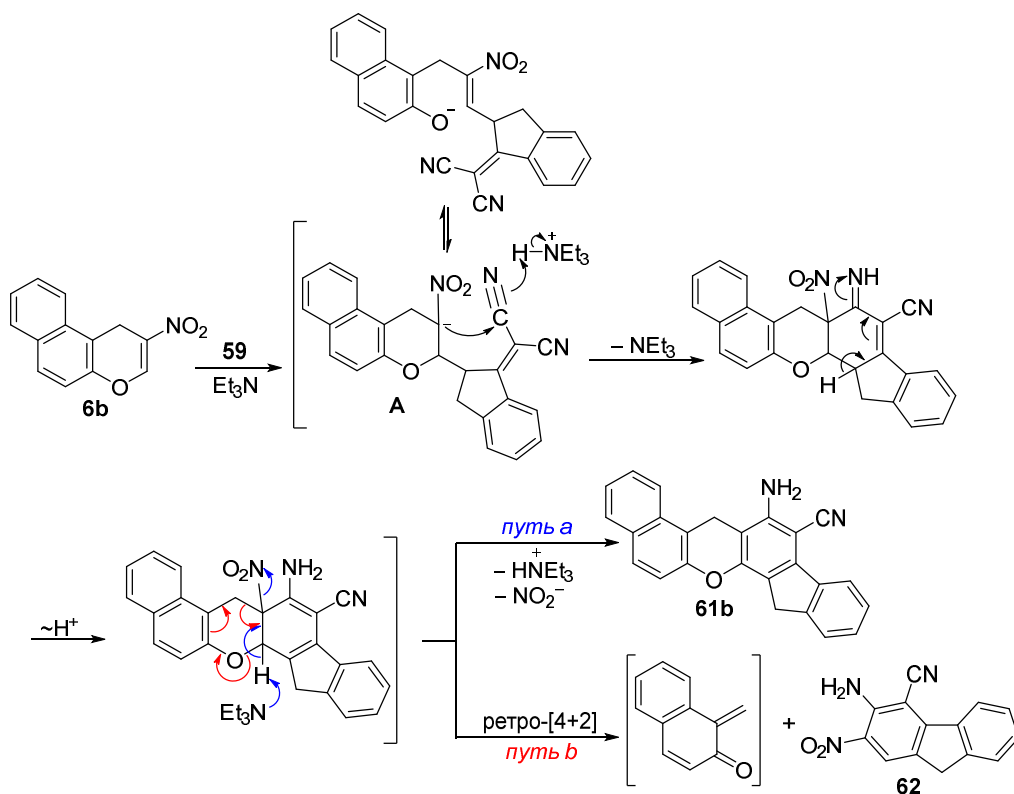
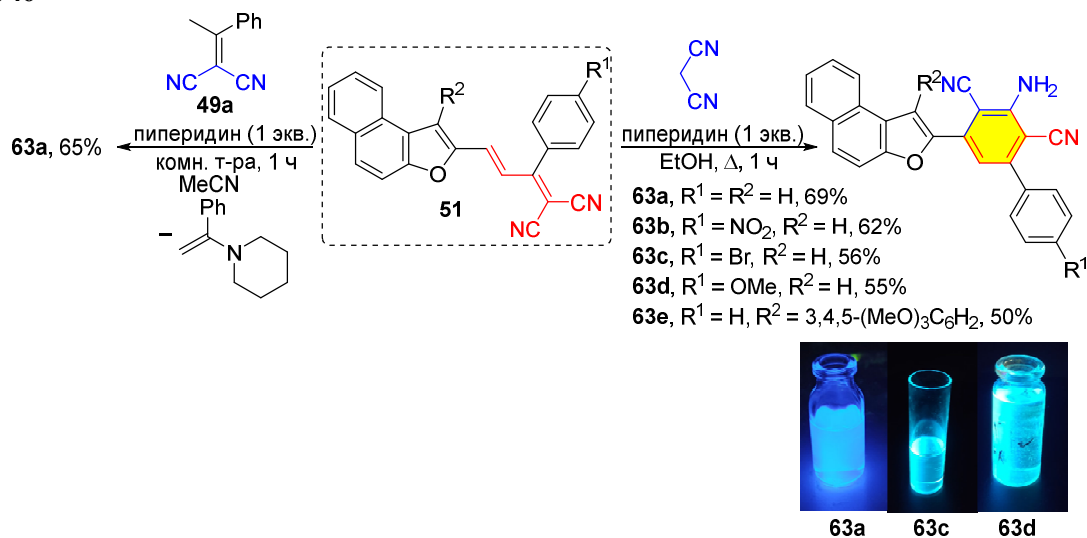


Рис. 22. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) для соединений **61** (δ в м. д.).

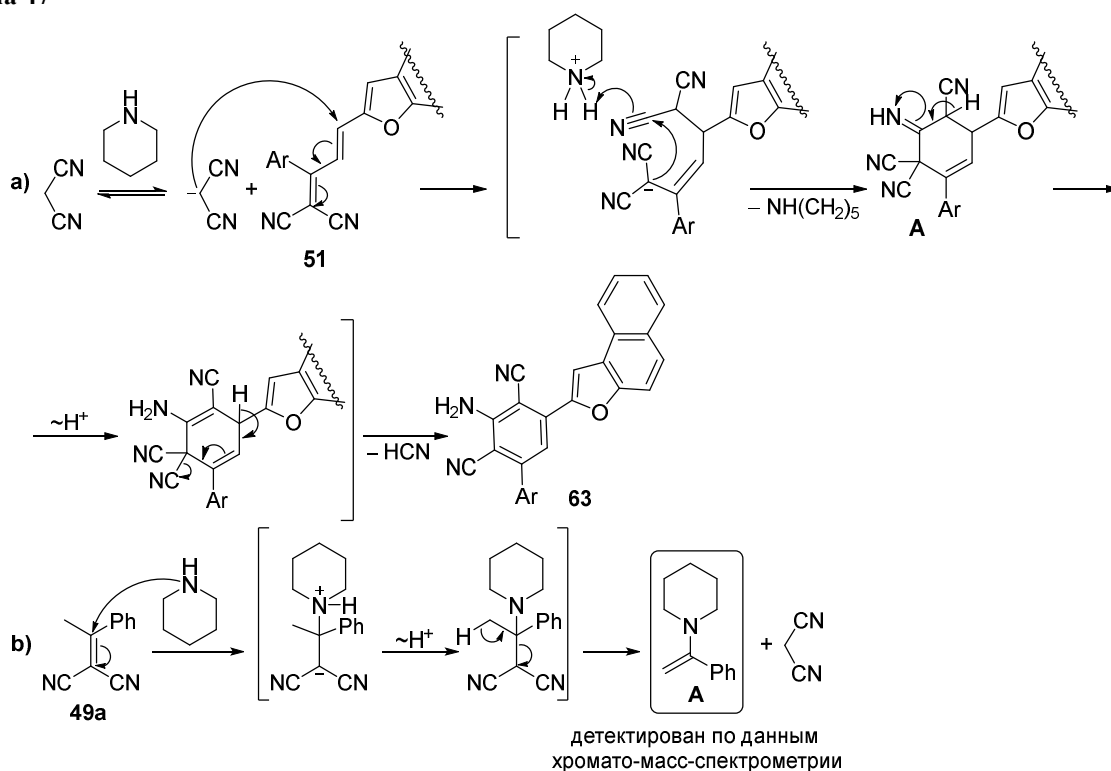
Полученные нафто[2,1-*b*]фураны **51** содержат в своей структуре фрагмент пуш-пульной диеновой системы, имеющей на одном конце акцепторные нитрильные группы, а на другом – электронодонорный нафтофурановый фрагмент, что делает их привлекательными субстратами для получения новых полигетероциклических структур. В первую очередь, мы исследовали взаимодействие аллилиденмалонитрилов **51** с малонитрилом. Проведение реакции в кипящем этаноле в присутствии пиперидина приводит к присоединению малонитрила по диеновому фрагменту с образованием 2-(3-бифенил)нафтофуранов **63**. В данное превращение также удастся ввести нафтофуран **51j**, содержащий арильный заместитель в первом положении. Интересно отметить, что аналогичный результат наблюдается и при введении в реакцию вместо малонитрила фенилэтилиденмалонитрила **49a** в присутствии пиперидина (схема 46).

Схема 46



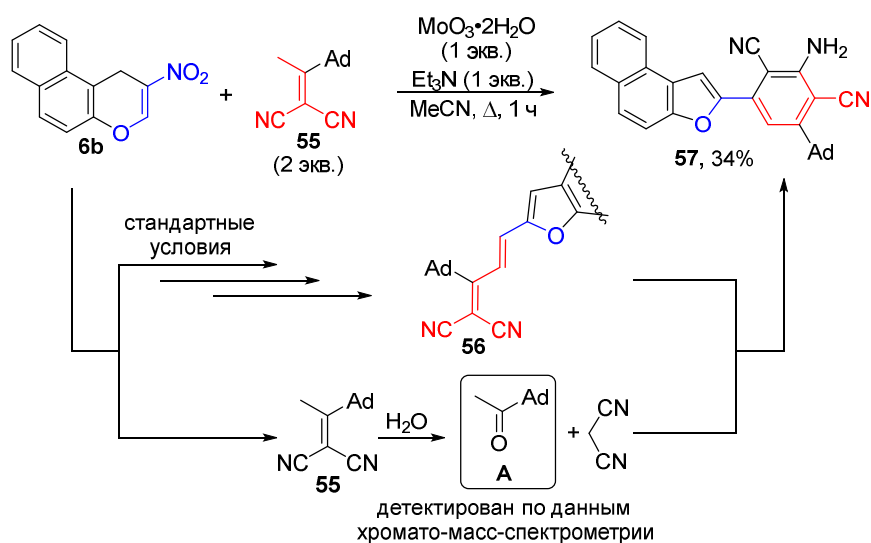
По-видимому, механизм реакции включает 1,4-нуклеофильное присоединение аниона малонитрила к бутадиеновой системе и 6-экзо-*диг*-циклизацию по цианогруппе с образованием интермедиата **A**. Последующая миграция протона и элиминирование HCN обеспечивают доступ к нафтофуранам **63**. В случае реакции с фенилэтилиденмалонитрилом **49a** первоначально протекает аза-реакция Михаэля с участием пиперидина, а последующее β-элиминирование приводит к образованию 1-(1-фенилвинил)пиперидина и малонитрила, который затем и взаимодействует с нафто[2,1-*b*]фураном **51a**. Образование енамина **A** было подтверждено данными хромато-масс-спектрометрии (схема 47).

Схема 47



На основании того, что исходные аддукты Кневенагеля **49** под действием нуклеофилов способны распадаться с образованием малононитрила, была исследована возможность получения 2-арилнафтофуранов одnoreакторным методом. Так, в результате реакции нитрохромена **6b** с 2 экв. адамантилэтилиденмалононитрила **55** в присутствии молибденовой кислоты был выделен нафтофуран **57**, выход составил 34% (схема 48). Генерирование малононитрила в данном случае происходит, по-видимому, в результате гидролиза этилиденмалононитрила **55** под действием воды, источником которой служит гидрат молибденовой кислоты. Присутствие в реакционной массе метил(1-адамантил)кетона **A** было подтверждено данными хромато-масс-спектрометрии.

Схема 48



Стоит отметить, что полученные 2-арилнафтофураны **57**, **63** являются ярко-окрашенными кристаллическими веществами, обладающими флуоресцентными свойствами. С целью получения более подробной информации об их электронном строении были изучены их фотофизические свойства. Спектры поглощения и флуоресценции сняты в CH_2Cl_2 при комнатной температуре при концентрации 1×10^{-6} М.

Как видно из приведенных спектров поглощения (рис. 23), вещества обладают одним максимумом поглощения в видимой области. Наличие арильной группы в β -положении фуранового цикла (соединение **63e**) не оказывает влияния на смещение максимума поглощения, что говорит об отсутствии электронного взаимодействия этой группы с π -системой бифенильного фрагмента. В случае соединения **63b** наличие нитрогруппы приводит к возникновению незначительного батохромного сдвига на 7 нм и уменьшению стоксовского сдвига до 36 нм. При переходе от арильного заместителя к адамантильному (соединение **57**) происходит слабый гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 4 нм и увеличение стоксовского сдвига до 58 нм. В случае спектров флуоресценции наблюдается противоположная картина. Так, для соединения **57** наблюдается сдвиг в длинноволновую область на 12 нм, а в случае нитропроизводного **63b** – незначительный гипсохромный сдвиг на 4 нм.

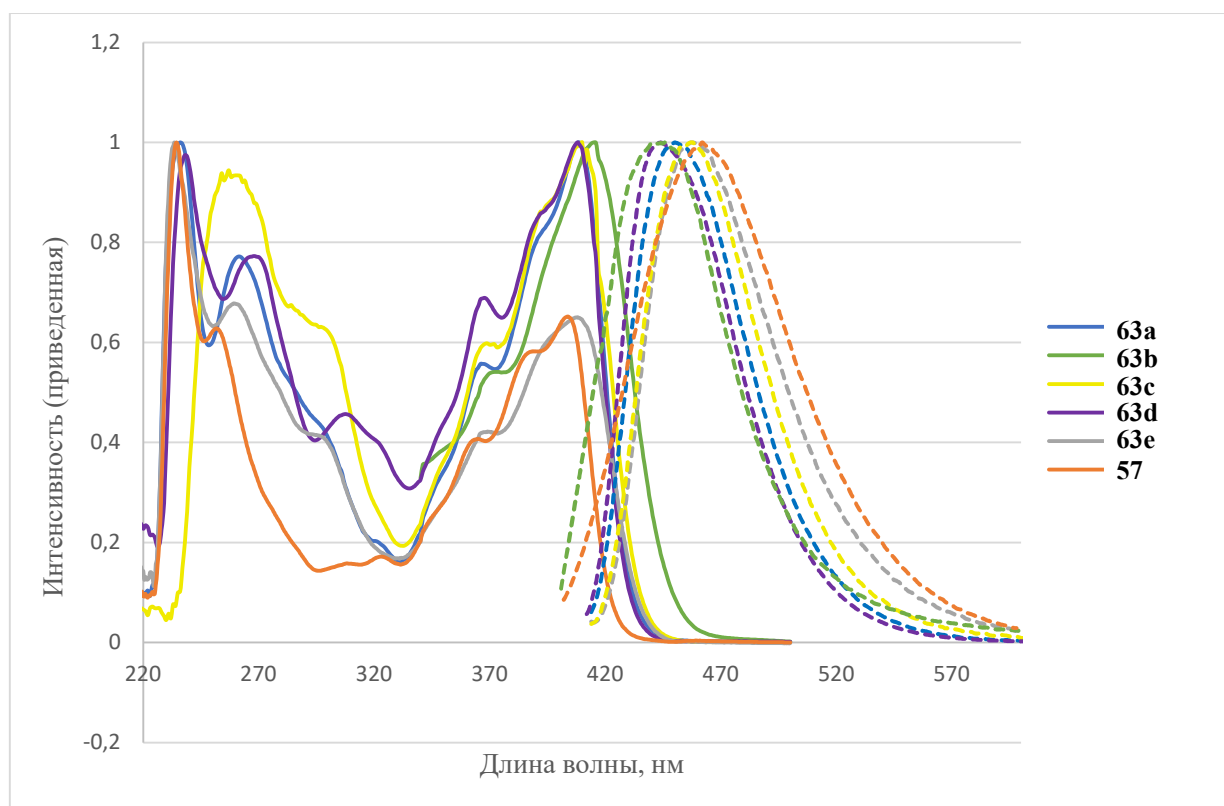


Рис. 23. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **57**, **63**.

В связи с наличием у соединений **57**, **63** интенсивной флуоресценции, нами были рассчитаны их относительные квантовые выходы (таблица 8). Анализ полученных данных показал, что наличие донорного заместителя (R^1) в бензольном кольце приводит к увеличению квантового выхода, и в случае метоксизамещенного производного **63d** он составляет $Q_F = 0.85$. С другой стороны, наличие арильного заместителя в первом положении нафтофуранового фрагмента или акцепторной группы в бензольном кольце приводит к значительному снижению квантового выхода, и в случае нитропроизводного **63b** флуоресценция практически отсутствует ($Q_F = 0.02$).

Таблица 8. Оптические свойства 2-арилнафто[2,1-*b*]фуранов **63**, **57** в CH_2Cl_2 .

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	ν_{ss} , нм	Q_F
63a	408	450	42	0.77
63b	415	446	36	0.02
63c	410	457	47	0.49
63d	408	444	36	0.85
63e	408	458	50	0.59
57	404	462	58	0.76

Интересной особенностью соединений **63** является то, что изменение pH среды приводит к сдвигу максимума поглощения в красную область, а также вещество теряет способность к флуоресценции. Так, в случае соединения **63d** были получены спектры поглощения и флуоресценции в растворе ДМСО, максимумы поглощения и флуоресценции составляют $\lambda_{abs} = 413$ нм и $\lambda_{em} = 456$ нм. Последующее добавление 0.1 мл водного раствора NaOH (1M) привело к сдвигу максимума поглощения в красноволновую область на 115 нм ($\lambda_{abs} = 528$ нм) и утрате способности соединения **63d** к флуоресценции (рис. 24).

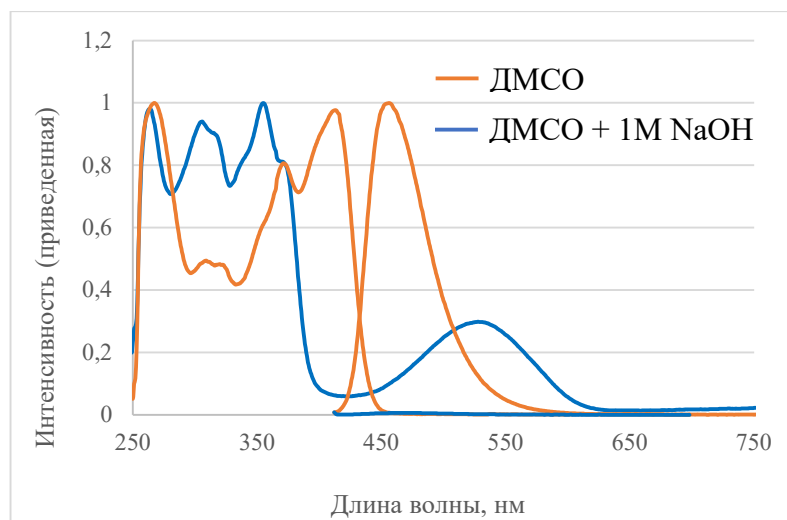
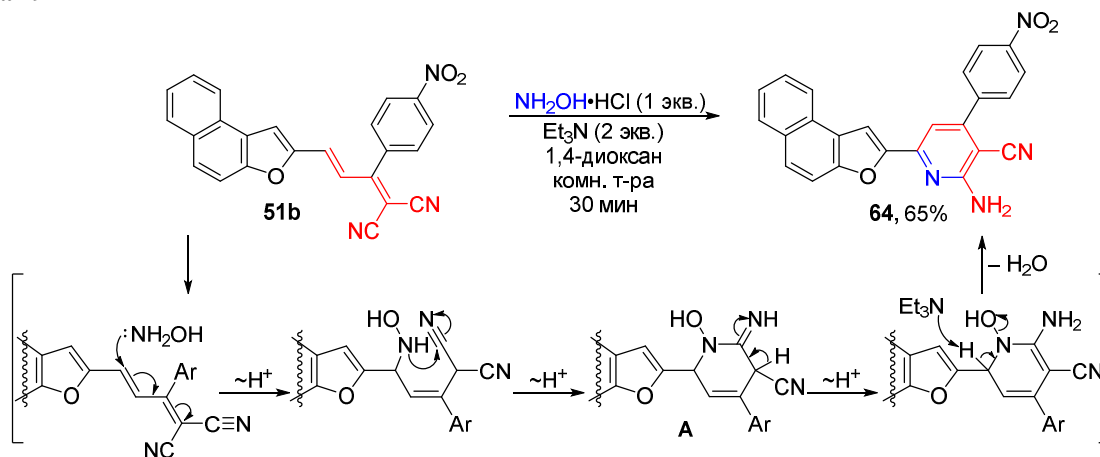


Рис. 24. Изменение спектральных характеристик соединения **63d** в присутствии основания.

В реакцию с 3-[(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малонитрилом **51b** в качестве нуклеофила также удалось ввести гидросиламин, что привело к производному 2-

аминоникотиннитрила **64** с выходом 65% (схема 49). Механизм реакции включает последовательное 1,6- и 1,2-нуклеофильное присоединение гидроксиламина, в результате чего образуется 2-иминотетрагидропиридин **A**. Последующая миграция протона и дегидратация приводят к продукту **64**.

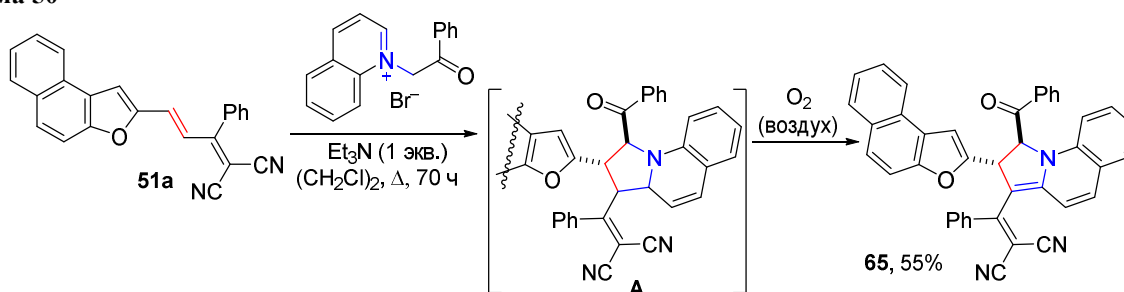
Схема 49



В спектре ЯМР ^1H протоны аминогруппы проявляются при 8.14 м. д., атом водорода в β -положении к атому кислорода фуранового цикла резонирует при 7.43 м. д., а протон пиридинового кольца при 9.11 м. д. Протоны в *орто*-положении к нитрогруппе обнаруживаются при 8.38 м. д., а в *мета*-положении при 7.96 м. д. в виде дублетов с КССВ $^3J = 8.7$ Гц. Нитрогруппа в ИК спектре проявляется при 1574 и 1342 cm^{-1} , аминогруппа при 3406 cm^{-1} , а цианогруппа при 2214 cm^{-1} .

Кроме того, для одного из нафтофуранов **51a** была изучена возможность протекания 1,3-диполярного циклоприсоединения на примере взаимодействия с солью фенацилхинолиния, в результате чего был выделен 2-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хинолин **65**. Генерирование соответствующего илида проводили под действием Et_3N в ДХЭ, при этом первоначальный циклоаддукт **A** выделить не удастся из-за его окисления кислородом воздуха (схема 50).

Схема 50



Согласно данным РСА для соединения **65**, нафтофурановый и бензоильный фрагменты относительно дигидропиррольного цикла занимают *транс*-расположение, диэдральный угол составляет 110.5° (рис. 25).

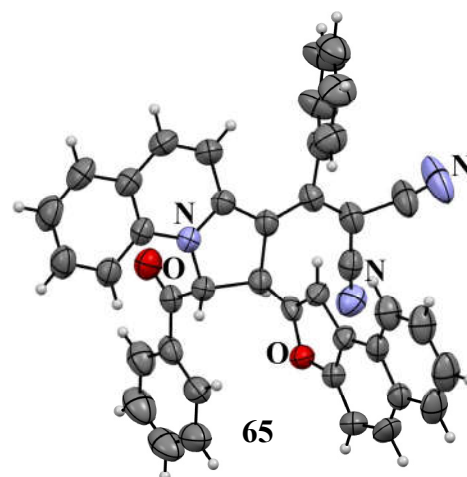
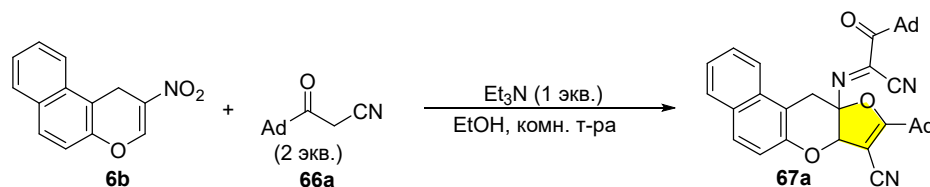


Рис. 25. Молекулярная структура соединения **65** (CCDC 2181034).

2.3.5. Реакции β-нитрохроменов с метиленактивными нитрилами

Метиленактивные нитрилы широко используются в синтезе различных гетероциклических систем [135–137]. Было обнаружено, что взаимодействие адамантаноилацетонитрила **66a** с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменом **6b** в EtOH в присутствии Et₃N приводит к образованию 11*H*-бензо[*f*]фууро[3,2-*b*]хромена **67a** в качестве основного продукта (схема 51).

Схема 51



После этого мы приступили к оптимизации условий реакции. Параметры оптимизации представлены в таблице 9.

Таблица 9. Оптимизация условий синтеза соединения **67a***

№	Растворитель	Основание (экв.)	экв. (66a)	Время, ч	Темп-ра, °С	Выход, %
1	MeOH	Et ₃ N (1)	2	2.5	25	20
2	CHCl ₃	Et ₃ N (1)	2	2	61	17
3	1,2-дихлорэтан	Et ₃ N (1)	2	2.5	25	17
4	ТГФ	Et ₃ N (1)	2	3.5	25	15
5	1,4-диоксан	Et ₃ N (1)	2	2	101	–
6	EtOAc	Et ₃ N (1)	2	2.5	25	33
7	MeCN	Et ₃ N (1)	2	3	25	23
8	PhH	Et ₃ N (1)	2	3	25	–
9	PhMe	Et ₃ N (1)	2	3	25	–
10	<i>i</i> -PrOH	Et ₃ N (1)	2	2.5	25	5

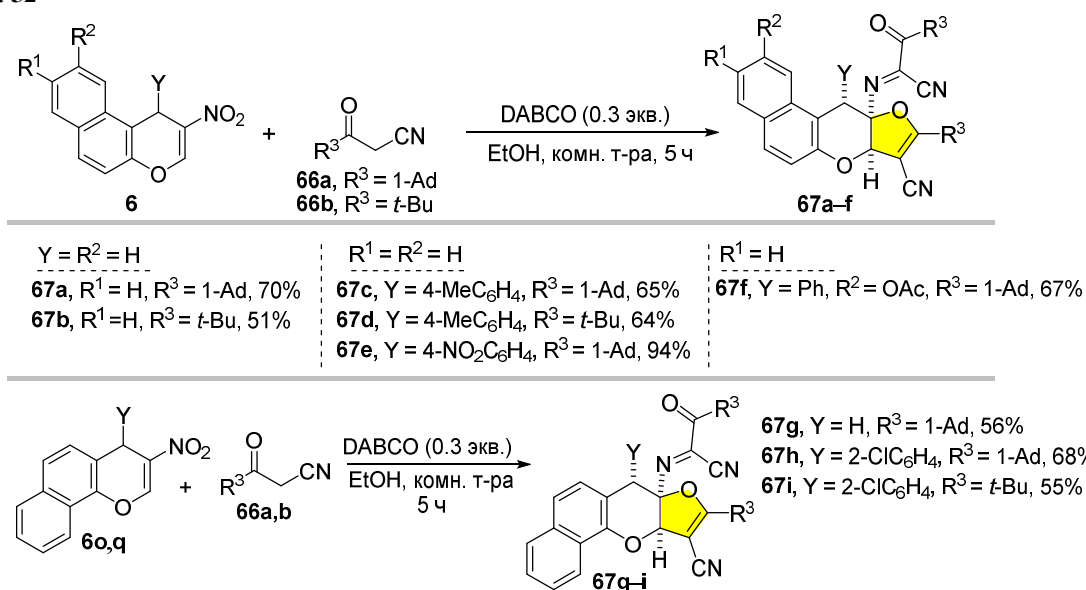
11	DMCO	Et ₃ N (1)	2	3	25	15
12	EtOH	Et ₃ N (1)	2	5	25	35
13	EtOH	Et ₃ N (1)	2	4	0–5	38
14	EtOH	Na ₃ PO ₄ (1)	2	6	25	–
15	EtOH	K ₂ CO ₃ (1)	2	4	25	–
16	EtOH	Et ₃ N (0.6)	2	5	25	38
17	EtOH	Et ₃ N (0.3)	2	5	25	39
18	EtOH	Et ₃ N (0.3)	3	5	25	56
19	EtOH	Py	2	5	25	28
20	EtOH	DBU	2	5	25	36
21	EtOH	DABCO (1)	2	5	25	66
22	EtOH	DABCO (2)	2	5	25	59
23	EtOH	DABCO (1)	3	5	25	61
24	EtOH	DABCO (0.3)	2	5	25	70

*Все реакции проводились с **6b** (1.0 ммоль) и **66a** (2.0 ммоль) в 5 мл растворителя в присутствии основания в течение указанного времени и температуры.

При изучении влияния природы растворителя было выяснено, что проведение реакции в 1,4-диоксане, бензоле или толуоле не приводит к желаемому продукту, а наибольший выход наблюдается в среде этанола. Далее были исследованы различные основания, в том числе и неорганические (опыты 14, 15). Наибольший выход продукта наблюдался при использовании DABCO (выход 66%, опыт 21). Дальнейшее увеличение количества основания или β-кетонитрила привело к снижению выхода до 59–61% (опыты 22, 23). Наконец, уменьшение количества основания до 0.3 экв. привело к увеличению выхода до 70% (опыт 24). Таким образом, оптимальными условиями проведения реакции являются использование 2 экв. оксопропаннитрила **66a** в этаноле в присутствии 0.3 экв. DABCO при комнатной температуре в течение 5 ч.

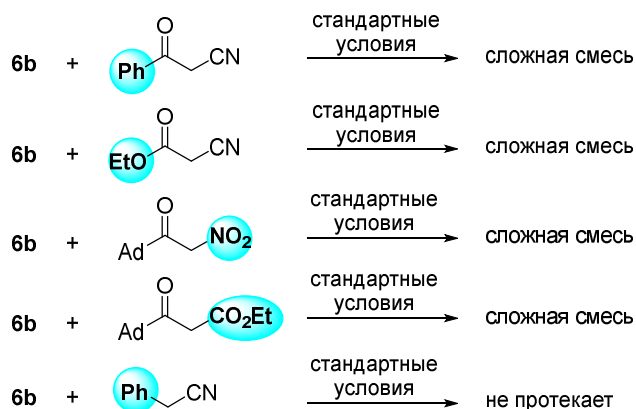
Далее в оптимизированных условиях мы приступили к изучению границ применимости данного превращения с использованием различных нитрохроменов и кетонитрилов (схема 52). В реакцию успешно были введены адамантаноил- и пивалоилацетонитрилы **66a,b**. При этом в реакцию способны вступать как 1-незамещенные нитробензохромены, так и содержащие арильную группу в положении 1. Кроме того, во взаимодействие с β-кетонитрилами **66a,b** были введены нитробензохромены **6o,q**, полученные на основе α-нафтола, что, в свою очередь, привело к образованию 7*H*-бензо[*h*]фуоро[3,2-*b*]хроменов **67g–i**.

Схема 52



Затем было изучено влияние природы метиленактивной компоненты на возможность протекания реакции. Оказалось, что введение в реакцию с нитробензохроменом **6b** в оптимизированных условиях бензоилацетонитрила, этилцианоацетата, 1-адамтаноилнитрометана и 1-адамтаноилацетата приводит к образованию сложной смеси неидентифицированных продуктов, в случае фенилацетонитрила реакция не протекала (схема 53).

Схема 53



Структуры соединений **67a,c** были подтверждены данными РСА (рис. 26). Конфигурация кратной связи иминового фрагмента соответствует *E*-изомеру, а α -пирановый атом водорода, иминогруппа и арильный заместитель занимают *цис*-расположение относительно дигидропиранового цикла.

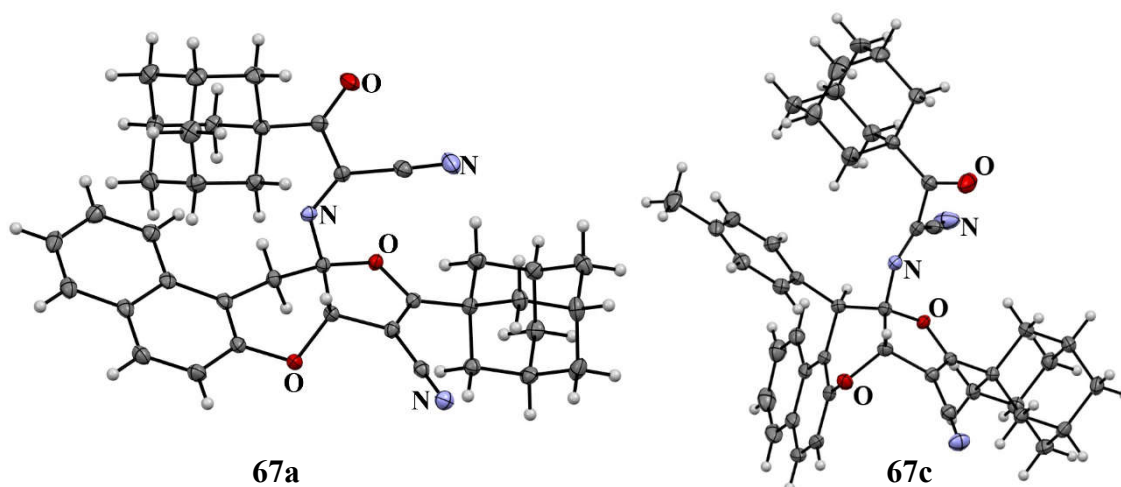
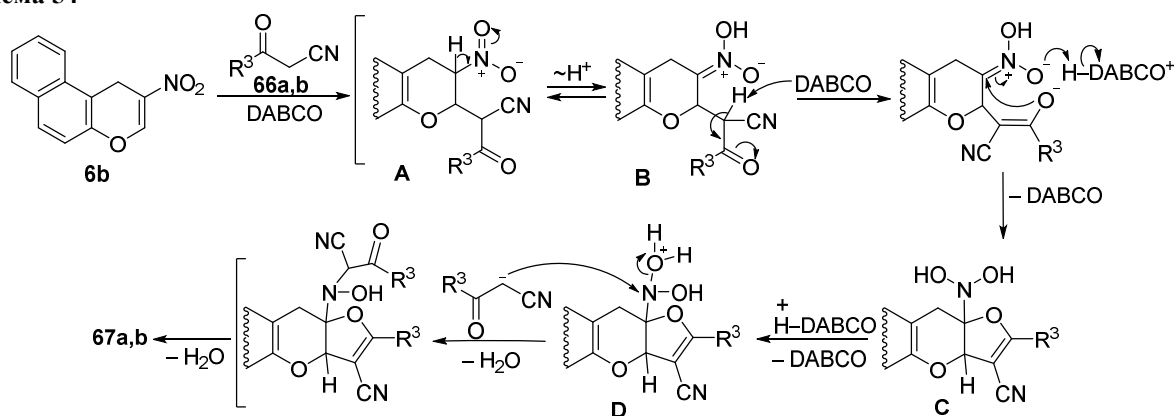


Рис. 26. Молекулярные структуры соединений **67a** (CCDC 2180979) и **67c** (CCDC 2181032).

Можно предположить, что под действием основания происходит депротонирование оксопропаннитрила **66**. Енолят-анион присоединяется к 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромену **6b** по Михаэлю, образуя аддукт **A**. Его последующая изомеризация в аци-форму **B**, повторное депротонирование и внутримолекулярное нуклеофильное присоединение енолят-аниона приводят к формированию фуро[3,2-*b*]пирановой системы **C**. Дальнейшее протонирование одной из гидроксильных групп, вхождение в структуру интермедиата **D** еще одного енолят-аниона и дегидратация обеспечивают доступ к продуктам **67** (схема 54).

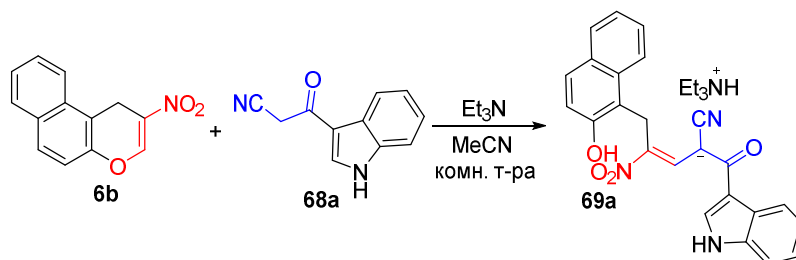
Схема 54



В продолжение изучения взаимодействия β -нитрозамещенных хроменов **6** с метиленактивными нитрилами была получена серия индол-3-оксопропаннитрилов **68**. К нашему удивлению, взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с 3-(1*H*-индол-3-ил)-3-оксопропаннитрилом **68a** при комнатной температуре в MeCN в присутствии Et₃N протекало по принципиально иному направлению и приводило к раскрытию пиранового

цикла с образованием (*E*)-2-циано-5-(2-гидроксинафталин-1-ил)-1-(1*H*-индол-3-ил)-4-нитро-1-оксопент-3-ен-2-ида триэтиламмония **69a** (схема 55).

Схема 55



Оптимизация условий (табл. 10) показала, что проведение реакции в MeCN при комнатной температуре в присутствии 1 экв. Et₃N приводит к продукту **69a** с выходом 85% (опыт 1). Увеличение количества Et₃N до 2 экв. снижает выход **69a** до 62% (опыт 2). Далее было изучено влияние растворителя и показано, что в случае CH₂Cl₂, CHCl₃, ДХЭ наблюдалось образование сложной смеси продуктов (опыты 3–5). При использовании неполярных растворителей, таких как CCl₄ и бензол, реакция не протекала (опыты 6,7). В случае малополярных растворителей (опыты 8–10) наблюдалось значительное падение выходов до 6–36%. Далее мы решили изучить влияние природы органических оснований. В случае DBU, DABCO, Py и *N*-метилморфолина (опыты 11–14) образовывалась сложная смесь веществ. Однако при использовании трибутиламина соответствующую соль **69a** (Bu₃NH⁺ вместо Et₃NH⁺ в структуре **69a**) удалось выделить с выходом 67%.

Таблица 10. Оптимизация условий синтеза соединения **69a***

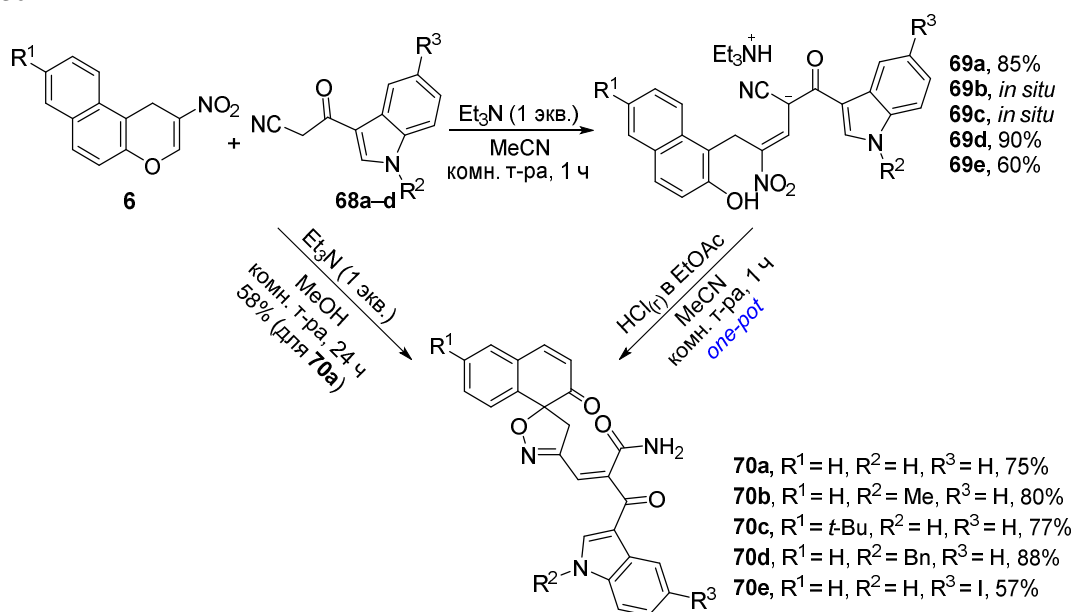
№	Растворитель	Основание	Время, ч	Выход, %
1	MeCN	Et ₃ N	1	85
2	MeCN	Et ₃ N (2 экв.)	1	62
3	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	3	смесь
4	CHCl ₃	Et ₃ N	3	смесь
5	ДХЭ	Et ₃ N	3	смесь
6	CCl ₄	Et ₃ N	24	–
7	PhH	Et ₃ N	24	–
8	PhMe	Et ₃ N	24	36
9	1,4-диоксан	Et ₃ N	3	18
10	ТГФ	Et ₃ N	3	6
11	MeCN	Py	1	смесь
12	MeCN	DBU	1	смесь
13	MeCN	DABCO	1	смесь
14	MeCN	<i>N</i> -метилморфолин	1	смесь
15	MeCN	NBu ₃	1	67

*Все реакции проводились с **6b** (1.0 ммоль) и **68a** (1.0 ммоль) в присутствии основания (1 экв.) при комнатной температуре в течение указанного времени.

Дальнейшее изучение реакции показало, что в неё могут быть введены различные производные индола **68a–d**, как N-незамещенные, так и содержащие N-алкильную группу или атом галогена в 5-ом положении (схема 56). Все образующиеся продукты выпадают в осадок и являются глубоко окрашенными кристаллическими веществами из-за наличия в их структуре сопряженной системы, содержащей хромофорные нитро- и цианогруппы.

Неожиданный результат получен при попытке подкисления солей триэтиламмония **69** этилацетатом, насыщенным сухим газообразным HCl. Вместо протонирования анионного центра происходила деароматизация нафтольного фрагмента с образованием (Z)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламидов **70** (схема 56). Далее мы предприняли попытки проведения реакции методом *one-pot*. Так, при подкислении этилацетатом, насыщенным газообразным HCl, суспензии соли **69** в MeCN без ее промежуточного выделения наблюдалось растворение соли, а затем образование бесцветного осадка спироизоксазола **70**. Кроме того, при проведении реакции между 2-нитро-1H-бензо[f]хроменом **6b** и индол-3-оксопропаннитрилом **68a** в MeOH в присутствии Et₃N происходило образование соли **69a** ярко-оранжевого цвета, которая выпадала в осадок, а дальнейшее выдерживание суспензии при комнатной температуре приводило к растворению осадка, обесцвечиванию раствора и выпадению бесцветного спироизоксазола **70a**. Таким образом, в среде полярного MeOH данная реакция может быть осуществлена как каскадный процесс без необходимости выделения промежуточной соли и подкисления реакционной массы (схема 56).

Схема 56



Согласно данным РСА для спироизоксазола **70c** конфигурация кратной связи соответствует *Z*-изомеру (рис. 27). Структура соли **69d** была также подтверждена данными РСА.

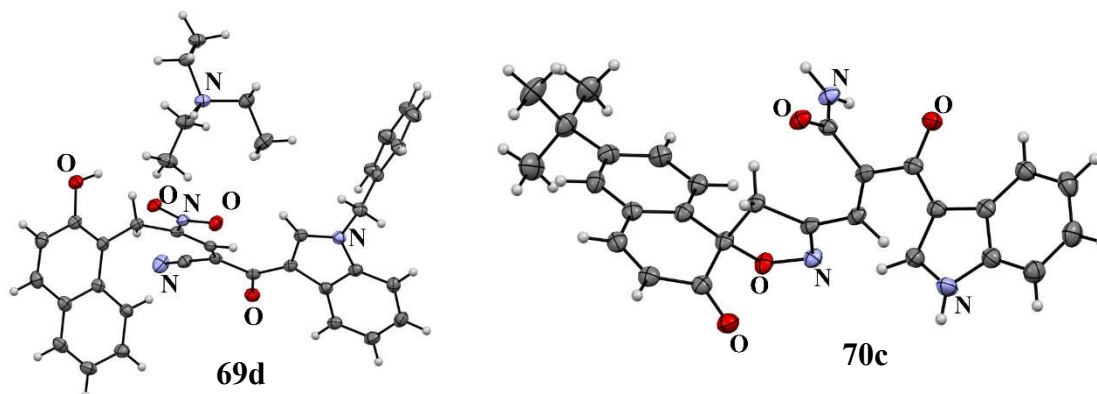


Рис. 27. Молекулярные структуры соединений **69d** (CCDC 2181033) и **70c** (CCDC 2180981).

Кроме того, в спектре ^1H - ^1H NOESY спироизоксазол-5,1'-нафталинона **70a** также присутствует кросс-пик, отвечающий взаимодействию олефинового протона и протона в α -положении к атому азота индольного цикла, что также говорит о *Z*-конфигурации кратной связи (рис. 28).

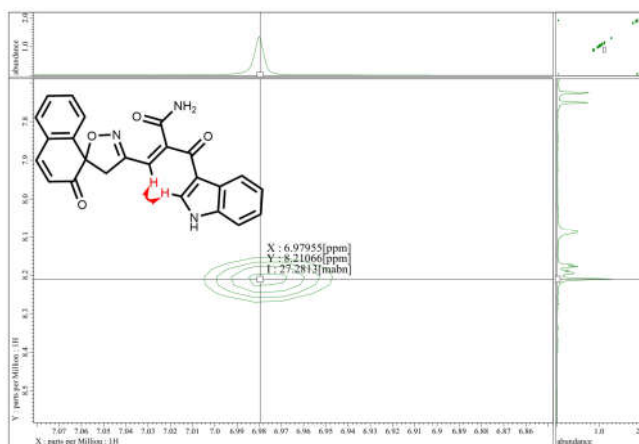


Рис. 28. Фрагмент спектра ^1H - ^1H NOESY соединения **70a**.

Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C спироизоксазол-5,1'-нафталина **70a** представлены на рис. 29. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента наблюдаются в области 3.48 и 3.80 м. д. в виде дублетов с КССВ $^2J = 17.6$ Гц. Олефиновый протон и протон в α -положении к атому азота индольного фрагмента резонируют при 6.98 и 8.21 м. д. соответственно. Протоны амидной группы проявляются в виде отдельных уширенных синглетов при 7.67 и 8.08 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C метиленовый атом углерода резонирует при 46.5 м. д., СН-олефиновый атом углерода и α -углеродный атом индольного фрагмента обнаруживаются при 123.1 и 136.2 м. д. соответственно. Атомы

углерода амидной, экзоциклической карбонильной группы и кетогруппы нафталинового фрагмента проявляются при 168.1, 185.2 и 196.3 м. д. соответственно.

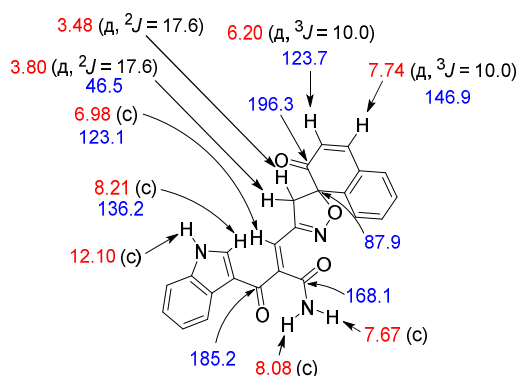
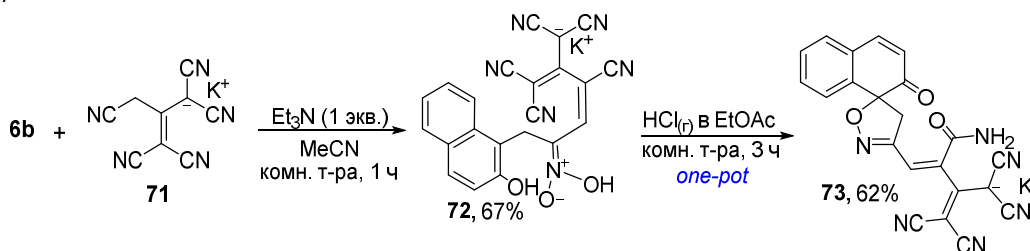


Рис. 29. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) для соединения **70a** (δ в м. д., J в Гц).

Далее в качестве цианометиленактивной компоненты был использован 1,1,3,3-тетрациано-2-(цианометил)проп-2-ен-1-ид калия **71**. Было установлено, что взаимодействие с ним протекает аналогичным образом через раскрытие дигидропиранового цикла и образование соли **72**, подкисление которой раствором HCl в этилацетате также приводит к внутримолекулярной перегруппировке и образованию спироизоксазола **73**. Было установлено, что данное превращение также может быть осуществлено методом *one-pot* (схема 57).

Схема 57



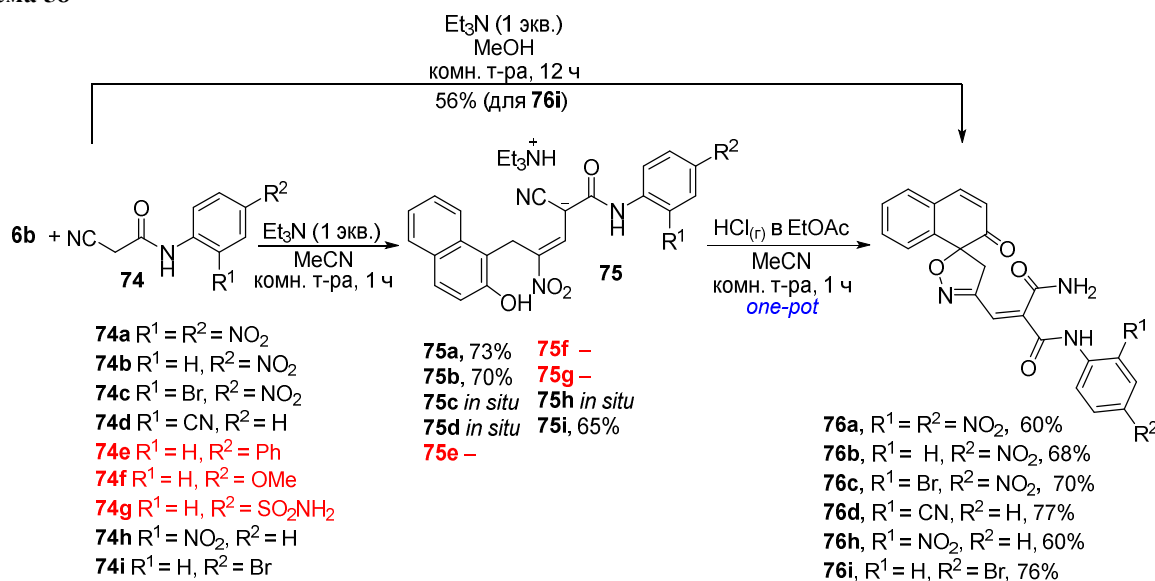
В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента наблюдаются в области 3.46 и 3.67 м. д. в виде дублетов с $K_{\text{ССВ}} \ ^2J = 17.6$ Гц. Олефиновый протон резонирует при 6.61 м. д., а протоны амидной группы проявляются в виде отдельных уширенных синглетов при 7.58 и 7.59 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C метиленовый атом углерода резонирует при 47.2 м. д., CH -олефиновый атом углерода обнаруживаются при 123.8 м. д., атомы углерода амидной и кетогруппы нафталинового фрагмента проявляются при 164.5 и 196.2 м. д. соответственно, сигналы нитрильных атомов углерода наблюдаются при 116.5 и 118.8 м. д.

Для расширения границ применимости данного метода был получен ряд 2-циано-N-арилацетамидов **74** как представителей метиленактивных нитрилов. В реакции с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменами **6b–d** происходило раскрытие пиранового цикла и промежуточное образование солей триэтиламмония **75**, последующее подкисление которых привело к

спироизоксазолам **76**. Стоит отметить, что получение солей и их последующее подкисление также может быть проведено методом *one-pot*. На примере 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** и нитрила **74i** было показано, что в MeOH в присутствии Et₃N также наблюдается каскадное образование соответствующего спироизоксазола **76i** при выдерживании реакционной массы в течение 12 ч при комнатной температуре (схема 58).

При изучении границ применимости данного превращения был обнаружен ряд ограничений метода. *N*-Арил-2-цианоацетамиды, имеющие электронодонорные заместители в ароматическом кольце **74e,f**, не вступали в реакцию с хроменом **6b** даже при нагревании. Данный факт может быть связан с понижением СН-кислотности в результате уменьшения акцепторных свойств карбамоильной группы. Цианоамид **74g**, содержащий сульфамидную группу, по-видимому, также является недостаточно сильной СН-кислотой и не вступает в реакцию с нитрохроменом **6b** (схема 58). Попытки введения в данную реакцию 1-арилзамещенных 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов приводили к осмолению и образованию сложной смеси неидентифицированных продуктов.

Схема 58



В спектрах ЯМР ¹H выделенных солей **75a,b,i** помимо сигналов ароматических протонов присутствует синглетный сигнал протонов метиленовой группы в области 4.44–4.50 м. д. Синглетный сигнал протона нитровинильного фрагмента проявляется при 8.63–8.86 м. д. Уширенные синглеты в областях 9.04–9.42 и 9.28–11.01 м. д. принадлежат ОН- и NH-протонам соответственно. Сигналы протонов триэтиламмонийной группы проявляются в сильном поле в виде триплета и квартета с ³J = 7.2 Гц. В спектрах ЯМР ¹³C сигнал при 23.1–23.2 м. д. отвечает атому углерода метиленовой группы. Атом углерода, связанный с нитрильной группой, проявляется при 70.1–73.4 м. д. Карбонильный атом углерода резонирует при 165.7–166.4 м. д. Сигналы атомов углерода триэтиламмонийного

катиона проявляются при 9.2 м. д. ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$) и 46.3 м. д. ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$) (рис. 30). В ИК спектрах солей **75a,b,i** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний OH- и NH-групп в области $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, цианогруппы в интервале $2218\text{--}2187\text{ см}^{-1}$ и группы C=O при $1672\text{--}1640\text{ см}^{-1}$.

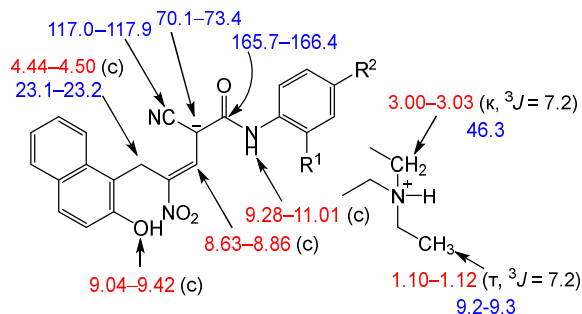


Рис. 30. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) для соединений **75a,b,i** (δ в м. д., J в Гц).

Для получения более подробной информации об электронном строении синтезированных солей **75a,b,i** были записаны их спектры поглощения в различных растворителях. Как видно из рис. 31 и табл. 11, характерной особенностью соединения **75a** является наличие одного максимума поглощения в видимой области. Значительно отличается спектр, записанный в этилацетате. В этом случае происходит уширение полосы поглощения, находящейся в УФ-области, и снижение интенсивности максимума поглощения в видимой области. В спектре соединения **75b** в видимой области обнаружен один максимум поглощения. При переходе от MeCN к CH_2Cl_2 наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения. В этилацетате интенсивность достигает минимума. Причиной этого может быть изменение молекулярных взаимодействий между соединением **75b** и растворителем. Спектр поглощения для соединения **75i**, записанный в этилацетате, также значительно отличается от результатов, полученных в других растворителях. В видимой области спектра наблюдается один максимум поглощения. При сравнении спектров поглощения, записанных в растворе CH_2Cl_2 (рис. 31d), становится заметно влияние электронных эффектов заместителей в арильных группах. При переходе от соли **75a**, содержащей две сильные электроноакцепторные нитрогруппы, к *n*-бромфенильной соли **75i** наблюдается смещение максимума поглощения в более коротковолновую область, что свидетельствует о наличии электронного взаимодействия этих групп с π -системой сопряженного фрагмента.

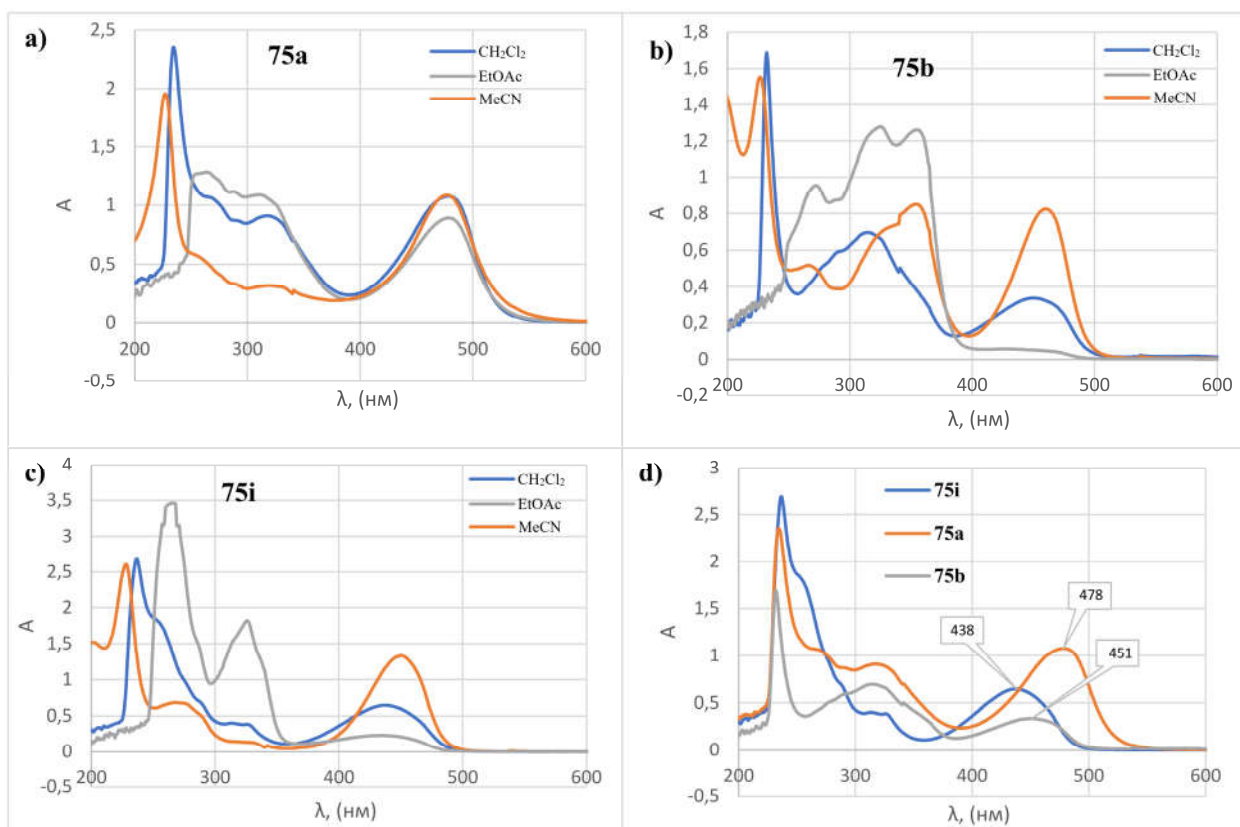


Рис. 31. Спектры поглощения соединений **75a,b,i**.

Стоит отметить, что при переходе от менее полярного CH_2Cl_2 к более полярному MeCN в спектрах поглощения солей **75a,b,i** наблюдался гиперхромный эффект (таблица 11).

Таблица 11. Спектральные характеристики солей **75a,b,i**.

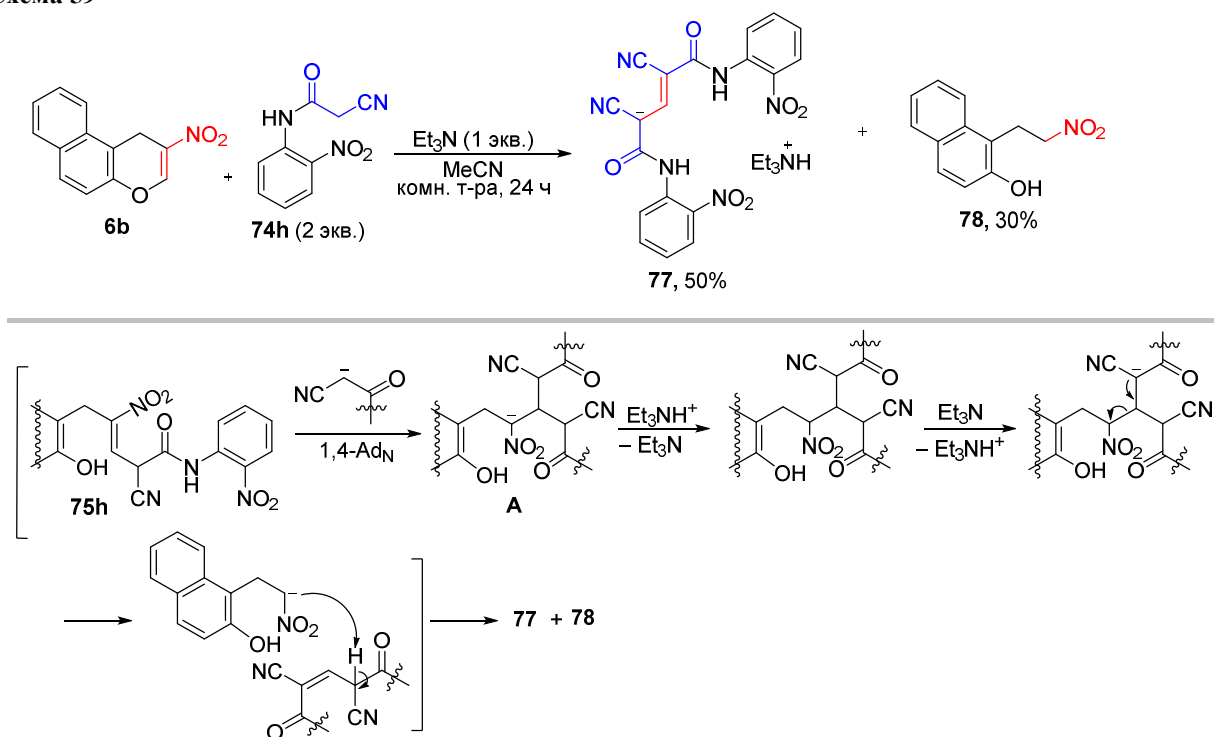
Соединение	CH_2Cl_2		MeCN		EtOAc	
	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$, л/(моль·см)
75a	478	1.9	477	3.5	477	1.6
75b	451	2.6	458	7.2	424	0.9
75i	438	1.2	450	3.2	438	0.1

В спектрах ЯМР ^1H соединений **76** диастереотопные протоны метиленовой группы изоксазола проявляются в виде дублетов в областях 3.44–3.50 и 3.70–3.74 м. д. Синглет при 7.17–7.38 м. д. принадлежит протону двойной связи, связанной с амидной группой. Синглетный сигнал NH-протона обнаруживается в области 10.20–10.78 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода метиленовой группы проявляется при 46.1–46.3 м. д. Сигнал в области 87.9–88.3 м. д. принадлежит четвертичному спироциклическому атому углерода. Атомы углерода, связанные с гетероатомами, имеют более слабопольные сдвиги – 162.5 м.

д. (C(O)NH) и 167.9 м. д. (C(O)NH₂). В ИК спектрах спиризоксазолов **76** присутствуют полосы поглощения NH (3451–3302 см⁻¹), C=O (1672–1664 см⁻¹) и CONH₂ (1654–1630 см⁻¹) групп.

Интересно отметить, что реакция хромена **6b** с 2 экв. амида **74h** в MeCN в присутствии 1 экв. Et₃N приводит к образованию соединения **77** с выходом 50%, при этом препаративно также был выделен нитроэтилнафтол **78**. По-видимому, данная реакция не останавливается на присоединении одной молекулы амида **74h** и после образования соли **75h** происходит повторная карбо-реакция Михаэля. Последовательное протонирование и депротонирование получившегося интермедиата **A** приводит к элиминированию 1-(2-нитроэтил)-2-нафтола **78** и образованию продукта **77** (схема 59).

Схема 59

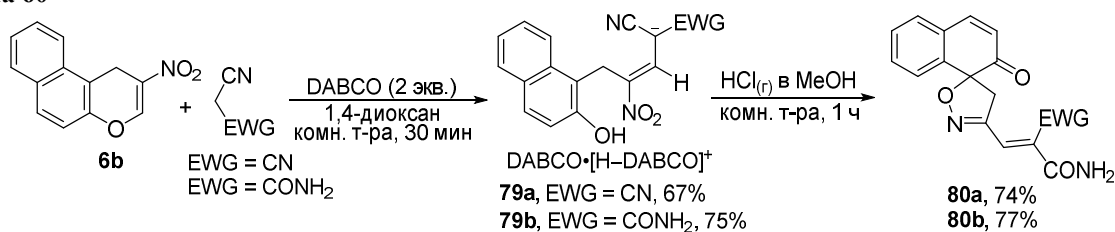


Ключевую роль в выделении соли **77** играет использование 2 экв. амида **74h**, а также большего количества растворителя (0.015M вместо 0.088M), в результате чего соединение **75h** не выпадает в осадок и участвует в дальнейшем превращении. При использовании меньшего количества MeCN соединение **75h** выпадает в осадок и выводится из реакционной среды. Таким образом, это второй пример реакции, в которой нитрохромен способен выступать в качестве одноуглеродного синтона при взаимодействии с нуклеофилом.

Далее была исследована возможность использования в качестве метиленактивных нитрилов малононитрила и цианоацетамида. Однако проведение реакции в стандартных условиях в MeCN с использованием Et₃N в качестве основания приводило к осмолению

реакционной массы. Даже при проведении реакции при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось образование сложной смеси продуктов. Достичь положительного результата удалось при проведении реакции в 1,4-диоксане в присутствии 2 экв. DABCO. В указанных условиях были получены соли **79a,b**. Подкисление соединений **79** также приводило к деароматизации нафтольного фрагмента и образованию спироизоказол-5,1'-нафталинонов **80a,b** (схема 60). Интересно отметить, что подкисление солей без их промежуточного выделения вызывало осмоление реакционной массы.

Схема 60



Согласно данным ЯМР спектроскопии в качестве противоиона в полученных солях **79a,b** выступает комплекс протонированного DABCO с DABCO. В спектре ЯМР ^1H для соединения **79a** сигнал метиленовых протонов от DABCO проявляется при 2.75 м. д. Сигнал атомов водорода в бензильном положении обнаруживается при 4.30 м. д. Отметим, что в спектре соединения **79a** не удается выявить сигнал протона гидроксильной группы, что может быть связано с его сильным уширением из-за участия в водородных связях. В спектре ЯМР ^{13}C метидный атом углерода проявляется при 43.3 м. д.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **80** присутствуют сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы при 3.38–3.70 и 3.67–3.97 м. д. с КССВ $J = 17.6$ Гц. Протон при экзоциклической двойной связи обнаруживается в виде синглета при 7.07 м. д., а протоны амидной группы проявляются в виде отдельных уширенных синглетов при 7.44–8.08 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода метиленовой группы резонирует при 45.3–46.3 м. д., спироциклический атом углерода при 87.9–88.9 м. д., а атомы углерода амидной и кетогруппы нафталинонового фрагмента наблюдаются при 162.2–165.5 и 195.4–196.2 м. д. соответственно.

Далее были исследованы фотофизические свойства солей **79**. Так, характерной особенностью спектра поглощения соли **79a** (рис. 32а, таблица 12) является наличие одного максимума поглощения в видимой области. Интересно отметить, что в спектре поглощения соли **79b** (рисунок 32b, таблица 12), записанном в этилацетате, отсутствует максимум поглощения в видимой области.

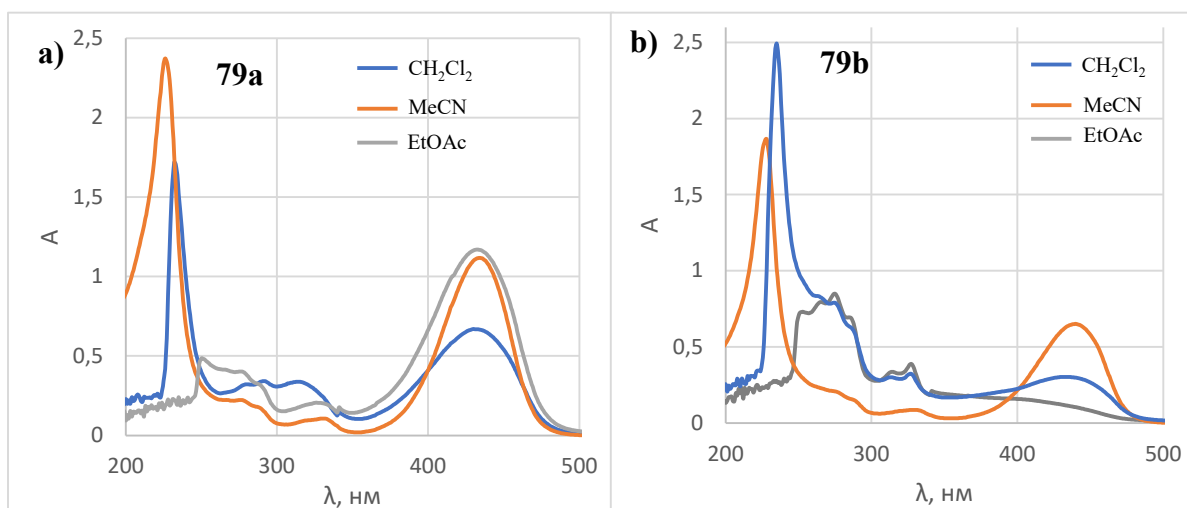


Рис. 32. Спектры поглощения соединений **79a,b**.

Стоит отметить, что при переходе от нитрильной к амидной группе в соединениях **79a,b** наблюдается bathochromic shift на 7 нм. С другой стороны, природа растворителя не оказывает влияния на максимумы поглощения (таблица 12).

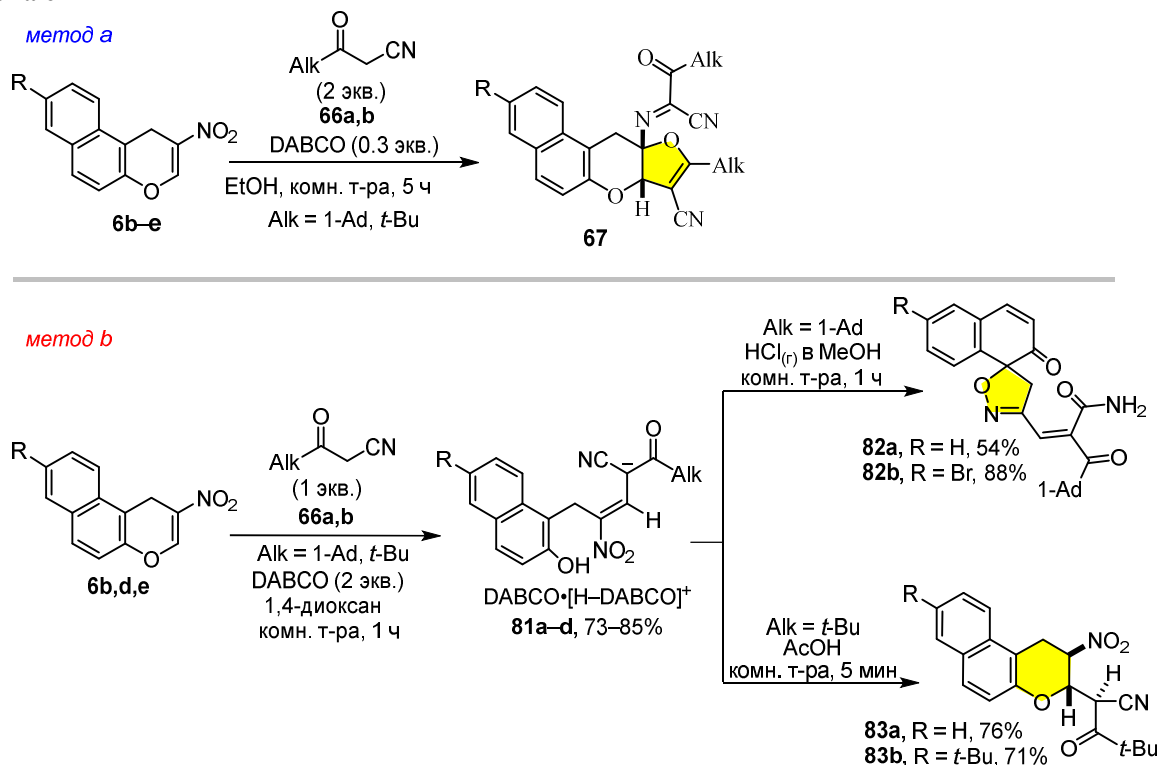
Таблица 12. Спектральные характеристики солей **79a,b**.

Соединение	CH ₂ Cl ₂		MeCN		EtOAc	
	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)
79a	432	1.2	433	2.5	433	0.9
79b	439	0.2	440	1.6	—	—

Изменение условий проведения реакции нитробензо[*f*]хромена с адамантаноил- и пивалоилацетонитрилами **66a,b** [замена этанола и каталитических количеств основания (*метод a*) на диоксан и стехиометрические количества DABCO (*метод b*)] приводит к образованию продуктов иного строения. Вместо получения бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменов **67** наблюдалось раскрытие пиранового цикла и образование солей **81a–d**. Интересно отметить, что обработка солей **81a,b**, полученных из адамантаноилацетонитрила, солянокислым MeOH аналогичным образом приводит к образованию спироизоксазол-5,1'-нафталинонов **82a,b** с выходами 54–88%. Попытки подкисления солей **81a,b** без их промежуточного выделения методом *one pot* приводили к осмолению реакционной массы. В то же время подкисление солей **81c,d** на основе пивалоилацетонитрила в условиях, аналогичных тем, которые используются для получения продуктов **82a,b**, приводит к осмолению реакционной массы. Положительного результата удается достичь при растворении солей **81c,d** в AcOH с последующим высаживанием продуктов водой. Однако, к нашему удивлению, вместо ожидаемых спироизоксазолов выделенными соединениями оказались

аддукты **83a,b** формального сопряженного присоединения пивалоилациетонитрила к исходным нитрохроменам **6**, что, по-видимому, обусловлено большими стерическими затруднениями, создаваемыми *трет*-бутильной группой, для протекания деароматизации (схема 61).

Схема 61



Интересной особенностью 4-(2-нафталин-1-ил)-3-нитробут-2-ен-1-илидов **81a-d** является то, что согласно данным ЯМР спектроскопии в качестве противоиона выступает комплекс протонированного DABCO с DABCO. Согласно данным PCA (рис. 33) в структуре соединения **81c** две молекулы DABCO объединены в комплекс короткой водородной связью NH-типа, причем ее длина всего на 0.212 Å больше, чем длина ковалентной связи NH. Следует отметить, что типичные значения длин ковалентной и водородной NH связей (N–H⋯N) составляют, соответственно, 0.9 и 2.20 Å [138]. Кроме того, две структурные единицы соединения **81c** объединены водородной связью между протонами OH-группы нафтольного фрагмента и атомом азота комплекса DABCO.

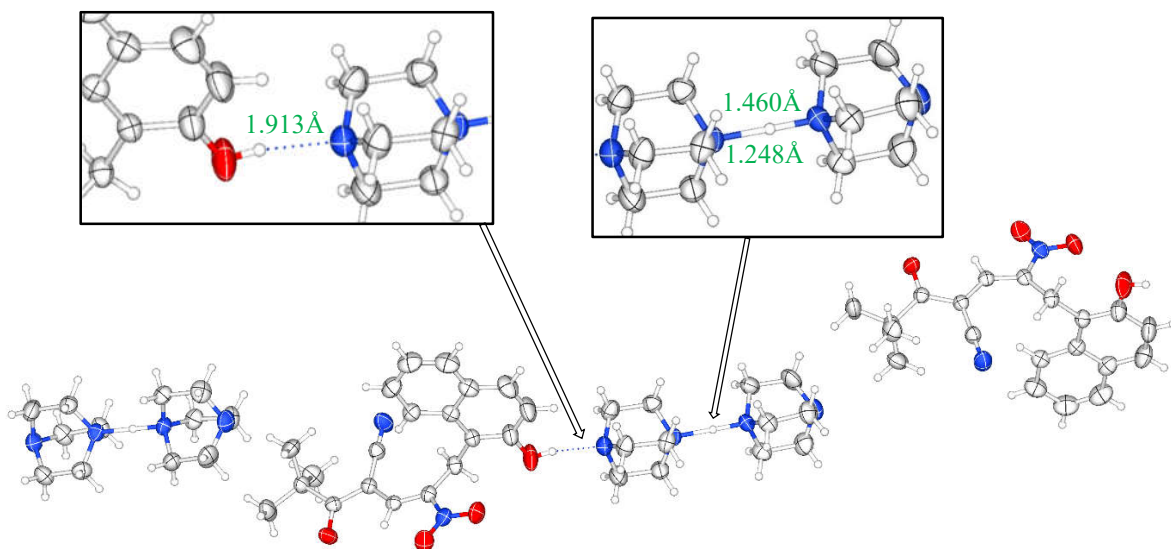


Рис. 33. Молекулярная структура соединения **81c** (CCDC 2256748).

В спектре ЯМР ^1H соединения **83a** протоны в положениях 1, 2 и 3 проявляются, соответственно, при 3.56 и 3.99, 4.93, 5.49 м. д. Псевдоаксиальный протон H^1 обнаруживается в виде дублета с геминальной $^2J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 18.1$ Гц, псевдоэкваториальный протон H^1 в виде дублета дублетов ($^2J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 18.1$ Гц, $^3J_{1\text{eq},2} = 6.0$ Гц), протон H^2 в виде дублета с $^3J_{1\text{eq},2} = 6.0$ Гц, а протон H^3 в виде дублета с $^3J_{3,\text{CN}} = 10.3$ Гц. Таким образом, отсутствие спин-спинового взаимодействия между протонами H^2 и H^3 свидетельствуют о том, что диэдральный угол между ними должен быть близок к 90° . Следовательно, нитрогруппа занимает псевдоаксиальное, а фрагмент пивалоилацетонитрила псевдоэкваториальное положение (рис. 34).

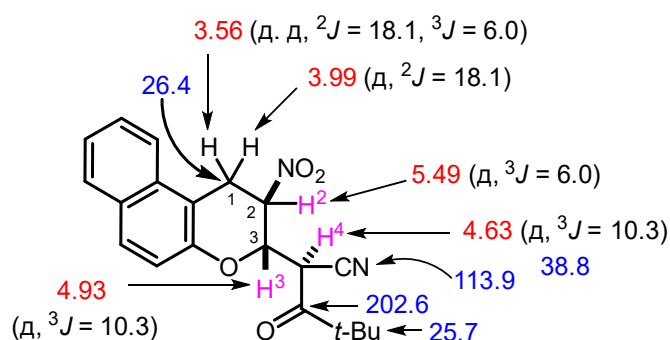

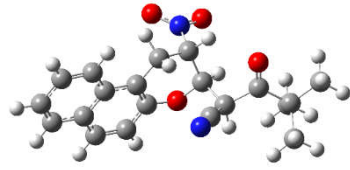
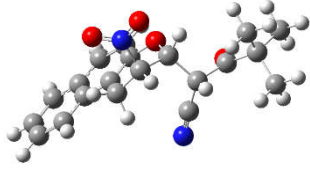
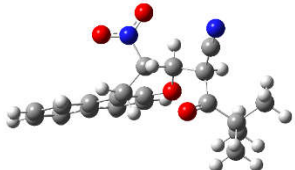
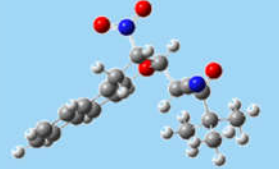
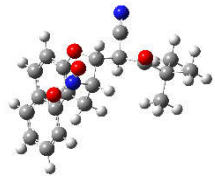


Рис. 34. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединения **83a** (δ в м. д., J в Гц).

С целью определения конфигурации образовавшегося аддукта **83a** был проведен конформационный анализ методом DFT в базисе B3LYP/6-31++G(d,p). Влияние растворителя (CHCl_3) учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума (IEFPCM). Анализ показал наличие 3 минимумов в случае (R^*)-(2*R**/3*S**)-изомера и 3 для (S^*)-(2*R**/3*S**)-изомера. Согласно полученным данным в случае (R^*)-(2*R**/3*S**)-изомера

наиболее стабильным является конформер **V**, который на 7.5 кДж/моль выгоднее (*S*^{*})-(*2R*^{*}/*3S*^{*})-изомера в наиболее стабильной конформации **VI**. Кроме того, диэдральный угол в конформере **V** составляет 168.2°, на основании чего расчетная КССВ по уравнению Карплуса ($J = J^{180}\cos^2\varphi - 0.3$) составляет 10.7 Гц, что хорошо согласуется с экспериментальной константой 10.3 Гц и говорит в пользу образования (*R*^{*})-(*2R*^{*}/*3S*^{*})-изомера [139].

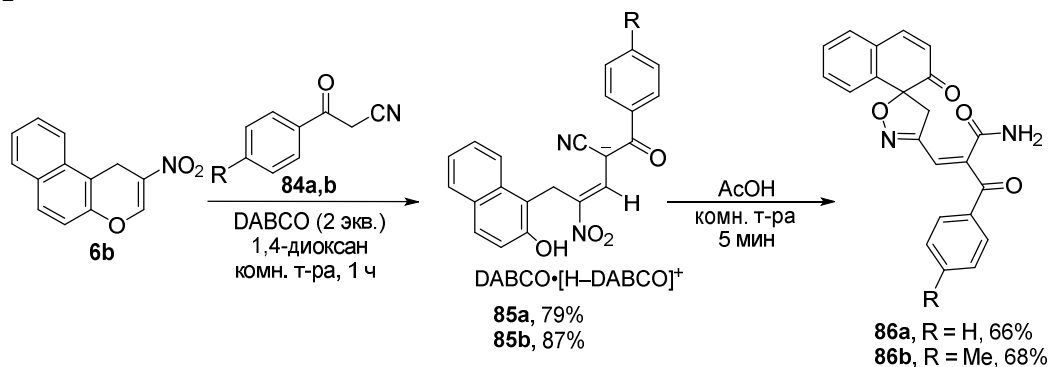
Таблица 13. Конформационный анализ соединения **83a**.

Изомер	Конформер	$\Delta G_{(CHCl_3)}$ (кДж/моль)	Диэдральный угол H^3-H^4	Структура
(<i>R</i> [*])-(<i>2R</i> [*] / <i>3S</i> [*])	I	34.1	51.9	
(<i>R</i> [*])-(<i>2R</i> [*] / <i>3S</i> [*])	II	6.0	68.9	
(<i>S</i> [*])-(<i>2R</i> [*] / <i>3S</i> [*])	III	12.2	54.8	
(<i>S</i> [*])-(<i>2R</i> [*] / <i>3S</i> [*])	IV	17.5	62.8	
(<i>R</i>[*])-(<i>2R</i>[*]/<i>3S</i>[*])	V	0.0	168.2	
(<i>S</i> [*])-(<i>2R</i> [*] / <i>3S</i> [*])	VI	7.5	179.4	

Взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с ароилацетонитрилами **84a,b** в аналогичных условиях приводит к образованию солей **85a,b**, в качестве противоиона также

выступал комплекс протонированного DABCO с DABCO. Обработка солей **85** солянокислым метанолом приводила к осмолению реакционной массы, положительного результата удалось достичь при растворении солей **85a,b** в AcOH с последующим высаживанием продукта водой. В результате были получены спироизоксазолы **86a,b** с выходами 66–68% (схема 62).

Схема 62



В спектре ЯМР ^1H соединений **86a,b** сигналы протонов метиленовой группы обнаруживаются при 3.56 и 3.78 м. д. в виде дублета с КССВ $J = 17.9$ Гц. Протон при экзоциклической двойной связи наблюдается в виде синглета при 7.07 м. д., а протоны амидной группы проявляются в виде отдельных уширенных синглетов при 5.69–5.78 и 7.21–7.24 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C атом углерода метиленовой группы резонирует при 46.9–47.0 м. д., спироциклический атом углерода при 89.7 м. д., а карбонильные атомы углерода амидной, ароматной и кетогруппы нафталинонового фрагмента проявляются при 165.4–165.5, 194.6–195.0 и 196.5 м. д. соответственно.

Проведение реакции 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с 2-цианометилбензимидазолом в кипящем AcOH позволило выделить продукт присоединения–окисления **87** с низким выходом (схема 63). Варьирование условий реакции (проведение в MeOH, ДМФА, в присутствии кислорода воздуха и оснований) не привело к увеличению выхода соединения **87** (табл. 14). Предполагаемый механизм реакции включает 1,4-присоединение 2-цианометилбензимидазола и последующее окисление аддукта Михаэля **A** кислородом воздуха.

Схема 63

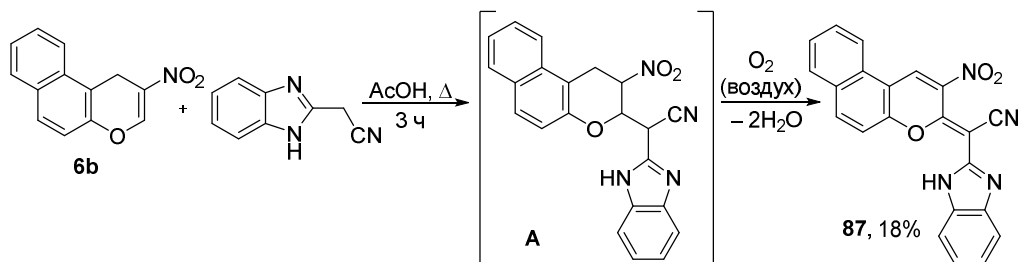


Таблица 14. Оптимизация условий синтеза соединения **87***.

№	Растворитель	Основание	Температура, °С	Окислитель	Выход, %
1	AcOH	–	50	O ₂ (воздух)	не протекает
2	AcOH	–	80	O ₂ (воздух)	4
3	AcOH	–	118	O₂ (воздух)	18
4	AcOH	–	118	HgO	следы
5	AcOH	AcONH ₄ (1 экв.)	25	O ₂ (воздух)	следы
6	AcOH	AcONH ₄ (1 экв.)	118	O ₂ (воздух)	сложная смесь
7	MeOH	Et ₃ N (1 экв.)	25	O ₂ (воздух)	сложная смесь
8	MeOH	–	65	O ₂ (воздух)	не протекает
9	DMF	–	153	O ₂ (воздух)	сложная смесь

*Все реакции проводились с **6b** (1.0 ммоль) и 2-цианометилбензимидазолом (1.0 ммоль) в течение 3 ч при указанной температуре.

В спектре ЯМР ¹H соединения **87** атом водорода при двойной связи, сопряженной с нитрогруппой, проявляется при 9.70 м. д. Атом водорода NH-группы обнаруживается в виде синглета при 12.59 м. д. В области 7.21–8.66 м. д. проявляются сигналы ароматических протонов.

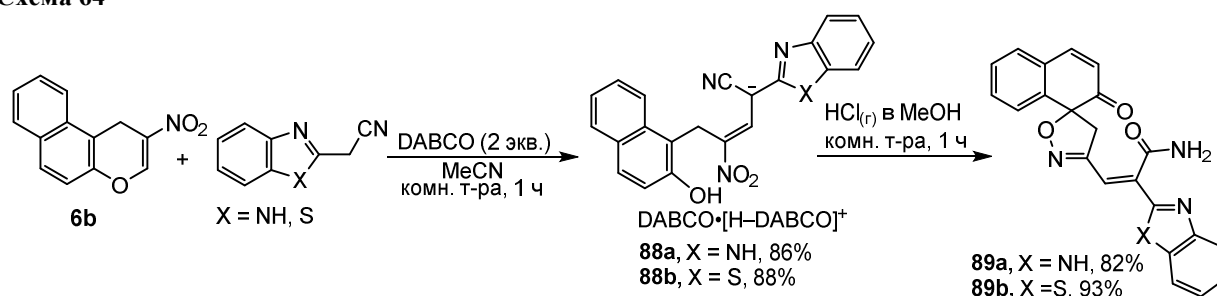
Интересно отметить, что при проведении реакции 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с 2-цианометилбензимидазолом в присутствии DABCO в MeCN при комнатной температуре наблюдалось изменение направления реакции, в результате чего была выделена соль **88a** (схема 64). Далее в качестве структурного аналога 2-цианометилбензимидазола был использован 2-цианометилбензотиазол. Реакция в MeCN в присутствии DABCO (2 экв.) протекала аналогичным образом с получением соли **88b** (схема 64). Строение солей **88a,b** методом ЯМР подтвердить не удалось, т. к. они нестабильны в растворе ДМСО и не растворимы в других растворителях, обычно применяемых при съемке спектров ЯМР. Примечательно, что при использовании 2 экв. DABCO выходы солей **88a** и **88b** составили 86 и 88%, а при использовании 1 экв. – 47 и 55% соответственно. Таким образом, можно предположить, что в качестве катиона в полученных солях также выступает комплекс протонированного DABCO с DABCO. В ИК спектре соединения **88a** характеристичными являются полосы поглощения нитрогруппы при 1560 см⁻¹ (асим.) и 1354 см⁻¹ (сим.), нитрильная группа обнаруживается при 2181 см⁻¹. При последующем подкислении солей **88a,b** метанолом, насыщенным сухим газообразным HCl, происходит образование спироизоксазолов **89a,b** с выходами 82 и 93% соответственно (схема 64). Стоит отметить, что попытки подкисления солей без их выделения методом *one-pot* не привели к желаемым результатам.

Таблица 15. Оптимизация условий синтеза соединения **88a***.

№	Растворитель	Основание	Выход, %
1	MeOH	Et ₃ N (1 экв.)	сложная смесь
2	ДХЭ	Et ₃ N (1 экв.)	сложная смесь
3	<i>o</i> -ксилол	Et ₃ N (1 экв.)	сложная смесь
4	MeCN	Et ₃ N (1 экв.)	сложная смесь
5	1,4-диоксан	DABCO (2 экв.)	не протекает
6	MeCN	DABCO (1 экв.)	47
7	MeCN	DABCO (2 экв.)	86

*Все реакции проводились с **6b** (1.0 ммоль) и 2-цианометилбензимидазолом (1.0 ммоль) в присутствии основания при комнатной температуре.

Схема 64



В спектрах ЯМР ¹H соединений **89a,b** протоны метиленовой группы проявляются в виде дублетов при 3.48–3.49 и 3.81 м. д. с КССВ 17.1–17.5 Гц. Дублеты при 6.20–6.21 и 7.40 м. д. (³J = 10.0–10.5 Гц) соотносятся с протонами при двойной связи енонового фрагмента. Протон экзоциклической двойной связи обнаруживается в виде синглета при 7.33 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C сигнал в области 46.2–46.4 м. д. относится к метиленовому атому углерода, спироциклический атом углерода резонирует при 87.8–88.1 м. д. (рис. 35).

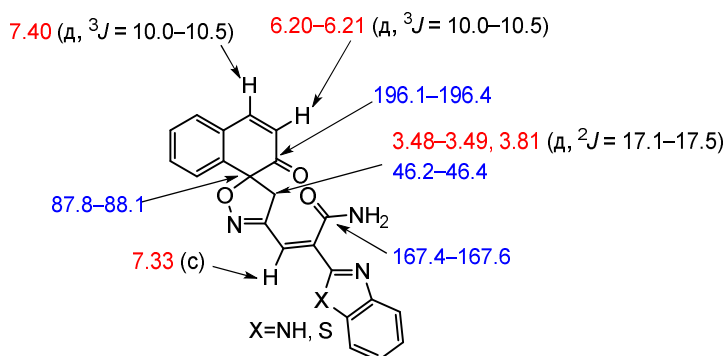
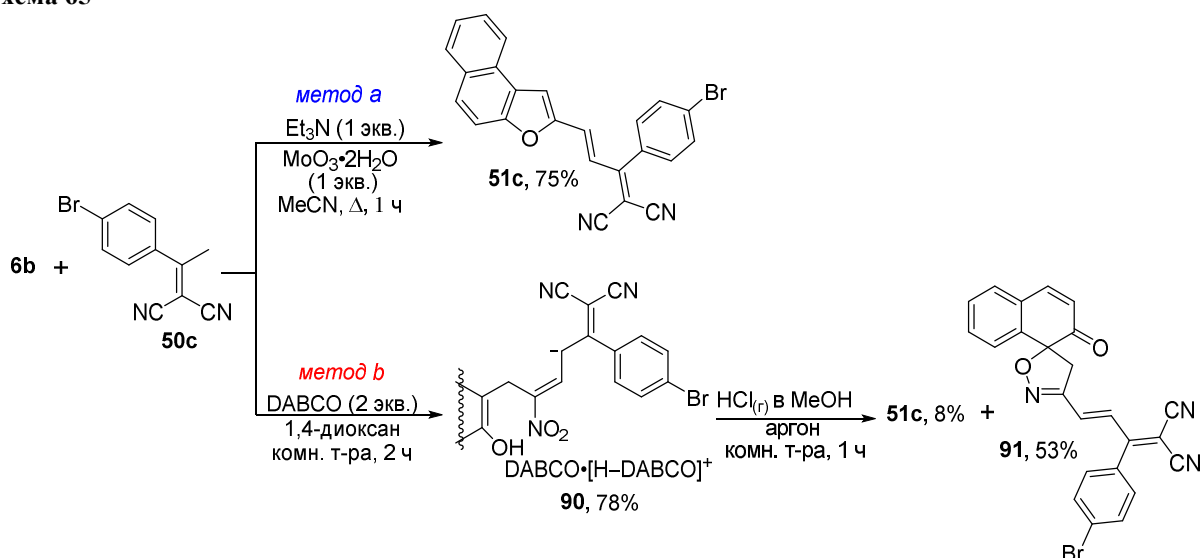


Рис. 35. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H (красный цвет) и ¹³C (синий цвет) для соединений **89a,b** (δ в м. д., J в Гц).

Ранее нами было продемонстрировано, что взаимодействие 2-нитро-1H-бензо[*f*]хроменов с аддуктами Кневенагеля **50** на основе малонитрила и ацетофенонов в основной среде в присутствии окислителя (*метод a*) сопровождается сужением пиранового цикла и образованием нафтофуранов **51** с хорошими выходами. В то же время проведение реакции в 1,4-диоксане в присутствии 2 экв. DABCO (*метод b*) приводит к изменению направления в сторону образования соли, для которой можно предположить структуру **90**.

Строение соли **90** методом ЯМР подтвердить не удастся, т.к. она нестабильна в ДМСО, MeCN и ацетоне и не растворима в других используемых при съемке спектров ЯМР растворителях. В ИК спектре соли **90** характеристичными являются полосы поглощения цианогруппы при 2191 см^{-1} , нитрогруппы при 1566 см^{-1} (асим.) и 1358 см^{-1} (сим.). Последующая обработка соли **90** солянокислым раствором MeOH привела к образованию смеси продуктов **51c** и **91**. Интересно отметить, что нафтофуран **51c** образовывался лишь с выходом 8%, а основным продуктом реакции является спироизоксазол **91**, содержащий арилиденмалонитрильный фрагмент (схема 65).

Схема 65

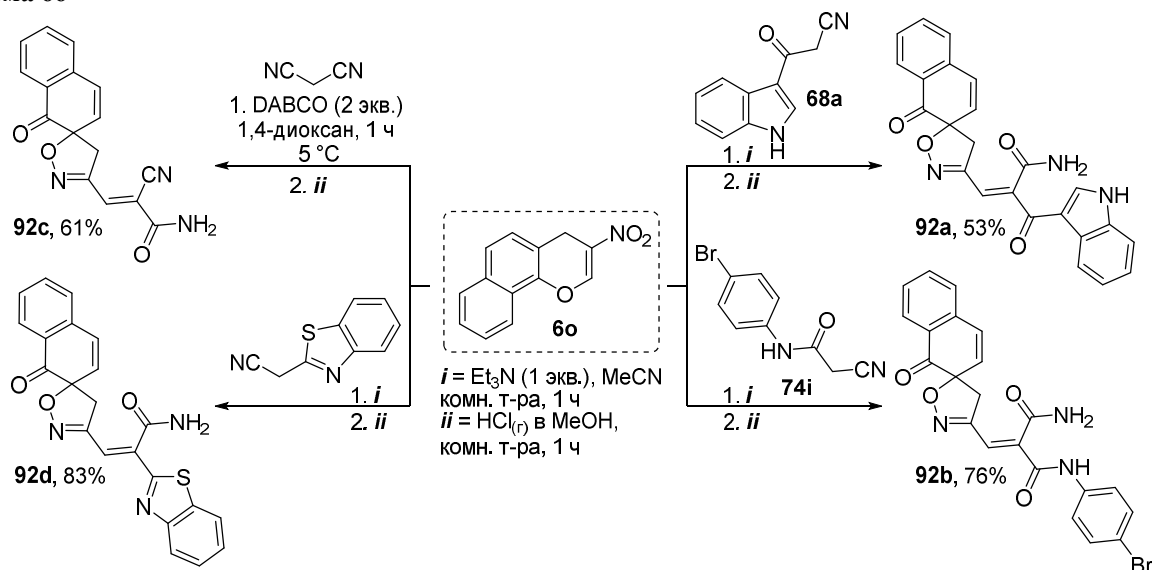


В спектре ЯМР ^1H соединения **91** присутствуют дублетные сигналы протонов метиленовой группы при 3.35 и 3.78 м. д. ($^2J = 19.8$ Гц), а также протонов при экзоциклической (6.21 м. д., 7.03 м. д.) и эндоциклической (6.89 м. д., 7.50 м. д.) двойных связях. Протоны при экзоциклической двойной связи обнаруживаются в виде дублетов с $^3J = 15.8$ Гц, что соответствует ее *транс*-конфигурации. В спектре ЯМР ^{13}C атом углерода метиленовой группы обнаруживается при 45.5 м. д. Сигнал атома углерода, связанного с двумя цианогруппами, проявляется при 85.8 м. д., а спироуглеродный атом при 88.6 м. д. В ИК спектре характеристичными являются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям цианогруппы при 2222 см^{-1} и карбонильной группы при 1674 см^{-1} .

В реакцию с различными метиленактивными нитрилами был введен нитробензохромен **60**, полученный на основе α -нафтола, что позволило получить спироизоксазолы **92**. Стоит отметить, что данная реакция является достаточно редким примером деароматизации α -оксинафталинового фрагмента, которая обычно протекает труднее из-за отсутствия сопряжения между карбонильной группой и олефиновым фрагментом в продуктах [140,141]. В качестве метиленактивной компоненты в реакцию

были успешно введены производное индола **68a**, цианоамид **74i**, малононитрил и 2-цианометилбензотиазол (схема 66).

Схема 66



Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C спироизоксазол-5,2'-нафталинонов **92a–d** представлены на рис. 36. В спектрах ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента наблюдаются в области 3.34–3.62 и 3.54–3.76 м. д. в виде дублетов с $KCCB^2J = 17.2\text{--}17.4$ Гц. Олефиновый протон экзоциклической двойной связи резонируют при 6.92–7.27 м. д. Дублеты при 6.30–6.36 и 6.83–6.87 м. д. ($^3J = 9.6\text{--}9.8$ Гц) соотносятся с олефиновыми протонами нафталинового фрагмента. Протоны амидной группы проявляются в виде отдельных уширенных синглетов при 7.66–7.89 и 8.02–8.30 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C метиленовый атом углерода резонирует при 42.5–43.3 м. д., спироциклический атом С обнаруживается при 85.7–86.9 м. д., атомы углерода амидной и кетогруппы нафталинового фрагмента проявляются при 162.2–168.1 и 194.7–195.5 м. д. соответственно (рис. 36).

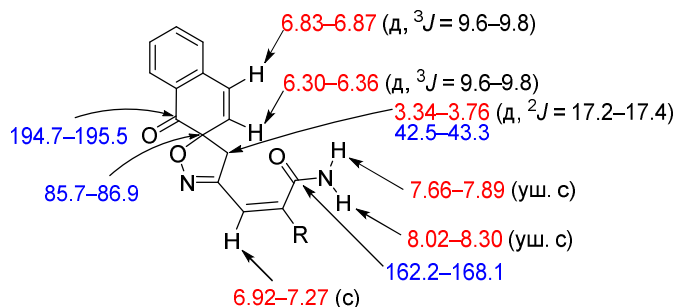


Рис. 36. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) для соединений **92a–d** (δ в м. д., J в Гц).

С целью подтверждения конфигурации экзоциклической кратной связи в полученных в ходе данного исследования спироизоксазолах были сняты спектры ЯМР ^{13}C

без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами (рис. 37). В качестве модельного соединения был выбран индолил-замещенный спироизоксазол **70a**, так как конфигурация кратной связи в нем была установлена методом РСА. Согласно данным спектра ЯМР ^{13}C (non-decoupling) амидный атом углерода проявляется в виде дублета при 167.8 м. д. с $^3J_{\text{CH}} = 10.5$ Гц, а карбонильный атом углерода экзоциклической кетогруппы обнаруживается при 185.2 м. д. в виде дублета с $^3J_{\text{CH}} = 6.7$ Гц. В случае адамантаноил- и 1,1-дициано-2-(дицианометилен)-замещенных продуктов **82a** и **73** амидный атом углерода проявлялся в виде дублета с $^3J_{\text{CH}} = 9.6$ Гц, а в случае соединений **76d** и **89b** с $^3J_{\text{CH}} = 10.5$ Гц, что говорит о *транс*-расположении группы $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ и олефинового протона. Неожиданный результат был получен в случае продуктов присоединения малононитрила **80a** и **92c**: нитрильный атом углерода проявился в виде дублета с $^3J_{\text{CH}} = 14.4$ Гц, а амидный в виде дублета с $^3J_{\text{CH}} = 4.8$ и 5.8 Гц соответственно. Таким образом, амидная группа занимает *цис*-расположение по отношению к олефиновому протону, что, по-видимому, обусловлено меньшими стерическими затруднениями, создаваемыми цианогруппой по сравнению с амидной.

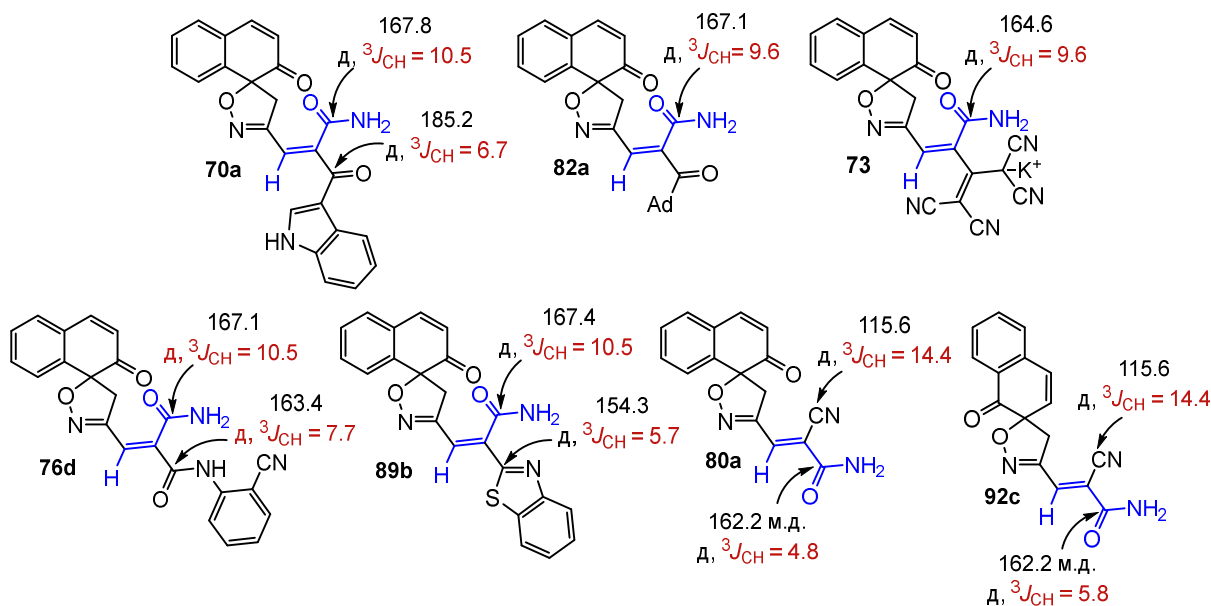
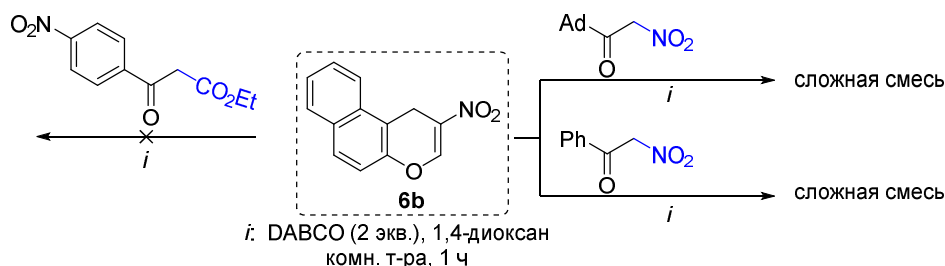


Рис. 37. Данные спектров ЯМР ^{13}C (non-decoupling) для полученных спироизоксазолов (δ в м. д., J в Гц).

Были проведены попытки введения в реакцию с нитрилами нитрохромена **6i**, содержащего арильный заместитель в положении 1, при этом в случае индолил-, *n*-толил-, *трет*-бутилоксипропаннитрилов и 2-цианометилбензимидазола получена сложная смесь продуктов. Также в реакцию с хроменом **6b** были введены 1-адамантил- и 1-фенил-2-нитроэтан-1-оны, что привело к образованию сложной смеси продуктов, в случае этил-3-(4-нитрофенил)-3-оксoproпаноата реакция не протекала (схема 67). Таким образом,

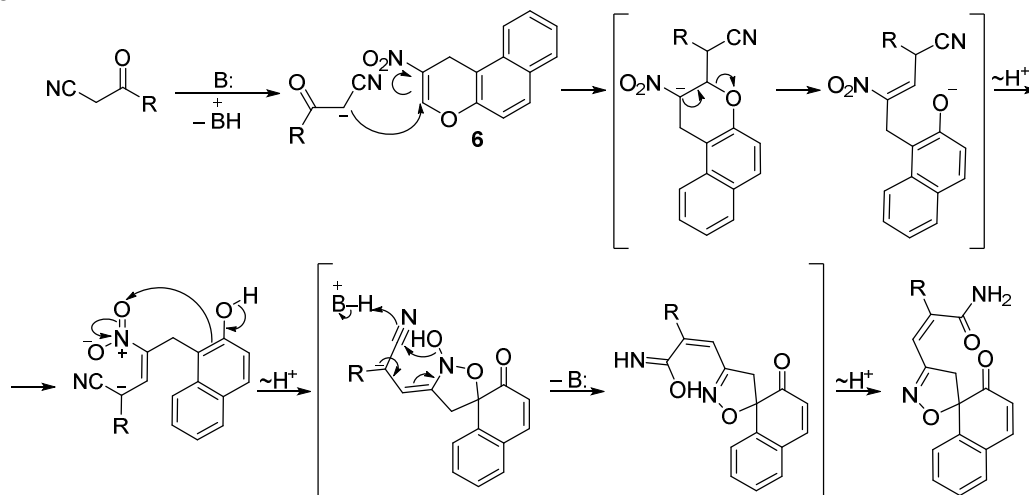
наличие нитрильной группы в исходных СН-кислотах является ключевым фактором для возможности протекания реакции с нитрохроменами.

Схема 67



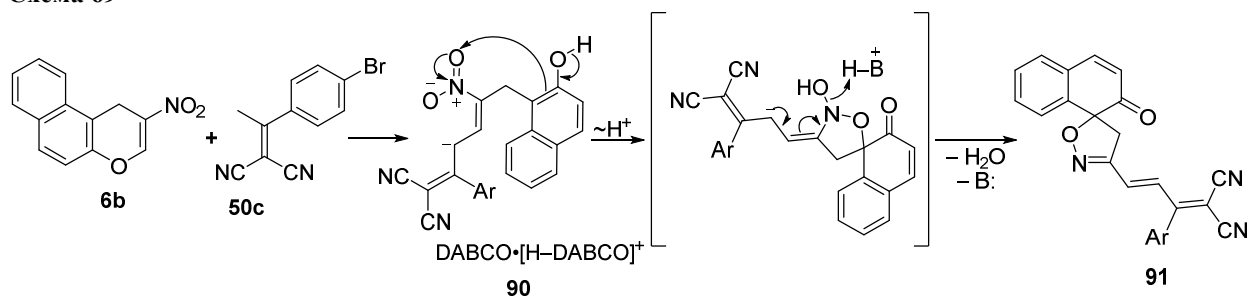
Согласно предложенному нами механизму, сначала, по-видимому, происходит 1,4-присоединение оксопропаннитрила к нитрохромену, сопровождающееся раскрытием пиранового цикла и миграцией протона, что приводит к образованию стабильной метиновой соли. Последующее подкисление реакционной массы или проведение реакции в таком протонном полярном растворителе, как метанол, приводит к внутримолекулярной перегруппировке, включающей деароматизацию нафтольного фрагмента, внутримолекулярную нуклеофильную атаку на атом кислорода нитрогруппы, перенос OH-группы на нитрильный атом углерода и таутомерный сдвиг, в результате чего образуются конечные спироизоксазолы (схема 68).

Схема 68



В соли **90**, содержащей алилиденмалонитрильный фрагмент, из-за невозможности переноса гидроксильной группы к нитрильному атому углерода через шестичленное переходное состояние в структуре продукта **91** сохраняются обе нитрильные группы (схема 69).

Схема 69



Таким образом, продемонстрирована дивергентность взаимодействия нитробензохроменов **6** с оксопропаннитрилами. Инициирование реакции нитрохроменов **6** с адамантаноил- и пивалоилацетонитрилами каталитическими количествами DABCO обеспечивает доступ к 11*H*-бензо[*f*]фууро[3,2-*b*]хроменам **67**. Проведение же реакции в присутствии стехиометрических количеств основания с последующим подкислением приводит к изменению направления реакции в сторону образования спироизоксазолов **82**. Взаимодействие с 2-цианометилбензимидазолом в условиях кислотного катализа приводила к образованию 1*H*-бензимидазол-2-ил-2-(2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-илиден)ацетонитрила **87**, в случае основного катализа направление реакции изменяется в сторону образования солей **88a,b**. Реакция нитрохроменов **6** с арилэтилиденмалонитрилами **49** в основной среде в присутствии окислителя приводила к сужению пиранового цикла и образованию нафтофуранов **51**. Проведение реакции в диоксане в присутствии DABCO с последующим подкислением обеспечивает доступ к спироизоксазолам **91**.

2.4. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с реагентом Козера

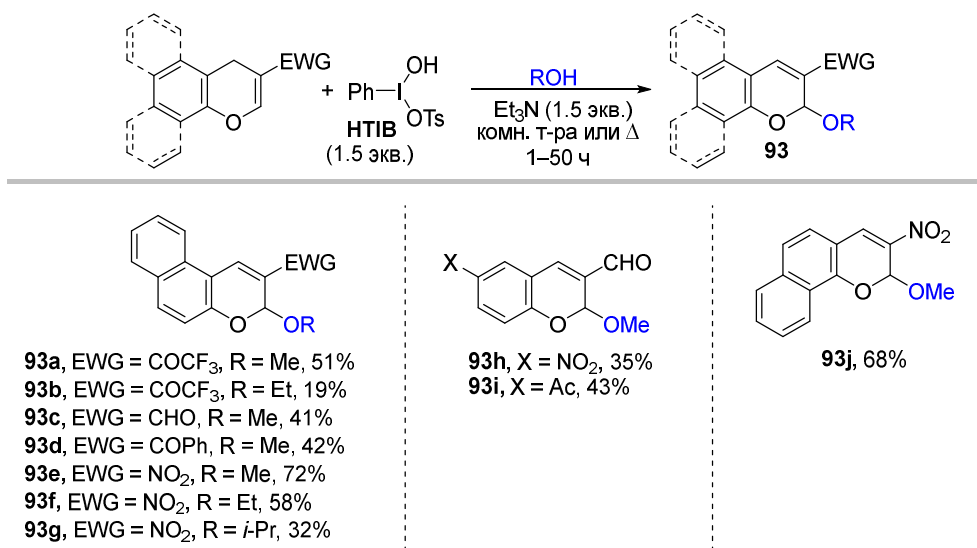
Разработанные в ходе данного исследования реакции с участием высокополяризованных 4*H*-хроменов позволяют заключить, что они являются достаточно активными акцепторами Михаэля. В то же время электронодонорное влияние атома кислорода в пирановом цикле может обуславливать восприимчивость атома углерода, связанного с акцепторной группой, к электрофильной атаке. В качестве электрофилов, которые одновременно проявляют и окислительные свойства, в данной работе использовались соединения трехвалентного иода.

Мы обнаружили, что под действием I(III) электронодефицитные 4*H*-хромены в спиртовой среде окисляются до 2*H*-хроменов с одновременным введением алкоксигруппы в α -положение к атому кислорода пиранового цикла. Следует отметить, что в настоящее время 2-алкокси-3-нитро-2*H*-хромены являются синтетически малодоступными, а их химические свойства практически не изучены. Так, в литературе описан только 1 способ

получения 2-алкокси-3-нитро-2*H*-хроменов из салициловых альдегидов и ацеталей нитроацетальдегида, однако выходы не превышают 30% [142]. При этом сами продукты представляют интерес в качестве потенциальных акцепторов Михаэля. Нами были исследованы различные окислители, такие как $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$. Наилучшие выходы были получены при использовании реагента Козера $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$ (НТІВ), при этом добавление эквимолярного количества Et_3N приводит к связыванию выделяющейся *n*-толуолсульфокислоты, что позволяет добиться более высоких выходов. Так, в случае 2-трифторацетил-3-метокси-3*H*-бензо[*f*]хромена **93a** выход без использования Et_3N составил 27%, в случае же добавления основания он увеличивается до 51%.

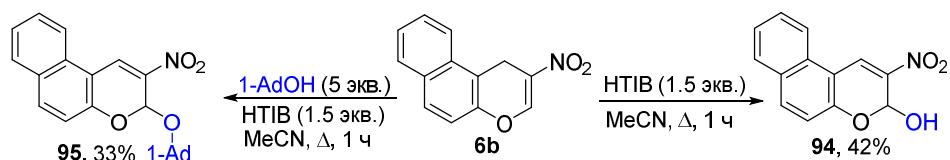
В реакцию удалось ввести хромены, содержащие такие электроноакцепторные группы, как COCF_3 , CHO , COAr , NO_2 . На примере 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** были синтезированы различные метокси-, этокси- и изопропокси-замещенные 2-нитро-3*H*-бензохромены **93e–g**, что демонстрирует возможность введения различных алкоксигрупп в пирановое кольцо. В случае трифторацетилзамещенного хромена **4c** также удалось синтезировать метокси- и этоксипроизводные **93a,b** (схема 70). Также в реакцию успешно был введен нитрохромен **6o**, полученный на основе α -нафтола, что привело к образованию бензохромена **93j**. Стоит отметить, что полученные продукты обладают интенсивной флуоресценцией как в растворе, так и в твердом виде.

Схема 70



Действие на хромен **6b** реагентом Козера в среде MeCN приводит к образованию 2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-ола **94**, образование которого можно объяснить присоединением воды, выделяющейся при окислении хромена реагентом Козера. Проведение реакции в MeCN в присутствии избытка 1-адамантанола в качестве нуклеофила позволило получить 3-(адамантан-1-окси)-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен **95** с выходом 33% (схема 71).

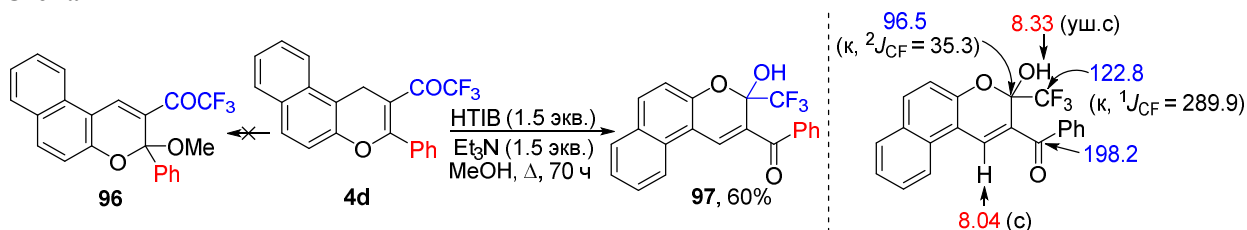
Схема 71



В спектрах ЯМР ^1H 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хроменов **93** присутствуют характерные синглеты в области 3.57–3.62, 6.03–6.49 и 8.06–8.78 м.д. для метокси, Н-3 и Н-1 протонов соответственно. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются при 56.1–56.9 м. д. для атома углерода метоксигруппы, в области 93.5–95.8 и 133.6–137.0 м. д. для атомов С-3 и С-1 соответственно.

Неожиданный результат был получен при введении в реакцию с реагентом Козера 3-фенилзамещенного 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромена **4d**. Вместо ожидаемого 3-метоксизамещенного бензохромена **96** был получен 3-гидрокси-3*H*-бензо[*f*]хромен **97**. В спектре ЯМР ^1H для 3-гидрокси-3-(трифторметил)-3*H*-бензо[*f*]хромена **97** наблюдаются характерные синглетные сигналы при 8.33 м. д. для ОН-группы и при 8.04 м. д. для протона Н-1. Характеристичные сигналы в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются при 122.8 м. д. (κ , $^1J_{\text{CF}} = 289.9$ Гц) для CF_3 -группы и 96.5 м. д. (κ , $^2J_{\text{CF}} = 35.3$ Гц) для атома углерода, связанного с трифторметильной группой; карбонильный атом углерода (COPh) резонирует при 198.2 м. д. (схема 72).

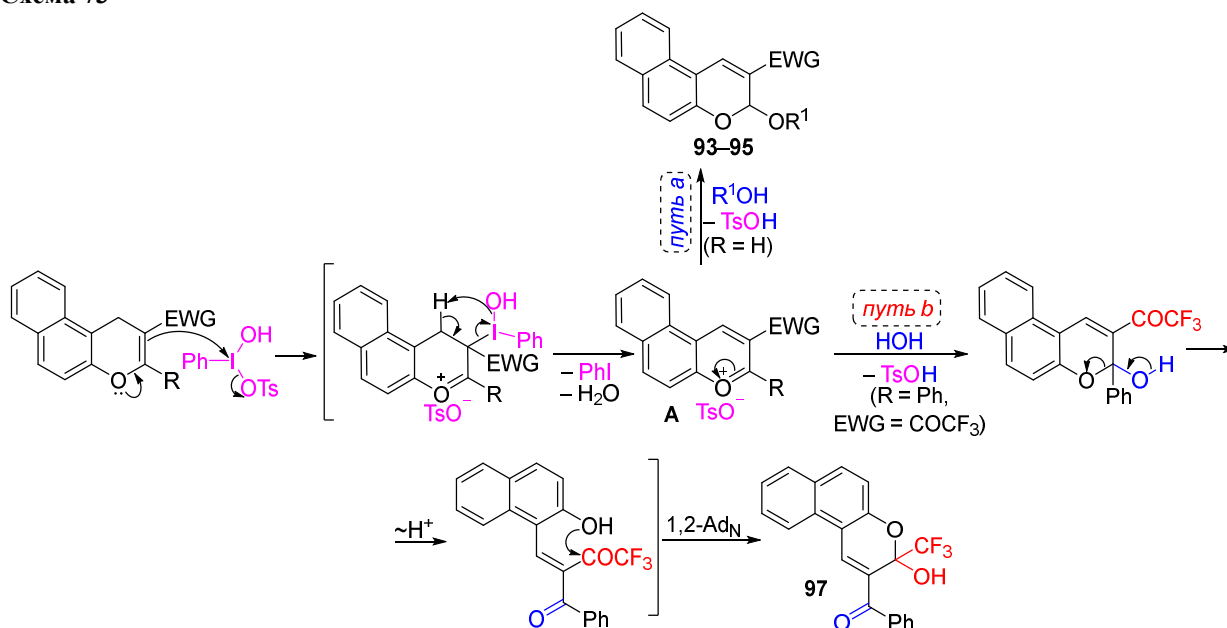
Схема 72



Механизм реакции, по-видимому, включает стадию электрофильного присоединения НТІВ по кратной связи с отщеплением тозилат-аниона (нуклеофильное замещение при атоме йода), дальнейшее внутримолекулярное *син*-элиминирование приводит к образованию тозилата бензофлавилия **A**. В случае, когда $\text{R} = \text{H}$, происходит нуклеофильное присоединение спирта с образованием 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хроменов **93–95** (*путь a*). Если $\text{R} = \text{Ph}$, а $\text{EWG} = \text{COCF}_3$, то реакция также протекает через генерирование соли бензофлавилия **A**. Однако далее из-за стерических затруднений, создаваемых фенильной группой, происходит присоединение молекулы воды вместо метанола (*путь b*). Последующее раскрытие пиранового цикла с образованием производного β-нафтола и внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по карбонильной группе

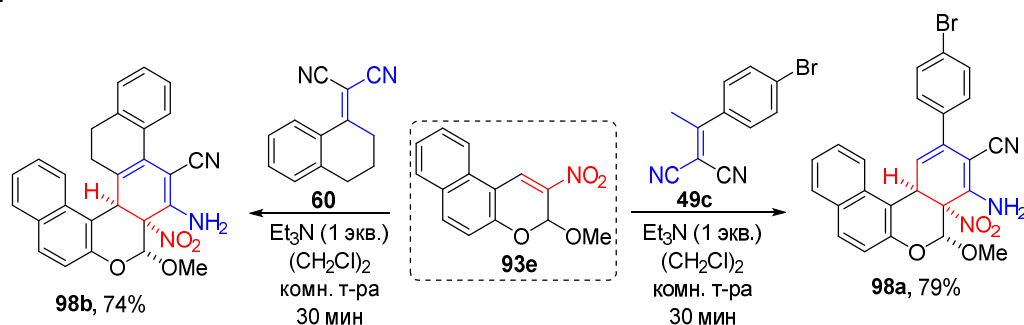
приводят к образованию устойчивого полукетала **97**, стабилизация которого обусловлена присутствием акцепторной трифторметильной группы (схема 73).

Схема 73



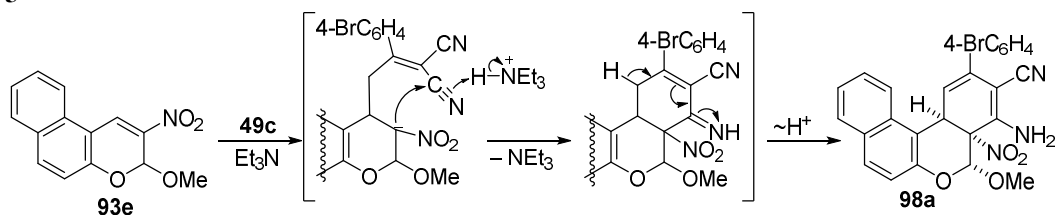
Далее были исследованы реакции 3-метокси-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромена **93e** в качестве акцептора Михаэля. Взаимодействие с различными нуклеофилами (β -нафтол, *p*-метоксианилин, 3-оксо-3-(*n*-толил)пропаннитрил, 2-цианозанттиоамид, 2-аминобензимидазол), а также с 1,3-диполями на основе солей фенацилхинолиния, ацетилендикарбоновой кислоты и *N,N*-циклических азометиниминов не протекало. Тем не менее в реакцию удалось ввести аддукт Кневенагеля на основе ацетофенона и малононитрила **49c**. В результате тандемного 1,4- и 1,2-нуклеофильного присоединения был получен дигидро-5*H*-дibenзо[*c,f*]хромен **98a**. Кроме того, в реакцию с хроменом **93e** был успешно введен аддукт Кневенагеля на основе 1-тетралона **60** (схема 74). Согласно литературным данным, в подобных системах атом водорода H-12с, нитро- и метоксигруппы имеют *цис*-расположение относительно пиранового цикла [143].

Схема 74



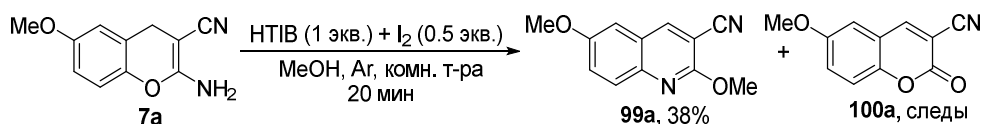
Что касается механизма реакции, то первоначально протекает реакция Михаэля с последующей нуклеофильной атакой на нитрильный атом углерода. Дальнейшая миграция протона приводит к образованию конечных продуктов **98** (схема 75).

Схема 75



В продолжение изучения взаимодействия электронодефицитных хроменов с реактивом Козера в реакцию был введен 2-амино-6-метокси-4*H*-хромен-3-карбонитрил **7a**. В качестве окислительной системы была использована комбинация реагента Козера (1 экв.) и молекулярного иода (0.5 экв.). В литературе описаны примеры модификации соединений поливалентного иода молекулярным иодом [144,145]. При введении хромена **7a** в указанное превращение был получен неожиданный результат. В качестве основного продукта реакции был выделен хинолин **99a** с выходом 38% и кумарин **100a** в следовых количествах (схема 76). Следует отметить, что данная реакция является первым примером трансформации хромена в хинолин.

Схема 76



Далее были проведены попытки оптимизации условий реакции (табл. 16). Использование в качестве окислителя фенилиодозодиацетата (PIDA) или бис(трифторацетокси)иодбензола (PIFA) привело к снижению выхода хинолина **99a** и увеличению количества кумарина **100a** (опыты 2,3). Проведение реакции с HTIB при пониженной температуре ($-63\text{ }^{\circ}\text{C}$) привело к образованию хинолина **99a** с выходом 35% (опыт 4). Таким образом, существенное снижение температуры практически не влияет на выход хинолина. Попытки проведения данного превращения в других растворителях, таких как этанол и трифторэтанол, а также с использованием других стехиометрических соотношений реагента Козера и иода (опыты 5–8) привели к образованию сложной смеси неидентифицированных продуктов.

Таблица 16. Оптимизация условий синтеза соединения **99a***

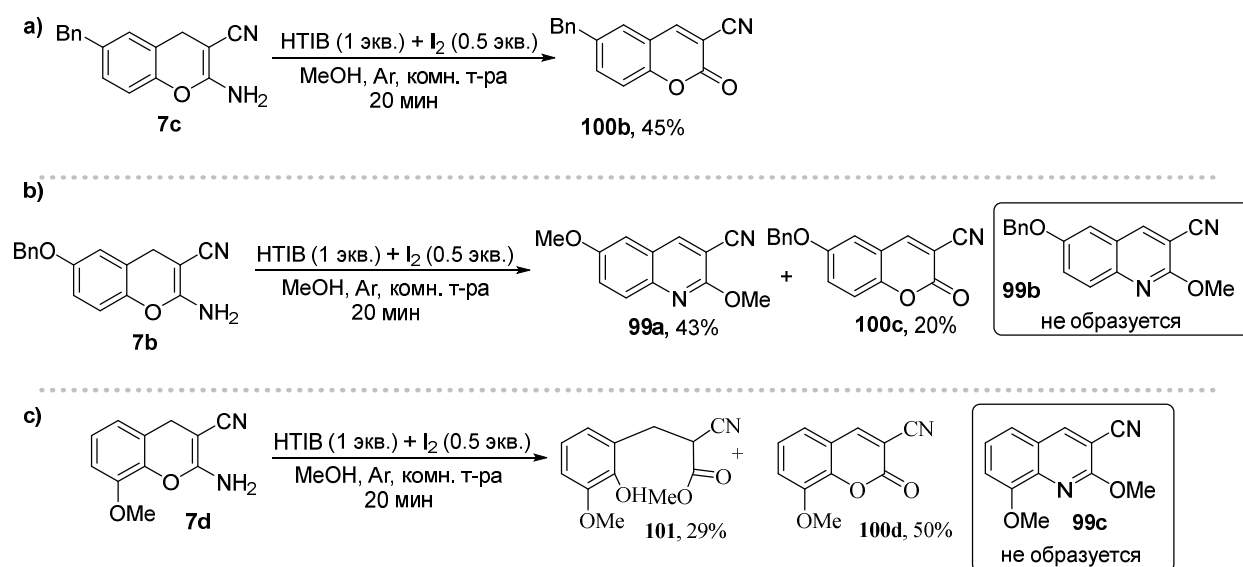
№	Условия реакции			Выход хинолина 99a , %	Выход кумарина 100a , %
	Соединение I (III)	Растворитель	Температура, $^{\circ}\text{C}$		
1	HTIB + I ₂ (1:0.5)	MeOH	25	38	следы
2	PIDA + I ₂ (1:0.5)	MeOH	25	19	13
3	PIFA + I ₂ (1:0.5)	MeOH	25	6	7
4	HTIB + I ₂ (1:0.5)	MeOH	-63	35	7

5	НТІВ + I ₂ (1:0.5)	EtOH	25	–	–
6	НТІВ + I ₂ (1:0.5)	CF ₃ CH ₂ OH	25	–	–
7	НТІВ + I ₂ (1:1)	MeOH	25	–	–
8	НТІВ + I ₂ (2:0.5)	MeOH	25	–	–

*Все реакции проводились с **7a** (1.0 ммоль), окислителем и I₂ при указанной температуре в течение 20 мин.

Интересно отметить, что при введении в реакцию в наиболее удовлетворительных условиях хромена **7c** наблюдалось только образование кумарина **100b** (схема 77a). Исходя из полученных данных было сделано предположение о необходимости наличия сильной донорной группы в бензольном кольце в положениях 6 и/или 8 для образования хинолиновой системы. В связи с этим далее в реакцию был введен 6-бензилоксихромен **7b**, но вместо ожидаемого бензилоксихинолина **99b** был выделен метоксихинолин **99a** (схема 77b). Кроме того, в реакцию был введен хромен **7d**, содержащий донорную метоксигруппу в 8-ом положении. Однако вместо ожидаемого хинолина **99c** наблюдалось раскрытие пиранового цикла и образование метил-2-циано-3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)пропаноата **101** (схема 77c). Данные результаты указывают на то, что реакция, по-видимому, протекает через образование *n*-хиноидного интермедиата.

Схема 77



В спектрах ЯМР ¹H кумаринов **100a–d** присутствует характерный синглетный сигнал в области 8.80–8.86 м. д. для протона Н-4. В спектрах ЯМР ¹³C наблюдаются сигналы при 101.1–103.0 м. д. для атома С-3, при 115.2–115.4 м. д. для CN, при 153.6–153.9 м. д. для СН-4, при 157.5–157.9 м. д. для С=О. В спектре ЯМР ¹H хинолина **99a** протоны метоксигрупп проявляются в виде синглетных сигналов при 3.83 и 4.01 м. д. Сигнал протона Н-5 наблюдается при 7.34 м. д. в виде синглета, протон Н-7 при 7.45 м. д. в виде дублета дублетов (*J* = 8.9, 1.2 Гц), протон Н-8 при 7.72 м. д. в виде дублета (*J* = 8.9 Гц),

протон Н-4 при 8.79 м. д. в виде синглета. В спектре ЯМР ^{13}C атомы углерода метоксигрупп резонируют при 54.7 и 56.1 м. д. В спектре ЯМР ^1H соединения **101** характеристичными являются сигналы в виде дублета дублетов при 3.11 и 3.39 м. д. ($J = 13.5, 9.2$ и $13.5, 6.4$ Гц) для протонов CH_2 группы, в области 4.01 м. д. для протона $\text{CH}-\text{CN}$ ($J = 9.2, 6.4$ Гц). Протоны метоксигрупп проявляются в виде синглетных сигналов при 3.79 и 3.88 м. д. Синглетный сигнал протона гидроксильной группы наблюдается при 5.79 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C присутствует сигнал метиленового атома углерода при 31.0 м. д., сигнал при 37.1 м. д. соотносится с атомом углерода фрагмента $\text{CH}-\text{CN}$. Атомы углерода метоксигрупп резонируют при 53.5 и 56.1 м. д. Нитрильный и карбонильный атомы углерода проявляются, соответственно, при 116.4 и 166.5 м. д. Кроме того, структуры хинолина **99a** и кумарина **100b** были подтверждены данными РСА (Рис. 38).

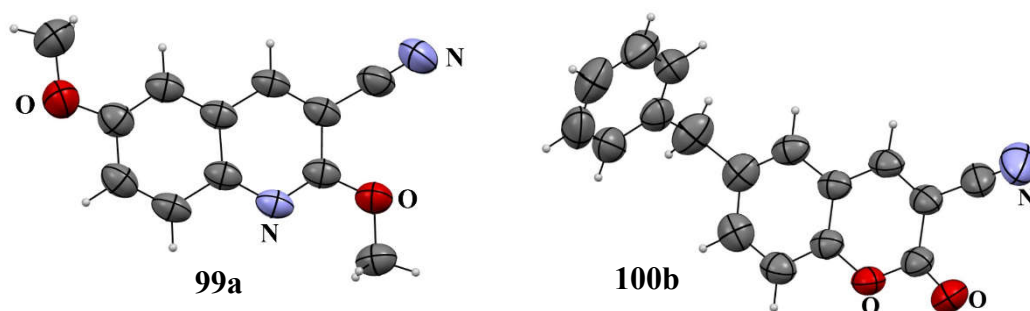
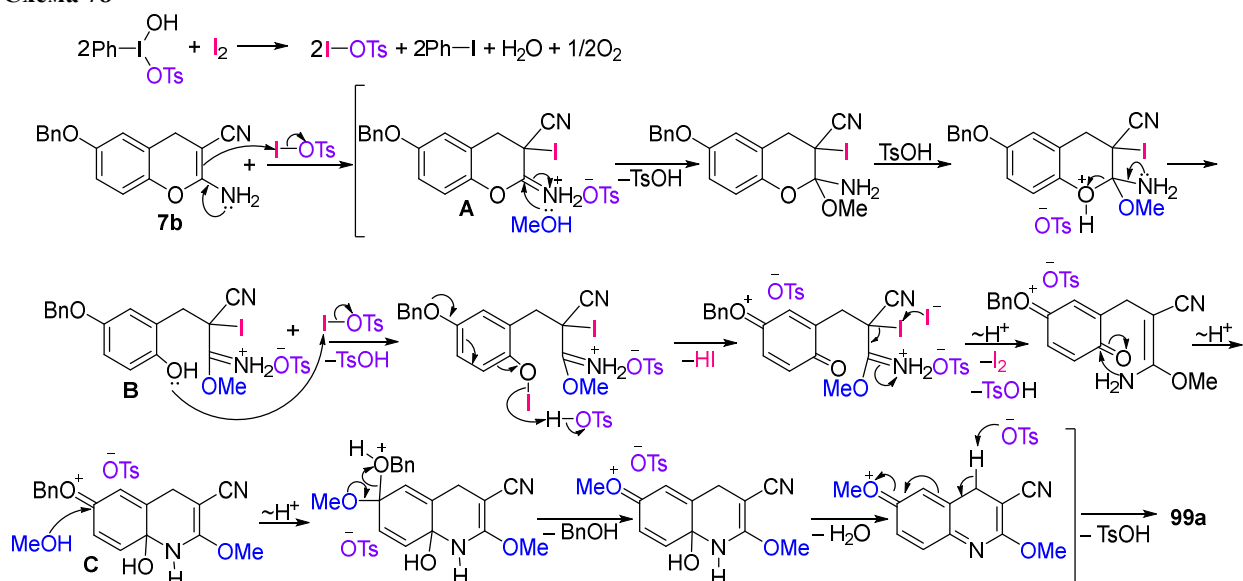


Рис. 38. Молекулярные структуры соединений **99a** (CCDC 2090409) и **100b** (CCDC 2090408).

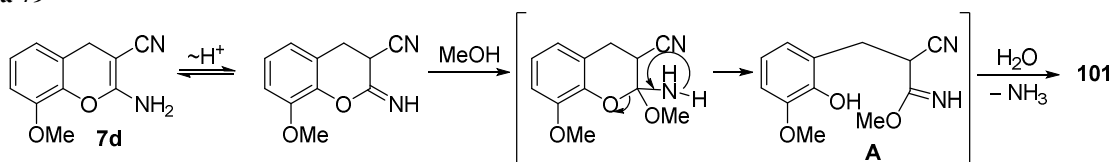
В литературе отсутствуют сведения о модификации реагента Козера молекулярным иодом, однако в работе [146] подробно изучено взаимодействие I_2 с аналогом реагента Козера – фенилиодозодиацетатом. Изучение реакции при помощи ЯМР-спектроскопии позволило авторам установить, что в ходе реакции образуется иодбензол и иодозилацетат $\text{I}-\text{OAc}$. Опираясь на это, мы полагаем, что в результате взаимодействия реагента Козера и молекулярного иода также образуется иодозилтозилат IOTs и иодбензол. Образование хинолина **99a**, по-видимому, протекает через иминиевую соль **A**, генерируемую при присоединении IOTs по двойной связи. Последующая нуклеофильная атака MeOH на иминогруппу приводит к раскрытию дигидропиранового цикла. Образовавшийся алкоксифенол **B** подвергается окислению под действием второго эквивалента IOTs до хинона. Последующая внутримолекулярная-нуклеофильная атака аминогруппы по карбонильному атому углерода и отщепление иода обеспечивают формирование дигидропиридинового цикла **C**. Нуклеофильное замещение бензилоксигруппы на метоксигруппу (в случае хрома **7b**) и дегидратация приводят к хинолину **99a** (схема 78). Замещение одной алкоксигруппы на другую подтверждает наше предположение о протекании реакции через хиноидный интермедиат.

Схема 78



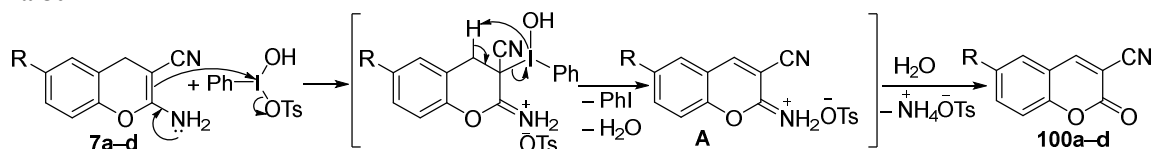
Предполагаемый механизм образования соединения **101**, по-видимому, включает изомеризацию исходного хромена **7d** в иминохромен, а последующее нуклеофильное присоединение $MeOH$ приводит к раскрытию дигидропиранового цикла. Однако вместо дальнейшего окисления 2-метоксифенола до хиноидного интермедиата протекает гидролиз иминоэфира **A** с образованием цианоэфира **101** (схема 79). Таким образом, данное превращение не приводит к расходованию окислителя, но он участвует в образовании кумарина **100d**.

Схема 79



Можно предположить, что в случае кумаринов первоначально протекает электрофильное присоединение НТІВ по кратной связи с элиминированием тозилат-аниона, дальнейшее внутримолекулярное *син*-элиминирование приводит к генерированию иминиевой соли **A**, которая далее подвергается гидролизу с образованием кумаринов (схема 80).

Схема 80



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Реагенты и оборудование

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенный приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B, сигналы частот выражены в см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F (400, 100 и 376 МГц соответственно), а также DEPT-135, ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^1H NOESY зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ или CD_3CN , внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей ($\text{DMSO}-d_6$: 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C ; CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C ; CD_3CN : 1.94 м. д. для ядер ^1H , 1.3 м. д. для ядер ^{13}C) или CFCl_3 – 0.0 м. д. для ядер ^{19}F . Химические сдвиги выражены в шкале δ в миллионных долях (м. д.). Константы спин-спинового взаимодействия измерены в Гц. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) записаны на приборе Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS с использованием источника ионизации электрораспылением (ESI). Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100.

Рентгеноструктурный анализ соединений проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD детектором Atlas S2. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015) [147]. Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT (Sheldrick, 2015) [148], уточнение ShelXL (Sheldrick, 2015) [149], молекулярная графика и подготовка материала выполнены с использованием программного пакета Olex2 ver. 1.2.10 [150]. Положение атомов водорода было локализовано из разностного синтеза Фурье и уточнено с изотропными тепловыми параметрами. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных. Все структуры приведены в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Silufol UV-254 и Sorbfil, проявление в УФ свете и парах йода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки Merck 60 (0.04–0.063 мм). Флэш-хроматографию проводили с использованием автоматизированной системы флэш-хроматографии Reveleris X2 BUCHI. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Хромато-масс-спектрометрические исследования

проводили на колонке ZB-5MS 3 м*0.32 мм, температура колонки 80–320 °С (15 °С/мин), газ-носитель – гелий.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-mini 1240 в кварцевых кюветах $l = 1$ см в диапазоне длин волн от 800 до 200 нм с максимальной интенсивностью поглощения 3.99 Abs. Спектры флуоресценции записывали на приборе Cary Eclipse (Varian) в кварцевых кюветах $l = 1$ см в диапазоне от 400 до 800 нм, длина возбуждения соответствовала максимальной длине волны поглощения. Для измерения квантовых выходов использовалась ширина щели монохроматора возбуждения и поглощения 2.5 нм. Относительные квантовые выходы измеряли в CH_2Cl_2 при молярной концентрации растворов 10^{-4} – 10^{-6} моль/л с оптической плотностью до 0.3 Abs. В качестве стандарта для определения относительного квантового выхода флуоресценции (Q_{rel}^f) использовали сульфат хинина (1×10^{-5} М) в 0.1 М H_2SO_4 (абсолютный квантовый выход $Q_{\text{st}}^f = 0.546$).

В работе использовались коммерчески доступные реагенты и растворители. Растворители перед использованием очищали по стандартным методикам. Все реакции проводились в присутствии кислорода воздуха, если иное не указано. Известные хромены были получены по литературным методикам [60–67].

Квантово-химические расчеты проводились с использованием гибридного функционала Беке [151] и Ли, Янга и Парра [152]. Для всех расчетов использовался пакет программ Gaussian 09 [153]. Влияние растворителя (с полной оптимизацией геометрии всех стационарных точек) учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума (IEFPCM) [154].

3.2. Синтез исходных электронодефицитных хроменов

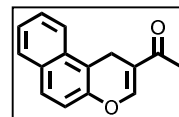
3.2.1. Синтез карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов

Общая методика синтеза 2-ацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов (10а–d). Смесь 1.0 ммоль основания Манниха **1**, 155 мг (1.0 ммоль) енаминкетона **2f** и 0.094 мл (102 мг, 1.0 ммоль) As_2O нагревали при кипении в 3 мл AsOH в течение 1 ч. В случае хромена **10a** AsOH нейтрализовывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 до прекращения выделения газа, после чего экстрагировали CH_2Cl_2 (3×25 мл). Экстракт сушили Na_2SO_4 и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток разделяли колоночной хроматографией (элюент гексан– CH_2Cl_2 , 3:1) и дополнительно очищали перекристаллизацией из гексана. В случае хроменов **10b–d** AsOH отгоняли при пониженном давлении, остаток

суспендировали в MeOH и выдерживали при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из смеси MeOH–CH₂Cl₂ (2:1).

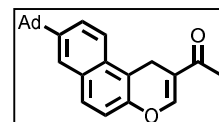
1-(1*H*-Бензо[*f*]хромен-2-ил)этан-1-он (10a). Выход 125 мг (56%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 100–102 °С. ИК: 2903, 2847, 1647, 1595, 1223, 1182, 804, 748.

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.31 (с, 3H, CH₃), 3.64 (с, 2H, CH₂), 7.25 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.57–7.61 (м, 1H, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.91 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.08 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 19.8 (CH₂), 25.7 (CH₃), 112.9 (C), 115.6 (C), 117.6 (CH), 123.3 (CH), 125.6 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 131.0 (C), 132.0 (C), 146.8 (C), 153.1 (CH-3), 196.7 (C=O). Найдено, %: C 80.34; H 5.39. C₁₅H₁₂O₂. Вычислено, %: C 80.28; H 5.35.



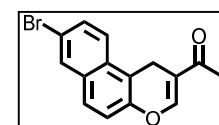
1-[8-(Адамантан-1-ил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]этан-1-он (10b). Выход 280 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–190 °С. ИК: 2901, 2847, 1667,

1651, 1593, 1470, 1447, 1393, 1312, 1277, 1215, 1169, 976, 953, 887, 876, 810, 671, 660. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.81 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.01 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.14 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.37 (с, 3H, CH₃), 3.79 (с, 2H, CH₂), 7.14 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.66–7.71 (м, 4H, H Ar, H-3), 7.85 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 19.9 (CH₂), 25.0 (CH₃), 29.0 (3CH Ad), 36.3 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 112.6 (C), 116.1 (C), 116.9 (CH), 122.8 (CH), 123.5 (CH), 125.3 (CH), 128.5 (CH), 130.3 (C), 131.1 (C), 146.3 (C), 148.2 (C), 152.2 (CH-3), 196.7 (C=O). Найдено, %: C 83.79; H 7.27. C₂₅H₂₆O₂. Вычислено, %: C 83.76; H 7.31.

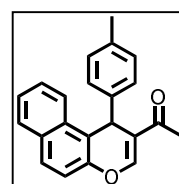


1-[8-Бром-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]этан-1-он (10c). Выход 221 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–160 °С. ИК: 1653, 1612, 1593, 1584, 1499,

1391, 1348, 1314, 1269, 1221, 1192, 1175, 972, 949, 878, 872, 799, 664. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.37 (с, 3H, CH₃), 3.73 (с, 2H, CH₂), 7.16 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.59 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.62 (д. д, 1H, *J* = 8.9, 1.8, H-9), 7.68 (т, 1H, *J* = 1.1, H-3), 7.72 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 7.95 (д, 1H, *J* = 1.8, H-7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 19.9 (CH₂), 25.0 (CH₃), 113.2 (C), 116.0 (C), 118.3 (CH), 119.2 (C), 124.8 (CH), 127.5 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (C), 132.1 (C), 146.9 (C), 151.8 (CH-3), 196.3 (C=O). Найдено, %: C 59.37; H 3.61. C₁₅H₁₁BrO₂. Вычислено, %: C 59.43; H 3.66.



1-[1-(*n*-Толил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]этан-1-он (10d). Выход 145 мг (46%), бесцветные кристаллы, т. пл. 149–151 °С. ИК: 1659, 1647, 1593, 1508, 1464, 1437, 1385, 1346, 1306, 1267, 1221, 1182, 1111, 986, 953, 891, 880, 818, 808, 745. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.20 (с, 3H, CH₃), 2.27 (с, 3H, CH₃), 5.74 (с, 1H, H-1), 6.98 (д, 2H, *J* = 8.0, H_{*n*-толил}), 7.22 (д, 2H, *J* = 8.0, H_{*n*-толил}), 7.33 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, H Ar), 7.74–7.78 (м, 3H, H Ar, H-3), 7.98

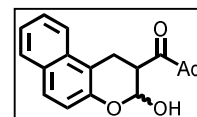


(д, 1H, $J = 8.2$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.1 (CH_3 *n*-толил), 25.5 ($\text{CH}_3\text{-CO}$), 35.1 (CH-1), 117.05 (CH), 117.13, 121.7, 123.6 (CH), 125.0 (CH), 127.1 (CH), 128.5 (CH), 128.52 (2CH_n -толил), 128.9 (CH), 129.1 (2CH_n -толил), 131.5 (C), 131.7 (C), 136.1 (C), 141.9 (C), 147.7 (C), 151.0 (CH-3), 195.3 (C=O). Найдено, %: C 83.98; H 5.81. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 84.05; H 5.77.

Общая методика синтеза бензохроменов 14–17 и бензохроманолов 13a,b. Смесь 1.0 ммоль енаминокетона **2g–i** и 1.0 ммоль основания Манниха **1a–e** в 5 мл AcOH кипятили 2–3 мин в случае продуктов **13a,b**, 20 ч для **14**, 1.5 ч в случае соединений **15,16**, 3 ч в случае хроменов **17**. Реакционную массу разбавляли 10 мл MeOH и выдерживали при -30°C в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из смеси $\text{MeOH-CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) или AcOH в случае **17**.

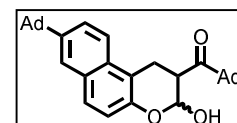
(Адамантан-1-ил)[3-гидрокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-2-ил]метанон

(13a). (смесь (A) *транс*- и (B) *цис*-изомеров в соотношении 1:0.16). Выход 275 мг (76%), бесцветные кристаллы. ИК: 3600–3050 (OH), 2901, 2847 (CH Ad), 1694 (C=O), 1636, 1628, 1555, 1450, 1350, 1234, 1115, 988, 810, 768, 745, 671. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 1.62–1.68 (м, 7H, CH_2 Ad, 6A+6B), 1.78–1.86 (м, 7H, CH_2 Ad, 6A+6B), 1.98 (м, 3.5H, CH Ad, 3A+3B), 2.77 (д. д, 0.16H, $J = 16.6$, 5.5, H-1, B), 2.87 (д. д, 1H, $J = 16.5$, 11.2, H-1, A), 3.16 (д. д, 1H, $J = 16.6$, 5.4, H-1, A), 3.21 (д. д, 0.16H, $J = 16.7$, 12.1, H-1, B), 3.50 (д. д. д, 1H, $J = 11.3$, 8.0, 5.5, H-2, A), 3.60 (д. д. д, 0.16H, $J = 12.0$, 5.4, 1.4, H-2, B), 5.22 (д. д, 1H, $J = 8.2$, 5.7, H-3, A), 5.77 (д. д, 1H, $J = 4.8$, 2.1, H-3, B), 7.01 (д, 0.16H, $J = 8.7$, H Ar, B), 7.02 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar, A), 7.06 (д, 0.16H, $J = 4.8$, OH, B), 7.30–7.34 (м, 1.16H, H Ar, A+B), 7.38 (д, 1H, $J = 5.7$, OH, A), 7.43–7.49 (1.16H, м, H Ar, A+B), 7.67 (0.16H, д, $J = 8.9$, H Ar, B), 7.68 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar, A), 7.76–7.82 (м, 2.32H, H Ar, 2A+2B). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$): 19.8 (CH_2 , B), 27.3 (CH_2 , A), 27.8 (3CH Ad, A), 27.9 (3CH Ad, B), 36.5 (3 CH_2 Ad, A), 37.4 (3 CH_2 Ad, A), 37.9 (3 CH_2 Ad, B), 39.8 (3 CH_2 Ad, B), 43.2 (CH-2, B), 43.7 (CH-2, A), 47.1 (C, A+B), 89.8 (CH-3, B), 96.0 (CH-3, A), 113.3 (C, A), 114.1 (C, B), 118.8 (CH, A), 119.2 (CH, B), 122.4 (CH, B), 122.7 (CH, A), 123.8 (CH, B), 124.0 (CH, A), 127.0 (CH, B), 127.1 (CH, A), 128.0 (CH, B), 128.5 (CH, A), 128.8 (CH, A+B), 129.0 (C, A), 129.1 (C, B), 132.5 (C, A), 132.8 (C, B), 148.7 (C, B), 151.0 (C, A), 211.6 (C=O , B), 215.7 (C=O , A). Найдено, %: C 79.48; H 7.19. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 79.53; H 7.23.



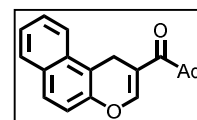
(Адамантан-1-ил)[8-(адамантан-1-ил)-3-гидрокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-2-ил]метанон (13b). (смесь (A) *транс*- и (B) *цис*-

изомеров в соотношении 1:0.17). Выход 472 мг (95%), бесцветные кристаллы. ИК: 3468 (OH), 2901, 2847 (CH Ad), 1694, 1601, 1450, 1366, 1342, 1234, 1142, 999, 903, 883, 802, 764, 671. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 1.60–1.68 (м, 7H, CH_2 Ad, 6A+6B), 1.71 (уш. с, 7H, CH_2 Ad, 6A+6B), 1.76–1.85 (м, 7H, CH_2 Ad, 6A+6B), 1.88

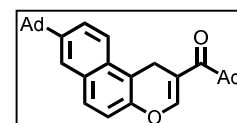


(уш. с, 7H, CH₂ Ad, 6A+6B), 1.97 (уш. с, 3.5H, CH₂ Ad, 3A+3B), 2.03 (уш. с, 3.5H, CH₂ Ad, 3A+3B), 2.74 (д. д, 0.17H, *J* = 16.5, 5.3, H-1, B), 2.86 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 11.5, H-1, A), 3.13 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 5.3, H-1, A), 3.21 (д. д, 0.18H, *J* = 16.5, 11.9, H-1, B), 3.46 (д. д. д, 1H, *J* = 11.2, 8.1, 5.3, H-2, A), 3.56 (д. д. д, 0.16H, *J* = 12.0, 5.5, 1.1, H-2, B), 5.20 (д. д, 1H, *J* = 8.1, 5.7, H-3, A), 5.75 (д. д, 0.17H, *J* = 4.3, 1.6, H-3, B), 6.96 (д, 0.17H, *J* = 8.9, H Ar, B), 6.97 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar, A), 7.01 (д, 0.17H, *J* = 4.3, OH, B), 7.34 (д, 1H, *J* = 5.7, OH, A), 7.50–7.55 (м, 1.18H, H Ar, A+B), 7.63–7.75 (м, 3.52H, H Ar, 3A+3B). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 19.8 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.8 (3CH Ad), 27.9 (3CH Ad), 28.4 (3CH Ad), 28.9 (3CH Ad), 36.1 (C Ad), 36.50 (C Ad), 36.53 (3CH₂ Ad), 36.8 (3CH₂ Ad), 37.4 (3CH₂ Ad), 37.9 (3CH₂ Ad), 39.8 (3CH₂ Ad), 43.1 (3CH₂ Ad), 43.8 (CH), 47.1 (C), 96.0 (CH-3), 113.0 (C), 113.7 (C), 118.5 (CH), 118.9 (CH), 122.3 (CH), 122.6 (CH), 123.59 (CH), 123.63 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (C), 129.1 (C), 130.7 (C), 131.0 (C), 146.3 (C), 148.2 (C), 150.5 (C), 211.6 (C=O), 215.7 (C=O). Найдено, %: C 82.15; H 8.08. C₃₄H₄₀O₃. Вычислено, %: C 82.22; H 8.12.

(Адамантан-1-ил)[1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]метанон (14a). Выход 193 мг (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 166–168 °С. ИК: 2899, 2849, 1630, 1597, 1229, 1182, 804. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.78 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.07 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.10 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.78 (с, 2H, CH₂), 7.15 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.45–7.47 (м, 1H, H Ar), 7.55–7.59 (м, 1H, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.87 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.98 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.5 (CH₂), 28.5 (3CH Ad), 36.8 (3CH₂ Ad), 40.4 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 112.9 (C), 113.2 (C), 117.0 (CH), 122.9 (CH), 124.9 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 130.8 (C), 132.1 (C), 146.5 (C), 149.9 (CH-3), 204.6 (C=O). Найдено, %: C 83.59; H 6.98. C₂₄H₂₄O₂. Вычислено, %: C 83.69; H 7.02.

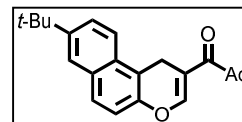


(Адамантан-1-ил)[8-(адамантан-1-ил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]метанон (14b). Выход 369 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 252–254 °С. ИК: 2901, 2849, 1639, 1599, 1470, 1450, 1342, 1323, 1213, 1180, 1167, 974, 914, 889, 810, 802, 766, 727, 710, 669. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.74–7.84 (м, 12H, CH₂ Ad), 2.01 (с, 6H, CH₂ Ad), 2.06 (с, 6H, CH₂ Ad), 2.10 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.14 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.77 (с, 2H, CH₂), 7.11 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.65–7.69 (м, 3H, CH Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.98 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.4 (CH₂), 28.5 (3CH Ad), 29.0 (3CH Ad), 36.3 (C Ad), 36.85 (3CH₂ Ad), 36.92 (3CH₂ Ad), 40.4 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 112.85 (C), 112.91 (C), 116.7 (CH), 122.7 (CH), 123.5 (CH), 125.2 (CH), 128.3 (CH), 130.3 (C), 130.9 (C), 146.1 (C), 147.9 (C), 150.1 (CH-3), 204.7 (C=O). Найдено, %: C 85.26; H 7.93. C₃₄H₃₈O₂. Вычислено, %: C 85.31; H 8.00.



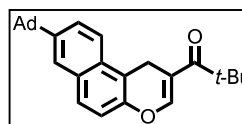
(Адамантан-1-ил)[8-(*трет*-бутил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]метанон (14с). Выход

264 мг (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155–157 °С. ИК: 2951, 2916, 2886, 2855, 1636, 1601, 1470, 1454, 1393, 1319, 1219, 1196, 1184, 1061, 984, 972, 914, 876, 810, 802, 791, 675. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.41 (с, 9H, *t*-Bu), 1.78 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.06 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.10 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.77 (с, 2H, CH₂), 7.12 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.658 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.664 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.73 (д, 1H, *J* = 1.6, H-7), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.98 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.4 (CH₂), 28.5 (Me₃C), 31.4 (3CH Ad), 34.8 (Me₃C), 36.8 (3CH₂ Ad), 40.4 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 112.85 (C), 112.91 (C), 116.8 (CH), 122.7 (CH), 123.5 (CH), 125.8 (CH), 128.2 (CH), 130.1 (C), 130.8 (C), 146.1 (C), 147.7 (C), 150.1 (CH-3), 204.7 (C=O). Найдено, %: C 84.01; H 7.98. C₂₈H₃₂O₂. Вычислено, %: C 83.96; H 8.05.



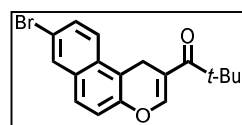
1-[8-(Адамантан-1-ил)-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил]-2,2-диметилпропан-1-он (15а).

Выход 104 мг (26%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–184 °С. ИК: 2903, 2849, 1641, 1601, 1472, 1450, 1319, 1234, 1217, 1190, 1103, 974, 937, 914, 874, 804, 793, 669. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.36 (с, 9H, *t*-Bu), 1.81 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.02 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.14 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.78 (с, 2H, CH₂), 7.12 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.66–7.69 (м, 3H, H Ar), 7.84 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.87 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.2 (CH₂), 26.8 (Me₃C), 29.0 (3CH Ad), 36.3 (Me₃C), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 44.0 (C Ad), 112.5 (C), 112.9 (C), 116.7 (CH), 122.7 (CH), 123.5 (CH), 125.2 (CH), 128.3 (CH), 130.3 (C), 131.0 (C), 146.0 (C), 148.0 (C), 150.9 (CH-3), 204.7 (C=O). Найдено, %: C 83.88; H 7.99. C₂₈H₃₂O₂. Вычислено, %: C 83.96; H 8.05.



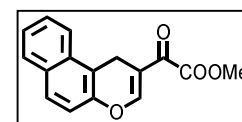
1-(8-Бром-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2,2-диметилпропан-1-он (15б). Выход 131 мг

(38%), бесцветные кристаллы, т. пл. 137–139 °С. ИК: 2947, 1636, 1609, 1595, 1584, 1501, 1464, 1389, 1375, 1366, 1310, 1233, 1179, 980, 962, 934, 874, 802, 644. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.35 (с, 9H, *t*-Bu), 3.74 (с, 2H, CH₂), 7.16 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.59 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.63 (д. д, 1H, *J* = 8.9, 2.1, H-9), 7.73 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.85 (с, 1H, H-3), 7.95 (д, 1H, *J* = 2.1, H-7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.2 (CH₂), 29.0 (Me₃C), 44.0 (Me₃C), 112.4 (C), 113.5 (C), 118.2 (CH), 119.0 (C), 124.7 (CH), 127.4 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (C), 132.0 (C), 146.7 (C), 150.6 (CH-3), 204.5 (C=O). Найдено, %: C 62.57; H 4.91. C₁₈H₁₇BrO₂. Вычислено, %: C 62.62; H 4.96.



Метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетат (16а). Выход 233 мг (87%),

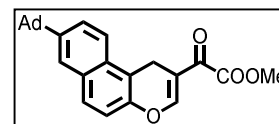
светло-желтые кристаллы, т. пл. 152–154 °С. ИК: 1724 (C=O), 1635, 1585, 1439, 1396, 1339, 1300, 1261, 1188, 1155, 991, 914, 860, 806, 744, 687. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.79 (с, 2H, CH₂), 3.94 (с, 3H, OMe), 7.17 (д, 2H,



$J = 8.9$, H Ar), 7.47–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.56–7.60 (м, 1H, H Ar), 7.71 (д, 1H, $J = 9.0$, H Ar), 7.81 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.85 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 8.18 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 19.4 (CH_2), 53.0 (OMe), 112.5 (C), 113.3 (C), 117.1 (CH), 123.0 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 131.2 (C), 131.8 (C), 146.4 (C), 157.6 (CH-3), 162.9 (CO_2Me), 183.7 (C=O). Найдено, %: C 71.58; H 4.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.64; H 4.51.

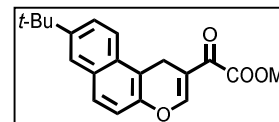
Метил-2-[8-(адамантан-1-ил)-1H-бензо[f]хромен-2-ил]-2-оксоацетат (16b).

Выход 298 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 151–153 °C. ИК: 2905, 2847, 1724 (C=O), 1670, 1643, 1597, 1447, 1396, 1335, 1296, 1269, 1246, 1200, 1169, 984, 802, 756, 721. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 1.72 (уш. с, 6H, CH_2 Ad), 1.90 (уш. с, 6H, CH_2 Ad), 2.04 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.64 (с, 2H, CH_2), 3.86 (с, 3H, CH_3), 7.22 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.67 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.74 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.75 (1H, с, H-7), 7.80 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 8.17 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$): 18.8 (CH_2), 28.8 (3CH Ad), 36.4 (3 CH_2 Ad), 36.7 (C Ad), 43.0 (3 CH_2 Ad), 53.4 (OMe), 112.3 (C), 112.8 (C), 117.1 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 125.9 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (C), 131.4 (C), 146.1 (C), 148.5 (C), 158.5 (CH-3), 164.1 (CO_2Me), 185.6 (C=O). Найдено, %: C 77.51; H 6.50. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 77.59; H 6.51.



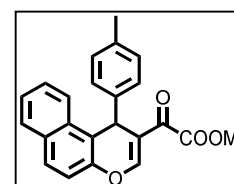
Метил-2-[8-(трет-бутил)-1H-бензо[f]хромен-2-ил]-2-оксоацетат (16с). Выход

195 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 114–115 °C. ИК: 2897, 1724 (C=O), 1639, 1589, 1465, 1392, 1327, 1261, 1196, 1173, 1107, 999, 980, 887, 814. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 1.33 (9H, с, *t*-Bu), 3.65 (2H, с, CH_2), 3.86 (3H, с, OCH_3), 7.23 (д, 1H, H Ar), 7.68–7.82 (м, 4H, H Ar), 8.12 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$): 18.8 (CH_2), 31.5 (Me_3C), 35.0 (Me_3C), 53.4 (OMe), 112.3 (C), 112.8 (C), 117.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (C), 131.3 (C), 146.1 (C), 148.3 (C), 158.4 (CH-3), 164.1 (CO_2Me), 185.6 (C=O). Найдено, %: C 74.11; H 6.17. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.06; H 6.22.



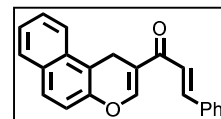
Метил-2-оксо-2-[1-(*n*-толил)-1H-бензо[f]хромен-2-ил]ацетат (16d). Выход 254 мг

(71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161–162 °C. ИК: 1728 (C=O), 1659, 1638, 1587, 1508, 1462, 1437, 1385, 1333, 1263, 1234, 1196, 1157, 1115, 993, 982, 914, 843, 814, 754, 692. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 2.21 (с, 3H, CH_3), 3.85 (с, 3H, CH_3), 5.71 (с, 1H, H-1), 6.99 (д, 2H, $J = 7.8$, $\text{H}_{n\text{-толил}}$), 7.23 (д, 2H, $J = 8.0$, $\text{H}_{n\text{-толил}}$), 7.35 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.36–7.41 (м, 1H, H Ar), 7.42–7.46 (м, 1H, H Ar), 7.77 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.78 (д. д, 1H, $J = 8.1$, 1.4, H Ar), 7.97 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 8.31 (с, 1H, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$): 21.1 (CH_3), 34.9 (CH-1), 52.9 (OMe), 116.8 (C), 117.0 (CH), 118.7 (C), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 128.56 (2 $\text{CH}_{n\text{-толил}}$), 128.6 (CH),

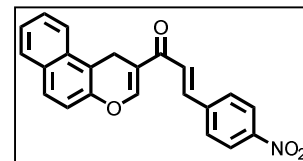


129.2 (2CH₂-толил), 129.3 (CH), 131.2 (C), 132.0 (C), 136.4 (C), 140.9 (C), 147.2 (C), 156.5 (CH-3), 162.7 (CO₂Me), 182.6 (C=O). Найдено, %: С 77.11; Н 5.01. С₂₃Н₁₈О₄. Вычислено, %: С 77.08; Н 5.06.

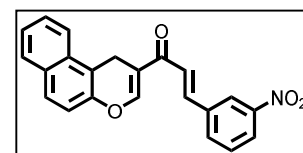
(E)-1-(1H-Бензо[f]хромен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (17a). Выход 203 мг (65%), желтые кристаллы, т. пл. 151–153 °С. ИК: 1651, 1620, 1589, 1510, 1466, 1395, 1329, 1308, 1261, 1202, 1173, 1109, 993, 972, 860, 839, 806. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.77 (с, 2H, CH₂), 7.27 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.37–7.44 (м, 3H, H Ar), 7.49 (д. д. д, 1H, *J* = 8.0, 7.1, 1.2, H Ar), 7.60 (д, 1H, *J* = 15.6, CH=CH), 7.61 (д. д. д, 1H, *J* = 8.2, 6.8, 1.4, H Ar), 7.68 (д, 1H, *J* = 15.6, CH=CH), 7.79–7.87 (м, 4H, H Ar), 7.91 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.47 (с, 1H, H_α-пиран). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 20.1 (CH₂), 112.9 (C), 116.5 (C), 117.6 (CH), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 125.6 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.08 (CH), 129.13 (2CH), 129.4 (2CH), 130.7 (CH), 131.1 (C), 132.0 (C), 135.4 (C), 141.8 (CH), 146.8 (C), 153.2 (CH_α-пиран), 187.9 (C=O). Найдено, %: С 84.63; Н 5.10. С₂₂Н₁₆О₂. Вычислено, %: С 84.59; Н 5.16.



(E)-1-(1H-Бензо[f]хромен-2-ил)-3-(4-нитрофенил)проп-2-ен-1-он (17b). Выход 240 мг (68%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 204–205 °С. ИК: 1651, 1620, 1587, 1510, 1466, 1395, 1339, 1263, 1234, 1202, 1177, 1109, 991, 972, 862, 837, 810, 772. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.81 (с, 2H, CH₂), 7.25 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.49 (т, 1H, *J* = 7.5, H Ar), 7.61 (т, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 15.8, CH=CH), 7.74 (д, 1H, *J* = 15.8, CH=CH), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.87–7.90 (м, 2H, H Ar), 8.00 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 8.20 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 8.38 (с, 1H, H_α-пиран). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 20.1 (CH₂), 113.0 (C), 116.7 (C), 117.4 (CH), 123.2 (CH), 124.2 (2CH), 125.6 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (2CH), 131.3 (C), 132.1 (C), 139.1 (CH), 142.1 (C), 147.0 (C), 148.7 (C), 153.6 (CH_α-пиран), 187.8 (C=O). Найдено, %: С 74.01; Н 4.19; N 3.88. С₂₂Н₁₅NO₄. Вычислено, %: С 73.94; Н 4.23; N 3.92.

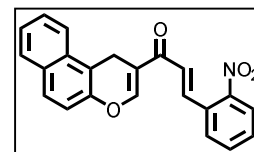


(E)-1-(1H-Бензо[f]хромен-2-ил)-3-(3-нитрофенил)проп-2-ен-1-он (17c). Выход 250 мг (69%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 176–179 °С. ИК: 1709, 1651, 1618, 1589, 1564, 1520, 1466, 1439, 1396, 1352, 1335, 1213, 1204, 1177, 995, 976, 800, 739. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.83 (с, 2H, CH₂), 7.24 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.48 (т, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 7.61 (т, 1H, *J* = 8.4, H Ar), 7.65–7.73 (м, 3H, H Ar, CH=CH), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.89 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 8.14–8.17 (м, 2H, H Ar), 8.37 (д, 1H, *J* = 1.2, H_α-пиран), 8.56 (д, 1H, *J* = 1.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 20.1 (CH₂), 113.0 (C), 116.7 (C), 117.4 (CH), 123.0 (CH), 123.2 (CH), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 127.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (C), 132.2 (C),

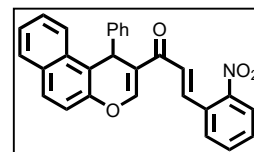


134.9 (CH), 137.7 (C), 139.3 (CH), 147.1 (C), 149.4 (C), 153.4 (CH_α-пирани), 188.0 (C=O).
Найдено, %: C 73.88; H 4.20; N 3.82. C₂₂H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 73.94; H 4.23; N 3.92.

(E)-1-(1H-Бензо[f]хромен-2-ил)-3-(2-нитрофенил)проп-2-ен-1-он (17d). Выход 250 мг (68%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 193–196 °С. ИК: 2901, 2845, 1647, 1620, 1589, 1568, 1512, 1464, 1439, 1396, 1333, 1294, 1213, 1177, 972, 847, 808, 739. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆) (при 120 °С): 3.83 (с, 2H, CH₂), 7.24 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 7.47–7.54 (м, 2H, H Ar, CH=CH), 7.60 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.64 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar), 7.76 (т, 1H, *J* = 7.5, H Ar), 7.80–7.90 (м, 4H, H Ar, CH=CH), 8.00 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.04 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.30 (с, 1H, H_α-пирани). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆) (при 120 °С): 20.1 (CH₂), 113.0 (C), 116.6 (C), 117.4 (CH), 123.2 (CH), 124.8 (CH), 125.6 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (C), 131.0 (CH), 131.3 (C), 132.2 (C), 133.9 (CH), 136.0 (CH), 147.1 (C), 149.5 (C), 153.5 (CH_α-пирани), 187.8 (C=O). Найдено, %: C 74.00; H 4.18; N 3.83. C₂₂H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 73.94; H 4.23; N 3.92.



(E)-3-(2-Нитрофенил)-1-(1-фенил-1H-бензо[f]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-он (17e). Выход 270 мг (63%), желтые кристаллы, т. пл. 229–230 °С. ИК: 1647, 1618, 1591, 1582, 1568, 1518, 1493, 1389, 1344, 1329, 1306, 1296, 1281, 1231, 1211, 1204, 1186, 1140, 1078, 986, 970, 849, 806, 746. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 5.91 (с, 1H, CHPh), 6.90 (д, 1H, *J* = 15.6, CH=CH), 7.08 (т. т, 1H, *J* = 7.3, *J* = 1.4, H Ar), 7.17–7.21 (м, 2H, H Ar), 7.35 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.37–7.40 (м, 3H, H Ar), 7.42–7.46 (м, 1H, H Ar), 7.48–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.58–7.64 (м, 2H, H Ar), 7.77 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.93 (д, 1H, *J* = 15.6, CH=CH), 7.97 (с, 1H, H_α-пирани), 7.99 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.02 (д. д, 1H, *J* = 8.2, 0.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 36.0 (CH), 116.7 (C), 117.1 (CH), 121.7 (C), 123.7 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 126.7 (2CH), 127.2 (CH), 128.51 (2CH), 128.54 (CH), 128.7 (2CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.1 (CH), 131.4 (C), 131.5 (C), 131.8 (C), 133.6 (CH), 138.0 (CH), 144.6 (C), 147.7 (C), 148.5 (C), 151.3 (CH_α-пирани), 187.6 (C=O). Найдено, %: C 77.51; H 4.36; N 3.18. C₂₈H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 77.59; H 4.42; N 3.23.

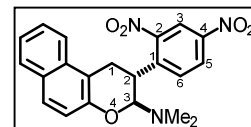


3.2.2. Синтез 2-арил-1H-бензо[f]хроманов и 2-арил-1H-бензо[f]хроменов

Общая методика получения *транс*-2-арил-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-аминов **18a–d**. Смесь 1 ммоль β-(N,N-диметиламино)стирола **2n–p** и 1 ммоль основания Манниха **1a,b** в 2 мл PhMe кипятили в течение 4 ч, при этом постепенно

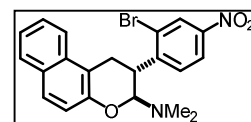
начинает выпадать осадок продукта. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из PhMe.

транс-2-(2,4-Динитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (18a). Выход 252 мг (64%), желтые кристаллы, т. пл. 200–202 °С. ИК: 1622, 1601, 1526 (NO₂), 1466, 1445, 1433, 1395, 1342 (NO₂), 1256, 1233, 1217, 1152, 1111, 1070, 1057, 1049, 1030, 974, 930, 883, 864, 820, 773, 752, 743, 735. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.28 (с, 6H, (CH₃)₂N), 3.26 (д, д, 1H, *J* = 16.5, 11.5, CH₂), 3.50 (д, д, 1H, *J* = 16.5, 5.3, CH₂), 3.69 (д, д, д, 1H, *J* = 11.5, 9.6, 5.3, H-2), 5.38 (д, 1H, *J* = 9.6, H-3), 7.09 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.31–7.35 (м, 1H, H Ar), 7.42–7.47 (м, 1H, H Ar), 7.73 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.74 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 8.07 (д, 1H, *J* = 8.7, H-6'), 8.50 (д, д, 1H, *J* = 8.7, 2.5, H-5'), 8.73 (д, 1H, *J* = 2.5, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 32.4 (CH₂), 37.6 (CH-2), 39.1 ((CH₃)₂N), 94.1 (CH-3), 113.3 (C), 119.2 (CH), 119.8 (CH), 122.5 (CH), 124.0 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 132.5 (C), 132.6 (CH), 143.0 (C), 146.6 (C), 150.3 (C), 152.6 (C). Найдено, %: C 64.08; H 4.83; N 10.58. C₂₁H₁₉N₃O₅. Вычислено, %: C 64.12; H 4.87; N 10.68.



Рентгеноструктурное исследование транс-2-(2,4-динитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (18a). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.34×0.23×0.19 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: *a* 8.7369 (2), *b* 18.5451 (5), *c* 11.5667 (3) Å; α 90.00, β 92.693, γ 90.00°; *V* 1872.02 (8) Å³; *M* 393.39, *d*_{выч} 1.396 г/см³; *Z* 4; пространственная группа *P*21/*a*; μ(MoKα) 0.842 мм⁻¹; *F*(000) 824. Зарегистрировано 3875 независимых отражений, *R*₁ 0.0569 (*wR*₂ = 0.1720). Депонент CCDC 2256750.

транс-2-(2-Бром-4-нитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (18b). Выход 235 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 212–214 °С. ИК: 1624, 1597, 1585, 1512 (NO₂), 1470, 1431, 1400, 1342 (NO₂), 1300, 1254, 1234, 1215, 1161, 1142, 1111, 1060, 1049, 1026, 972, 926, 880, 856, 833, 814, 745. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.47 (с, 6H, (CH₃)₂N), 2.94–3.01 (м, 1H, CH₂), 3.51 (д, 1H, *J* = 16.5, 5.5, CH₂), 3.95–4.02 (м, 1H, H-2), 5.09 (д, 1H, *J* = 9.5, H-3), 7.14 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.33–7.37 (м, 1H, H Ar), 7.40 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.44–7.48 (м, 1H, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 8.7, H-6'), 8.21 (д, 1H, *J* = 8.7, 2.3, H-5'), 8.50 (д, 1H, *J* = 2.3, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 32.0 (CH₂), 39.4 ((CH₃)₂N), 41.3 (CH-2), 94.8 (CH-3), 112.7 (C), 118.9 (CH), 121.8 (CH), 122.9 (CH), 123.6 (CH), 124.3

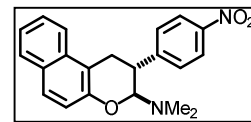


(C), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (C), 129.4 (CH), 132.5 (C), 146.8 (C), 149.5 (C), 152.7 (C). Найдено, %: С 58.96; Н 4.54; N 6.44. $C_{21}H_{19}BrN_2O_3$. Вычислено, %: С 59.03; Н 4.48; N 6.56.

транс-N,N-Диметил-2-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин

(18c). Выход 181 мг (52%), желтые кристаллы, т. пл. 229–231 °С. ИК:

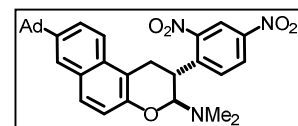
1620, 1593, 1508 (NO₂), 1466, 1435, 1393, 1342 (NO₂), 1296, 1258, 1234, 1215, 1184, 1157, 1126, 1111, 1061, 1038, 976, 922, 880, 845, 826,



810, 748. Спектр ЯМР ¹H(ДМСО-*d*₆): 2.34 (с, 6H, (CH₃)₂N), 3.15 (д. д, 1H, *J* = 16.4, 11.6, CH₂), 3.33 (д. д, 2H, *J* = 16.4, 5.3, CH₂), 3.56 (д. д. д, 1H, *J* = 11.6, 9.8, 5.3, H-2), 5.20 (д, 1H, *J* = 9.8, H-3), 7.08 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.29–7.33 (м, 1H, H Ar), 7.42 (д. д. д, 1H, *J* = 8.2, 6.9, 1.1, H Ar), 7.69–7.73 (м, 4H, H Ar), 7.80 (д. д, 1H, *J* = 8.0, 0.9, H Ar), 8.18 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 32.4 (CH₂), 39.2((CH₃)₂N), 41.6 (CH-2), 95.1 (CH-3), 113.8 (C), 119.1 (CH), 122.5 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (2CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (C), 128.8 (CH), 129.9 (2CH), 132.7 (C), 146.7 (C), 151.6 (C), 152.9 (C). Найдено, %: С 72.30; Н 5.84; N 7.95. $C_{21}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 72.40; Н 5.79; N 8.04.

транс-8-(Адамантан-1-ил)-2-(2,4-динитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (18d). Выход 295 мг (56%), желтые

кристаллы, т. пл. 222–223 °С. ИК: 2901, 2847 (CH Ad), 1601, 1527 (NO₂), 1470, 1447, 1393, 1342 (NO₂), 1324, 1319, 1234, 1215, 1115,



1061, 1045, 972, 930, 899, 887, 826, 806, 745. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.77–1.84 (м, 6H, CH₂ Ad), 2.00 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.13 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.39 (с, 6H, (CH₃)₂N), 3.16 (д. д, 1H, *J* = 16.3, 11.6, CH₂), 3.65 (д. д, 1H, *J* = 16.3, 5.5, CH₂), 3.98 (д. д. д, 1H, *J* = 11.6, 9.6, 5.5, H-2), 4.99 (д, 1H, *J* = 9.6, H-3), 7.09 (д, 1H, *J* = 8.9, H-5), 7.56–7.68 (м, 5H, H Ar), 8.43 (д. д, 1H, *J* = 8.6, 2.4, H-5'), 8.67 (д, 1H, *J* = 2.4, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 29.0 (3CH Ad), 32.8 (CH₂), 36.2 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 37.8 (CH-2), 39.3 ((CH₃)₂N), 43.2 (3CH₂ Ad), 94.2 (CH-3), 112.2 (C), 118.6 (CH), 119.7 (CH), 121.6 (CH), 123.8 (CH), 125.0 (CH), 126.9 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (C), 130.5 (C), 131.3 (CH), 144.0 (C), 146.3 (C), 146.7 (C), 150.3 (C), 152.0 (C). Найдено, %: С 70.64; Н 6.25; N 7.88. $C_{31}H_{33}N_3O_5$. Вычислено, %: С 70.57; Н 6.30; N 7.96.

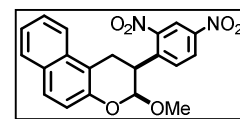
Получение 2-арил-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо-[f]хроменов 22a,b (общая методика). К суспензии 1 ммоль бензохромана **18a,c** в 3 мл MeOH добавляли 2 мл MeOH, насыщенного газообразным HCl. Смесь кипятили в течение 2 ч, охлаждали до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH.

2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (22a), смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:0.9. Выход 240 мг (63%). Изомеры были

препаративно разделены градиентной колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 5:1→3:1) с последующей перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–MeOH, 2:1.

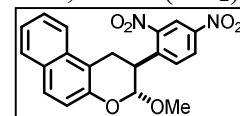
цис-2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (цис-22a).

Выход 105 мг (27%), желтые кристаллы, т. пл. 173–175 °С. ИК: 1624, 1599, 1543, 1526 (NO₂), 1514, 1470, 1441, 1404, 1350 (NO₂), 1260, 1219, 1136, 1119, 1096, 1051, 1034, 1024, 1007, 986, 968, 918, 864, 833, 810, 775, 748, 743, 731, 681. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.32 (д. д, 1H, J = 15.8, 5.7, CH₂), 3.46 (с, 3H, CH₃O), 3.48 (д. д, 1H, J = 15.8, 11.9, CH₂), 3.99 (д. д. д, 1H, J = 11.9, 5.7, 1.8, H-2), 5.31 (д, 1H, J = 1.8, H-3), 7.16 (д, 1H, J = 8.9, H-5), 7.37–7.41 (м, 1H, H Ar), 7.48–7.52 (м, 1H, H Ar), 7.72 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.77–7.82 (м, 2H, H Ar), 8.15 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 8.44 (д. д, 1H, J = 8.9, 2.3, H-5'), 8.66 (д, 1H, J = 2.3, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 24.8 (CH₂), 37.7 (CH-2), 56.1 (CH₃O), 98.1 (CH-3), 113.3 (C), 118.9 (CH), 119.5 (CH), 121.7 (CH), 124.0 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 128.7 (2CH), 129.5 (C), 132.2 (C), 132.6 (CH), 141.2 (C), 146.9 (C), 148.2 (C), 150.9 (C). Найдено, %: С 63.10; Н 4.27; N 7.30. С₂₀Н₁₆Н₂О₆. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.24; N 7.37.



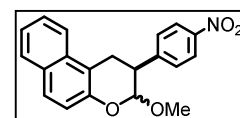
транс-2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (транс-22a).

Выход 95 мг (25%), желтые кристаллы, т. пл. 204–206 °С. ИК: 1624, 1605, 1522 (NO₂), 1487, 1468, 1435, 1402, 1346 (NO₂), 1260, 1215, 1188, 1138, 1096, 1076, 1043, 1003, 951, 897, 831, 808, 770, 750, 737, 717. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.23 (д. д, 1H, J = 17.2, 3.0, CH₂), 3.52 (с, 3H, CH₃O), 3.69 (д. д, 1H, J = 17.2, 7.6, CH₂), 4.11 (д. т, 1H, J = 7.6, 3.0, H-2), 5.31 (д, 1H, J = 3.0, H-3), 7.14 (д, 1H, J = 8.7, H-5), 7.40–7.44 (м, 1H, H Ar), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.58 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.74 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.81 (д, 1H, J = 8.5, H Ar), 7.83 (д, 1H, J = 8.0, H Ar), 8.21 (д. д, 1H, J = 8.9, 2.3, H-5'), 8.69 (д, 1H, J = 2.3, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 24.8 (CH₂), 37.0 (CH-2), 56.2 (CH₃O), 99.4 (CH-3), 112.9 (C), 118.9 (CH), 119.9 (CH), 121.9 (CH), 124.3 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (C), 130.7 (CH), 132.2 (C), 142.4 (C), 146.7 (C), 148.8 (C), 150.1 (C). Найдено, %: С 63.18; Н 4.20; N 7.31. С₂₀Н₁₆Н₂О₆. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.24; N 7.37.



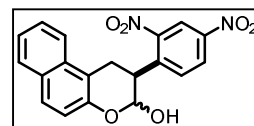
3-Метокси-2-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (22b), смесь цис- (А)

и транс-изомеров (В) в соотношении 1:0.35. Выход 171 мг (63%), желтые кристаллы. ИК: 1624, 1601, 1528 (NO₂), 1466, 1435, 1400, 1342 (NO₂), 1219, 1192, 1184, 1138, 1119, 1096, 1057, 1042, 1003, 968, 914, 899, 869, 833, 814, 775, 741, 721. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.24–3.30 (м, 1.35H, CH₂, 1H_A + 1H_B), 3.40–3.58 (м, 2.7H, CH₂, H-2, 2H_A + 2H_B), 3.44 (с, 3H, CH₃O, 3H_A), 3.53 (с, 1.1H, CH₃O, 3H_B), 5.19 (д, 0.35H, J = 3.4, H-3, 1H_B), 5.23 (д, 1H, J = 1.6, H-3, 1H_A), 7.13 (д, 0.35H, J =



8.9, 1H_B), 7.17 (д, 1H, $J = 8.9$, 1H_A), 7.36–7.43 (м, 2.1H, H Ar, 1H_A + 3H_B), 7.48–7.54 (м, 1.35H, H Ar, 1H_A + 1H_B), 7.65 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar, 2H_A), 7.70–7.74 (м, 1.35H, H Ar, H_A + 1H_B), 7.79–7.85 (м, 2.7H, H Ar, 2H_A + 2H_B), 8.11 (д, 0.7H, $J = 8.7$, H Ar, 2H_B), 8.24 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar, 2H_A). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 24.6 (CH_{2(A)}), 24.9 (CH_{2(B)}), 41.8 (CH_{B-2}), 43.0 (CH_{A-2}), 56.1 (CH_{3O_A}), 56.2 (CH_{3O_B}), 99.3 (CH_{A-3}), 100.8 (CH_{B-3}), 113.0 (C_B), 114.1 (C_A), 118.9 (CH_A, CH_B), 121.9 (CH_A, CH_B), 123.7 (2CH_A), 123.9 (CH_A, 2CH_B), 124.0 (CH_B), 126.7 (CH_A), 126.8 (CH_B), 128.5 (CH_A), 128.6 (CH_A, CH_B), 128.7 (CH_B), 128.8 (2CH_B), 129.5 (C_A), 129.7 (C_B, CH_A), 132.4 (C_B), 132.5 (C_A), 147.1 (C_B), 147.3 (C_A), 148.1 (C_A), 148.3 (C_A), 148.6 (C_B), 149.1 (C_B). Найдено, %: С 71.69; Н 5.06; N 4.10. C₂₀H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 71.63; Н 5.11; N 4.18.

2-(2,4-Динитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ол (23), смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:0.6. К суспензии 393 мг (1 ммоль) бензохромана **3a** в 3 мл диоксана, насыщенного сухим HCl, добавляли



3 мл H₂O и кипятили в течение 3 ч. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в EtOAc, раствор дважды промывали водой для удаления гидрохлорида диметиламина. Экстракт сушат над Na₂SO₄, растворитель отгоняли при пониженном давлении, продукт очищали перекристаллизацией из CH₂Cl₂. Выход 165 мг (45%), желтые кристаллы. ИК: 3537 (OH), 1620, 1601, 1520 (NO₂), 1470, 1435, 1400, 1342 (NO₂), 1265, 1250, 1223, 1177, 1146, 1119, 1088, 1069, 1003, 968, 941, 895, 860, 822, 775, 752, 737.

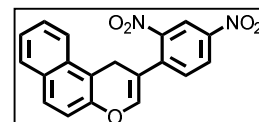
цис-Изомер. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.30 (д. д, 1H, $J = 15.8, 5.5$, CH₂), 3.44 (д. д, 1H, $J = 15.8, 11.9$, CH₂), 3.80 (д. д, 1H, $J = 11.9, 5.5$, H-2), 5.66 (д. д, 1H, $J = 4.1, 1.8$, H-3), 7.08 (д, 1H, $J = 8.9$, H-5), 7.33–7.37 (м, 1H, H Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.60 (д, 1H, $J = 4.1$, OH), 7.74 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.81–7.86 (м, 2H, H Ar), 8.17 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 8.51 (д. д, 1H, $J = 8.7, 2.5$, H-5'), 8.70 (д, 1H, $J = 2.5$, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 23.6 (CH₂), 38.3 (CH-2), 91.8 (CH-3), 114.0 (C), 119.3 (CH), 119.9 (CH), 122.5 (CH), 124.1 (CH), 127.1 (2CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (C), 132.6 (C), 132.9 (CH), 141.7 (C), 146.8 (C), 149.0 (C), 150.8 (C).

транс-Изомер. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.33 (д. д, 1H, $J = 16.9, 9.6$, CH₂), 3.52 (д. д, 1H, $J = 16.9, 6.4$, CH₂), 3.69 (д. т, 1H, $J = 9.6, 6.4$, H-2), 5.65 (т, 1H, $J = 6.4$, H-3), 7.09 (д, 1H, $J = 8.9$, H-5), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.44 (д, 1H, $J = 6.4$, OH), 7.46–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.74 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.79–7.85 (м, 2H, H Ar), 7.95 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 8.47 (д. д, 1H, $J = 8.8, 2.5$, H-5'), 8.70 (д, 1H, $J = 2.5$, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 28.4 (CH₂), 34.8 (CH-2), 95.4 (CH-3), 113.5 (C), 119.1 (CH), 120.1 (CH), 122.6 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (C), 131.5 (CH), 132.4 (C), 143.0 (C), 146.6 (C),

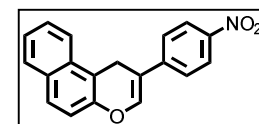
150.8 (C). Найдено, %: С 62.24; Н 3.88; N 7.54. С₁₉Н₁₄Н₂О₆. Вычислено, %: С 62.30; Н 3.85; N 7.65.

Получение 2-арил-1H-бензо[f]хроменов 24a–c (общая методика). К раствору 1 ммоль бензохромена **18a,c,d** в 5 мл СH₂Сl₂ добавляли 435 мг (1.5 ммоль) 60% *m*-СРВА, смесь кипятили в течение 4 ч до исчезновения исходного бензохромена (контроль методом ТСХ, элюент СH₂Сl₂). Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент СH₂Сl₂) с последующей перекристаллизацией.

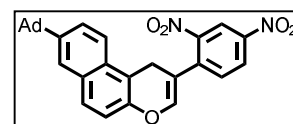
2-(2,4-Динитрофенил)-1H-бензо[f]хромен (24a). Выход 121 мг (35%), желтые кристаллы, т. пл. 152–154 °С (1,2-дихлорэтан). ИК: 1670 (С=С_{спиран}), 1593, 1520, 1466, 1439, 1396, 1339, 1273, 1238, 1219, 1173, 1142, 1061, 984, 964, 910, 868, 845, 814, 772, 756, 745, 721, 683. Спектр ЯМР ¹Н (СDCl₃): 3.94 (с, 2Н, СH₂), 6.76 (с, 1Н, Н-3), 7.16 (д, 1Н, *J* = 8.9, Н Ar), 7.45–7.49 (м, 1Н, Н Ar), 7.53–7.57 (м, 1Н, Н Ar), 7.67 (д, 1Н, *J* = 8.5, Н Ar), 7.72 (д, 1Н, *J* = 8.5, Н Ar), 7.74 (д, 1Н, *J* = 8.7, Н Ar), 7.84 (д, 1Н, *J* = 8.0, Н Ar), 8.45 (д. д, 1Н, *J* = 8.5, 2.5, Н-5'), 8.75 (д, 1Н, *J* = 2.5, Н-3'). Спектр ЯМР ¹³С (СDCl₃): 25.0 (СH₂), 110.0 (С), 110.4 (С), 117.4 (СН), 120.2 (СН), 122.3 (СН), 124.9 (СН), 127.10 (СН), 127.12 (СН), 128.6 (СН), 128.8 (СН), 130.8 (С), 131.7 (С), 133.0 (СН), 139.9 (СН-3, С), 147.0 (С), 147.3 (С), 149.4 (С). Найдено, %: С 65.45; Н 3.48; N 7.96. С₁₉Н₁₂Н₂О₅. Вычислено, %: С 65.52; Н 3.47; N 8.04.



2-(4-Нитрофенил)-1H-бензо[f]хромен (24b). Выход 75 мг (25%), желтые кристаллы, т. пл. 195–197 °С (1,2-дихлорэтан). ИК: 1655 (С=С_{спиран}), 1620, 1585, 1497, 1466, 1435, 1404, 1377, 1331, 1300, 1227, 1196, 1177, 1153, 1111, 968, 872, 841, 806, 737, 687. Спектр ЯМР ¹Н (СDCl₃): 4.04 (с, 2Н, СH₂), 7.19 (д, 1Н, *J* = 8.7, Н Ar), 7.33 (с, 1Н, Н-3), 7.47–7.50 (м, 1Н, Н Ar), 7.59–7.65 (м, 3Н, Н Ar), 7.74 (д, 1Н, *J* = 8.7, Н Ar), 7.84–7.88 (м, 2Н, Н Ar), 8.26 (д, 2Н, *J* = 8.7, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³С (СDCl₃): 23.4 (СH₂), 110.9 (С), 117.4 (СН), 122.3 (СН), 124.2 (2СН), 124.5 (2СН), 124.8 (СН), 127.1 (СН), 128.6 (СН), 128.7 (СН), 130.8 (С), 132.0 (С), 140.6 (СН-3, С), 144.5 (С), 146.5 (С), 147.4 (С). Найдено, %: С 75.19; Н 4.29; N 4.55. С₁₉Н₁₃NO₃. Вычислено, %: С 75.24; Н 4.32; N 4.62.



8-(Адамантан-1-ил)-2-(2,4-динитрофенил)-1H-бензо[f]хромен (24c). Выход 227 мг (47%), желтые кристаллы, т. пл. 180–181 °С (EtOH–СH₂Сl₂, 3:1). ИК: 2899, 2851 (СН Ad), 1668 (С=С_{спиран}), 1599, 1526 (NO₂), 1474, 1449, 1396, 1341 (NO₂), 1217, 1165, 1038, 984, 897, 831, 812, 741, 731, 710.



Спектр ЯМР ¹Н (СDCl₃): 1.76–1.86 (м, 6Н, СH₂ Ad), 1.99–2.03 (м, 6Н, СH₂ Ad), 2.14 (уш. с, 3Н, СH Ad), 3.92 (с, 2Н, СH₂), 6.75 (с, 1Н, Н-3), 7.13 (д, 1Н, *J* = 8.9, Н-5), 7.62 (д, 1Н, *J* = 8.9, Н-10), 7.65 (д. д, 1Н, *J* = 8.9, 1.8, Н-9), 7.69–7.73 (м, 3Н, Н-6,7,6'), 8.44 (д. д, 1Н, *J* = 8.5,

2.3, H-5'), 8.75 (д, 1H, $J = 2.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 25.0 (CH_2), 29.0 (3CH Ad), 36.3 (C Ad), 36.9 (3 CH_2 Ad), 43.2 (3 CH_2 Ad), 109.9 (C), 110.1 (C), 117.2 (CH), 120.2 (CH), 122.1 (CH), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 127.1 (CH), 128.8 (CH), 129.8 (C), 130.9 (C), 133.0 (CH), 140.0 (CH-3), 140.1 (C), 146.9 (C), 147.0 (C), 147.9 (C), 149.4 (C). Найдено, %: C 72.24; H 5.39; N 5.73. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 72.19; H 5.43; N 5.81.

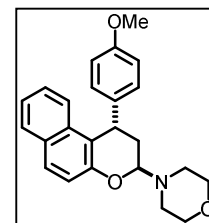
3.3. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с N-нуклеофилами

3.3.1. Реакция 1-арил-1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов с вторичными циклическими аминами

Получение (4-арил-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)аминов **26b–e** (общая методика). Арил-1*H*-бензохромен-2-карбальдегид (1 ммоль) **3c, i–k** нагревали при кипении в 3 мл вторичного циклического амина. Избыток амина отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 3 мл PhMe и охлаждали до $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией.

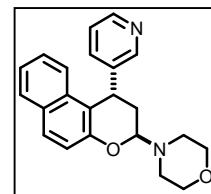
4-[*транс*-1-(4-Метоксифенил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил]морфолин

(26b). Выход 193 мг (52%), бесцветные кристаллы, т. пл. $188\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ (MeOH). ИК: 1620, 1611, 1597, 1582, 1506, 1466, 1435, 1414, 1395, 1317, 1298, 1285, 1261, 1234, 1202, 1186, 1144, 1115, 1061, 1022, 1007, 980, 918, 876, 862, 853, 837, 820, 812, 746. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$): 1.95 (д. т, 1H, $J = 13.1, 1.8$, H-2), 2.44–2.54 (м, 1H, H-2), 2.59–2.65 (м, 2H, CH_2N), 2.89–2.96 (м, 2H, CH_2N), 3.52 (уш. с, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3.64 (с, 3H, CH_3O), 4.51 (д. д, 1H, $J = 11.0, 1.8$, H-3), 4.73 (д. д, 1H, $J = 5.4, 1.8$, H-1), 6.78 (д, 2H, $J = 8.7$, $\text{H}_{o\text{-MeOC}_6\text{H}_4}$), 6.96 (д, 2H, $J = 8.7$, $\text{H}_{m\text{-MeOC}_6\text{H}_4}$), 7.09 (д, 1H, $J = 8.9$, H-5), 7.19–7.27 (м, 2H, H-8,9), 7.39 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.72–7.78 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$): 33.7 ($\text{CH}_2\text{-2}$), 37.3 (CH-1), 47.8 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 55.5 (CH_3O), 66.9 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 88 (CH-3), 114.4 ($2\text{CH}_{o\text{-MeOC}_6\text{H}_4}$), 114.5 (C-10b), 119.4 (CH-5), 123.4 ($2\text{CH}_{8,10}$), 126.9 (CH-9), 128.9 (CH-7), 129.2 (C-6a), 129.4 (CH-6), 129.7 ($2\text{CH}_{m\text{-MeOC}_6\text{H}_4}$), 132.8 (C-10a), 137.9 ($\text{C}_{n\text{-MeOC}_6\text{H}_4}$), 153.6 (C-4a), 158.2 (C–OMe). HRMS (EI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_3$. Вычислено: 376.1913; найдено: 376.1917.



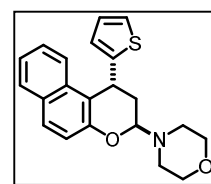
4-[*транс*-1-(Пиридин-3-ил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил]морфолин **(26c)**. Выход 208 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. $202\text{--}203\text{ }^\circ\text{C}$ (MeOH– CHCl_3 , 4:1). ИК: 2859, 2839, 1620, 1597, 1572, 1481, 1466, 1414, 1391, 1337, 1300, 1294, 1261, 1231, 1200, 1167, 1153, 1144, 1109, 1069, 1061, 1024, 1011, 978, 972, 920, 872, 858, 843, 833, 820, 787,

745, 725, 712. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 2.03 (д. т, 1H, $J = 13.5, 1.8, \text{H-2}$), 2.55–2.66 (м, 3H), 2.88–2.94 (м, 2H), 3.50–3.57 (м, 4H), 4.51 (д. д, 1H, $J = 11.4, J = 1.8, \text{H-3}$), 4.89 (д.д, 1H, $J = 5.3, J = 1.8, \text{H-1}$), 7.13 (д, 1H, $J = 8.9, \text{H Ar}$), 7.21–7.28 (м, 3H, H Ar), 7.36–7.38 (м, 2H, H Ar), 7.76–7.80 (м, 2H, H Ar), 8.35–8.38 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 33.1 (CH_2), 35.8 (CH-1), 47.7 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 66.9 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 87.8 (CH-3), 113.0 (C), 119.5 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 127.2 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (C), 129.8 (CH), 132.5 (C), 136.3 (CH), 141.2 (C), 148.1 (CH), 150.1 (CH), 153.9 (C). HRMS (EI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ Вычислено: 347.1760; найдено: 347.1757.

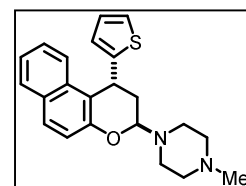


4-[*транс*-1-(Тиофен-2-ил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил]морфолин (26d).

Выход 200 мг (57%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–159 °С (MeOH). ИК: 2855, 1622, 1595, 1508, 1468, 1454, 1435, 1416, 1393, 1302, 1263, 1236, 1211, 1200, 1188, 1153, 1144, 1113, 1059, 1032, 1024, 999, 982, 918, 976, 860, 849, 822, 746, 708, 692. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.25 (д. т, 1H, $J = 13.1, 1.8, \text{H-2}$), 2.51 (д. д. д, 1H, $J = 13.1, 11.4, 5.3, \text{H-2}$), 2.76–2.82 (м, 2H), 3.01–3.06 (м, 2H), 3.70–3.76 (м, 4H, CH_2O), 4.80 (д. д, 1H, $J = 11.4, 1.8, \text{H-3}$), 4.98 (д. д, 1H, $J = 5.3, 1.8, \text{H-1}$), 6.58 (д, 1H, $J = 3.5, \text{H Ar}$), 6.84 (д. д, 1H, $J = 5.0, 3.5, \text{H Ar}$), 7.11 (д, 1H, $J = 8.9, \text{H Ar}$), 7.15 (д, 1H, $J = 5.0, \text{H Ar}$), 7.25–7.29 (м, 1H, H Ar), 7.32–7.36 (м, 1H, H Ar), 7.63 (д, 1H, $J = 8.2, \text{H Ar}$), 7.70 (д, 1H, $J = 8.9, \text{H Ar}$), 7.74 (д, 1H, $J = 8.0, \text{H Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 33.7 (CH_2), 34.2 (CH-2), 47.8 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 67.3 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 88.0 (CH-3), 114.0 (C), 119.2 (CH), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 124.2 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (C), 129.5 (CH), 132.7 (C), 149.3 (C), 153.1 (C). HRMS (EI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено: 352.1371; найдено: 352.1369.



1-Метил-4-[*транс*-1-(тиофен-2-ил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил]пиперазин (26e). Выход 193 мг (53%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152–154 °С (MeOH). ИК: 1620, 1599, 1464, 1456, 1412, 1398, 1375, 1352, 1321, 1287, 1261, 1227, 1200, 1190, 1155, 1142, 1130, 1078, 1059, 1013, 997, 978, 851, 833, 810, 785, 748, 710, 696. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 2.02 (д. т, 1H, $J = 13.3, 1.8, \text{H-2}$), 2.12 (с, 3H, CH_3), 2.28 (уш. с, 4H, 2CH_2 пиперазин-2,6), 2.51 (д. д. д, 1H, $J = 13.3, 11.3, 5.4, \text{H-2}$), 2.61–2.66 (м, 2H, CH_2 пиперазин-3,5), 2.92–2.97 (м, 2H, CH_2 пиперазин-3,5), 4.72 (д. д, 1H, $J = 11.3, 1.8, \text{H-3}$), 5.03 (д. д, 1H, $J = 5.4, 1.8, \text{H-1}$), 6.65 (д, 1H, $J = 3.4, \text{H}_{\text{тиофен-3}}$), 6.86 (д. д, 1H, $J = 5.0, 3.5, \text{H}_{\text{тиофен-4}}$), 7.05 (д, 1H, $J = 8.9, \text{H-5}$), 7.22–7.26 (м, 1H, H-8), 7.29–7.34 (м, 2H, $\text{H}_{\text{тиофен-5}}$, H-9), 7.56 (д, 1H, $J = 8.5, \text{H-10}$), 7.74 (д, 1H, $J = 8.9, \text{H-6}$), 7.77 (д, 1H, $J = 8.0, \text{H-7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 33.8 (CH-1), 34.2 (CH_2 -2), 46.4 (CH_3), 47.2 (уш. сигнал, 2CH_2 пиперазин-3,5), 55.4 (2CH_2 пиперазин-2,6), 88.4 (CH-3), 114.7 (C-

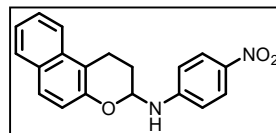


10b), 119.5 (CH-5), 123.2 (CH-10), 123.5 (CH-8), 125.1 (CH_{тиофен-5}), 126.0 (CH_{тиофен-3}), 127.1 (CH-9), 127.6 (CH_{тиофен-4}), 128.9 (CH-7), 129.1 (C-6a), 129.8 (CH-6), 132.8 (C-10a), 150.1 (C_{тиофен-2}), 153.1 (C-4a). HRMS (EI): m/z $[M + H]^+$ C₂₂H₂₅N₂OS. Вычислено: 365.1688; найдено: 365.1689.

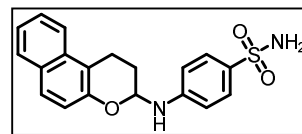
3.3.2. Взаимодействие 1-(1*H*-бензо[*f*]хроман-3-ил)пиперидинов с ароматическими аминами

Получение 3-замещенных бензо[*f*]хроманов 28а–п (общая методика). Смесь 0.5 ммоль 1-(хроман-2-ил)пиперидина **26a,f,h**, 0.5 ммоль ароматического амина и 0.13 г (0.5 ммоль) PPTS нагревали при кипении и перемешивании в 4 мл MeOH, (CH₂Cl)₂ (для соединений **28a,f,g**) или MeOH–(CH₂Cl)₂ (2:1) (для **28n**) в течение 1.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией.

N-(4-Нитрофенил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-амин (28a). Выход 154 мг (96%), желтые кристаллы, т. пл. 230–231 °С (1,2-дихлорэтан). ИК: 3358 (NH), 1628, 1603, 1587, 1551, 1537, 1483, 1450, 1317, 1298, 1273, 1225, 1177, 1148, 1111, 1092, 1072, 978, 870, 833, 797. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.12–2.21 (м, 1H, CH₂), 2.31–2.34 (м, 1H, CH₂), 3.09–3.27 (м, 2H, CH₂), 5.66 (д, 1H, *J* = 6.6, 2.3, H-3), 6.93–6.97 (м, 3H, NH, H_{м-NO₂C₆H₄}), 7.32–7.35 (м, 1H, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.64 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.02 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.06 (д, 2H, *J* = 8.9, H_{о-NO₂C₆H₄}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 20.0 (CH₂), 26.4 (CH₂), 79.6 (CH-3), 113.3 (2CH), 114.0 (C), 119.5 (CH), 122.6 (CH), 123.9 (CH), 126.5 (2CH), 127.1 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C), 133.0 (C), 138.4 (C), 150.9 (C), 153.2 (C). Найдено, %: C 71.32; H 5.10; N 8.81. C₁₉H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: C 71.24; H 5.03; N 8.74.

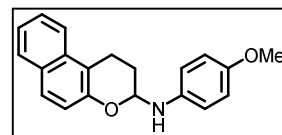


4-[(2,3-Дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)амино]бензолсульфонамид (28b). Выход 130 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 189–190 °С (MeOH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.12–2.19 (м, 1H, CH₂), 2.28–2.31 (м, 1H, CH₂), 3.08–3.26 (м, 2H, CH₂), 5.59–5.62 (м, 1H, CH–O), 6.91 (д, 2H, *J* = 8.5, H_{о-NHC₆H₄}), 6.95 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.00 (с, 2H, NH₂), 7.31–7.38 (м, 2H, NH, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.58 (д, 2H, *J* = 8.5, H_{м-NHC₆H₄}), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.78 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 20.2 (CH₂), 26.7 (CH₂), 80.0 (CH–O), 113.2 (2CH_{о-NH}), 113.9 (C), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 123.8 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (2CH_{м-NH}), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C), 133.0 (C), 133.1

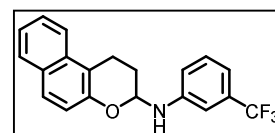


(C), 149.7 (C), 151.2 (C). Найдено, %: C 64.64; H 5.10; N 7.80; S 8.91. C₁₉H₁₈N₂O₃S. Вычислено, %: C 64.39; H 5.12; N 7.90; S 9.05.

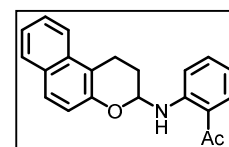
N-(4-Метоксифенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (28c). Выход 120 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 166–167 °C (MeOH). ИК: 3400, 3375, 1620, 1595, 1512, 1466, 1433, 1391, 1258, 1244, 1231, 1221, 1207, 1182, 1173, 1155, 1140, 1028, 970, 858, 818, 741. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.14–2.24 (м, 1H, CH₂), 2.40–2.47 (м, 1H, CH₂), 3.20–3.28 (м, 2H, CH₂), 3.77 (с, 3H, OMe), 4.39 (с, 1H, NH), 5.47 (д, 1H, *J* = 5.5, H-3), 6.83 (уш. с, 4H, H Ar), 7.05 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.77 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 20.8 (CH₂), 27.6 (CH₂), 55.8 (OMe), 81.8 (CH-3), 112.9 (C), 114.9 (2CH), 116.1 (2CH), 119.6 (CH), 121.9 (CH), 123.4 (CH), 126.5 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (C), 132.9 (C), 139.0 (C), 151.3 (C), 153.5 (C). Найдено (%): C 78.78; H 6.24; N 4.48. C₂₀H₁₉NO₂. Вычислено (%): C 78.66; H 6.27; N 4.59.



N-[3-(Трифторметил)фенил]-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (28d). Выход 148 мг (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161–162 °C (MeOH). ИК: 3408 (NH), 1597, 1504, 1465, 1340, 1259, 1225, 1209, 1192, 1156, 1123, 1067, 1015, 966, 860, 854, 812, 745, 896. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.10–2.18 (м, 1H, CH₂), 2.29–2.31 (м, 1H, CH₂), 3.08–3.26 (м, 2H, CH₂), 5.60–5.64 (м, 1H, H-3), 6.93–6.96 (м, 2H, H Ar, NH), 7.09–7.11 (м, 2H, H Ar), 7.21 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.30–7.36 (м, 2H, H Ar), 7.49 (т, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.78 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 20.1 (CH₂), 26.7 (CH₂), 80.2 (CH-3), 110.1 (к, ³*J*_{CF} = 3.8, CH_{o-F}), 114.0 (C), 114.2 (к, ³*J*_{CF} = 3.8, CH_{o-F}), 117.5 (CH), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 123.8 (CH), 125.0 (к, ¹*J*_{CF} = 272.2, CF₃), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C), 130.3 (к, ²*J*_{CF} = 30.7, C–CF₃), 130.5 (CH), 133.0 (C), 147.5 (C), 151.2 (C). Спектр ЯМР ¹⁹F (DMCO-*d*₆): –61.2 (с, CF₃). Найдено (%): C 69.88; H 4.77; N 3.95. C₂₀H₁₆F₃NO. Вычислено (%): C 69.96; H 4.70; N 4.08.



1-[2-((2,3-Дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил)амино)фенил]этан-1-он (28e). Выход 95 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–137 °C (MeOH). ИК: 3269 (NH), 1740 (C=O), 1636, 1578, 1520, 1456, 1431, 1400, 1360, 1325, 1229, 1219, 1196, 1165, 1105, 1055, 1040, 982, 943, 858, 844, 804, 740. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.18–2.25 (м, 1H, CH₂), 2.30–2.35 (м, 1H, CH₂), 3.08–3.24 (м, 2H, CH₂), 5.76–5.80 (м, 1H, H-3), 6.73–6.77 (м, 1H, H Ar), 6.93 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.21 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.31–7.35 (м, 1H, H Ar), 7.44–7.52 (м, 2H, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.78 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.85 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 9.95 (д, 1H, *J* = 8.7, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 19.4 (CH₂), 26.7 (CH₂), 29.7 (CH₃), 78.5 (CH-3), 113.7 (C), 114.1 (CH), 117.1 (CH),



118.6 (C), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 123.9 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C), 133.0 (C), 133.4 (CH), 135.6 (CH), 148.6 (C), 150.6 (C), 202.3 (C=O). Найдено (%): C 79.57; H 5.96; N 4.30. C₂₁H₁₉NO₂. Вычислено (%): C 79.47; H 6.03; N 4.41.

N-(4-Метокси-2-нитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (28f).

Выход 120 мг (69%), оранжевые кристаллы, т. пл. 159–160 °C

(MeOH). ИК: 3361 (NH), 1622, 1597, 1573, 1514, 1504, 1416, 1391,

1342, 1317, 1296, 1236, 1211, 1175, 1146, 1057, 1042, 1030, 982, 966,

870, 853, 816, 793, 768, 762, 746. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.29–2.40 (м, 2H, CH₂), 3.11–

3.23 (м, 2H, CH₂), 3.74 (с, 3H, OCH₃), 5.80–5.84 (м, 1H, H-3), 6.96 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.32–

7.37 (м, 2H, H Ar), 7.41–7.43 (м, 1H, H Ar), 7.48–7.51 (м, 2H, H Ar, NH), 7.65 (д, 1H, *J* = 8.9,

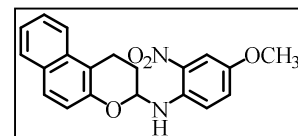
H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.85 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.21 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar). Спектр

ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 19.8 (CH₂), 26.5 (CH₂), 56.2 (CH₃), 79.3 (CH-3), 107.6 (CH), 113.8 (C),

118.4 (CH), 119.4 (CH), 122.6 (CH), 124.0 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8

(CH), 129.2 (C), 132.6 (C), 132.9 (C), 138.4 (C), 150.6 (C), 151.3 (C). Найдено (%): C 68.49; H

5.20; N 8.17. C₂₀H₁₈N₂O₄. Вычислено (%): C 68.56; H 5.18; N 8.00.



8-Бром-N-(*p*-толил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (28g). Выход 138 мг

(73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194 °C (EtOH). ИК: 3395

(NH), 1612, 1587, 1522, 1497, 1387, 1302, 1223, 1188, 1175, 1155, 1043,

1069, 1043, 970, 962, 808. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.08–2.14 (м,

4H, CH₃, CH₂), 2.23–2.26 (м, 1H, CH₂), 3.06–3.20 (м, 2H, CH₂), 5.48–5.53 (м, 1H, H-3), 6.56 (д,

1H, *J* = 8.9, H Ar), 6.72 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 6.92 (д, 2H, *J* = 8.0, H Ar), 6.97 (д, 1H, *J* = 8.9,

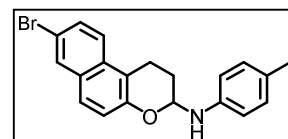
H Ar), 7.57 (д, д, 1H, *J* = 8.9, 2.0, H Ar), 7.62 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.76 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar),

8.04 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 20.4 (CH₂), 20.7 (CH₃), 26.8 (CH₂), 81.3 (CH-

3), 114.2 (2CH), 114.3 (C), 116.5 (C), 121.0 (CH), 125.0 (CH), 126.6 (C), 127.4 (CH), 129.6 (CH),

129.9 (2CH), 130.3 (C), 130.5 (CH), 131.7 (C), 144.3 (C), 152.1 (C). Найдено (%): C 65.29; H

4.85; N 3.68. C₂₀H₁₈BrNO. Вычислено (%): C 65.23; H 4.93; N 3.80.



N-(2,3-Дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиридин-2-амин (28h). Выход 87 мг

(63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 146–148 °C (MeOH). ИК: 3209 (NH),

1622, 1589, 1558, 1514, 1506, 1465, 1421, 1377, 1332, 1261, 1231, 1261,

1230, 1207, 1766, 1140, 1095, 1063, 1045, 1005, 988, 966, 868, 833, 810, 769,

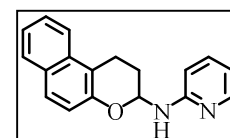
748, 741. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.11–2.14 (м, 1H, CH₂), 2.24–2.27 (м, 1H, CH₂), 3.07–

3.24 (м, 2H, CH₂), 6.00–6.04 (м, 1H, H-3), 6.61–6.65 (м, 2H, NH, H_{py}-5), 6.93 (д, 1H, *J* = 8.7, H

Ar), 7.30–7.33 (м, 1H, H Ar), 7.45–7.52 (м, 3H, H Ar), 7.62 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.77 (д, 1H,

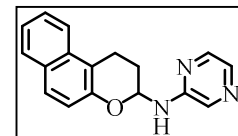
J = 8.0, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.03 (д, 1H, *J* = 3.7, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-

*d*₆): 20.7 (CH₂), 27.9 (CH₂), 78.4 (CH-3), 109.3 (CH), 113.7 (C), 114.3 (CH), 119.6 (CH), 122.5

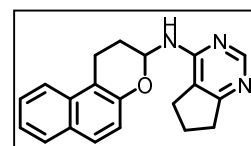


(CH), 123.7 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C), 133.1 (C), 137.9 (CH), 148.1 (CH), 151.8 (C), 157.7 (C). Найдено (%): C 78.31; H 5.79; N 10.02. C₁₈H₁₆N₂O. Вычислено (%): C 78.24; H 5.84; N 10.14.

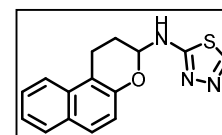
N-(2,3-Дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиперазин-2-амин (28i). Выход 122 мг (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 145–146 °С (MeOH). ИК: 3210 (NH), 1558, 1465, 1422, 1377, 1333, 1231, 1200, 1140, 1045, 868, 810, 741. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.10–2.19 (м, 1H, CH₂), 2.27–2.30 (м, 1H, CH₂), 3.09–3.24 (м, 2H, CH₂), 5.98–6.03 (м, 1H, H-3), 6.94 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.31–7.34 (м, 1H, H Ar), 7.47–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.78 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.85 (д, 1H, *J* = 2.8, H_{пиперазин}), 8.00 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 8.04–8.07 (м, 2H, NH, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 20.3 (CH₂), 26.7 (CH₂), 77.7 (CH-3), 113.8 (C), 119.5 (CH), 122.6 (CH), 123.8 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 133.0 (C), 133.7 (CH), 134.2 (CH), 142.2 (CH), 151.4 (C), 154.0 (C). Найдено (%): C 73.54; H 5.43; N 15.21. C₁₇H₁₅N₃O. Вычислено (%): C 73.63; H 5.45; N 15.15.



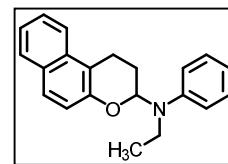
N-(2,3-Дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[*d*]пиримидин-4-амин (28j). Выход 92 мг (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 195–196 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.07–2.15 (м, 2H, CH₂), 2.21–2.30 (м, 1H, CH₂), 2.40–2.47 (м, 1H, CH₂), 2.77 (т, 2H, *J* = 7.3, CH₂), 2.97 (т, 2H, *J* = 7.8, CH₂), 3.22–3.26 (м, 2H, CH₂), 5.79 (уш. с, 1H, NH), 6.23–6.34 (м, 1H, H-3), 7.02 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.48–7.52 (м, 1H, H Ar), 7.61 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.53 (с, 1H, H_{пиримидин}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 20.4 (CH₂), 21.6 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 33.7 (CH₂), 112.7 (C), 117.3 (C), 119.2 (CH), 122.0 (CH), 123.7 (CH), 126.7 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (C), 132.7 (C), 151.0 (C), 155.5 (CH), 158.2 (C), 170.4 (C). Найдено (%): C 75.56; H 6.05; N 13.18. C₂₀H₁₉N₃O. Вычислено (%): C 75.69; H 6.03; N 13.24.



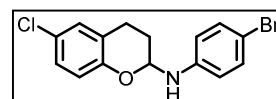
N-(2,3-Дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-амин (28k). Выход 71 мг (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 221–222 °С (DMFA–MeOH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.12–2.20 (м, 1H, CH₂), 2.26–2.32 (м, 1H, CH₂), 3.07–3.22 (м, 2H, CH₂), 5.72–5.77 (м, 1H, H-3), 6.98 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.32–7.36 (м, 1H, H Ar), 7.41–7.47 (м, 1H, H Ar), 7.65 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.78–7.83 (м, 2H, H Ar), 8.77 (с, 1H, H_{тиадиазол}), 8.86 (д, 1H, *J* = 8.3, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 19.5 (CH₂), 26.4 (CH₂), 81.4 (CH-3), 114.0 (C), 119.4 (CH), 122.6 (CH), 124.0 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (C), 132.9 (C), 144.7 (CH), 150.7 (C), 168.0 (C). Найдено (%): C 75.56; H 6.05; N 13.18. C₂₀H₁₉N₃O. Вычислено (%): C 75.69; H 6.03; N 13.24.



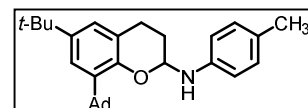
N-Фенил-N-этил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-амин (28l). Выход 94 мг (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 102–103 °С (MeOH). ИК: 1620, 1597, 1504, 1466, 1259, 1223, 1209, 1192, 1123, 1067, 1030, 1015, 966, 910, 860, 852, 812, 744, 694. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.15–1.18 (м, 3H, CH₃), 2.25–2.29 (м, 2H, CH₂), 3.18–3.20 (м, 2H, CH₂), 3.35–3.43 (м, 1H, CH₂CH₃), 3.57–3.66 (м, 1H, CH₂CH₃), 5.61–5.64 (м, 1H, H-3), 6.76–6.79 (м, 1H, H Ar), 6.98–7.01 (м, 3H, H Ar), 7.18–7.22 (м, 2H, H Ar), 7.30–7.34 (м, 1H, H Ar), 7.46–7.49 (м, 1H, H Ar), 7.65 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.78–7.81 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 15.6 (CH₂), 23.0 (CH₂), 26.5 (CH₂), 40.5 (CH₂), 87.2 (CH-3), 114.0 (C), 116.4 (2CH), 119.5 (2CH), 122.6 (CH), 123.7 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C), 129.6 (2CH), 133.0 (C), 148.2 (C), 153.0 (C). Найдено (%): C 83.19; H 6.95; N 4.51. C₂₁H₂₁NO. Вычислено (%): C 83.13; H 6.98; N 4.62.



N-(4-Бромфенил)-6-хлорхроман-2-амин (28m). Выход 86 мг (51%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–133 °С (MeOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 1.95–2.06 (м, 1H, CH₂), 2.23–2.29 (м, 1H, CH₂), 2.82–3.03 (м, 2H, CH₂), 4.55 (уш. с, 1H, NH), 5.39 (д, 1H, $J = 6.4$, CH–O), 6.69–6.75 (м, 3H, H Ar), 7.02–7.08 (м, 2H, H Ar), 7.30 (д, 2H, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 23.7 (CH₂), 27.2 (CH₂), 80.9 (CH–O), 111.5 (C), 116.1 (2CH_{o-NH}), 118.7 (CH), 122.6 (C), 125.4 (C), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 132.2 (2CH_{m-NH}), 144.0 (C), 152.2 (C). Найдено (%): C 53.12; H 3.80; N 4.03. C₁₅H₁₃BrClNO. Вычислено (%): C 53.20; H 3.87; N 4.14.

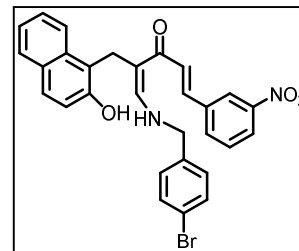


8-(Адамантан-1-ил)-6-(трет-бутил)-N-(*n*-толил)хроман-2-амин (28n). Выход 110 мг (51%), бесцветные кристаллы, т. пл. 151–152 °С (*i*-PrOH). ИК: 3395 (NH), 2959, 2899, 2849, 1616, 1518, 1464, 1298, 1198, 1184, 1177, 1167, 1123, 1036, 997, 976, 928, 891, 862, 812. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 1.29 (с, 9H, *t*-Bu), 1.42–1.47 (м, 3H, Ad), 1.54–1.58 (м, 3H, Ad), 1.83 (уш. с, 3H, Ad), 1.90–2.02 (м, 7H, Ad, CH₂), 2.24–2.32 (м, 4H, CH₃, CH₂), 2.84–2.91 (м, 1H, CH₂), 2.99–3.08 (м, 1H, CH₂), 4.33 (д, 1H, $J = 10.8$, NH), 5.51 (т, 1H, $J = 8.7$, CH–O), 6.76 (д, 2H, $J = 8.0$, 2H_{*n*-толил}), 6.93 (с, 1H, H Ar), 6.99 (д, 2H, $J = 8.0$, 2H_{*n*-толил}), 7.07 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 20.6 (CH₃), 25.3 (CH₂), 28.0 (CH₂), 29.1 (3CH Ad), 31.7 (Me₃C), 34.3 (Me₃C), 36.9 (3CH₂ Ad), 37.2 (C Ad), 40.5 (3CH₂ Ad), 81.1 (CH–O), 115.2 (2CH_{o-NH}), 120.5 (C), 122.0 (CH), 123.6 (CH), 128.7 (C), 129.6 (2CH_{m-NH}), 137.9 (C), 142.1 (C), 143.0 (C), 150.6 (C-8a). Найдено (%): C 88.79; H 9.18; N 3.18. C₃₀H₃₉NO. Вычислено (%): C 88.87; H 9.15; N 3.26.



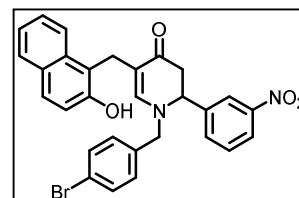
3.3.3. Взаимодействие (1H-бензо[f]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-онов с бензиламинами

(1*Z*,4*E*)-1-[(4-Бромбензил)амино]-2-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]-5-(3-нитрофенил)пента-1,4-диен-3-он (29а). К раствору 0.1 г (0.3 ммоль) (*E*)-1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-(3-нитрофенил)проп-2-ен-1-она **17с** в 5 мл MeCN прибавляли 0.05 г (0.3 ммоль) *n*-бромбензиламина и смесь нагревали при кипении в течение 2 ч. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из MeCN. Выход 60 мг (39%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 167–168 °С. ИК: 3375 (NH), 3300–2600 (OH), 1614, 1595, 1514, 1487, 1464, 1437, 1387, 1337, 1306, 1261, 1231, 1186, 1138, 1070, 1013, 997, 802, 777. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 4.01 (с, 2H, CH₂), 4.52 (с, 2H, CH₂N), 7.05 (д, 2H, *J* = 8.3, H Ar), 7.09 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 7.19–7.26 (м, 2H, H Ar), 7.45 (д, 2H, *J* = 8.3, H Ar), 7.56 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.61–7.66 (м, 2H, H Ar), 7.71–7.75 (м, 3H, H Ar), 8.07 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.12–8.15 (м, 3H, H Ar), 8.49 (т, 1H, *J* = 1.7, H Ar), 10.62 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 19.5 (CH₂), 51.5 (CH₂N), 112.6 (C), 118.7 (CH), 119.1 (C), 120.8 (C), 122.6 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 124.9 (CH), 126.4 (2CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (C), 129.4 (2CH), 130.6 (CH), 131.9 (2CH), 134.1 (C), 134.7 (CH), 136.3 (CH), 138.4 (C), 139.0 (C), 148.9 (C), 151.7 (C), 153.9 (CH), 184.2 (C=O). Найдено, %: C 63.99; H 4.31; N 5.07. C₂₉H₂₃BrN₂O₄. Вычислено, %: C 64.10; H 4.27; N 5.16.



1-(4-Бромбензил)-5-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]-2-(3-нитрофенил)-2,3-

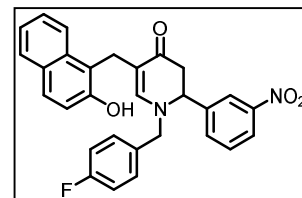
дигидропиридин-4(1*H*)-он (30а). К раствору 0.1 г (0.3 ммоль) (*E*)-1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-(3-нитрофенил)проп-2-ен-1-она **17с** в 5 мл MeCN вносили 0.05 г (0.3 ммоль) *n*-бромбензиламина и нагревали при кипении в течение 16 ч. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ДМФА–MeOH (1:2).



Выход 70 мг (47%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 251–253 °С. ИК: 3200–2500 (OH), 1618, 1524, 1504, 1487, 1435, 1396, 1337, 1250, 1213, 1074, 1009, 978, 814, 797, 745, 735, 689. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.56 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 6.4, H-3), 2.86 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 7.0, H-3), 3.72 (с, 2H, CH₂), 3.98 (д, 1H, *J* = 15.6, CH₂N), 4.38 (д, 1H, *J* = 15.6, CH₂N), 4.70 (т, 1H, *J* = 6.7, H-2), 6.91 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 7.13 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.26 (д. д. д, 1H, *J* = 8.0, 6.9, 1.2, H Ar), 7.32–7.35 (м, 3H, H Ar, H-6), 7.38 (д. д. д, 1H, *J* = 8.5, 6.9, 1.2, H Ar), 7.45 (т, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.56 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.93 (т, 1H, *J* = 1.7, H Ar), 8.06 (д. д, 1H, *J* = 8.0, 1.4, H Ar), 9.82 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 21.9 (CH₂), 43.1 (CH₂), 56.5 (CH₂), 59.4 (CH-2), 109.0 (C), 118.6 (C), 119.3 (CH), 121.3 (C), 122.3 (CH), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C), 130.3 (2CH), 130.6 (CH), 131.9

(2CH), 133.6 (C), 134.1 (CH), 136.6 (C), 141.4 (C), 148.4 (C), 153.2 (C), 154.0 (CH-6), 188.4 (C=O). Найдено, %: С 64.20; Н 4.30; N 5.03. C₂₉H₂₃BrN₂O₄. Вычислено, %: С 64.10; Н 4.27; N 5.16.

1-(4-Фторбензил)-5-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]-2-(3-нитрофенил)-2,3-дигидропиридин-4(1H)-он (30b) получали аналогично соединению **30a**. Выход 85 мг (63%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 244–246 °С (ДМФА–MeOH, 1:2). ИК: 3200–2500 (ОН), 1622, 1605, 1528, 1504, 1435, 1398, 1355, 1252, 1209, 1155, 1076, 982, 814, 737, 689. Спектр ЯМР ¹H (ДМСO-*d*₆): 2.56 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 6.4, H-3), 2.85 (д. д, 1H, *J* = 16.5, 7.1, H-3), 3.71 (с, 2H, CH₂), 3.99 (д, 1H, *J* = 15.4, CH₂N), 4.38 (д, 1H, *J* = 15.4, CH₂N), 4.70 (т, 1H, *J* = 6.7, H-2), 6.94–7.01 (м, 4H, H Ar), 7.13 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.26 (д. д. д, 1H, *J* = 8.0, 6.9, 0.9, H Ar), 7.35 (с, 1H, H-6), 7.39 (д. д. д, 1H, *J* = 8.3, 6.9, 1.2, H Ar), 7.44 (т, 1H, *J* = 7.9, H Ar), 7.56 (уш. д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 7.4, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.93 (т, 1H, *J* = 1.8, H Ar), 8.05 (д. д. д, 1H, *J* = 8.2, 2.3, 0.9, H Ar), 9.83 (с, 1H, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO-*d*₆): 21.9 (CH₂), 43.1 (CH₂), 56.4 (CH₂), 59.4 (CH-2), 108.9 (C), 115.8 (д, ²*J*_{CF} = 21.9, 2CH_{o-F}), 118.7 (C), 119.3 (CH), 122.3 (CH), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C), 130.2 (д, ³*J*_{CF} = 8.6, 2CH_{m-F}), 130.6 (CH), 133.2 (д, ⁴*J*_{CF} = 1.9, C_{n-F}), 133.6 (C), 134.1 (CH), 141.4 (C), 148.4 (C), 153.2 (C), 154.0 (CH-6), 162.1 (д, ¹*J*_{CF} = 242.2, C–F), 188.4 (C=O). Найдено, %: С 72.25; Н 4.75; N 5.74. C₂₉H₂₃FN₂O₄. Вычислено, %: С 72.19; Н 4.80; N 5.81.

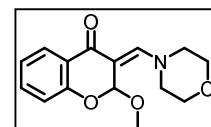


3.3.4. Реакции хромон-3-карбальдегида с N-нуклеофилами

Синтез (*E*)-2-метокси-3-(аминометилен)хроман-4-онов **32a–e** (общая методика).

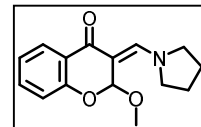
Раствор 1.0 ммоль вторичного циклического амина в 1.5 мл MeOH добавляли по каплям к перемешиваемой суспензии 174 мг (1 ммоль) 3-формилхромона **8** в 1.5 мл MeOH в течение 10 мин. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, затем выдерживали при –30 °С в течение ночи. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией.

(*E*)-2-Метокси-3-(морфолинометилен)хроман-4-он (32a). Выход 132 мг (48%), бесцветные кристаллы, т. пл. 140–142 °С (MeOH). ИК: 1641 (C=O), 1605, 1585, 1539, 1433, 1366, 1342, 1319, 1244, 1180, 1103, 1061, 993, 953, 924, 754, 648. Спектр ЯМР ¹H (ДМСO-*d*₆): 3.33 (с, 3H, OMe), 3.46–3.71 (м, 8H, 4CH₂), 6.10 (с, 1H, H-2), 6.99 (д, 1H, *J* = 8.2, H-8), 7.03 (т. д, 1H, *J* = 7.6, 0.9, H-6), 7.40–7.45 (м, 1H, H-7), 7.59 (с, 1H, NCH=), 7.72 (д. д, 1H, *J* = 7.6, 1.8, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO-*d*₆): 51.5

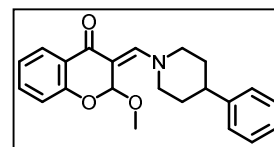


(уш. сигнал, 2CH₂N), 54.9 (OMe), 66.5 (2CH₂O), 99.1 (CH-2), 100.8 (C-3), 118.1 (CH-8), 122.2 (CH-6), 123.5 (C-4a), 126.5 (CH-5), 134.1 (CH-7), 150.2 (NCH=), 156.2 (C-8a), 178.0 (C=O). Найдено, %: 65.36; Н 6.17; N 5.17. C₁₅H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 65.44; Н 6.22; N 5.09.

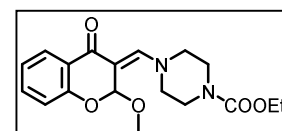
(E)-2-Метокси-3-(пирролидин-1-илметил)хроман-4-он (32b). Выход 124 мг (48%), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–138 °С (PhH). ИК: 1643 (C=O), 1603, 1585, 1531, 1456, 1323, 1304, 1184, 1065, 999, 972, 955, 928, 772, 754, 741. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.75–2.00 (м, 4H, 2CH₂), 3.34 (с, 3H, OMe), 3.40–3.68 (м, 4H, 2CH₂), 6.19 (с, 1H, H-2), 6.98 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 6.70–7.04 (м, 1H, H Ar), 7.38–7.43 (м, 1H, H Ar), 7.73 (д. д, 1H, *J* = 7.8, 1.6, H Ar), 7.81 (с, 1H, NCH=). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 24.4 (уш. сигнал, CH₂), 26.5 (уш. сигнал, CH₂), 48.4 (уш. сигнал, CH₂N), 54.5 (OMe), 55.6 (уш. сигнал, CH₂N), 99.0 (CH-2), 101.2 (C-3), 118.0 (CH), 122.0 (CH), 123.8 (C-4a), 126.5 (CH), 133.8 (CH), 147.5 (NCH=), 156.2 (C-8a), 177.4 (C=O). Найдено, %: С 69.55; Н 6.54; N 5.30. C₁₅H₁₇NO₃. Вычислено, %: С 69.48; Н 6.61; N 5.40.



(E)-2-Метокси-3-[(4-фенилпиперидин-1-ил)метил]хроман-4-он (32c). Выход 192 мг (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 153–155 °С (PhH). ИК: 1641 (C=O), 1605, 1585, 1537, 1456, 1441, 1395, 1360, 1346, 1312, 1277, 1217, 1186, 1175, 1144, 1101, 1069, 1026, 995, 978, 966, 953, 928, 910, 851, 762, 746, 694. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.62–1.90 (м, 4H, 2CH₂), 2.81 (т. т, 1H, *J* = 11.9, 3.7, CHPh), 3.35 (с, 3H, OMe), 3.36–3.49 (м, 2H, CH₂N), 3.82–3.88 (м, 2H, CH₂N), 6.12 (с, 1H, H-2), 6.99 (д, 1H, *J* = 8.3, H Ar), 7.03 (т, 1H, *J* = 7.4, H Ar), 7.15–7.19 (м, 1H, H Ar), 7.23–7.30 (м, 4H, H Ar), 7.40–7.44 (м, 1H, H Ar), 7.65 (с, 1H, NCH=), 7.74 (д. д, 1H, *J* = 7.8, 1.8, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 33.7 (2CH₂), 41.2 (CHPh), 52.8 (уш. сигнал, 2CH₂N), 54.9 (OMe), 99.4 (CH-2), 100.4 (C-3), 118.0 (CH), 122.2 (CH), 123.6 (C-4a), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (2CHPh), 129.0 (2CHPh), 133.9 (CH), 145.6 (CPh), 150.2 (NCH=), 156.2 (C-8a), 177.8 (C=O). Найдено, %: С 75.72; Н 6.58; N 3.91. C₂₂H₂₃NO₃. Вычислено, %: С 75.62; Н 6.63; N 4.01



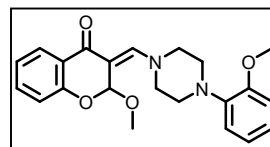
Этил-(E)-4-[(2-метокси-4-оксохроман-3-илиден)метил]пиперазин-1-карбоксилат (32d). Выход 221 мг (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 153–155 °С (MeOH). ИК: 1707 (C=O), 1647 (C=O), 1609, 1589, 1553, 1433, 1331, 1283, 1238, 1209, 1125, 1069, 1030, 1011, 962, 935, 764, 741, 689. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.17 (т, 3H, *J* = 7.1, CH₃CH₂), 3.35 (с, 3H, OMe), 3.42–3.62 (м, 8H, 4CH₂), 4.03 (к, 2H, *J* = 7.1, CH₃CH₂), 6.10 (с, 1H H-2), 6.99 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.01–7.05 (м, 1H, H Ar), 7.40–7.45 (м, 1H, H Ar), 7.61 (с, 1H, NCH=), 7.72 (д. д, 1H, *J* = 7.8, 1.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 15.1 (CH₃CH₂), 43.7 (уш. сигнал, 2CH₂), 51.0 (уш. сигнал, 2CH₂), 54.9 (OMe), 61.6 (CH₃CH₂), 99.1 (CH-2), 101.1 (C-3), 118.1 (CH-8), 122.2



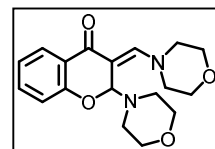
(CH-6), 123.5 (C-4a), 126.5 (CH-5), 134.1 (CH-7), 150.0 (NCH=), 155.0 (CO₂Et), 156.2 (C-8a), 178.0 (C=O). Найдено, %: С 62.51; Н 6.37; N 7.95. C₁₈H₂₂N₂O₅. Вычислено, %: С 62.42; Н 6.40; N 8.09.

(E)-2-Метокси-3-[(4-(2-метоксифенил)пиперазин-1-ил)метилен]хроман-4-он

(32e). Выход 209 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 161–162 °С (MeOH). ИК: 1641 (C=O), 1605, 1585, 1545, 1497, 1439, 1341, 1319, 1234, 1215, 1105, 1070, 1059, 1028, 999, 951, 935, 918, 752. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.96–3.12 (м, 4H, 2CH₂), 3.36 (с, 3H, OMe), 3.60–3.73 (м, 4H, 2CH₂), 3.77 (с, 3H, OMe), 6.15 (с, 1H, H-2), 6.83–7.05 (м, 6H, H Ar), 7.40–7.45 (м, 1H, H Ar), 7.64 (с, 1H, NCH=), 7.74 (д. д, 1H, *J* = 7.8, 1.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 50.8 (2CH₂), 51.7 (уш. сигнал, 2CH₂), 54.9 (OMe), 55.9 (OMe), 99.2 (CH-2), 100.7 (C-3), 112.4 (CH), 118.1 (CH), 118.9 (CH), 121.4 (CH), 122.2 (CH), 123.56 (C), 123.63 (CH), 126.5 (CH), 134.1 (CH), 140.8 (C), 150.1 (NCH=), 152.5 (C–OMe), 156.2 (C-8a), 178.0 (C=O). Найдено, %: С 69.52; Н 6.29; N 7.27. C₂₂H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 69.46; Н 6.36; N 7.36.



(E)-2-Морфолино-3-(морфолинометилен)хроман-4-он (33). Раствор 348 мг (4 ммоль) морфолина в 1.5 мл EtOH прикапывали при перемешивании к суспензии 348 мг (2 ммоль) 3-формилхромона **8** в 4 мл EtOH в течение 10 мин. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч, затем выдерживалась при –30 °С в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из EtOH. Выход 442 мг (67%), желтые кристаллы, т. пл. 183–184 °С. ИК: 1630 (C=O), 1601, 1582, 1530, 1510, 1462, 1435, 1325, 1304, 1296, 1244, 1219, 1152, 1111, 1015, 972, 943, 930, 901, 781, 772, 752. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.42 (уш. с, 2H, CH₂N), 2.71–2.76 (м, 2H, CH₂N), 3.40 (уш. с, 4H, 2CH₂N), 3.54–3.76 (м, 8H, 4CH₂O), 5.98 (с, 1H, H-2), 6.87–6.93 (м, 2H, H-6,8), 7.37 (д. д. д, 1H, *J* = 8.9, 7.3, 1.8, H-7), 7.67–7.70 (м, 2H, H-5, NCH=). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 47.3 (2CH₂N), 52.1 (уш. сигнал, 2CH₂N), 66.9 (2CH₂O), 67.0 (2CH₂O), 91.1 (CH-2), 97.8 (C-3), 116.6 (CH), 120.9 (CH), 122.6 (C), 126.6 (CH), 134.4 (CH), 149.7 (NCH=), 159.8 (C-8a), 178.7 (C=O). Найдено, %: С 65.51; Н 6.66; N 8.35. C₁₈H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: С 65.44; Н 6.71; N 8.48.



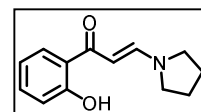
Рентгеноструктурное исследование (E)-2-морфолино-3-(морфолинометилен)хроман-4-она (33). Кристаллы выращены из EtOH путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.20×0.20×0.20 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: а 8.0548 (3), b 12.2191 (8), с 16.5296 (8) Å; α 90.00, β 90.00, γ 90.00°; V 1626.88 (15) Å³; M 330.38, *d*_{выч} 1.349 г/см³; Z 4; пространственная группа P2₁2₁2₁;

$\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.79 mm^{-1} ; $F(000)$ 704. Зарегистрировано 3183 независимых отражения, R_1 0.0390 ($wR_2 = 0.100$). Депонент CCDC 1936674.

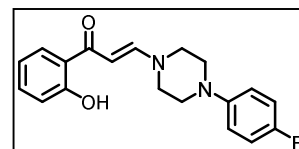
Синтез (E)-1-(2-гидроксифенил)-3-аминопроп-2-енонов 34a,b (общая методика).

Раствор 2 ммоль вторичного циклического амина в 1.5 мл EtOH добавляли по каплям к перемешиваемой суспензии 174 мг (1 ммоль) 3-формилхромена **8** в 1.5 мл EtOH в течение 10 мин. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, затем выдерживали при -30 °C в течение ночи. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией.

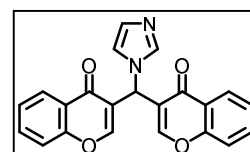
(E)-1-(2-Гидроксифенил)-3-(пирролидин-1-ил)проп-2-ен-он (34a). Выход 115 мг (53%), желтые кристаллы, т. пл. 135–137 °C (PhH). ИК: 3300–2500 (OH), 1632 (C=O), 1603, 1587, 1512, 1435, 1350, 1317, 1263, 1219, 1188, 1177, 1144, 1103, 1067, 1026, 1003, 953, 939, 914, 810, 745. Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6): 1.79–1.86 (м, 2H, CH₂), 1.90–1.97 (м, 2H, CH₂), 3.28–3.32 (м, 2H, CH₂N), 3.57–3.61 (м, 2H, CH₂N), 5.83 (д, 1H, $J = 12.1$, CH=CHN), 6.76–6.80 (м, 2H, H Ar), 7.29–7.34 (м, 1H, H Ar), 7.84 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 8.04 (д, 1H, $J = 12.1$, CH=CHN), 14.49 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6): 25.1 (CH₂), 25.2 (CH₂), 47.8 (CH₂N), 53.0 (CH₂N), 90.7 (CH=CHN), 118.0 (CH), 118.5 (CH), 120.5 (C), 129.2 (C), 134.3 (CH), 151.7 (CH=CHN), 163.0 (C), 190.1 (C=O). Найдено, %: C 71.91; H 7.05; N 6.34. C₁₃H₁₅NO₂. Вычислено, %: C 71.87; H 6.96; N 6.45.



(E)-3-[4-(4-Фторфенил)пиперазин-1-ил]-1-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он (34b). Выход 140 мг (43%), желтые кристаллы, т. пл. 126–127 °C (EtOH). ИК: 3200–2400 (OH), 1624 (C=O), 1609, 1580, 1537, 1508, 1487, 1460, 1454, 1431, 1383, 1339, 1288, 1279, 1227, 1198, 1182, 1150, 1126, 1020, 962, 887, 827, 762. Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6): 3.13–3.16 (м, 4H, 2CH₂), 3.66 (уш. с, 4H, 2CH₂), 6.23 (д, 1H, $J = 12.2$, CH=CHN), 6.78–6.82 (м, 2H, H Ar), 6.96–7.07 (м, 4H, H Ar), 7.31–7.36 (м, 1H, H Ar), 7.91–7.96 (м, 2H, CH=CHN, H Ar), 14.41 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6): 45.7 (CH₂), 48.9 (CH₂), 50.3 (CH₂), 53.2 (CH₂), 90.0 (CH=CHN), 115.9 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21.0$, 2CH_{o-F}), 118.1 (CH), 118.5 (д, $^3J_{\text{CF}} = 6.7$, 2CH_{m-F}), 118.6 (CH), 120.6 (C), 129.5 (CH), 134.5 (CH), 147.9 (C_{n-F}), 154.4 (CH=CHN), 156.9 (д, $^1J_{\text{CF}} = 235.6$, C–F), 163.0 (C), 191.3 (C=O). Найдено, %: C 69.92; H 5.87; N 8.58. C₁₉H₁₉FN₂O₂. Вычислено, %: C 69.96; H 5.81; N 8.62.

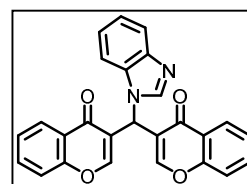


3,3'-[(1H-Имидазол-1-ил)метилен]бис(4H-хромен-4-он) (35a). Смесь 174 мг (1 ммоль) 3-формилхромена **8** и 68 мг (1 ммоль) имидазола в 5 мл MeOH нагревали при кипении в течение 35 ч. Раствор выдерживался при -30 °C в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH. Выход 104 мг (28%), бесцветные кристаллы, т. пл. 216–217 °C (MeOH).



ИК: 1634 (C=O), 1607, 1574, 1476, 1464, 1408, 1396, 1356, 1321, 1248, 1217, 1179, 1167, 1157, 1136, 1113, 1090, 1020, 957, 908, 856, 824, 773, 756, 692, 660. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 6.81 (с, 1H, CHN), 6.93 (с, 1H, H_{Az}), 7.32 (с, 1H, H_{Az}), 7.49 (т, 2H, $J = 7.6$, H Ar), 7.64 (д, 2H, $J = 8.5$, H Ar), 7.78–7.83 (м, 3H, H Ar, H_{Az}-2), 7.99 (с, 2H, H $_{\alpha}$ -пиран), 8.03 (д, 2H, $J = 7.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 49.3 (CHN), 119.1 (2CH), 119.9 (CH_{Az}), 121.8 (2C), 123.7 (2C), 125.6 (2CH), 126.3 (2CH), 129.3 (CH_{Az}), 135.1 (2CH), 138.2 (CH_{Az}), 156.1 (2CH $_{\alpha}$ -пиран), 156.5 (2C-8a), 175.4 (2C=O). Найдено, %: C 71.28; H 3.74; N 7.44. C₂₂H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 71.35; H 3.81; N 7.56.

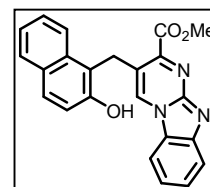
3,3'-[(1*H*-Бензо[*d*]имидазол-1-ил)метилен]бис(4*H*-хромен-4-он) (35b). Смесь 174 мг (1 ммоль) 3-формилхромена и 118 мг (1 ммоль) бензимидазола



нагревали при кипении в 5 мл MeOH в течение 40 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 3 мл PhMe при нагревании. Полученную смесь выдерживали при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ночи, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 105 мг (25%), бесцветные кристаллы, т. пл. $287\text{--}289\text{ }^\circ\text{C}$ (PhMe–MeOH, 7:3). ИК: 1636 (C=O), 1611, 1462, 1406, 1377, 1352, 1319, 1287, 1240, 1215, 1171, 1157, 1140, 868, 822, 802, 791, 772, 760, 741, 692. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 6.91 (с, 1H, CHN), 7.24–7.31 (м, 2H, H_{Az}), 7.34–7.37 (м, 1H, H_{Az}), 7.41–7.47 (м, 4H, H Ar), 7.69 (д. д. д, 2H, $J = 8.7, 7.4, 1.6$, H Ar), 7.83 (д. д, 1H, $J = 6.6, 1.8$, H_{Az}), 7.99 (с, 2H, H $_{\alpha}$ -пиран), 8.16 (с, 1H, H_{Az}-2), 8.20 (д. д, 2H, $J = 8.0, 1.4$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 49.9 (CHN), 110.3 (CH_{Az}), 118.4 (2CH), 119.8 (2C), 120.8 (CH_{Az}), 122.8 (CH_{Az}), 123.5 (CH_{Az}), 124.0 (2C), 125.9 (2CH), 126.0 (2CH), 133.3 (C_{Az}), 134.4 (2CH), 142.7 (CH_{Az}-2), 144.0 (C_{Az}), 156.0 (2CH $_{\alpha}$ -пиран), 156.4 (2C-8a), 176.2 (2C=O). Найдено, %: C 74.35; H 3.78; N 6.59. C₂₆H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: C 74.28; H 3.84; N 6.66.

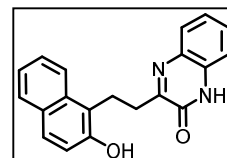
3.3.5. Взаимодействие метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацета с 1,3- и 1,4-*N,N*-бинуклеофилами

3-Метил-[(2-гидрокси-нафталин-1-ил)метил]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-2-карбоксилат (36). К раствору 133 мг (1.0 ммоль) 2-аминобензимидазола в 5 мл ДМФА добавляли 40 мг (1.0 ммоль) NaH (в виде 60% суспензии в парафине), смесь перемешивали при комнатной температуре до прекращения выделения водорода, далее добавляли 268 мг (1.0 ммоль) хромена **16a**. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, выливали в 10 мл воды, подкисляли АсОН до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали MeOH и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 268 мг (70%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. $250\text{--}252\text{ }^\circ\text{C}$. ИК: 3200–2800 (ОН), 1728 (C=O),



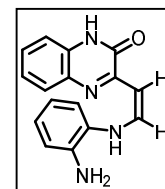
1639, 1585, 1512, 1489, 1327, 1238, 1211, 1196, 1165, 1083, 995, 833, 810, 748. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.82 (с, 3H, OMe), 4.53 (с, 2H, CH₂), 7.21–7.29 (м, 3H, H Ar), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.45–7.49 (м, 1H, H Ar), 7.73–7.83 (м, 4H, H Ar), 8.07 (д, 1H, $J = 8.3$, H Ar), 8.76 (с, 1H, H-4), 9.91 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 24.8 (CH₂), 53.4 (OMe), 113.4 (CH), 114.8 (C), 118.1 (C), 118.7 (CH), 120.0 (CH), 122.4 (CH), 123.0 (CH), 123.2 (CH), 126.99 (C), 127.04 (CH), 127.07 (CH), 128.9 (C), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 133.6 (C), 135.3 (CH), 144.9 (C), 148.5 (C), 154.1 (C), 155.5 (C), 165.7 (CO₂Me). Найдено, %: C 72.09; H 4.41; N 10.92. C₂₃H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: C 72.05; H 4.47; N 10.96.

3-[2-(2-Гидроксинафталин-1-ил)этил]хиноксалин-2(1H)-он (37). Смесь 268 мг (1.0 ммоль) хромена **16a** и 216 мг (2.0 ммоль) *o*-фенилендиамина нагревали при кипении в 8 мл ДХЭ в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из смеси ДМФА–MeOH (1:1). Выход 149 мг (47%), бесцветные



кристаллы, т. пл. 287–290 °С (с разл.). ИК: 3015–2770 (OH), 1665 (C=O), 1618, 1597, 1572, 1462, 1433, 1406, 1381, 1331, 1319, 1267, 1233, 1152, 1144, 1113, 1030, 988, 899, 853, 806, 775, 737. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.00 (т, 2H, $J = 7.9$, CH₂), 3.36 (т, 2H, $J = 7.9$, CH₂), 7.12 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.21–7.29 (м, 3H, H Ar), 7.40–7.46 (м, 2H, H Ar), 7.60 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.69 (д, 1H, $J = 7.3$, H Ar), 7.74 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.06 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 9.55 (с, 1H, OH), 12.30 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 22.3 (CH₂), 34.0 (CH₂), 115.8 (CH), 118.5 (CH), 119.0 (C), 122.7 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 126.7 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (C), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 132.2 (C), 132.4 (C), 133.7 (C), 152.9 (C), 155.3 (C–OH), 162.1 (C=O). Найдено, %: C 75.99; H 5.05; N 8.80. C₂₀H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 75.93; H 5.10; N 8.86.

(Z)-3-(2-[(2-Аминофенил)амино]винил]хиноксалин-2(1H)-он (38). Смесь 200 мг (1.0 ммоль) метоксалилвинилморфолина **2i** и 216 мг (2.0 ммоль) *o*-фенилендиамина нагревали при кипении в 8 мл EtOH в течение 5 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из MeCN. Выход 186 мг (67%), красные



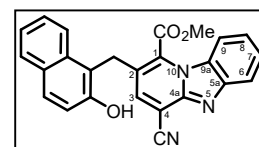
кристаллы, т. пл. 206–208 °С (с разл.). ИК: 3374, 3314, 2972, 2887, 2841, 1682 (C=O), 1616, 1605, 1589, 1518, 1487, 1429, 1350, 1294, 1265, 1202, 1148, 1113, 1069, 1042, 1028, 916, 889, 854, 810, 735. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 4.80 (с, 2H, NH₂), 5.97 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 6.68–6.71 (м, 1H, H Ar), 6.78–6.81 (м, 1H, H Ar), 6.85 (д, 1H, $J = 7.3$, H Ar), 7.16–7.27 (м, 4H, H Ar, Нолефин), 7.60 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 7.72 (д, д, 1H, $J = 11.9, 8.2$, Нолефин), 12.05 (с, 1H, NH–CO), 12.25 (д, 1H, $J = 11.9$, NH–CH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 91.3 (CH), 114.7 (CH), 115.5 (CH), 118.1 (CH), 119.5 (CH), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 130.0 (C), 130.5

(C), 132.8 (C), 138.0 (C), 140.3 (CH), 155.3 (C), 156.1 (C=O). Найдено, %: С 69.11; Н 5.02; N 20.07. C₁₆H₁₄N₄O. Вычислено, %: С 69.05; Н 5.07; N 20.13.

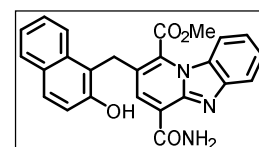
3.4. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с С-нуклеофилами

3.4.1. Реакция метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата с 2-цианометилбензимидазолом

Метил-4-циано-2-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-1-карбоксилат (39). Смесь 268 мг (1.0 ммоль) хромена **16a** и 157 мг (1.0 ммоль) 2-цианометилбензимидазола нагревали при кипении в 8 мл MeOH в присутствии 0.14 мл (1.0 ммоль) Et₃N в течение 3 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 293 мг (72%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 198–200 °С. ИК: 3200–2800 (ОН), 2237 (CN), 1724 (C=O), 1636, 1585, 1516, 1443, 1396, 1300, 1261, 1238, 1188, 1165, 991, 914, 860, 806, 744, 687. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 4.16 (с, 3H, OMe), 4.36 (с, 2H, CH₂), 7.20 (т, 1H, *J* = 7.4, H Ar), 7.25 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.35–7.43 (м, 2H, H Ar), 7.54 (т, 1H, *J* = 7.7, H Ar), 7.58 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.62 (с, 1H, H-3), 7.72–7.75 (м, 2H, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 10.11 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 25.5 (CH₂), 54.8 (OCH₃), 102.8 (C-4), 113.3 (CH), 115.0 (C), 115.4 (CN), 118.6 (CH), 120.8 (CH), 122.1 (C), 122.7 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (C), 128.8 (C), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 132.3 (C-1), 133.6 (C), 139.1 (CH-3), 144.7 (C), 144.8 (C), 154.1 (C-OH), 163.0 (C=O). Найдено, %: С 73.66; Н 4.24; N 10.25. C₂₅H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: С 73.70; Н 4.21; N 10.31.



Метил-4-карбамоил-2-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-1-карбоксилат (40). Смесь 268 мг (1.0 ммоль) хромена **16a** и 157 мг (1.0 ммоль) 2-цианометилбензимидазола в 8 мл AcOH нагревали при кипении в течение 5 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 285 мг (67%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 203–205 °С. ИК: 3200–2800 (ОН, NH₂), 1724 (C=O), 1636, 1585, 1516, 1439, 1396, 1300, 1261, 1188, 1165, 991, 914, 860, 806, 745. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 4.25 (с, 3H, OMe), 4.40 (с, 2H, CH₂), 7.23–7.29 (м, 2H, H Ar), 7.35–7.39 (м, 1H, H Ar), 7.43–7.47 (м, 1H, H Ar), 7.56–7.60 (м, 1H, H Ar), 7.66 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.76–7.83 (м, 3H, H Ar), 7.87 (с, 1H, H-3), 7.93 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.13 (д, 1H, *J* = 2.5, NH), 9.60 (д, 1H, *J* = 2.5, NH), 10.07 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 25.6 (CH₂), 54.8 (OCH₃), 113.3 (CH), 115.3 (C), 118.6 (CH), 120.3 (CH), 122.0 (C), 122.6 (C), 122.7 (CH), 123.1 (2CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (C), 128.8



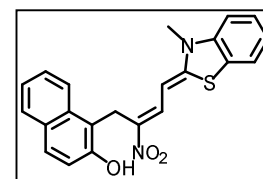
(C), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 130.8 (C), 133.8 (C), 134.2 (CH), 143.6 (C), 145.6 (C), 154.1 (C), 163.3 (C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: С 70.64; Н 4.47; N 9.83. C₂₅H₁₉N₃O₄. Вычислено, %: С 70.58; Н 4.50; N 9.88.

Рентгеноструктурное исследование метил-4-карбамоил-2-[(2-гидроксиафталин-1-ил)метил]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-1-карбоксилата (40). Кристаллы выращены из смеси ДМФА–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.29×0.27×0.13 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: *a* 8.3105 (3), *b* 16.8890 (8), *c* 28.4939 (13) Å; α 90.00, β 90.00, γ 90.00°; *V* 3999.3 (3) Å³; *M* 425.43, *d*_{выч} 1.413 г/см³; *Z* 8; пространственная группа *Pbca*; μ(MoKα) 0.10 мм⁻¹; *F*(000) 1776. Зарегистрировано 7786 независимых отражений, *R*₁ 0.066 (*wR*₂ = 0.170). Депонент CCDC 2363379.

3.4.2. Взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия

Получение [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов 41а–*f* (общая методика). К раствору 1 ммоль бензохромена **6b**, **16a**, **4c** и 275 мг (1 ммоль) иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия в 8 мл MeOH добавляли 0.17 мл (1.2 ммоль) Et₃N, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из смеси ДМФА–MeOH (1:4).

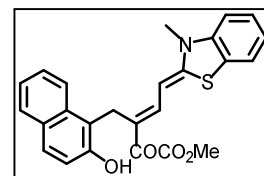
1-[(2*E*,4*Z*)-4-(3-Метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-2-нитробут-2-ен-1-ил]нафталин-2-ол (41а). Выход 250 мг (64%), темно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 195–198 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.31 (с, 3H, CH₃), 4.45 (с, 2H, CH₂), 5.87 (д, 1H, *J* = 13.5, CH=CSN), 7.12–7.41 (м, 6H, H Ar), 7.63–7.82 (м, 4H, H Ar), 8.02 (д, 1H, *J* = 13.5, CH=CNO₂), 10.07 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 22.9 (CH₂), 32.7 (CH₃), 89.7 (CH=CSN), 112.4 (CH), 116.5 (C), 118.3 (CH), 123.0 (2CH), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (C), 126.9 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C), 129.0 (CH), 134.0 (C), 135.8 (C), 136.7 (CH=CNO₂), 142.5 (C), 153.0 (C–OH), 161.9 (CNS). Найдено, %: С 67.61; Н 4.61; N 7.09; S 8.12. C₂₂H₁₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 67.68; Н 4.65; N 7.17; S 8.21.



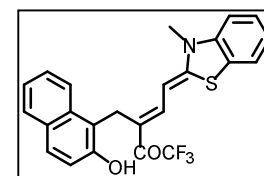
Рентгеноструктурное исследование 1-[(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-2-нитробут-2-ен-1-ил]нафталин-2-ола (41а). Кристаллы выращены из смеси ацетон–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами

0.46×0.07×0.06 мм. Кристаллы принадлежат к тетрагональной сингонии: a 31.9739 (9), b 31.9739 (9), c 7.50934 (15) Å; α 90.00, β 90.00, γ 90.00°; V 7677.0 (5) Å³; M 390.44, $d_{\text{выч}}$ 1.351 г/см³; Z 16; пространственная группа $I4_1/a$; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 1.713 мм⁻¹; $F(000)$ 3264. Зарегистрировано 4035 независимых отражений, R_1 0.0840 ($wR_2 = 0.2062$). Депонент CCDC 2181380.

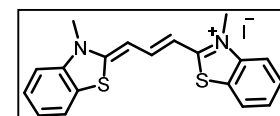
Метил-(3*E*,5*Z*)-3-[(2-гидроксиафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-2-оксопент-3-еноат (41b). Выход 295 мг (68%), красные кристаллы, т. пл. 211–214 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.32 (с, 3H, NCH₃), 3.81 (с, 3H, OCH₃), 4.07 (с, 2H, CH₂), 6.15 (д, 1H, $J = 12.5$, CH=CSN), 6.98 (д, 1H, $J = 12.5$, CH=CCO), 7.03–7.08 (м, 1H, H Ar), 7.17–7.32 (м, 5H, H Ar), 7.58 (д, 1H, $J = 7.6$, H Ar), 7.60 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.69 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 7.81 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 10.10 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 19.7 (CH₂), 32.6 (NCH₃), 52.4 (OCH₃), 91.4 (CH=CSN), 112.0 (CH), 118.2 (CH, C), 122.3 (C), 122.8 (CH), 122.9 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (C), 124.2 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C), 134.1 (C), 142.5 (C), 147.6 (CH=CO), 152.6 (C–OH), 160.3 (CNS), 168.0 (CO₂Me), 184.6 (C=O). Найдено, %: C 69.49; H 4.86; N 3.16; S 7.31. C₂₅H₂₁NO₄S. Вычислено, %: C 69.59; H 4.91; N 3.25; S 7.43.



(3*E*,5*Z*)-3-[(2-Гидроксиафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он (41c). Выход 400 мг (91%), темно-красные кристаллы, т. пл. 217–220 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.39 (с, 3H, CH₃), 4.14 (с, 2H, CH₂), 6.24 (д, 1H, $J = 12.8$, CH=CSN), 7.09–7.42 (м, 7H, H Ar, CH=CCO), 7.61 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.66 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 7.69–7.73 (м, 2H, H Ar), 10.14 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 21.1 (CH₂), 32.9 (CH₃), 92.4 (CH=CSN), 112.6 (CH), 118.2 (2CH), 119.2 (C), 120.0 (к, ¹ $J_{\text{CF}} = 290.4$, CF₃), 122.9 (CH), 123.0 (CH), 123.9 (CH), 124.0 (CH, C), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C), 134.0 (C), 142.4 (C), 145.9 (CH=CCO), 152.6 (C–OH), 162.4 (CNS), 174.8 (к, ² $J_{\text{CF}} = 28.8$, C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (ДМСО-*d*₆): –64.1 (с, CF₃). Найдено, %: C 65.37; H 4.07; N 3.09; S 7.14. C₂₄H₁₈F₃NO₂S. Вычислено, %: C 65.30; H 4.11; N 3.17; S 7.25.



Иодид 3-метил-2-[(1*E*,3*Z*)-3-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия (43). К суспензии 335 мг (1 ммоль) 2-нитро-1-(*n*-хлор)-1*H*-бензо[*f*]хромена **6i** или 315 мг (1 ммоль) 2-нитро-1-(*n*-толил)-1*H*-бензо[*f*]хромена **6h** и 550 мг (2 ммоль) иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия в 12 мл MeOH добавляли 0.17 мл (1.2 ммоль) Et₃N, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, выпавший осадок

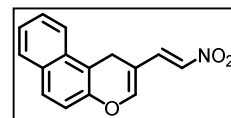


отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из смеси ДМФА–MeOH (1:8). Выход 413 мг (89%, из соединения **6i**), 427 мг (92%, из соединения **6h**), темно-красные кристаллы, т. пл. 271–274 °С (с разл.) (лит. т. пл. 273–275 °С [115]). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.75 (с, 6H, 2CH₃), 6.48 (д, 2H, *J* = 12.6, CH=CSN), 7.29–7.32 (м, 2H, H-5), 7.46–7.49 (м, 2H, H-6), 7.61–7.67 (м, 3H, CH=CHCSN, H-7), 7.91 (д, 2H, *J* = 7.8, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 34.0 (2CH₃), 99.4 (2CH=CSN), 114.0 (2CH), 123.4 (2CH), 125.3 (2C–S), 125.6 (2CH), 128.5 (2CH), 142.3 (2C–N), 146.5 (CH=CHCSN), 165.3 (2CNS). Найдено, %: С 49.05; Н 3.74; N 5.94; S 13.69. C₁₉H₁₇IN₂S₂. Вычислено, %: С 49.14; Н 3.69; N 6.03; S 13.81.

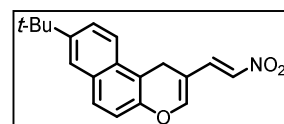
3.4.3. β-Карбонилзамещенные 1*H*-бензо[*f*]хромены в условиях реакции Анри

Синтез 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов (общая методика). Смесь 1.0 ммоль хромена **3,10,14,15** и 115 мг (1.5 ммоль) NH₄OAc в 5 мл MeNO₂ или EtNO₂ (для **44e**) нагревали при кипении в течение 1.5–24 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из EtOAc. В случае соединения **44e** продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1).

(*E*)-2-(2-Нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (44a**).** Время реакции 1.5 ч. Выход 157 мг (62%), желтые кристаллы, т. пл. 218–220 °С. ИК: 1643, 1605, 1593, 1485, 1462, 1346, 1323, 1273, 1261, 1219, 1173, 1057, 964, 799, 737, 683. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.73 (2H, с, CH₂), 7.24 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.60–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.73 (д, 1H, *J* = 13.1, CH=CHNO₂), 7.77 (1H, с, H-3), 7.84 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.92 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.99 (д, 1H, *J* = 13.1, CH=CHNO₂), 8.05 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 21.2 (CH₂), 109.9 (C), 112.5 (C), 117.7 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (CH), 127.6 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (C), 132.0 (C), 135.6 (CH), 139.5 (CH), 146.9 (C), 151.4 (CH-3). Найдено, %: С 71.20; Н 4.32; N 5.46. C₁₅H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 71.14; Н 4.38; N 5.53.

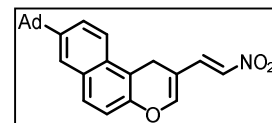


(*E*)-8-(*tert*-Бутил)-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (44b**).** Время реакции 1.5 ч. Выход 185 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 189–191 °С. ИК: 2959 (CH, *t*-Bu), 1650, 1612, 1597, 1504, 1472, 1335, 1321, 1269, 1260, 1223, 1209, 1059, 947, 903, 804, 768, 719, 702. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.43 (с, 9H, *t*-Bu), 3.69 (с, 2H, CH₂), 7.16 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.22 (д, 1H, *J* = 13.2, CH=CHNO₂), 7.26 (1H, с, H-3), 7.70–7.74 (м, 3H, H Ar), 7.78 (д, 1H, *J* = 1.4, H-7), 7.82 (д, 1H, *J* = 13.1, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.1 (CH₂), 31.3 (Me₃C), 34.9 (Me₃C), 108.4 (C), 110.7 (C), 117.2 (CH), 122.2 (CH), 123.8 (CH), 126.2 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (C), 131.1

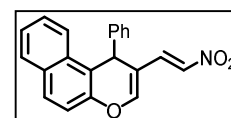


(C), 134.1 (CH), 138.4 (CH), 146.7 (C), 148.3 (C), 150.4 (CH-3). Найдено, %: C 73.71; H 6.21; N 4.42. C₁₉H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 73.77; H 6.19; N 4.53.

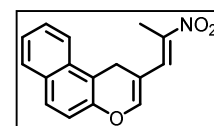
(E)-8-(Адамантан-1-ил)-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[*f*]хромен (44c). Время реакции 1.5 ч. Выход 213 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 227–230 °С (с разл.). ИК: 2901, 2847 (CH Ad), 1645, 1611, 1597, 1504, 1472, 1450, 1335, 1323, 1215, 1163, 984, 972, 957, 800, 708, 671. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.82 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.02 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.15 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.67 (с, 2H, CH₂), 7.15 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.22 (д, 1H, *J* = 13.3, CH=CHNO₂), 7.24 (с, 1H, H-3), 7.71–7.76 (м, 4H, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 13.3, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.1 (CH₂), 29.0 (3CH Ad), 36.4 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 108.4 (C), 110.7 (C), 117.1 (CH), 122.2 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (C), 131.2 (C), 134.1 (CH), 138.4 (CH), 146.7 (C), 148.5 (C), 150.4 (CH-3). Найдено, %: C 77.52; H 6.48; N 3.51. C₂₅H₂₅NO₃. Вычислено, %: C 77.49; H 6.50; N 3.61.



(E)-2-(2-Нитровинил)-1-фенил-1H-бензо[*f*]хромен (44d). Время реакции 12 ч. Выход 214 мг (65%), желтые кристаллы, т. пл. 204–206 °С. ИК: 1643, 1620, 1589, 1504, 1327, 1254, 1219, 1157, 968, 833, 802, 745, 706. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 5.74 (с, 1H, H-1), 7.03–7.07 (м, 1H, H Ar), 7.18–7.22 (м, 2H, H Ar), 7.39–7.42 (м, 2H, H Ar), 7.49–7.53 (м, 3H, H Ar), 7.85 (д, 1H, *J* = 13.5, CH=CHNO₂), 7.87 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ph), 7.96 (с, 1H, H-3), 7.97 (д, 1H, *J* = 13.5, CH=CHNO₂), 8.28 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 35.9 (CH-1), 115.2 (C), 117.0 (C), 117.9 (CH), 124.1 (CH), 125.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (2CH), 129.1 (3CH), 129.8 (CH), 131.1 (C), 131.8 (C), 135.7 (CH), 138.6 (CH), 144.5 (C), 147.4 (C), 151.5 (CH-3). Найдено, %: C 76.61; H 4.54; N 4.14. C₂₁H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 76.58; H 4.59; N 4.25.

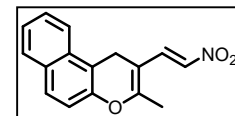


(E)-2-(2-Нитропроп-1-ен-1-ил)-1H-бензо[*f*]хромен (44e). Время реакции 3 ч. Выход 136 мг (51%), желтые кристаллы, т. пл. 180–182 °С. ИК: 1634, 1616, 1591, 1489, 1470, 1437, 1398, 1319, 1298, 1213, 1175, 968, 937, 880, 860, 816, 746, 735. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.57 (с, 3H, Me), 3.99 (с, 2H, CH₂), 7.07 (с, 1H), 7.13 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.58–7.62 (м, 1H, H Ar), 7.67 (с, 1H, H Ar), 7.716 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.724 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.84 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.4 (CH₃), 23.7 (CH₂), 109.1 (C), 110.6 (C), 117.3 (CH), 122.2 (CH), 125.2 (CH), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 131.0 (C), 131.7 (C), 133.0 (CH), 144.2 (C), 147.0 (C), 149.4 (CH). Найдено, %: C 71.96; H 4.92; N 5.31. C₁₆H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 71.90; H 4.90; N 5.24.



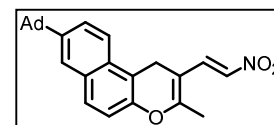
(E)-3-Метил-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[*f*]хромен (45a). Время реакции 3 ч. Выход 136 мг (51%), желтые кристаллы, т. пл. 222–224 °С. ИК: 1651, 1593, 1485, 1466, 1435,

1400, 1323, 1269, 1211, 1177, 984, 949, 810, 802, 733. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 2.32 (с, 3H, CH₃), 3.69 (с, 2H, CH₂), 7.23 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.58–7.63 (м, 1H, H Ar), 7.74 (д, 1H, $J = 12.8$, CH=CHNO₂), 7.83 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.91 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.11 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 8.14 (д, 1H, $J = 12.8$, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 17.1 (CH₂), 22.3 (CH₃), 103.8 (C), 112.7 (C), 117.4 (CH), 124.0 (CH), 125.7 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 130.9 (C), 131.8 (C), 135.2 (CH), 138.0 (CH), 146.8 (C), 158.6 (C). Найдено, %: C 71.85; H 4.86; N 5.16. C₁₆H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 71.90; H 4.90; N 5.24.



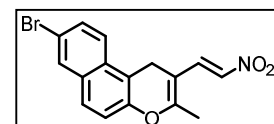
Рентгеноструктурное исследование (E)-3-метил-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[f]хромена (45a). Кристаллы выращены из смеси CHCl₃–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.29×0.07×0.03 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: a 7.0653 (3), b 11.8668 (6), c 31.0043 (12) Å; α 90.0, β 91.910 (4), γ 90.0°; V 2598.0 (2) Å³; M 267.27, $d_{\text{выч}}$ 1.367 г/см³; Z 8; пространственная группа P2₁/c; μ(MoKα) 0.780 мм⁻¹; F(000) 1120. Зарегистрировано 5416 независимых отражений, R₁ 0.0636 (wR₂ = 0.1914). Депонент CCDC 2295523.

(E)-8-(Адамантан-1-ил)-3-метил-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[f]хромен (45b). Время реакции 3 ч. Выход 221 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 319–321 °С (с разл.). ИК: 2905, 2847 (CH Ad), 1649,



1599, 1497, 1447, 1321, 1227, 1103, 980, 941, 881, 800, 735, 704, 671. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 1.82 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.02 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.15 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.33 (с, 3H, CH₃), 3.61 (с, 2H, CH₂), 7.17 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 7.17 (д, 1H, $J = 13.1$, CH=CHNO₂), 7.69–7.75 (м, 4H, H Ar), 8.19 (д, 1H, $J = 13.1$, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 17.1 (CH₃), 22.0 (CH₂), 29.0 (3CH Ad), 36.4 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 102.7 (C), 111.2 (C), 116.9 (CH), 122.2 (CH), 123.8 (CH), 125.5 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (C), 131.0 (C), 133.3 (CH), 137.4 (CH), 146.5 (C), 148.3 (C), 158.7 (C). Найдено, %: C 77.70; H 6.83; N 3.38. C₂₆H₂₇NO₃. Вычислено, %: C 77.78; H 6.78; N 3.49.

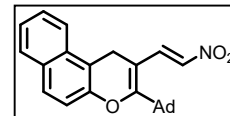
(E)-8-Бром-3-метил-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[f]хромен (45c). Время реакции 3 ч. Выход 197 мг (57%), желтые кристаллы, т. пл. 262–264 °С. ИК: 1643,



1591, 1584, 1495, 1400, 1323, 1269, 1213, 1198, 1067, 982, 945, 908, 887, 812, 797, 735, 696. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 2.35 (с, 3H, CH₃), 3.64 (с, 2H, CH₂), 7.18 (д, 1H, $J = 13.1$, CH=CHNO₂), 7.20 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.64–7.67 (м, 3H, H Ar), 8.00 (с, 1H, H-7), 8.21 (д, 1H, $J = 13.1$, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 17.1 (CH₃), 22.0 (CH₂), 102.5 (C), 111.8 (C), 118.4 (CH), 119.3 (C), 124.2 (CH), 127.9 (CH), 130.1 (C), 130.6

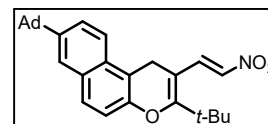
(CH), 130.6 (CH), 132.0 (CH), 133.6 (C), 137.0 (CH), 147.2 (C), 169.2 (C). Найдено, %: С 55.45; Н 3.52; N 3.97. C₁₆H₁₂BrNO₃. Вычислено, %: С 55.51; Н 3.49; N 4.05.

(E)-3-(Адамантан-1-ил)-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[f]хромен (45d). Время реакции 24 ч. Выход 229 мг (59%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 201–203 °С. ИК: 2901, 2851 (CH Ad), 1632, 1609, 1597, 1578, 1315, 1215, 1180, 964, 806, 748. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.83 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.15



(уш. с, 3H, CH Ad), 2.24 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 3.69 (с, 2H, CH₂), 7.16 (д, 1H, J = 12.1, CH=CHNO₂), 7.18 (д, 1H, J = 8.5, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.59–7.63 (м, 1H, H Ar), 7.74 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.79 (д, 1H, J = 8.2, H Ar), 7.84 (д, 1H, J = 8.0, H Ar), 8.91 (д, 1H, J = 12.8, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 23.6 (CH₂), 28.8 (3CH Ad), 36.6 (3CH₂ Ad), 41.4 (C Ad), 41.8 (3CH₂ Ad), 101.3 (C), 111.3 (C), 117.0 (CH), 122.4 (CH), 125.1 (CH), 127.2 (CH), 128.56 (CH), 128.58 (CH), 130.8 (C), 131.3 (C), 132.5 (CH), 137.6 (CH), 147.0 (C), 167.5 (C). Найдено, %: С 77.55; Н 6.53; N 3.52. C₂₅H₂₅NO₃. Вычислено, %: С 77.49; Н 6.50; N 3.61.

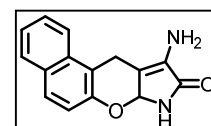
(E)-8-(Адамантан-1-ил)-3-(трет-бутил)-2-(2-нитровинил)-1H-бензо[f]хромен (45e). Время реакции 24 ч. Выход 213 мг (48%), желтые кристаллы, т. пл. 178–180 °С. ИК: 2901, 2845 (CH Ad, CH *t*-Bu), 1636, 1607, 1584, 1499, 1325, 1279, 1248, 1213, 1186, 1159, 1051, 1013, 972, 881, 829, 808,



741, 706, 671. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.52 (с, 9H, *t*-Bu), 1.82 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.02 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.15 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.68 (с, 2H, CH₂), 7.15 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.17 (д, 1H, J = 12.8, CH=CHNO₂), 7.68–7.75 (м, 4H, H Ar), 8.73 (д, 1H, J = 12.8, CH=CHNO₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 23.4 (CH₂), 29.0 (Me₃C), 31.1 (3CH Ad), 36.4 (Me₃C), 36.9 (3CH₂ Ad), 38.4 (C Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 100.9 (C), 111.1 (C), 116.8 (CH), 122.1 (CH), 123.7 (CH), 125.4 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (C), 131.0 (C), 132.6 (CH), 137.8 (CH), 146.6 (C), 148.2 (C), 168.3 (C). Найдено, %: С 78.60; Н 7.52; N 3.02. C₂₉H₃₃NO₃. Вычислено, %: С 78.52; Н 7.50; N 3.16.

Получение 10-амино-7а,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11H)-онов (47а–d) (общая методика). Смесь 1.0 ммоль хромена **16а–d** и 385 мг (5.0 ммоль) NH₄OAc в 8 мл MeNO₂ нагревали при кипении в течение 1.5 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, в случае соединений **47а–с** выпавший осадок отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из смеси MeOH–ДМФА (1:1). В случае соединения **47d** продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 2:1) с последующей перекристаллизацией из смеси MeOH–CH₂Cl₂ (1:1).

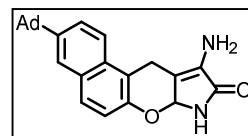
10-Амино-7а,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11H)-он (47а). Выход 192 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 258–260 °С (с разл.). ИК: 3400–3200 (NH, NH₂), 1732 (C=O), 1693, 1636, 1593, 1462, 1388, 1327, 1207, 1107, 995, 883, 813, 771. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.75 (д, 1H, J = 19.7, CH₂),



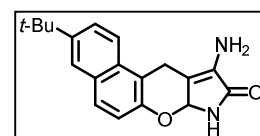
4.85 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 5.03 (с, 2H, NH₂), 5.54 (с, 1H, H-7a), 7.04 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.35–7.39 (м, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.70 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.81–7.83 (м, 2H, H Ar), 8.93 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆ + D₂O): 3.73 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 4.01 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 5.51 (с, 1H, H-7a), 7.02 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.34–7.38 (м, 1H, H Ar), 7.50–7.54 (м, 1H, H Ar), 7.70 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.79 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 7.83 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 22.3 (CH₂), 80.7 (CH-7a), 108.5 (C), 113.1 (C), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (C), 132.8 (C), 133.7 (C), 150.7 (C), 171.1 (C=O). Найдено, %: C 71.37; H 4.83; N 11.01. C₁₅H₁₂N₂O₂. Вычислено, %: C 71.42; H 4.79; N 11.10.

Рентгеноструктурное исследование 10-амино-7a,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-она (47a). Кристаллы выращены из смеси ДМФА–MeOH (1:2) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.19×0.18×0.04 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: *a* 7.2831 (3), *b* 7.8175 (3), *c* 41.6677 (15) Å; α 90.0, β 90.0, γ 90.0°; *V* 2372.38 (16) Å³; *M* 252.27, $d_{\text{выч}}$ 1.413 г/см³; *Z* 8; пространственная группа *Pbca*; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.779 мм⁻¹; *F*(000) 1056. Зарегистрировано 2464 независимых отражения, *R*₁ 0.0573 (*wR*₂ = 0.1525). Депонент CCDC 2180980.

3-(Адамантан-1-ил)-10-амино-7a,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-он (47b). Выход 274 мг (74%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 320–323 °С (с разл.). ИК: 3400–3200 (NH, NH₂), 2901, 2847 (CH Ad), 1728 (C=O), 1705 (C=O), 1597, 1447, 1393, 1315, 1207, 1169, 1099, 980, 883, 802, 775, 671. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.73 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 1.92 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.06 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.71 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 4.02 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 5.01 (с, 2H, NH₂), 5.50 (с, 1H, H-7a), 6.99 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.68–7.62 (м, 3H, H Ar), 7.75 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 8.90 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 22.2 (CH₂), 28.9 (3CH Ad), 36.2 (C Ad), 36.8 (3CH₂ Ad), 43.1 (3CH₂ Ad), 80.6 (CH-7a), 108.7 (C), 112.8 (C), 119.3 (CH), 122.3 (CH), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (C), 131.0 (C), 133.6 (C), 146.7 (C), 150.2 (C), 171.1 (C=O). Найдено, %: C 77.61; H 6.74; N 7.17. C₂₅H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: C 77.69; H 6.78; N 7.25.



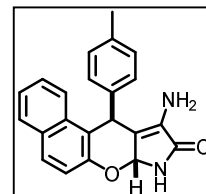
10-Амино-3-(трет-бутил)-7a,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-он (47c). Выход 194 мг (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–222 °С (с разл.). ИК: 3400–3200 (NH, NH₂), 1732 (C=O), 1693, 1593, 1462, 1388, 1327, 1207, 1107, 995, 883, 814. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.33 (с, 9H, *t*-Bu), 3.73 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 4.00 (д, 1H, $J = 19.7$, CH₂), 5.02 (с, 2H, NH₂), 5.51 (с, 1H,



CH_{пирран}), 7.00 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.63–7.68 (м, 2H, H Ar), 7.73–7.77 (м, 2H, H Ar), 8.91 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 22.2 (CH₂), 31.6 (Me₃C), 34.9 (Me₃C), 80.6 (H-7a), 108.6 (C), 112.9 (C), 119.4 (CH), 122.3 (CH), 123.8 (CH), 125.9 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (C), 130.9 (C), 133.6 (C), 146.4 (C), 150.2 (C), 171.1 (C=O). Найдено, %: C 73.92; H 6.58; N 8.98. C₁₉H₂₀N₂O₂. Вычислено, %: C 74.00; H 6.54; N 9.08.

(7aR*,11R*)-10-Амино-11-(*n*-толил)-7a,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11H)-он (47d). Выход 178 мг (52%), бесцветные кристаллы, т.

пл. 243–244 °C (с разл.). ИК: 3400–3200 (NH, NH₂), 1724 (C=O), 1699 (C=O), 1614, 1597, 1508, 1464, 1391, 1321, 1219, 1206, 1184, 1097, 1065, 989, 962, 843, 810, 777, 748. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.17 (с, 3H, CH₃), 5.37



(с, 2H, NH₂), 5.50 (с, 1H, H-7a), 5.73 (с, 1H, H-11), 7.02 (д, 2H, $J = 8.0$, H_{*n*-толил}), 7.11–7.13 (м, 3H, 2H_{*n*-толил}, H Ar), 7.24–7.27 (м, 1H, H Ar), 7.30–7.34 (м, 1H, H Ar), 7.56 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 7.77 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 7.79 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.92 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 21.1 (CH₃), 37.2 (CH-11), 78.4 (CH-7a), 111.1 (C), 114.4 (C), 119.4 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (2CH_{*n*-толил}), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 129.75 (C), 129.84 (2CH_{*n*-толил}), 132.1 (C), 132.5 (C), 135.8 (C), 142.0 (C), 152.3 (C), 170.9 (C=O). Найдено, %: C 77.08; H 5.25; N 8.09. C₂₂H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: C 77.17; H 5.30; N 8.18.

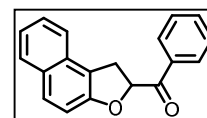
Рентгеноструктурное исследование (7aR*,11R*)-10-амино-11-(*n*-толил)-7a,8-дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11H)-она (47d). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (2:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.24×0.13×0.11 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: а 6.9745 (1), б 12.3116 (3), с 13.1186 (3) Å; α 91.737 (2), β 94.141 (2), γ 95.124 (2)°; V 1118.26 (4) Å³; M 342.38, $d_{\text{выч}}$ 1.017 г/см³; Z 2; пространственная группа P -1; μ(MoKα) 0.526 мм⁻¹; F(000) 360. Зарегистрировано 4657 независимых отражений, R₁ 0.0503 (wR₂ = 0.1683). Депонент CCDC 2327103.

3.4.4. Перегруппировка 3-арил-1H-бензо[*f*]хроменов в 2-арил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фураны

Получение 2-арил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуранов 48a–с (общая методика). К раствору 0.5 ммоль 3-арил-1H-бензо[*f*]хромена 9a–с в 6 мл ацетона последовательно добавляли 45 мг (2.5 ммоль) H₂O и 100 мг (0.56 ммоль) NBS. Полученную смесь кипятили в течение 4 ч, растворитель упаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли 2 мл EtOH, образовавшуюся суспензию выдерживали 1 ч при –30 °C, продукт отфильтровывали и очищали перекристаллизацией.

(1,2-Дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)(фенил)метанон (48a).

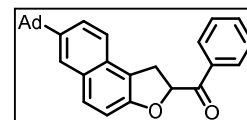
Выход 105 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 137–138 °С (EtOH) (лит. т. пл. 137–138 °С [67]). Спектральные характеристики соединения **48a** соответствуют описанным в литературе [67].



[7-(Адамантан-1-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](фенил)метанон (48b).

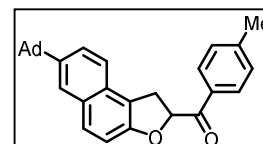
Выход 157 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 204–206 °С (*i*-PrOH).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.77–1.84 (м, 6H, 3CH₂ Ad), 2.00 (уш. с, 6H, 3CH₂ Ad), 2.13 (уш. с, 3H, 3CH Ad), 3.83 (д, 2H, *J* = 9.2, H-1), 6.10 (д, д, 1H, *J* = 9.2, 8.8, H-2), 7.16 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.49–7.70 (м, 7H, H Ar), 8.07 (д, 2H, *J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 29.1 (3CH Ad), 32.0 (CH₂-1), 36.3 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 83.7 (CH-2), 111.9 (CH), 116.8 (C), 122.5 (CH), 123.8 (CH), 125.3 (CH), 128.9 (2CH, C), 129.2 (2CH), 129.5 (CH), 129.7 (C), 133.8 (CH), 134.6 (C), 146.3 (C), 156.4 (C-3a), 195.7 (C=O). Найдено, %: C 85.19; H 6.88. C₂₉H₂₈O₂. Вычислено, %: C 85.26; H 6.91.



[7-(Адамантан-1-ил)-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил](*n*-толил)метанон (48c). Выход 170 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 184–185 °С (EtOH–ДМФА, 5:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.76–1.84

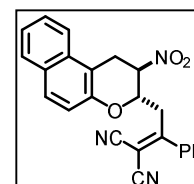
(м, 6H, 3CH₂ Ad), 2.00 (уш. с, 6H, 3CH₂ Ad), 2.13 (уш. с, 3H, 3CH Ad), 2.44 (с, 3H, CH₃), 3.81 (д, 2H, *J* = 9.2, H-1), 6.08 (т, 1H, *J* = 9.2, H-2), 7.16 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.31 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 7.54 (д, 1H, *J* = 8.8, H Ar), 7.58 (д, д, 1H, *J* = 8.8, 1.6, H Ar), 7.66–7.69 (м, 2H, H Ar), 7.97 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.9 (CH₃), 29.1 (3CH Ad), 32.1 (CH₂-1), 36.2 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.2 (3CH₂ Ad), 83.6 (CH-2), 111.9 (CH), 116.9 (C), 122.5 (CH), 123.8 (CH), 125.2 (CH), 128.8 (C), 129.3 (2CH), 129.5 (CH), 129.6 (2CH), 129.7 (C), 132.1 (C), 144.7 (C), 146.2 (C), 156.4 (C-3a), 195.3 (C=O). Найдено, %: C 85.21; H 7.20. C₃₀H₃₀O₂. Вычислено, %: C 85.27; H 7.16.



3.4.5. Взаимодействие β-нитрозамещенных бензохроменов с этилиденмалонитрилами

2-[2-(*транс*-2-Нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)-1-фенилэтилиден]малонитрил (54). К суспензии 227 мг (1 ммоль) 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6b** и 168 мг (1 ммоль) этилиденмалонитрила **49a** по каплям добавляли 0.14 мл (1 ммоль) Et₃N в 10 мл MeCN при

перемешивании в атмосфере аргона. Смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры, в колбу добавляли силикагель (15 г) и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Реакционную смесь, нанесенную на силикагель, вносили на колонку и очищали колоночной хроматографией (элюент CCl₄). Выход 112 мг

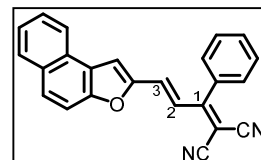


(28%), оранжевые кристаллы, т. пл. 164–165 °С. ИК: 2214 (CN), 1597, 1574, 1547, 1528, 1512, 1485, 1346, 1335, 1292, 1242, 1227, 1204, 1173, 1157, 1138, 1107, 1096, 1080, 1007, 953, 930, 868, 810, 779, 756, 741, 772, 706, 687. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.33 (д. д, 1H, *J* = 14.2, 3.2, CH₂), 3.54 (д. д, 1H, *J* = 14.2, 9.8, CH₂), 3.61 (д. д, 1H, *J* = 16.6, 8.9, CH₂), 3.69 (д. д, 1H, *J* = 16.6, 6.2, CH₂), 4.38 (д. д. д, 1H, *J* = 9.8, 8.5, 3.2, H-2), 4.93 (д. д. д, 1H, *J* = 8.9, 8.5, 6.2, H-3), 6.98 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 7.39–7.43 (м, 1H, H Ar), 7.48–7.58 (м, 6H, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.68 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.0 (CH₂), 39.4 (CH₂), 72.9 (CH), 82.2 (CH), 88.1 (C), 109.6 (C), 112.28 (C), 112.37 (C), 117.9 (CH), 121.6 (CH), 124.7 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (2CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (2CH), 129.7 (C), 131.9 (C), 132.6 (CH), 133.7 (C), 149.6 (C), 173.7 (C). Найдено, %: С 72.81; Н 4.39; N 10.54. C₂₄H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: С 72.90; Н 4.33; N 10.63.

Общая методика получения (E)-2-[3-(нафтофуран-2-ил)-1-арилаллилиден]малонитрилов 51–53. К суспензии 1 ммоль β-нитрозамещенного бензохромена **6**, 1 ммоль этилиденмалонитрила **49** и 180 мг (1 ммоль) MoO₃·2H₂O в 10 мл MeCN добавляли по каплям при перемешивании 0.14 мл (1 ммоль) Et₃N и полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, в колбу добавляли 15 г силикагеля и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Реакционную смесь, нанесенную на силикагель, вносили на колонку и очищали градиентной колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 3:1 → CH₂Cl₂).

(E)-2-[3-(Нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малонитрил (51a).

Выход 255 мг (74%), темно-красные кристаллы, т. пл. 209–210 °С. ИК: 2214 (CN), 1597, 1574, 1543, 1520, 1477, 1443, 1420, 1339, 1296, 1261, 1242, 1146, 1099, 1076, 1026, 953, 934, 864, 802, 768, 752, 718, 702.

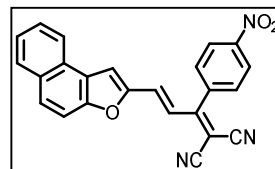


Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.80 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.39–7.41 (м, 2H, H Ar), 7.44 (с, 1H, H Ar), 7.51–7.63 (м, 5H, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.86 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.95 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.05 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 82.1 (C), 112.4 (CH), 113.1 (C), 113.5 (CH), 113.7 (C), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 124.5 (C), 125.7 (CH), 127.49 (CH), 127.53 (C), 128.9 (2CH), 129.22 (2CH), 129.25 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (C), 131.2 (CH), 133.1 (C), 134.1 (CH), 152.0 (C), 154.9 (C), 170.3 (C). Найдено, %: С 83.25; Н 4.01; N 7.98. C₂₄H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 83.22; Н 4.07; N 8.09.

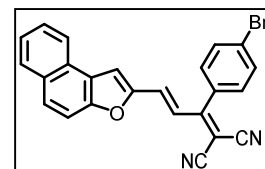
Рентгеноструктурное исследование (E)-2-[3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малонитрила (51a). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (2:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для

исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.30×0.21×0.12 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: *a* 15.19330 (1), *b* 15.7049 (2), *c* 16.3102 (2) Å; α 109.708 (1), β 100.156 (1), γ 90.069 (1)°; *V* 3598.65(7) Å³; *M* 346.37, *d*_{выч} 1.279 г/см³; *Z* 8; пространственная группа *P* -1; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.626 мм⁻¹; *F*(000) 1440. Зарегистрировано 15077 независимых отражений, *R*₁ 0.0389 (*wR*₂ = 0.1100). Депонент CCDC 2256746.

(*E*)-2-[3-(Нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-(4-нитрофенил)аллилиден]малонитрил (51b). Выход 310 мг (79%), темно-красные кристаллы, т. пл. 243–245 °С. ИК: 2222 (CN), 2210 (CN), 1593, 1574, 1543, 1518, 1479, 1443, 1425, 1354, 1331, 1281, 1234, 1213, 1098, 1146, 1076, 961, 955, 907, 856, 799, 773, 746. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.66 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.47 (с, 1H, H Ar), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.57–7.63 (м, 3H, H Ar), 7.66 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.73 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.87 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.94 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.04 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.43 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 82.8 (C), 112.3 (CH, C), 113.0 (C), 114.7 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 124.5 (2CH, C), 125.9 (CH), 127.5 (C), 127.7 (CH), 129.3 (CH), 130.1 (2CH), 130.4 (CH), 130.6 (C), 134.1 (CH), 139.3 (C), 149.4 (C), 151.6 (C), 155.3 (C), 167.4 (C). Найдено, %: C 73.58; H 3.34; N 10.68. C₂₄H₁₃N₃O₃. Вычислено, %: C 73.65; H 3.35; N 10.74.



(*E*)-2-[1-(4-Бромфенил)-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малонитрил (51c). Выход 320 мг (75%), темно-красные кристаллы, т. пл. 259–261 °С. ИК: 2214 (CN), 1624, 1597, 1574, 1520, 1477, 1443, 1396, 1339, 1300, 1261, 1238, 1211, 1180, 1146, 1096, 1072, 1007, 980, 953, 903, 864, 826, 799, 772, 741. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.76 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.27 (д, 2H, *J* = 8.5, H Ar), 7.46 (с, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.60–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 7.70 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.72 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 7.87 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.95 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.06 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 82.0 (C), 112.4 (CH), 112.9 (C), 113.6 (C), 113.9 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 124.5 (C), 125.8 (CH), 126.0 (C), 127.5 (C), 127.6 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (2CH), 130.6 (C), 131.8 (C), 132.6 (2CH), 134.1 (CH), 151.8 (C), 155.1 (C), 168.9 (C). Найдено, %: C 67.77; H 3.00; N 6.55. C₂₄H₁₃BrN₂O. Вычислено, %: 67.78; H 3.08; N 6.59.

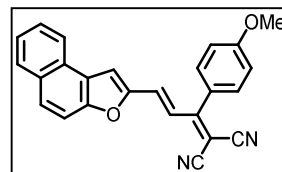


Рентгеноструктурное исследование (*E*)-2-[1-(4-бромфенил)-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малонитрила (51c). Кристаллы выращены из MeCN путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.42×0.23×0.03 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: *a* 4.58197 (1), *b* 16.24800 (2), *c* 26.0758 (2) Å; α 90.00, β 91.0212 (9), γ 90.00°; *V* 1940.97 (3) Å³; *M* 425.27, *d*_{выч} 1.455 г/см³; *Z* 4; пространственная группа *P* 2₁/c;

$\mu(\text{MoK}\alpha)$ 3.012 mm^{-1} ; $F(000)$ 856. Зарегистрировано 4059 независимых отражений, R_1 0.0367 ($wR_2 = 0.1070$). Депонент CCDC 2282082.

(E)-2-[1-(4-Метоксифенил)-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-

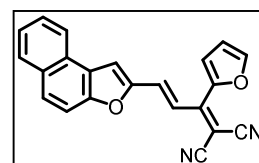
ил)аллилиден]малононитрил (51d). Выход 233 мг (52%), красные кристаллы, т. пл. 148–150 °С (с разл.). ИК: 2214 (CN), 2203 (CN), 1593, 1574, 1512, 1470, 1439, 1420, 1377, 1339, 1296, 1261, 1238, 1177, 1142, 1096, 1076, 1018, 972, 953, 826, 802, 775, 741. Спектр ЯМР ^1H



(CDCl_3): 3.90 (с, 3H, OMe), 6.86 (д, 1H, $J = 15.1$, $\text{H}_{\text{олефин}}$), 7.06 (д, 2H, $J = 8.9$, H Ar), 7.38 (д, 2H, $J = 8.9$, H Ar), 7.43 (с, 1H, $\text{H}_{\text{фуран}}$), 7.50–7.54 (м, 1H, H Ar), 7.58–7.62 (м, 1H, H Ar), 7.66 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.71 (д, 1H, $J = 15.1$, $\text{H}_{\text{олефин}}$), 7.85 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.94 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.05 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 55.7 (CH_3), 80.9 (C), 112.4 (CH), 113.1 (CH), 113.4 (C), 114.2 (C), 114.6 (2CH), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (C), 125.0 (C), 125.6 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.6 (C), 131.0 (2CH), 134.0 (CH), 152.1 (C), 154.8 (C), 162.2 (C), 169.9 (C). Найдено, %: C 79.81; H 4.25; N 7.37. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 79.77; H 4.28; N 7.44.

(E)-2-[1-(Фуран-2-ил)-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малононитрил

(51e). Выход 210 мг (62%), красные кристаллы, т. пл. 220–222 °С. ИК: 2214 (CN), 1605, 1574, 1520, 1493, 1454, 1443, 1393, 1334, 1300, 1146, 1103, 1080, 1022, 953, 799, 764, 748. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 6.71 (д, д, 1H, $J = 3.7, 1.8$, H Ar), 7.30 (д, 1H, $J = 3.4$, H Ar), 7.46 (с, 1H, $\text{H}_{\text{фуран}}$), 7.49 (д, 2H, $J = 15.1$,

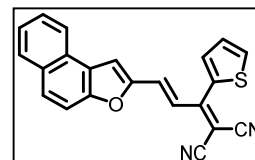


$\text{H}_{\text{олефин}}$), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.60–7.66 (м, 2H, H Ar), 7.80 (д, 1H, $J = 1.4$, H Ar), 7.84 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.95 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.10 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 76.3 (C), 112.4 (CH), 112.7 (CH), 113.4 (CH), 114.0 (C), 114.6 (C), 119.9 (CH), 121.1 (CH), 123.5 (CH), 124.4 (C), 125.6 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (C), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (C), 132.5 (CH), 147.0 (C), 147.4 (CH), 152.1 (C), 153.7 (C), 154.7 (C). Найдено, %: C 78.60; H 3.54; N 8.27. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78.56; H 3.60; N 8.33.

Рентгеноструктурное исследование (E)-2-[1-(фуран-2-ил)-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малононитрила (51e). Кристаллы выращены из смеси CH_2Cl_2 –MeOH (2:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.23×0.15×0.06 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: а 8.1505 (2), б 9.0787 (2), с 12.1057 (3) Å; α 79.074 (2), β 72.986 (2), γ 74.924 (2)°; V 820.82 (4) Å³; M 336.34, $d_{\text{выч}}$ 1.361 г/см³; Z 2; пространственная группа P -1; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.716 mm^{-1} ; $F(000)$ 348. Зарегистрировано 3457 независимых отражений, R_1 0.0365 ($wR_2 = 0.0976$). Депонент CCDC 2301858.

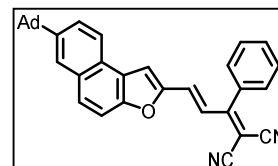
(E)-2-[3-(Нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-(тиофен-2-ил)аллилиден]малононитрил

(51f). Выход 230 мг (65%), красные кристаллы, т. пл. 229–231 °С. ИК: 2207 (CN), 1601, 1574, 1516, 1470, 1416, 1366, 1296, 1273, 1146, 1072, 988, 957, 945, 799, 772, 714. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.21 (д, 1H, *J* =



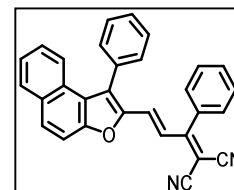
15.1, H_{олефин}), 7.28 (д. д, 1H, *J* = 5.0, 3.7, H Ar), 7.50 (с, 1H, H_{фуран}), 7.52–7.57 (м, 1H, H Ar), 7.56 (д. д, 1H, *J* = 3.7, 1.1, H Ar), 7.60–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.74 (д. д, 1H, *J* = 5.3, 1.1, H Ar), 7.86 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 7.95 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.08 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 80.2 (C), 112.4 (CH), 113.4 (CH), 113.5 (C), 114.3 (C), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.5 (C), 125.7 (CH), 127.50 (CH), 127.54 (C), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (C), 131.9 (CH), 132.7 (CH), 133.1 (C), 133.9 (CH), 151.9 (C), 154.9 (C), 161.6 (C). Найдено, %: C 75.05; H 3.41; N 7.88; S 9.01. C₂₂H₁₂N₂OS. Вычислено, %: C 74.98; H 3.43; N 7.95; S 9.10.

2-[(E)-3-(7-(Адамантан-1-ил)нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малононитрил (51g). Выход 325 мг (68%), красно-оранжевые кристаллы, т. пл. 283–284 °С. ИК: 2909, 2847 (CH



Ad), 2218 (CN), 2210 (CN), 1601, 1574, 1543, 1516, 1481, 1447, 1339, 1296, 1242, 1142, 1099, 1080, 991, 953, 883, 802, 764, 721, 694. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.77–1.85 (м, 6H, 3CH₂ Ad), 2.02 (уш. с, 6H, 3CH₂ Ad), 2.15 (уш. с, 3H, 3CH Ad), 6.78 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.38–7.40 (м, 2H, H Ar), 7.42 (с, 1H, H Ar), 7.54–7.60 (м, 3H, H Ar), 7.63 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 7.69–7.75 (м, 2H, H Ar), 7.82–7.85 (м, 2H, H Ar), 8.00 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 29.0 (3CH Ad), 36.5 (C Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 43.3 (3CH₂ Ad), 81.7 (C), 112.1 (CH), 113.2 (C), 113.6 (CH), 113.8 (C), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (C), 124.5 (CH), 125.5 (C), 125.6 (CH), 128.9 (2CH), 129.2 (2CH), 130.0 (CH), 130.7 (C), 131.2 (CH), 133.1 (C), 134.3 (CH), 148.9 (C), 151.9 (C), 154.9 (C), 170.3 (C). Найдено, %: 85.04; H 5.86; N 5.75. C₃₄H₂₈N₂O. Вычислено, %: C 84.97; H 5.87; N 5.83.

(E)-2-[1-Фенил-3-(1-фенилнафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малононитрил (51h). Выход 300 мг (71%), темно-красные кристаллы, т. пл. 237–239 °С. ИК: 2222 (CN), 1589, 1574, 1549, 1514, 1477, 1443, 1406, 1339, 1314, 1285, 1238, 1227, 1206, 1111, 1072,

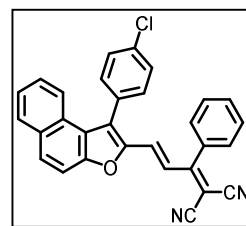


1009, 976, 951, 926, 816, 758, 752, 696, 682. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.61 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.28–7.31 (м, 2H, H Ar), 7.33–7.39 (м, 3H, H Ar), 7.41–7.48 (м, 7H, H Ar), 7.70 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.73 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.91 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.94 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 81.2 (C), 112.4 (CH), 113.3 (C), 114.0 (C), 122.5 (C), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 125.4 (CH), 127.2 (CH), 128.1 (C), 128.8 (2CH), 128.9 (4CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 130.1 (2CH), 130.5 (CH), 131.10 (C), 131.13 (CH), 131.3 (C),

131.6 (C), 132.9 (C), 133.1 (CH), 149.2 (C), 154.5 (C), 170.3 (C). Найдено, %: С 85.30; Н 4.24; N 6.55. С₃₀Н₁₈Н₂О. Вычислено, %: С 85.29; Н 4.29; N 6.63.

(E)-2-[3-(1-(4-Хлорфенил)нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-

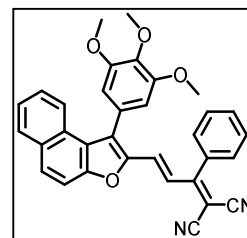
фенилаллилиден]малононитрил (51i). Выход 375 мг (82%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 276–278 °С. ИК: 2218 (CN), 1605, 1589, 1574, 1547, 1512, 1477, 1443, 1412, 1335, 1308, 1288, 1238, 1204, 1169, 1088, 1007, 980, 953, 926, 829, 814, 772, 752, 725, 694. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃): 6.55 (д, 1Н, *J* = 15.1, Н_{олефин}), 7.28–7.31 (м, 4Н, Н Ar), 7.36–7.54



(м, 7Н, Н Ar), 7.71 (д, 1Н, *J* = 15.1, Н_{олефин}), 7.72 (д, 1Н, *J* = 9.2, Н Ar), 7.74 (д, 1Н, *J* = 8.5, Н Ar), 7.91 (д, 1Н, *J* = 9.2, Н Ar), 7.95 (д, 1Н, *J* = 8.0, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃): 81.7 (C), 112.4 (CH), 113.2 (C), 113.9 (C), 122.3 (C), 123.1 (CH), 124.1 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (C), 128.9 (2CH), 129.0 (2CH), 129.2 (2CH), 129.6 (CH, C), 130.1 (C), 130.7 (CH), 131.1 (C), 131.3 (CH), 131.4 (2CH), 132.4 (CH), 132.8 (C), 135.2 (C), 149.2 (C), 154.5 (C), 170.1 (C). Найдено, %: С 78.84; Н 3.74; N 6.07. С₃₀Н₁₇ClN₂О. Вычислено, %: С 78.86; Н 3.75; N 6.13.

(E)-2-[1-Фенил-3-(1-(3,4,5-триметоксифенил)нафто[2,1-

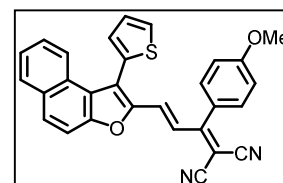
***b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малононитрил (51j).** Выход 350 мг (68%), красные кристаллы, т. пл. 209–210 °С. ИК: 2218 (CN), 1585, 1543, 1514, 1501, 1479, 1435, 1416, 1402, 1339, 1315, 1292, 1236, 1213, 1179, 1130, 1103, 1007, 997, 957, 935, 824, 812, 775, 758, 725, 698. Спектр



ЯМР ¹Н (CDCl₃): 3.74 (с, 6Н, OMe), 3.92 (с, 3Н, OMe), 6.57 (с, 2Н, Н Ar), 6.71 (д, 1Н, *J* = 15.1, Н_{олефин}), 7.30–7.33 (м, 2Н, Н Ar), 7.39–7.52 (м, 5Н, Н Ar), 7.72 (д, 1Н, *J* = 9.2, Н Ar), 7.73 (д, 1Н, *J* = 15.1, Н_{олефин}), 7.92 (д, 1Н, *J* = 9.2, Н Ar), 7.95 (д, 1Н, *J* = 7.6, Н Ar), 7.96 (д, 1Н, *J* = 8.5, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃): 56.3 (2CH₃), 61.1 (CH₃), 81.4 (C), 107.3 (2CH), 112.5 (CH), 113.2 (C), 113.9 (C), 122.3 (C), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 125.5 (CH), 126.8 (C), 127.2 (CH), 128.0 (C), 128.8 (2CH), 129.0 (2CH), 129.6 (CH), 130.6 (CH), 131.15 (C), 131.17 (CH), 133.01 (CH), 133.07 (C), 138.6 (C), 149.1 (2C), 153.5 (2C), 154.5 (C), 170.2 (C). Найдено, %: С 77.37; Н 4.66; N 5.41. С₃₃Н₂₄Н₂О₄. Вычислено, %: С 77.33; Н 4.72; N 5.47.

(E)-2-[1-(4-Метоксифенил)-3-(1-(тиофен-2-ил)нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-

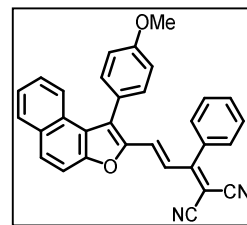
фенилаллилиден]малононитрил (51k). Выход 307 мг (67%), красные кристаллы, т. пл. 242–244 °С. ИК: 2214 (CN), 1589, 1574, 1504, 1477, 1454, 1335, 1296, 1246, 1227, 1177, 1107, 1026, 1007, 949, 837, 810, 787, 756, 694. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃): 3.86 (с, 3Н, OMe),



6.84 (д, 1Н, *J* = 15.3, Н_{олефин}), 6.97 (д, 2Н, *J* = 8.7, Н Ar), 7.16–7.18 (м, 2Н, Н Ar), 7.33 (д, 2Н, *J* = 8.7, Н Ar), 7.38–7.42 (м, 1Н, Н Ar), 7.45–7.50 (м, 2Н, Н Ar), 7.70 (д, 1Н, *J* = 8.9, Н Ar), 7.71 (д, 1Н, *J* = 15.3, Н_{олефин}), 7.89 (д, 1Н, *J* = 8.9, Н Ar), 7.92–7.96 (м, 2Н, Н Ar). Спектр ЯМР ¹³С

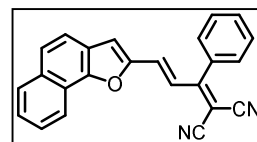
(CDCl₃): 55.6 (CH₃), 80.5 (C), 112.3 (CH), 113.6 (C), 114.37 (C), 114.43 (2CH), 122.9 (C), 123.0 (C), 123.2 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (C), 125.5 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C), 128.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH, C), 130.4 (CH), 131.1 (2CH), 131.3 (C), 132.4 (CH), 150.4 (C), 154.2 (C), 162.2 (C), 169.7 (C). Найдено, %: C 75.91; H 3.90; N 6.19; S 6.85. C₂₉H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 75.96; H 3.96; N 6.11; S 6.99.

(E)-2-[3-(1-(4-Метоксифенил)нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малононитрил (51l). Выход 380 мг (84%), темно-красные кристаллы, т. пл. 230–232 °С. ИК: 2220 (CN), 1591, 1574, 1553, 1530, 1516, 1479, 1443, 1414, 1335, 1314, 1287, 1238, 1206, 1180, 1169, 1107, 1072, 1038, 1007, 978, 957, 926, 814, 789, 772, 754, 725, 696. Спектр



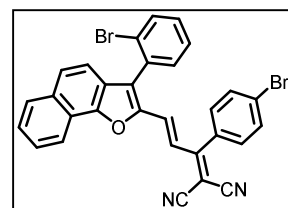
ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.65 (с, 3H, OMe), 6.46 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 6.90–6.92 (м, 2H, H Ar), 6.99–7.02 (м, 1H, H Ar), 7.31–7.37 (м, 4H, H Ar), 7.40–7.54 (м, 5H, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.93 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 8.04–8.07 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 55.8 (CH₃), 81.3 (C), 113.0 (CH), 113.9 (C), 114.5 (C), 115.5 (CH), 115.7 (CH), 121.9 (C), 122.6 (CH), 123.1 (2CH), 126.1 (CH), 127.7 (C), 127.9 (CH), 129.3 (2CH), 129.4 (2CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 131.0 (C), 131.2 (CH+C), 131.6 (CH), 132.5 (C), 132.6 (CH), 132.8 (C), 149.0 (C), 154.4 (C), 159.9 (C), 169.9 (C). Найдено, %: C 82.34; H 4.46; N 6.11. C₃₁H₂₀N₂O₂. Вычислено, %: C 82.28; H 4.46; N 6.19.

(E)-2-[3-(Нафто[1,2-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллилиден]малононитрил (51m). Выход 245 мг (71%), оранжевые кристаллы, т. пл. 227–228 °С. ИК: 2214 (CN), 1593, 1582, 1547, 1520, 1477, 1454, 1435, 1412, 1385, 1339, 1292, 1261, 1250, 1207, 1130, 1088, 1076, 949, 880, 833, 799, 772, 748, 698, 683.



Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.78 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.07 (с, 1H, H Ar), 7.39–7.41 (м, 2H, H Ar), 7.55–7.61 (м, 5H, H Ar), 7.63–7.67 (м, 2H, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 15.1, H_{олефин}), 7.92 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.41 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 82.0 (C), 113.1 (C), 113.7 (C), 115.6 (CH), 119.5 (CH), 121.0 (C), 121.1 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (C), 125.1 (CH), 127.18 (CH), 127.21 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (2CH), 129.2 (2CH), 131.3 (CH), 133.0 (C), 133.2 (C), 134.3 (CH), 152.0 (C), 153.0 (C), 170.3 (C). Найдено, %: C 83.17; H 4.11; N 8.00. C₂₄H₁₄N₂O. Вычислено, %: C 83.22; H 4.07; N 8.09.

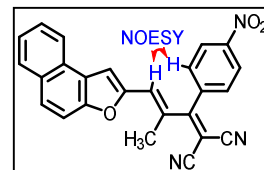
(E)-2-[1-(4-Бромфенил)-3-(3-(2-бромфенил)нафто[1,2-*b*]фуран-2-ил)аллилиден]малононитрил (51n). Выход 435 мг (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. 271–272 °С. ИК: 2218 (CN), 1597, 1582, 1539, 1504, 1481, 1454, 1431, 1381, 1331, 1292, 1261, 1250, 1207, 1099, 1069, 1007, 976, 949, 903, 860, 810, 760, 745. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.63 (д, 1H, *J* = 15.3, H_{олефин}), 7.25–7.35 (м, 4H, H Ar), 7.37–7.43 (м, 2H, H Ar), 7.59–7.63 (м,



3H, H Ar), 7.66–7.71 (м, 2H, H Ar), 7.73 (д. д, 1H, $J = 8.0, 0.9$, H Ar), 7.81 (д, 1H, $J = 15.3$, Hолефин), 7.94 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.48 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 81.9 (C), 112.9 (C), 113.7 (C), 118.9 (CH), 121.0 (C), 121.2 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (C), 124.5 (C), 125.1 (CH), 126.0 (C), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (C), 130.6 (2CH), 130.8 (CH), 131.4 (C), 131.6 (C), 132.2 (CH), 132.4 (2CH), 133.2 (CH), 133.5 (C), 133.9 (CH), 148.5 (C), 152.4 (C), 168.8 (C). Найдено, %: C 62.12; H 2.75; N 4.74. $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 62.10; H 2.78; N 4.83.

(E)-2-[2-Метил-3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-(4-

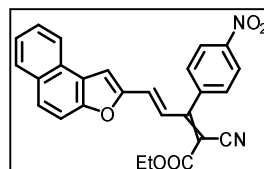
нитрофенил)аллилиден]малонитрил (52). Выход 210 мг (52%), красные кристаллы, т. пл. 189–191 °С. ИК: 2210 (CN), 1589, 1576, 1520, 1504, 1476, 1443, 1422, 1393, 1373, 1333, 1307, 1290, 1273, 1244, 1221, 1146, 1134, 1105, 1080, 1028, 1013, 993, 964, 955, 918, 907, 897, 843, 802,



777, 752, 708, 692, 687. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.55 (с, 3H, Me), 6.82 (с, 1H), 7.51 (с, 1H), 7.52–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.61–7.66 (м, 2H, H Ar), 7.66 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar), 7.84 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.96 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.12 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.38 (д, 2H, $J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 18.9 (CH_3), 82.4 (C), 112.2 (CH), 113.3 (C), 113.4 (CH), 113.5 (C), 123.5 (CH), 124.0 (C), 124.5 (2CH), 125.6 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 130.0 (CH), 130.6 (C), 130.8 (2CH), 132.3 (C), 141.5 (C), 149.7 (C), 151.8 (C), 154.4 (C), 174.1 (C). Найдено, %: C 74.10; H 3.69; N 10.31. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.07; H 3.73; N 10.36.

Этил-(4E)-2-циано-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-3-(4-нитрофенил)пента-2,4-

диеноат (53-E, 53-Z). Соотношение 2E/2Z = 5:3. Выход 255 мг (58%), оранжевые кристаллы. ИК: 2214 (CN), 1721 (C=O), 1597, 1574, 1547, 1524, 1508, 1485, 1443, 1350, 1323, 1292, 1227, 1146, 1134, 1069, 1015, 957, 856, 802, 775, 741, 710. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): 0.99 (т, 3H_Z, J

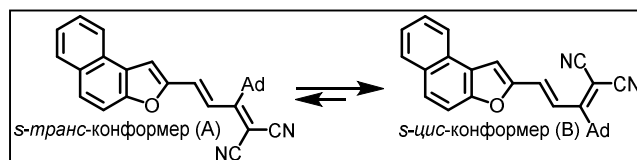


= 7.1, Me), 1.31 (т, 3H_E, $J = 7.1$, Me), 3.97 (к, 2H_Z, $J = 7.1$, CH₂), 4.33 (к, 2H_E, $J = 7.1$, CH₂), 6.60 (д, 1H_E+1H_Z, $J = 15.6$, Hолефин), 7.64–7.50 (м, 3H_E+4H_Z, H Ar), 7.74 (д, 2H_E, $J = 8.9$, H Ar), 7.82 (д, 1H_E, $J = 9.2$, H Ar), 7.85 (д, 1H_Z, $J = 9.2$, H Ar), 7.86 (с, 1H_E, H Ar), 7.90 (с, 1H_Z, H Ar), 7.95 (д, 1H_E+1H_Z, $J = 9.2$, H Ar), 8.02 (д, 1H_E+1H_Z, $J = 8.2$, H Ar), 8.14–8.17 (м, 1H_E+1H_Z, H Ar), 8.33 (д, 2H_Z, $J = 8.9$, H Ar), 8.40 (д, 2H_E, $J = 8.7$, H Ar), 8.59 (д, 1H_E, $J = 15.8$, Hолефин). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$): 14.1 (CH_{3(Z)}), 14.5 (CH_{3(E)}), 62.2 (CH_{2(Z)}), 62.6 (CH_{2(E)}), 102.9 (C_E), 103.7 (C_Z), 112.75 (CH_E), 112.83 (CH_Z), 114.1 (CH_E), 114.2 (CH_Z), 116.2 (C_Z), 117.0 (C_E), 123.9 (CH_E+CH_Z), 124.1 (CH_E+CH_Z), 124.3 (2CH_Z), 124.5 (CH_E+CH_Z+C_E+C_Z), 125.9 (CH_Z), 126.1 (CH_E), 127.5 (C_E+C_Z), 128.0 (CH_E+CH_Z), 129.5 (2CH_E), 129.6 (2CH_Z), 130.2 (CH_E+CH_Z), 130.6 (C_E+C_Z), 131.0 (CH_E+CH_Z), 133.3 (CH_Z), 133.4 (CH_E), 142.3 (C_Z), 143.0 (C_E), 148.2 (C_Z),

148.8 (C_E), 152.6 (C_Z), 153.0 (C_E), 154.30 (C), 154.31 (C), 161.3 (C_Z), 162.0 (C_E), 163.2 (C_Z), 164.3 (C_E). Найдено, %: С 71.20; Н 4.21; N 6.28. $C_{26}H_{18}N_2O_5$. Вычислено, %: С 71.23; Н 4.14; N 6.39.

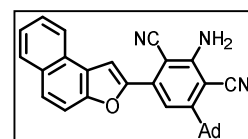
Взаимодействие 2-нитро-1H-бензо[f]хромена 6b с 2-[1-(адамантан-1-ил)этилиден]малононитрилом 55. К суспензии 454 мг (2 ммоль) 2-нитро-1H-бензо[f]хромена **6b** и 452 мг (2 ммоль) 2-[1-(адамантана)-1-ил)этилиден]малононитрила **55** в 15 мл MeCN при перемешивании по каплям добавляли 0.28 мл (2 ммоль) Et₃N при перемешивании. Смесь кипятили при перемешивании и барботировании сухого воздуха в течение 1 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали градиентной флэш-хроматографией (гексан → CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH, 10:1) с получением продуктов **56–59**.

2-(E)-1-[(Адамантан-1-ил)-3-(нафто[2,1-b]фуран-2-ил)аллилиден]малононитрил (56). Выход 322 мг (40%), красные кристаллы, т. пл. 167–169 °С, выделяли градиентной флэш-хроматографией



(элюент гексан–CH₂Cl₂, 4:1). ИК: 2970, 2909 (CH Ad), 2851, 2218 (CN), 1616, 1582, 1516, 1447, 1365, 1288, 1227, 1215, 1146, 1080, 988, 972, 945, 926, 802, 775, 741, 718, 687, 671. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.77 (с, 6H_A+6H_B, Ad), 2.13 (с, 9H_A, Ad), 2.19 (с, 9H_B, Ad), 6.15 (д, $J = 12.4$, 1H_B), 6.75 (д, $J = 12.4$, 1H_B), 7.00 (д, $J = 15.6$, 1H_A), 7.18 (д, $J = 15.6$, 1H_A), 7.31 (с, 1H_B), 7.41 (с, H_A), 7.49–7.54 (м, 1H_A+1H_B), 7.57–7.63 (м, 2H_A+2H_B), 7.79 (д, $J = 8.7$, 1H_B), 7.80 (д, $J = 9.2$, 1H_A), 7.94 (д, $J = 7.8$, 1H_A+1H_B), 8.08–8.12 (м, 1H_A+1H_B). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 28.5 (3CH_A+3CH_B), 36.04 (3CH_{2(A)}), 36.11 (3CH_{2(B)}), 40.2 (3CH_{2(A)}+3CH_{2(B)}), 41.9 (C_A), 42.2 (C_B), 80.8 (C_A), 85.3 (C_B), 110.0 (CH_B), 110.3 (CH_A), 112.09 (CH_B), 112.11 (CH_A), 113.3 (C_B), 113.8 (C_B), 114.1 (C_A), 115.1 (C_A), 122.8 (CH_A), 122.9 (CH_A), 123.0 (CH_B), 123.51 (CH_B), 123.54 (CH_A), 123.7 (C_B), 124.3 (C_A), 125.2 (CH_B), 125.3 (CH_A), 127.0 (CH_B), 127.2 (CH_A), 127.3 (C_B), 127.6 (CH_B), 127.7 (C_A), 128.17 (CH_A), 128.21 (CH_B), 129.01 (CH_B), 129.05 (CH_A), 130.5 (C_A), 130.6 (C_B), 151.2 (C_B), 151.6 (C_A), 153.3 (C_B), 153.9 (C_A), 184.4 (C_A), 186.2 (C_B). Найдено, %: С 83.08; Н 6.08; N 6.84. $C_{28}H_{24}N_2O$. Вычислено, %: С 83.14; Н 5.98; N 6.93.

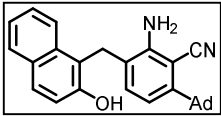
4-(Адамантан-1-ил)-2-амино-6-(нафто[2,1-b]фуран-2-ил)изофталонитрил (57). Выход 45 мг (6%), желтые кристаллы, т. пл. 300–302 °С, выделяли градиентной флэш-хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 4:1 → CH₂Cl₂). ИК: 3480, 3348, 3237 (NH₂), 2905, 2851 (CH_{Ad}), 2210 (CN), 1632,

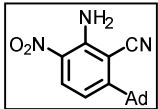


1574, 1543, 1524, 1447, 1420, 1312, 1281, 1258, 1204, 1177, 1150, 1099, 1084, 995, 976, 941, 860, 818, 791, 772, 737, 691. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 1.74 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.12 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.16 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 6.56 (с, 2H, H Ar), 7.27 (с, 1H, H Ar), 7.54–7.58 (м,

1H, H Ar), 7.65–7.69 (м, 1H, H Ar), 7.85 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.95 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 8.06 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.35 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 8.42 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 28.7 (3CH Ad), 36.3 (3CH₂ Ad), 38.2 (C Ad), 40.4 (3CH₂ Ad), 90.1 (C), 93.5 (C), 108.5 (CH), 112.81 (CH), 112.83 (CH), 116.6 (C), 117.7 (C), 124.0 (C), 124.2 (CH), 127.7 (C), 126.0 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.5 (CH), 130.7 (C), 136.7 (C), 151.1 (C), 153.0 (C), 155.9 (C), 159.2 (C). Найдено, %: C 81.30; H 5.72; N 9.38 C₃₀H₂₅N₃O. Вычислено, %: C 81.24; H 5.68; N 9.47.

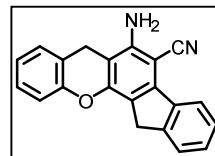
6-(Адамантан-1-ил)-2-амино-3-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]бензонитрил

(58). Выход 130 мг (16%), бесцветные кристаллы, т. пл. 258–259 °С, выделяли градиентной флэш-хроматографией (элюент CH₂Cl₂). ИК:  3500–3200 (OH, NH₂), 2903, 2849, 2201 (CN), 1624, 1574, 1512, 1477, 1437, 1414, 1358, 1344, 1319, 1271, 1252, 1171, 995, 816, 742, 679. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.65–1.67 (м, 6H, CH₂ Ad), 1.98 (уш. с, 9H, CH₂ Ad, CH Ad), 4.04 (с, 2H, CH₂), 5.80 (с, 2H, NH₂), 6.30 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 6.40 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 7.20–7.24 (м, 2H, H Ar), 7.30–7.35 (м, 1H, H Ar), 7.53 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 7.71 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.77 (д, 1H, $J = 7.3$, H Ar), 9.79 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 26.1 (CH₂), 28.8 (3CH Ad), 36.6 (3CH₂ Ad), 36.8 (C Ad), 41.0 (3CH₂ Ad), 92.1 (C), 113.6 (CH), 115.7 (C), 118.6 (CH), 119.8 (C), 122.9 (CH), 123.3 (CH, C), 126.9 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (C), 128.9 (CH), 132.3 (CH), 134.1 (C), 150.7 (C), 151.4 (C), 153.4 (C). Найдено, %: C 82.34; H 6.87; N 6.80. C₂₈H₂₈N₂O. Вычислено, %: C 82.32; H 6.91; N 6.86.

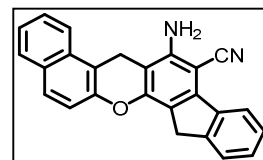
6-(Адамантан-1-ил)-2-амино-3-нитробензонитрил (59). Выход 17 мг (3%), желтые кристаллы, т. пл. 233–235 °С, выделяли градиентной флэш-хроматографией (элюент CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂–MeOH, 10:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 1.80 (уш. с,  6H, CH₂ Ad), 2.16 (уш. с, 9H, CH₂ Ad, CH Ad), 6.78 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 6.89 (уш. с, 2H, NH₂), 8.27 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 28.8 (3CH Ad), 36.3 (3CH₂ Ad), 38.4 (C Ad), 40.8 (3CH₂ Ad), 98.2 (C), 114.4 (CH), 116.9 (C), 130.8 (CH), 131.0 (C), 147.4 (C), 163.2 (C). Найдено, %: C 68.66; H 6.41; N 14.02. C₁₇H₁₉N₃O₂. Вычислено, %: C 68.67; H 6.44; N 14.13.

Получение 6-амино-7,13-дигидроиндено[1,2-с]ксантен-5-карбонитрилов 61a–f (общая методика). К суспензии 1 ммоль β-нитрозамещенного бензохромена **6** и 180 мг (1 ммоль) 2-(2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрила **60** в 10 мл ДХЭ при перемешивании по каплям добавляли 0.14 мл (1 ммоль) Et₃N. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из ДХЭ. Соединение **62** было выделено из реакционной массы при синтезе соединения **61a** методом градиентной флэш-хроматографии (элюент гексан → CH₂Cl₂).

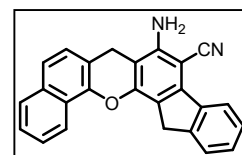
6-Амино-7,13-дигидроиндено[1,2-*c*]ксантен-5-карбонитрил (61a). Выход 115 мг (37%), бесцветные кристаллы, т. пл. 244–245 °С. ИК: 3468, 3356, 3237 (NH₂), 2203 (CN), 1639, 1570, 1501, 1447, 1427, 1377, 1308, 1288, 1250, 1223, 1207, 1177, 1119, 1103, 1080, 1030, 995, 972, 907, 860, 795, 772, 741, 698. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.78 (с, 2H, CH₂), 3.82 (с, 2H, CH₂), 5.95 (с, 2H, NH₂), 7.06–7.10 (м, 2H, H Ar), 7.19–7.25 (м, 2H, H Ar), 7.35–7.44 (м, 2H, H Ar), 7.61 (д, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 8.14 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 23.7 (CH₂), 33.5 (CH₂), 81.8 (C), 103.9 (C), 116.8 (CH), 118.1 (C), 119.2 (C), 119.6 (C), 121.0 (CH), 124.4 (CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 139.6 (C), 142.0 (C), 144.7 (C), 150.3 (C), 151.2 (C), 151.4 (C). Найдено, %: C 81.33; H 4.49; N 8.91. C₂₁H₁₄N₂O. Вычислено, %: C 81.27; H 4.55; N 9.03.



8-Амино-7,14-дигидробензо[*a*]индено[2,1-*h*]ксантен-9-карбонитрил (61b). Выход 187 мг (52%), бесцветные кристаллы, т. пл. 328–330 °С. ИК: 3464, 3358, 3237 (NH₂), 2201 (CN), 1643, 1634, 1582, 1572, 1516, 1450, 1437, 1402, 1371, 1346, 1288, 1233, 1252, 1207, 1194, 1177, 1161, 1140, 1111, 1099, 1076, 961, 860, 806, 772, 737, 714, 706. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.79 (с, 2H, CH₂), 4.02 (с, 2H, CH₂), 6.23 (с, 2H, NH₂), 7.29 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.34–7.47 (м, 3H, H Ar), 7.57–7.61 (м, 2H, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.88 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.10 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.14 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 22.0 (CH₂), 33.5 (CH₂), 81.6 (C), 103.4 (C), 111.7 (C), 117.8 (CH), 118.2 (C), 118.8 (C), 121.0 (CH), 123.7 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.6 (C), 132.2 (C), 139.7 (C), 142.0 (C), 144.8 (C), 147.1 (C), 150.7 (C), 151.6 (C). Найдено, %: C 83.29; H 4.51; N 7.69. C₂₅H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 83.31; H 4.47; N 7.77.



8-Амино-7,14-дигидробензо[*c*]индено[2,1-*h*]ксантен-9-карбонитрил (61c). Выход 195 мг (54%), бесцветные кристаллы, т. пл. 295–298 °С. ИК: 3480, 3360, 3240 (NH₂), 2203 (CN), 1639, 1612, 1589, 1570, 1485, 1450, 1435, 1396, 1362, 1288, 1261, 1204, 1126, 1099, 1080, 1011, 949, 899, 864, 802, 772, 737, 710, 644. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.86 (с, 2H, CH₂), 3.95 (с, 2H, CH₂), 6.01 (с, 2H, NH₂), 7.27 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.37–7.45 (м, 2H, H Ar), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.58–7.66 (м, 3H, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.16 (д, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 8.27 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C не удается накопить из-за низкой растворимости вещества. Найдено, %: C 83.29; H 4.47; N 7.65. C₂₅H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 83.31; H 4.47; N 7.77.



8-Амино-7-(4-хлорфенил)-7,14-дигидробензо[*a*]индено[2,1-*h*]кантен-9-

карбонитрил (**61d**). Выход 301 мг (64%), бесцветные кристаллы, т.

пл. 312–314 °С (с разл.). ИК: 3468, 3364, 3237 (NH₂), 2203 (CN), 1632, 1574, 1516, 1485, 1443, 1400, 1377, 1342, 1312, 1288, 1250, 1231, 1153,

1115, 1088, 1069, 1011, 957, 822, 806, 775, 760, 733, 710, 698. Спектр

ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.87 (д, 1H, *J* = 22.4, CH₂), 3.97 (д, 1H, *J* = 22.4,

CH₂), 6.25 (с, 1H, H-7), 6.36 (с, 2H, NH₂), 7.21 (д, 2H, *J* = 8.5, H Ar), 7.33–7.43 (м, 3H, H Ar),

7.48–7.62 (м, 5H, H Ar), 7.88–7.91 (м, 2H, H Ar), 8.14 (д, 1H, *J* = 6.9, H Ar), 8.41 (д, 1H, *J* =

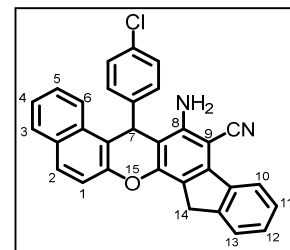
8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 33.6 (CH), 34.4 (CH₂), 83.0 (C), 108.8 (C), 117.8 (C),

118.0 (C), 118.1 (CH), 119.5 (C), 121.1 (CH), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH),

127.6 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (2CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (2CH), 131.1 (C), 131.2

(C), 131.7 (C), 139.4 (C), 142.6 (C), 143.5 (C), 144.9 (C), 148.2 (C), 150.9 (C), 151.4 (C).

Найдено, %: С 79.12; Н 4.12; N 5.87. С₃₁H₁₉ClN₂O. Вычислено, %: С 79.06; Н 4.07; N 5.95.



3-Амино-2-нитро-9H-флуорен-4-карбонитрил (62). Выход 45 мг (18%),

оранжевые кристаллы, т. пл. 234–236 °С. ИК: 3468, 3364, 3237 (NH₂), 2214

(CN), 1620, 1570, 1504, 1458, 1423, 1400, 1288, 1261, 1234, 1173, 1080, 995,

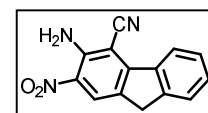
972, 953, 864, 795, 760, 737, 698. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.90 (с, 2H, CH₂),

6.93 (уш. с, 2H, NH₂), 7.49–7.55 (м, 2H, H Ar), 7.61–7.63 (м, 1H, H Ar), 8.46–8.48 (м, 2H, H

Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 35.8 (CH₂), 96.4 (C), 115.5 (C), 123.7 (CH), 125.5 (CH), 126.8

(CH), 128.0 (CH), 130.9 (C), 131.0 (CH), 131.6 (C), 137.3 (C), 146.7 (C), 147.0 (C), 151.0 (C).

Найдено, %: С 66.89; Н 3.58; N 16.82. С₁₄H₉N₃O₂. Вычислено, %: С 66.93; Н 3.61; N 16.73.



Получение

3-амино-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-

дикарбонитрилов **63а–е**. К суспензии 0.3 ммоль (*E*)-2-[3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-

арилаллилиден]малонитрила **51** и 20 мг (0.3 ммоль) малонитрила в 10 мл EtOH

добавляли по каплям 0.29 мл (25 мг, 0.3 ммоль) пиперидина. Смесь кипятили при

перемешивани в течение 1 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали

ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из ДХЭ (продукты **63а–д**). В случае

соединения **63е** растворитель упаривали при пониженном давлении и остаток очищали

градиентной колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 4:1 → CH₂Cl₂).

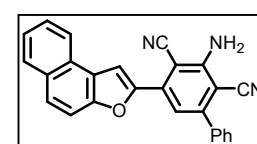
3-Амино-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (**63а**).

Выход 80 мг (69%), желтые кристаллы, т. пл. 294–295 °С. ИК: 3468,

3364, 3237 (NH₂), 2214 (CN), 1636, 1574, 1543, 1501, 1470, 1447, 1423,

1304, 1288, 1261, 1234, 1207, 1177, 1142, 1080, 1030, 995, 972, 860, 795,

756, 698. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 6.84 (с, 2H, NH₂), 7.30 (с, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 4H,

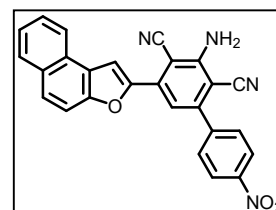


H Ar), 7.61–7.67 (м, 3H, H Ar), 7.80 (д, 1H, $J = 9.2$, H Ar), 7.92 (д, 1H, $J = 9.2$, H Ar), 8.03 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.27 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.42 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 90.3 (C), 94.8 (C), 108.7 (CH), 112.8 (CH), 115.9 (CH), 116.5 (C), 116.6 (C), 124.0 (C), 124.1 (CH), 125.9 (CH), 127.6 (C), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (2CH), 129.3 (2CH), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 130.7 (C), 136.7 (C), 138.0 (C), 150.5 (C), 150.7 (C), 153.0 (C), 155.1 (C). Найдено, %: C 80.97; H 3.88; N 10.95. $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 81.02; H 3.92; N 10.90.

3-Амино-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-4'-нитро-[1,1'-бифенил]-2,4-

дикарбонитрил (63b). Выход 80 мг (62%), желтые кристаллы, т. пл.

301–303 °С. ИК: 3486, 3356, 3240 (NH_2), 2210 (CN), 1632, 1574, 1543, 1520, 1447, 1346, 1308, 1288, 1265, 1211, 1177, 1107, 1084, 999, 980, 853, 806, 775, 748, 702. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 7.01 (уш. с, 2H,

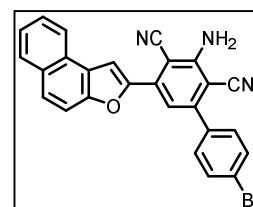


NH_2), 7.37 (с, 1H, H Ar), 7.53–7.57 (м, 1H, H Ar), 7.65–7.69 (м, 1H, H Ar), 7.82 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.92 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.95 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar), 8.05 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.29 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.37 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar), 8.46 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 91.2 (C), 94.6 (C), 109.0 (CH), 112.8 (CH), 115.8 (CH), 116.1 (C), 116.4 (C), 124.0 (C), 124.1 (CH), 124.3 (2CH), 126.0 (CH), 127.6 (C), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 130.68 (C), 130.73 (2CH), 137.0 (C), 144.2 (C), 148.3 (C), 148.5 (C), 150.5 (C), 153.1 (C), 155.1 (C). Найдено, %: C 72.50; H 3.33; N 12.94. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.55; H 3.28; N 13.02.

3-Амино-4'-бром-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил

(63c). Выход 78 мг (56%), оранжевые кристаллы, т. пл. 363–365 °С. ИК:

3468, 3345, 3229 (NH_2), 2210 (CN), 1632, 1589, 1570, 1543, 1493, 1470, 1447, 1427, 1389, 1304, 1288, 1261, 1238, 1207, 1177, 1134, 1069, 1007, 995, 972, 868, 826, 799, 772, 741, 725. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 6.90

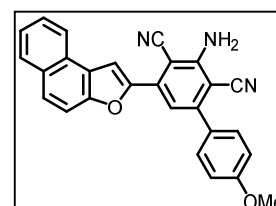


(с, 2H, NH_2), 7.30 (с, 1H, H Ar), 7.52–7.58 (м, 3H, H Ar), 7.63–7.67 (м, 1H, H Ar), 7.74 (д, 2H, $J = 7.8$, H Ar), 7.80 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.93 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 8.04 (д, 1H, $J = 7.6$, H Ar), 8.27 (д, 1H, $J = 7.3$, H Ar), 8.42 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 90.6 (C), 94.6 (C), 108.8 (CH), 112.8 (CH), 115.7 (CH), 116.5 (C), 116.6 (C), 123.8 (C), 124.0 (C), 124.1 (CH), 126.0 (CH), 127.6 (C), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 130.7 (C), 131.2 (2CH), 132.3 (2CH), 136.8 (C), 137.1 (C), 149.3 (C), 150.7 (C), 153.1 (C), 155.1 (C). Найдено, %: C 67.33; H 3.00; N 8.93. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 67.26; H 3.04; N 9.05.

3-Амино-4'-метокси-5-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-

дикарбонитрил (63d). Выход 68 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл.

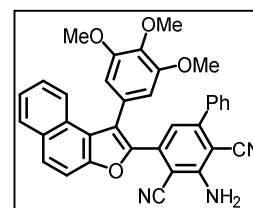
281–282 °С. ИК: 3468, 3348, 3237 (NH_2), 2214 (CN), 1636, 1609, 1578, 1547, 1512, 1466, 1439, 1285, 1250, 1215, 1173, 1131, 1111, 1084, 1030, 995, 972, 864, 833, 799, 775, 741. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.81 (с,



3H, OMe), 6.79 (с, 2H, NH₂), 7.08 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 7.28 (с, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.58 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 7.63–7.67 (м, 1H, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 7.92 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 8.03 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.27 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.39 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 55.9 (CH₃), 89.7 (C), 94.5 (C), 108.5 (CH), 112.8 (CH), 114.7 (2CH), 115.7 (CH), 116.7 (2C), 124.0 (C), 124.1 (CH), 125.9 (CH), 127.6 (C), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.5 (CH), 130.0 (C), 130.6 (2CH), 130.7 (C), 136.5 (C), 150.2 (C), 150.8 (C), 153.0 (C), 155.2 (C), 160.9 (C). Найдено, %: С 78.10; Н 4.08; N 10.01. С₂₇Н₁₇Н₃О₂. Вычислено, %: С 78.06; Н 4.12; N 10.11.

3-Амино-5-(1-(3,4,5-триметоксифенил)нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (63е). Выход 85 мг (50%), желтые кристаллы, т. пл.

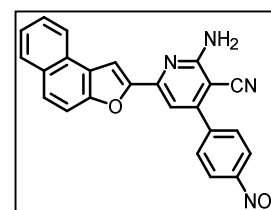
257–259 °С. ИК: 3476, 3352, 3237 (NH₂), 2214 (CN), 1636, 1578, 1566, 1539, 1504, 1458, 1412, 1331, 1288, 1238, 1184, 1126, 1007, 841, 799, 733, 702. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.62 (с, 6H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe),



6.60 (с, 1H, H Ar), 6.81 (с, 2H, NH₂), 6.86 (с, 2H, H Ar), 7.14–7.16 (м, 2H, H Ar), 7.35–7.51 (м, 5H, H Ar), 7.68 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.88 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 8.00 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 8.07 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 56.8 (2CH₃), 60.9 (CH₃), 93.2 (C), 94.6 (C), 108.1 (2CH), 112.8 (CH), 116.27 (C), 116.34 (C), 118.5 (CH), 122.4 (C), 123.1 (CH), 124.9 (C), 125.7 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C), 128.48 (C), 128.51 (2CH), 128.7 (CH), 129.1 (2CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (C), 137.2 (C), 137.6 (C), 138.4 (C), 146.8 (C), 149.1 (C), 152.1 (C), 154.2 (2C), 155.0 (C). Найдено, %: С 76.18; Н 4.55; N 7.69. С₃₅Н₂₅Н₃О₄. Вычислено, %: С 76.21; Н 4.57; N 7.62.

2-Амино-6-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-4-(4-нитрофенил)никотинитрил (64). К суспензии 117 мг (0.3 ммоль) (*E*)-2-[3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-(4-нитрофенил)аллилиден]малонитрила **51b** и 21 мг (0.3 ммоль)

NH₂OH·HCl в 5 мл диоксана при перемешивании по каплям добавляли 0.08 мл (0.6 ммоль) Et₃N. Смесь перемешивали при

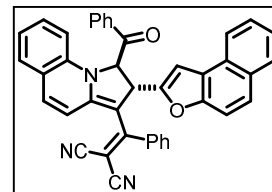


комнатной температуре в течение 30 мин, выпавший осадок отфильтровывали и несколько раз промывали MeOH для удаления Et₃N·HCl. Остаток очищали перекристаллизацией из смеси ДМФА–MeOH (1:3). Выход 265 мг (65%), желтые кристаллы, т. пл. 292–294 °С. ИК: 3406, 3302 (NH₂), 2214 (CN), 1628, 1574, 1516, 1439, 1342, 1315, 1215, 1169, 1123, 1107, 1080, 1026, 1011, 991, 849, 829, 806, 775, 752, 702. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 7.43 (с, 1H, H Ar), 7.53–7.57 (м, 1H, H Ar), 7.64–7.68 (м, 1H, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.96 (д, 2H, *J* = 8.7, H Ar), 7.98 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 8.04 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.14 (с, 2H, NH₂), 8.36–8.40 (м, 3H, H Ar), 9.11 (с, 1H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C не удалось получить удовлетворительного

качества из-за низкой растворимости вещества. Найдено, %: С 71.01; Н 3.42; N 13.75. $C_{24}H_{14}N_4O_3$. Вычислено, %: С 70.93; Н 3.47; N 13.79.

2-[(*транс*-1-Бензоил-2-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хинолин-3-ил)(фенил)метиле]малононитрил (65). К суспензии

208 мг (0.6 ммоль) (*E*)-2-[3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-фенилаллиден]малононитрила **51a** и 197 мг (0.6 ммоль) бромида 1-(2-оксо-2-арилэтил)хинолин-1-ия в 10 мл ДХЭ добавляли по каплям 0.08



мл (0.6 ммоль) Et_3N . Смесь кипятили в течение 70 ч, растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (элюент гексан- CH_2Cl_2 , 4:1 \rightarrow CH_2Cl_2). Выход 195 мг (55%), темно-красные кристаллы, т. пл. 284–286 °С. ИК: 2191 (CN), 1686 (C=O), 1609, 1562, 1520, 1454, 1431, 1408, 1381, 1373, 1346, 1254, 1223, 1157, 1146, 1053, 1030, 984, 964, 856, 822, 802, 764, 741, 698, 679. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6): 5.37 (с, 1H), 5.57 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.32–7.36 (м, 3H, H Ar), 7.42 (д, 1H, $J = 2.1$, H Ar), 7.47–7.61 (м, 8H, H Ar), 7.72–7.79 (м, 3H, H Ar), 7.83–7.91 (м, 4H, H Ar), 8.02 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.36–8.39 (м, 3H, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 44.2 (CH), 58.0 (C), 70.6 (CHBz), 104.4 (CH), 105.2 (C), 113.2 (CH), 116.2 (CH), 117.4 (CH), 119.0 (CN), 119.1 (CN), 123.6 (C), 124.3 (C), 124.5 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (2CH), 127.0 (CH), 127.7 (C), 129.2 (2CH), 129.6 (CH), 130.1 (3CH), 130.2 (4CH), 130.5 (C), 130.9 (CH), 132.5 (C), 133.6 (CH), 135.8 (CH), 137.6 (C), 137.9 (C), 140.1 (CH), 153.0 (C), 155.4 (2C), 160.5 (C), 192.5 (C=O). Найдено, С 83.20; Н 4.19; N 6.99. $C_{41}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: С 83.23; Н 4.26; N 7.10.

Рентгеноструктурное исследование 2-[(*транс*-1-бензоил-2-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хинолин-3-ил)(фенил)метиле]малононитрила (65).

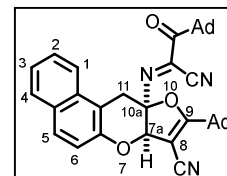
Кристаллы выращены из смеси ДМФА–MeOH (1:5) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.32×0.10×0.04 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: а 7.46370 (10), b 30.5293 (4), с 13.4623 (2) Å; α 90.00, β 93.3980 (10), γ 90.00°; V 3062.15 Å³; M 591.64, $d_{выч}$ 1.283 г/см³; Z 4; пространственная группа P 2₁/c; $\mu(MoK\alpha)$ 0.631 мм⁻¹; F(000) 1232. Зарегистрировано 6395 независимых отражений, R_1 0.0508 ($wR_2 = 0.1312$). Депонент CCDC 2181034.

3.4.6. Синтез 11*H*-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменов

Получение 11*H*-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменов 67a–s (общая методика). К суспензии 1 ммоль нитрохромена **6** и 2 ммоль кетонитрила **66a,b** в 5 мл EtOH добавляли 0.034 г (0.3 ммоль) DABCO и смесь перемешивали при комнатной температуре до

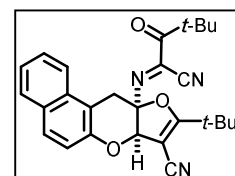
исчезновения нитрохромена в течение 5 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали переосаждением из раствора CH₂Cl₂ 2-кратным по объему количеством MeOH.

(E)-2-(Адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*)-9-(адамантан-1-ил)-8-циано-11H-бензо[f]фууро[3,2-b]хромен-10a(7aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианид (67a). Выход 418 мг (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207–209 °С. ИК: 2903, 2849 (CH Ad), 2218 (CN), 1694 (C=O), 1618, 1450, 1356, 1344, 1229, 1134, 1105, 1088, 1043, 986, 918, 885, 814, 799, 746, 669. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.48–1.82 (м, 21H, H Ad), 2.03 (уш. с, 9H, H Ad), 3.37 (д, 1H, *J* = 14.7, CH₂), 3.79 (д, 1H, *J* = 14.7, CH₂), 5.65 (с, 1H, H-7a), 7.32 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.42–7.45 (м, 1H, H Ar), 7.53–7.57 (м, 1H, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.84–7.88 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.5 (3CH Ad), 27.7 (3CH Ad), 30.0 (CH₂), 36.0 (3CH₂ Ad), 36.3 (3CH₂ Ad), 37.7 (C Ad), 38.3 (3CH₂ Ad), 38.7 (3CH₂ Ad), 47.5 (C Ad), 82.6 (C-10a), 87.5 (CH-7a), 104.4 (C), 110.3 (C), 114.7 (C), 116.5 (C), 119.6 (CH), 121.4 (CH), 124.8 (CH), 127.2 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 130.8 (C), 131.7 (C), 137.2 (C), 150.8 (C), 183.6 (C-9), 198.6 (C=O). Найдено, %: C 78.40; H 6.52; N 6.94. C₃₉H₃₉N₃O₃. Вычислено, %: C 78.36; H 6.58; N 7.03.



Рентгеноструктурное исследование (E)-2-(адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*)-9-(адамантан-1-ил)-8-циано-11H-бензо[f]фууро[3,2-b]хромен-10a(7aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианида (67a). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.60×0.32×0.26 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: *a* 11.0398 (3), *b* 12.1510 (3), *c* 12.1948 (2) Å; α 73.060 (2), β 82.429(2), γ 77.434(2)°; *V* 1523.30 (6) Å³; *M* 597.73, *d*_{выч} 1.303 г/см³; *Z* 2; пространственная группа *P* –1; μ(*MoK*α) 0.652 мм⁻¹; *F*(000) 636. Зарегистрировано 6258 независимых отражений, *R*₁ 0.0357 (*wR*₂ = 0.0922). Депонент CCDC 2180979.

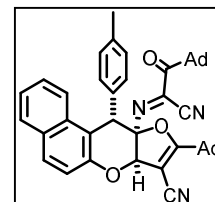
(E)-N-[(7aR*,10aR*)-9-(трет-Бутил)-8-циано-11H-бензо[f]фууро[3,2-b]хромен-10a(7aH)-ил]-3,3-диметил-2-оксобутанимидоилцианид (67b). Выход 225 мг (51%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183 °С. ИК: 2905 (CH *t*-Bu), 2851 (CH *t*-Bu), 2220 (CN), 1709 (C=O), 1636, 1626, 1512, 1452, 1346, 1227, 1179, 1101, 1038, 991, 949, 924, 876, 837, 822, 800, 758, 631. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.91 (с, 9H, *t*-Bu), 1.39 (с, 9H, *t*-Bu), 3.34 (д, 1H, *J* = 14.7, CH₂), 3.85 (д, 1H, *J* = 14.7, CH₂), 5.70 (с, 1H, H-7a), 7.32 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.42–7.46 (м, 1H, H Ar), 7.53–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.85 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.87 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.1 (Me₃C), 27.6 (Me₃C), 29.9 (CH₂), 35.4 (Me₃C), 44.8



(Me₃C), 83.1 (C-10a), 87.5 (CH-7a), 104.8 (C), 110.2 (C), 114.4 (C), 116.5 (C), 119.7 (CH), 121.3 (CH), 124.9 (CH), 127.2 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.8 (C), 131.8 (C), 137.1 (C), 150.8 (C), 184.4 (C-9), 199.3 (C=O). Найдено, %: С 73.40; Н 6.20; N 9.46. С₂₇Н₂₇Н₃О₃. Вычислено, %: С 73.45; Н 6.16; N 9.52.

(E)-2-(Адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*,11S*)-9-(адамантан-1-ил)-8-циано-11-(*n*-толил)-11H-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хромен-10a(7aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианид

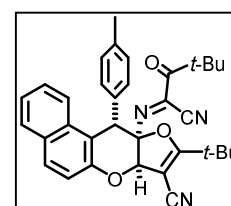
(67c). Выход 447 мг (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 172–174 °С. ИК: 2905, 2851 (CH_{Ad}), 2216 (CN), 1713 (C=O), 1661, 1626, 1595, 1553, 1495, 1452, 1329, 1221, 1194, 1153, 1055, 986, 961, 945, 908, 837, 814, 789, 743, 627. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.53–1.69 (м, 24H, H Ad), 1.84 (уш. с, 6H, H Ad), 2.20 (с, 3H, CH₃), 5.27 (с, 1H, H-11), 5.89 (с, 1H, H-7a), 7.04 (д, 2H, *J* = 7.8, H_{*n*-толил}), 7.36–7.40 (м, 2H, H Ar), 7.44 (д, 2H, *J* = 7.8, H_{*n*-толил}), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.77 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.80 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.93 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.0 (CH₃), 27.5 (3CH Ad), 27.7 (3CH Ad), 35.96 (3CH₂ Ad), 36.12 (3CH₂ Ad), 37.6 (3CH₂ Ad), 37.7 (C Ad), 38.8 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 47.4 (CH-11), 83.0 (C-10a), 86.5 (CH-7a), 103.6 (C), 110.7 (C), 114.9 (CN), 120.18 (CH), 120.25 (C), 121.2 (CH), 124.8 (CH), 127.4 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (2CH_{*n*-толил}), 129.7 (CH), 130.0 (2CH_{*n*-толил}), 130.8 (C), 131.3 (C), 134.2 (C), 137.7 (C), 137.9 (C), 148.9 (C), 182.8 (C-9), 198.3 (C=O). Найдено, %: С 80.37; Н 6.55; N 6.03. С₄₆Н₄₅Н₃О₃. Вычислено, %: С 80.32; Н 6.59; N 6.11.



Рентгеноструктурное исследование (E)-2-(адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*,11S*)-9-(адамантан-1-ил)-8-циано-11-(*n*-толил)-11H-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хромен-10a(7aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианида (67c). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.33×0.24×0.14 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: а 11.1241 (3), b 12.6962 (2), с 14.1537 (3) Å; α 94.832 (2), β 99.194 (2), γ 112.654 (2)°; V 1797.59 (7) Å³; M 687.85, *d*_{выч} 1.271 г/см³; Z 2; пространственная группа P -1; μ(MoKα) 0.620мм⁻¹; F(000) 732. Зарегистрировано 7499 независимых отражений, R₁ 0.041 (wR₂ = 0.103). Депонент CCDC 2181032.

(E)-N-[(7aR*,10aR*,11S*)-9-(трет-Бутил)-8-циано-11-(*n*-толил)-11H-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хромен-10a(7aH)-ил]-3,3-диметил-2-оксобутанимидоилцианид

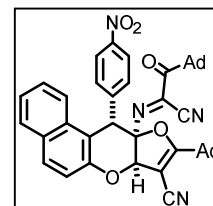
(67d). Выход 350 мг (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207–209 °С (с разл.). ИК: 2972 (CH *t*-Bu), 2214 (CN), 1705 (C=O), 1618, 1514, 1458, 1366, 1244, 1223, 1182, 1063, 997, 962, 937, 918, 820, 810, 787, 745, 660, 625. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.96 (с, 9H, *t*-Bu), 1.00 (с, 9H, *t*-Bu), 2.21 (с, 3H,



CH₃), 5.30 (с, 1H, H-11), 5.88 (с, 1H, H-7a), 7.03 (д, 2H, $J = 8.0$, H_{н-толил}), 7.37–7.41 (м, 4H, H Ar), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.76–7.81 (м, 2H, H Ar), 7.91 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 20.9 (CH₃), 26.4 (Me₃C), 27.7 (Me₃C), 35.5 (Me₃C), 44.3 (Me₃C), 47.5 (CH-11), 83.5 (C-10a), 86.6 (CH-7a), 104.0 (C), 110.5 (C), 114.6 (C), 120.16 (CH), 120.21 (C), 121.2 (CH), 124.8 (CH), 127.5 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (2CH), 129.8 (CH), 130.0 (2CH), 130.8 (C), 131.3 (C), 133.7 (C), 137.79 (C), 137.85 (C), 149.0 (C), 183.5 (C-9), 199.1 (C=O). Найдено, %: C 76.86; H 6.22; N 7.96. C₃₄H₃₃N₃O₃. Вычислено, %: C 76.81; H 6.26; N 7.90.

(E)-2-(Адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*,11R*)-9-(адамантан-1-ил)-8-циано-11-(4-нитрофенил)-11H-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хромен-10a(7aH)-ил]-2-

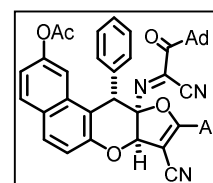
оксоацетимидоилцианид (67e). Выход 604 мг (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 235–236 °С. ИК: 2974 (CH Ad), 2905 (CH Ad), 2855 (CH Ad), 2212 (CN), 1695 (C=O), 1626, 1607, 1516, 1454, 1344, 1304, 1223, 1198,



1105, 1065, 1028, 982, 957, 945, 858, 845, 824, 746, 704, 671. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.45–1.67 (м, 24H, H Ad), 1.83 (уш. с, 6H, H Ad), 5.38 (с, 1H, H-11), 5.86 (с, 1H, H-7a), 7.41 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.42–7.46 (м, 1H, H Ar), 7.54–7.58 (м, 1H, H Ar), 7.76 (д, 2H, $J = 8.9$, H Ar), 7.83–7.89 (м, 3H, H Ar), 8.12 (д, 2H, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.49 (3CH Ad), 27.52 (3CH Ad), 35.9 (3CH₂ Ad), 36.0 (3CH₂ Ad), 37.7 (3CH₂ Ad), 37.8 (C Ad), 38.8 (3CH₂ Ad), 47.1 (C Ad), 47.7 (CH-11), 83.1 (C-10a), 86.5 (CH-7a), 103.7 (C), 110.6 (C), 114.4 (C), 119.1 (C), 120.3 (CH), 120.6 (CH), 124.4 (2CH), 125.3 (CH), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 130.5 (2CH), 130.7 (CH), 130.9 (C), 131.0 (C), 138.2 (C), 144.4 (C), 147.5 (C), 149.0 (C), 183.1 (C-9), 198.0 (C=O). Найдено, %: C 75.11; H 5.94; N 7.68. C₄₅H₄₂N₄O₅. Вычислено, %: C 75.19; H 5.89; N 7.79.

(7aR*,10aR*,11S*)-9-(Адамантан-1-ил)-10a-[(E)-2-(адамантан-1-ил)-1-циано-2-оксоэтилиден)амино]-8-циано-11-фенил-7a,10a-дигидро-11H-

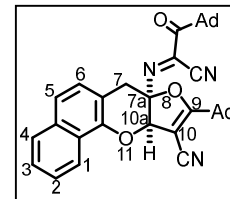
бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хромен-2-ил-ацетат (67f). Выход 490 мг (67%), бесцветные кристаллы, т. пл. 281–283 °С (с разл.). ИК: 2905, 2853 (CH Ad), 2207 (CN), 1757 (C=O), 1697 (C=O), 1632, 1616, 1587, 1518, 1497,



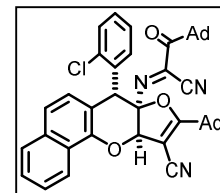
1452, 1369, 1335, 1304, 1211, 1167, 1138, 1028, 984, 959, 918, 883, 858, 826, 795, 762, 746, 708, 671, 623. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.46–1.71 (м, 24H, H Ad), 1.85 (уш. с, 6H, H Ad), 2.38 (с, 3H, Ac), 5.14 (с, 1H, H-11), 5.88 (с, 1H, H-7a), 7.15–7.20 (м, 2H, H Ar), 7.23–7.27 (м, 2H, H Ar), 7.35 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.51 (д, 2H, $J = 8.5$, H Ar), 7.60 (д, 1H, $J = 1.8$, H Ar), 7.77 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.81 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.5 (MeCO), 27.5 (3CH Ad), 27.6 (3CH Ad), 36.0 (3CH₂ Ad), 36.1 (3CH₂ Ad), 37.6 (3CH₂ Ad), 37.8 (C Ad), 38.8 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 47.9 (CH-11), 83.0 (C-10a), 86.4 (CH-7a), 103.4 (C), 110.7 (C), 112.3 (CH), 114.8 (C), 119.8 (C), 120.0 (CH), 120.1 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (C), 129.2 (2CH_{Ph}), 129.5

(2CH_{Ph}), 129.7 (CH), 130.5 (CH), 132.0 (C), 136.8 (C), 137.9 (C), 149.6 (C), 149.9 (C), 169.4 (C), 182.9 (C-9), 198.3 (C=O). Найдено, %: С 77.17; Н 6.15; N 5.80. С₄₇Н₄₅Н₃О₅. Вычислено, %: С 77.13; Н 6.20; N 5.74.

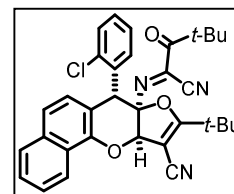
(E)-2-(Адамантан-1-ил)-N-[(7aR*,10aR*)-9-(адамантан-1-ил)-10-циано-7H-бензо[h]фуоро[3,2-b]хромен-7a(10aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианид (67g). Выход 335 мг (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 208–210 °С (с разл.). ИК: 2905, 2851 (CH_{Ad}), 2216 (CN), 1713 (C=O), 1661, 1626, 1595, 1553, 1495, 1452, 1402, 1377, 1329, 1221, 1194, 1153, 1090, 1055, 986, 945, 908, 837, 814, 789, 770, 743, 698, 627. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.66–1.50 (м, 12H, H Ad), 1.85–1.72 (м, 9H, H Ad), 2.07 (уш. с, 6H, H Ad), 2.11 (уш. с, 3H, H Ad), 3.27 (д, 1H, J = 14.7, CH₂), 3.44 (д, 1H, J = 14.7, CH₂), 5.84 (с, 1H, H-10a), 7.24 (д, 1H, J = 8.2, H Ar), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.55–7.60 (м, 2H, H Ar), 7.83 (д, 1H, J = 8.0, H Ar), 8.31 (д, 1H, J = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.6 (3CH Ad), 27.8 (3CH Ad), 34.5 (CH₂), 36.0 (3CH₂ Ad), 36.4 (3CH₂ Ad), 37.7 (C Ad), 38.4 (3CH₂ Ad), 38.7 (3CH₂ Ad), 47.6 (C Ad), 82.5 (C-7a), 88.2 (CH-10a), 104.4 (C), 110.3 (C), 114.8 (C), 117.5 (C), 121.5 (CH), 123.6 (CH), 125.7 (CH), 126.5 (C), 126.68 (CH), 126.75 (CH), 127.7 (CH), 134.0 (C), 137.5 (C), 148.4 (C), 183.6 (C-9), 198.7 (C=O). Найдено, %: С 78.31; Н 6.54; N 7.11. С₃₉Н₃₉Н₃О₃. Вычислено, %: С 78.36; Н 6.58; N 7.03.



(E)-2-(Адамантан-1-ил)-N-[(7R*,7aR*,10aR*)-9-(адамантан-1-ил)-7-(2-хлорфенил)-10-циано-7H-бензо[h]фуоро[3,2-b]хромен-7a(10aH)-ил]-2-оксоацетимидоилцианид (67h). Выход 481 мг (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 225–227 °С (с разл.). ИК: 2907 (CH Ad), 2853 (CH Ad), 2218 (CN), 1694 (C=O), 1624, 1578, 1510, 1474, 1456, 1445, 1395, 1304, 1260, 1223, 1204, 1184, 1128, 1103, 1074, 1038, 970, 953, 945, 935, 916, 818, 770, 750, 719, 673. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.47–1.74 (м, 24H, H Ad), 1.84 (уш. с, 3H, H Ad), 1.88 (с, 3H, H Ad), 5.53 (с, 1H, H-7), 5.99 (с, 1H, H-10a), 7.09–7.18 (м, 2H, H Ar), 7.28 (д, 1H, J = 8.2, H Ar), 7.33 (д. д, 1H, J = 7.8, 1.6, H Ar), 7.52–7.56 (м, 2H, H Ar), 7.60–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.78–7.82 (м, 2H, H Ar), 8.40 (д, 1H, J = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.6 (3CH Ad), 27.7 (3CH Ad), 36.0 (3CH₂ Ad), 36.2 (3CH₂ Ad), 37.7 (3CH₂ Ad), 37.9 (C Ad), 38.8 (3CH₂ Ad), 47.2 (C Ad), 47.4 (CH-7), 82.9 (C-7a), 87.6 (CH-10a), 103.9 (C), 110.6 (C), 114.8 (C), 121.6 (C), 121.9 (CH), 124.0 (CH), 126.0 (CH), 126.8 (C), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (CH), 134.1 (C), 134.2 (C), 135.1 (C), 137.4 (C), 147.1 (C), 183.0 (C-9), 198.0 (C=O). Найдено, %: С 76.27; Н 5.94; N 5.82. С₄₅Н₄₂ClN₃О₃. Вычислено, %: С 76.31; Н 5.98; N 5.93.



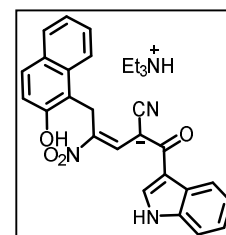
(E)-N-[(7R*,7aR*,10aR*)-9-(*трет*-Бутил)-7-(2-хлорфенил)-10-циано-7H-бензо[*h*]фуоро[3,2-*b*]хромен-7a(10aH)-ил]-3,3-диметил-2-оксобутанимидоилцианид (67i). Выход 304 мг (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 181–183 °С (с разл.). ИК: 2972 (СН *t*-Bu), 2216 (CN), 1661 (C=O), 1605, 1593, 1506, 1479, 1331, 1240, 1225, 1194, 1155, 1140, 1096, 1057, 986, 920, 851, 831, 816, 799, 756, 737, 625. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.97 (с, 9H, *t*-Bu), 1.05 (с, 9H, *t*-Bu), 5.53 (с, 1H, H-7), 5.98 (с, 1H, H-10a), 7.10–7.17 (м, 2H, H Ar), 7.28 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.31–7.33 (м, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 2H, H Ar), 7.60–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.74 (д. д, 1H, *J* = 7.6, 2.1, H Ar), 7.81 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.40 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 26.5 (Me₃C), 27.8 (Me₃C), 35.7 (Me₃C), 44.3 (Me₃C), 47.5 (СН-7), 83.5 (C-7a), 87.7 (СН-10a), 104.3 (C), 110.4 (C), 114.5 (C), 121.6 (C), 121.8 (СН), 124.1 (СН), 126.0 (СН), 126.8 (C), 127.0 (СН), 127.2 (СН), 127.8 (СН), 128.1 (СН), 129.2 (СН), 130.0 (СН), 130.8 (СН), 134.0 (C), 134.3 (C), 134.7 (C), 137.4 (C), 147.3 (C), 183.7 (C-9), 198.7 (C=O). Найдено, %: С 71.74; Н 5.43; N 7.52. С₃₃Н₃₀ClN₃O₃. Вычислено, %: С 71.80; Н 5.48; N 7.61.



3.4.7. Реакции β-нитрохроменов с метиленактивными нитрилами

Общая методика получения солей на основе 2-нитро-1H-бензо[*f*]хроменов и β-кетонитрилов. Метод А. К суспензии 1.0 ммоль 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6** и 1.0 ммоль нитрила в 10 мл MeCN при перемешивании прикапывали 0.14 мл (1.0 ммоль) Et₃N, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и перекристаллизовывали из MeCN. **Метод В.** К суспензии 1.0 ммоль 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6** и 1.0 ммоль нитрила в 10 мл диоксана при перемешивании присыпали 224 мг (2.0 ммоль) DABCO, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и перекристаллизовывали из диоксана. **Метод С.** К суспензии 1.0 ммоль 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6** и 1.0 ммоль нитрила в 10 мл MeCN при перемешивании присыпали 224 мг (2.0 ммоль) DABCO, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и перекристаллизовывали из MeCN.

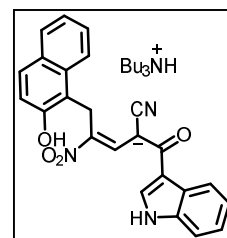
(E)-5-(2-Гидроксинафталин-1-ил)-1-(1H-индол-3-ил)-4-нитро-2-циано-1-оксопент-3-ен-2-ид триэтиламмония (69a). Метод А. Выход 435 мг (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 127–129 °С (с разл.). ИК: 3264–2984 (ОН, NH), 2199 (CN), 1624, 1568, 1508, 1433, 1422, 1358, 1327, 1292, 1258, 1242, 1171, 1113, 856, 814, 773, 748. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 1.11 (т, 9H, *J* = 7.3, (СН₃СН₂)₃NH⁺), 3.03 (к, 6H, *J* = 7.3, (СН₃СН₂)₃NH⁺), 4.55 (с,



2H, CH₂), 7.06–7.18 (м, 4H, H Ar), 7.27–7.31 (м, 1H, H Ar), 7.43 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.55 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.96 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 8.15–8.18 (м, 2H, H Ar, H_{инд.}-2), 8.80 (уш. с, 1H, Et₃NH⁺), 8.88 (с, 1H, CHCNO₂), 9.30 (с, 1H, OH), 11.56 (д, 1H, *J* = 2.7, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 9.2 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 23.2 (CH₂), 46.3 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 80.6 (C-CN), 112.2 (CH), 116.6 (C), 117.9 (C), 118.9 (CH), 121.1 (CH), 122.3 (CH), 122.56 (CH), 122.62 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (C), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (C), 128.5 (C), 128.7 (CH), 128.8 (C), 130.4 (CH), 134.1 (C), 136.3 (C), 140.8 (CH_{олефин}), 153.6 (C-OH), 182.9 (C=O). Найдено, %: C 70.36; H 6.25; N 10.82. C₃₀H₃₂N₄O₄. Вычислено, %: C 70.29; H 6.29; N 10.93.

(E)-5-(2-Гидроксиафталин-1-ил)-1-(1H-индол-3-ил)-4-нитро-2-циано-1-оксопент-3-ен-2-ид трибутиламмония (Bu₃N вместо Et₃N в

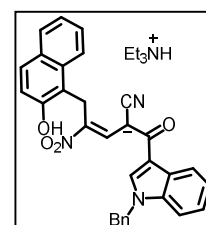
методе А). Выход 400 мг (67%), желтые кристаллы, т. пл. 128–130 °С (с разл.). ИК: 3092–2872, 2193 (CN), 1738 (C=O), 1589, 1574, 1510, 1433, 1425, 1373, 1352, 1273, 1217, 1163, 1138, 1109, 1086, 918, 822, 809, 773, 739. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 0.86 (т, 9H, *J* = 7.3, 3CH₃), 1.26 (т. д, 6H, *J* = 14.8, 7.3, 3CH₂), 1.47–1.55 (м, 6H, 3CH₂), 2.95 (уш. с, 6H, 3CH₂), 4.56



(с, 2H, CH₂), 7.06–7.18 (м, 4H, H Ar), 7.27–7.31 (м, 1H, H Ar), 7.43 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.55 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 7.97 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 8.16–8.19 (м, 2H, H Ar, H_{инд.}-2), 8.81 (уш. с, 1H, HN⁺Bu₃), 8.88 (с, 1H, CHCNO₂), 9.30 (с, 1H, OH), 11.56 (д, 1H, *J* = 1.1, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 14.1 (3CH₃), 19.9 (3CH₂), 23.2 (CH₂), 25.7 (3CH₂), 52.3 (3CH₂N), 80.6 (C-CN), 112.2 (CH), 116.6 (C), 117.9 (C), 118.9 (CH), 121.1 (CH), 122.3 (CH), 122.57 (CH), 122.60 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (C), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (C), 128.5 (C), 128.7 (CH), 128.8 (C), 130.4 (CH), 134.1 (C), 136.3 (C), 140.8 (CH_{олефин}), 153.7 (C-OH), 182.9 (C=O). Найдено, %: C 72.41; H 7.47; N 9.33. C₃₆H₄₄N₄O₄. Вычислено, %: C 72.46; H 7.43; N 9.39.

(E)-1-(1-Бензил-1H-индол-3-ил)-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)-4-нитро-2-циано-1-оксопент-3-ен-2-ид триэтиламмония (69d). Метод А. Выход 542 мг

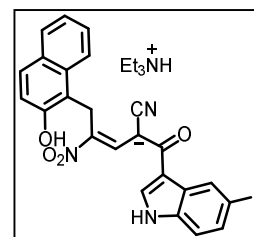
(90%), оранжевые кристаллы, т. пл. 144–145 °С. ИК: 3003–2945 (OH, NH), 2197 (CN), 1740 (C=O), 1547, 1518, 1452, 1385, 1354, 1323, 1292, 1256, 1200, 1163, 1136, 1121, 1105, 1086, 849, 815, 772, 752, 741, 727. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 1.11 (т, 9H, *J* = 7.3, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 3.03 (к, 6H, *J* = 7.3, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 4.56 (с, 2H, CH₂), 5.48 (с, 2H, CH₂Ph), 7.06–7.31 (м, 10H, H Ar), 7.47 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar), 7.55 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.97 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.16 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.33 (с, 1H, H_{инд.}-2), 8.79 (уш. с, 1H, Et₃NH⁺), 8.88 (с, 1H, CHCNO₂), 9.31 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 9.2 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 23.2 (CH₂), 46.3



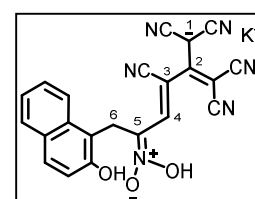
((CH₃CH₂)₃NH⁺), 50.0 (CH₂), 80.6 (C-CN), 111.1 (CH), 116.1 (C), 117.8 (C), 118.9 (CH), 121.4 (CH), 122.3 (CH), 122.78 (CH), 122.80 (CH), 124.2 (CH), 125.3 (C), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (2CH_{Ph}), 128.1 (CH), 128.3 (C), 128.66 (CH), 128.75 (C), 128.8 (C), 129.2 (2CH_{Ph}), 133.6 (CH), 134.1 (C), 136.2 (C), 138.0 (C), 140.5 (CH_{олефин}), 153.7 (C-OH), 182.7 (C=O). Найдено, %: C 73.78; H 6.31; N 9.21. C₃₇H₃₈N₄O₄. Вычислено, %: C 73.73; H 6.36; N 9.30.

Рентгеноструктурное исследование (E)-1-(1-бензил-1H-индол-3-ил)-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)-4-нитро-2-циано-1-оксопент-3-ен-2-ида триэтиламмония (69d). Кристаллы выращены из MeCN путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.37×0.22×0.14 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: a = 11.0423 (1), b = 11.8361 (2), c = 11.9302 (2), α = 76.725 (1)°, β = 85.859 (1)°, γ = 84.357 (1)°, V = 1508.25 (4) Å³, M = 602.71, d_{выч} = 1.327 г/см³, Z 2; пространственная группа P-1; μ(MoKα) 0.70 мм⁻¹; F(000) 640. Зарегистрировано 6283 независимых отражения, R₁ 0.036 (wR₂ = 0.092). Депонент CCDC 2181033.

(E)-5-(2-Гидроксиафталин-1-ил)-1-(5-иод-1H-индол-3-ил)-4-нитро-2-циано-1-оксопент-3-ен-2-ид триэтиламмония (69e). Метод А. Выход 383 мг (60%), оранжевые кристаллы, т. пл. 186-188 °С (с разл.). ИК: 3265, 2994 (OH, NH), 2207 (CN), 1738 (C=O), 1672, 1599, 1568, 1510, 1425, 1375, 1356, 1283, 1236, 1167, 1128, 1078, 951, 881, 812, 764. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆): 1.10 (т, 9H, J = 7.3, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 3.02 (к, 6H, J = 7.3, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 4.56 (с, 2H, CH₂), 7.08 (д, 1H, J = 8.9, H Ar), 7.14–7.18 (м, 1H, H Ar), 7.28–7.31 (м, 2H, H Ar), 7.41 (д, д, 1H, J = 8.6, 1.5, H_{инд.}), 7.55 (д, 1H, J = 8.7, H Ar), 7.69 (д, 1H, J = 8.0, H Ar), 7.95 (д, 1H, J = 8.5, H Ar), 8.21 (д, 1H, J = 2.7, H_{инд.}-2), 8.57 (с, 1H, H_{инд.}), 8.87 (с, 1H, CHCNO₂), 9.31 (с, 1H, OH), 11.72 (д, J = 1.8, NH). Положение NH⁺-протона выявить не удастся из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆): 9.2 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 23.2 (CH₂), 46.3 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 79.7 (C), 85.5 (C), 114.8 (CH), 115.9 (C), 117.7 (C), 118.9 (CH), 122.3 (CH), 124.1 (CH), 125.6 (C), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 128.68 (CH), 128.75 (C), 129.3 (C), 130.3 (C), 130.6 (CH), 131.06 (CH), 131.10 (CH), 134.1 (C), 135.4 (C), 140.2 (CH_{олефин}), 153.7 (C-OH), 182.2 (C=O). Найдено, %: C 56.47; H 4.84; N 8.82. C₃₀H₃₁IN₄O₄. Вычислено, %: C 56.43; H 4.89; N 8.77.



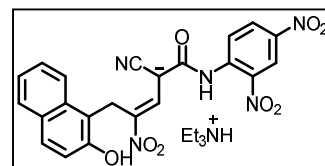
(3Z)-1,1,3-Трициано-2-(дицианометилен)-6-(2-гидроксиафталин-1-ил)-5-(гидроксиоксидазанилиден)гекс-3-ен-1-ид калия (72). Метод А. Выход 299 мг (67%), оранжевые кристаллы, т. пл. 199–201 °С. ИК: 2193 (CN), 1639, 1487, 1358, 1300, 1217, 1175,



1074, 926, 914, 885, 843, 824, 758. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 4.47 (с, 2H, CH_2), 7.08 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.14–7.17 (м, 1H, H Ar), 7.27–7.31 (м, 1H, H Ar), 7.54 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.66 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.85 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 8.16 (с, 1H, H-4), 9.24 (с, 1H, OH). Положение OH–протона нитроновой кислоты выявить не удастся из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 22.9 (CH_2), 46.6 (C), 56.6 (C), 74.5 (2C), 117.6 (CN), 118.9 (CH), 120.1 (2CN), 121.5 (2CN), 122.3 (CH), 124.5 (CH), 126.3 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH, C), 128.5 (C), 128.7 (C), 134.0 (C), 141.1 ($\text{CH}_{\text{олефин}}$), 153.5 (C–OH). Найдено, %: C 59.16; H 2.54; N 18.88. $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_3\text{K}$. Вычислено, %: C 59.19; H 2.48; N 18.82.

(2E)-4-(2-Гидроксинафталин-1-ил)-1-(2,4-динитрофенилкарбамоил)-3-нитро-1-цианобут-2-ен-1-ид триэтиламмония (75a). Метод А. Выход 422

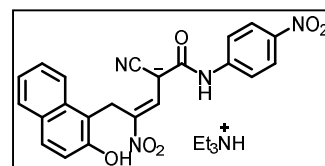
мг (73%), красные кристаллы, т. пл. 131–133 °С (с разл.). ИК: 3300–2600, 2195 (CN), 1672 (C=O), 1614, 1597, 1555, 1503, 1450, 1398, 1335, 1306, 1279, 1230, 1111, 959, 835, 820, 779, 764, 737.



Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.10 (т, 9H, $J = 7.2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 3.00 (к, 6H, $J = 7.2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 4.50 (с, 2H, CH_2), 7.06–7.08 (м, 1H, H Ar), 7.16–7.19 (м, 1H, H Ar), 7.31–7.35 (м, 1H, H Ar), 7.57 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 7.69 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.94 (уш. с, 1H, H Ar), 8.48 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 8.64 (с, 1H, H Ar), 8.86 (с, 1H, CHCNO_2), 9.00 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 9.42 (уш. с, 1H, OH), 11.01 (уш. с, 1H, NH). Положение NH^+ –протона выявить не удастся из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 9.2 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 23.1 (CH_2), 46.3 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 70.1 (C–CN), 117.0 (CN), 118.7 (CH), 122.1 (CH), 122.3 (CH), 122.5 (CH), 122.6 (C), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH, C), 130.0 (CH), 130.8 (C), 134.1 (C), 135.0 (C), 137.8 ($\text{CH}_{\text{олефин}}$), 140.1 (C), 142.0 (C), 153.7 (C), 165.7 (C=O). Найдено, %: C 58.19; H 5.18; N 14.49. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_8$. Вычислено, %: C 58.13; H 5.23; N 14.53.

(2E)-4-(2-Гидроксинафталин-1-ил)-1-(4-нитрофенилкарбамоил)-3-нитро-1-цианобут-2-ен-1-ид триэтиламмония (75b). Метод А. Выход 374

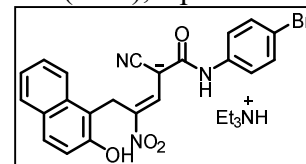
мг (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 140–141 °С (с разл.). ИК: 3350–3250 (OH, NH), 2218 (CN), 1683 (C=O), 1608, 1592, 1558, 1537, 1492, 1325, 1325, 1303, 1151, 1107, 1064, 1049, 1029, 850, 840,



829, 750. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.12 (т, 9H, $J = 7.2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 3.04 (к, 6H, $J = 7.2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 4.47 (с, 2H, CH_2), 7.06 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.14–7.18 (м, 1H, H Ar), 7.28–7.32 (м, 1H, H Ar), 7.55 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.68 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 7.87–7.93 (м, 3H, H Ar), 8.13 (д, 2H, $J = 8.9$, $\text{H}_{o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$), 8.63 (с, 1H, CHCNO_2), 8.79 (уш. с, 1H, Et_3NH^+), 9.31 (с, 1H, OH), 9.61 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 9.4 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 23.1 (CH_2), 46.3 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 72.4 (C–CN), 117.6 (CN), 118.8 (CH), 119.5 (2CH), 122.3 (CH),

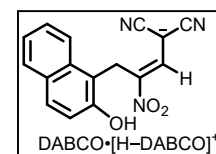
122.7 (C), 124.1 (CH), 125.2 (2CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C), 128.67 (CH), 128.73 (C), 134.1 (C), 139.7 (CH_{олефин}), 141.5 (C), 147.6 (C), 153.7 (C), 166.4 (C=O). Найдено, %: C 63.07; H 5.79; N 13.17. C₂₈H₃₁N₅O₆. Вычислено, %: C 63.03; H 5.86; N 13.13.

(2E)-1-(4-Бромфенилкарбамоил)-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)-3-нитро-1-цианобут-2-ен-1-ид триэтиламмония (75i). Метод А. Выход 369 мг (65%), оранжевые кристаллы, т. пл. 129–131 °С (с разл.). ИК: 3401, 3325 (ОН, NH), 2187 (CN), 1639 (C=O), 1620, 1597, 1555, 1526, 1487, 1468, 1449, 1395, 1385, 1341, 1296, 1271, 1188, 1171, 1142, 1120, 1076, 1057, 1032, 1005, 982, 959, 943, 854, 839, 818, 779, 762, 748, 737. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 1.12 (т, 9H, *J* = 7.2, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 3.03 (к, 6H, *J* = 7.2, (CH₃CH₂)₃NH⁺), 4.44 (с, 2H, CH₂), 7.06 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.14–7.17 (м, 1H, H Ar), 7.27–7.31 (м, 1H, H Ar), 7.39 (д, 2H, *J* = 8.9, H_{м-BrC₆H₄}), 7.54 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.63 (д, 2H, *J* = 8.9, H_{о-BrC₆H₄}), 7.67 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.63 (с, 1H, CHCNO₂), 8.83 (уш. с, 1H, Et₃NH⁺), 9.04 (с, 1H, OH), 9.28 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 9.3 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 23.2 (CH₂), 46.3 ((CH₃CH₂)₃NH⁺), 73.4 (C-CN), 114.2 (C), 117.9 (CN), 118.9 (CH), 122.3 (CH), 122.4 (2CH_{м-BrC₆H₄}), 122.8 (C), 124.1 (CH), 125.9 (CH), 126.5 (C), 127.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (C), 131.6 (2CH_{о-BrC₆H₄}), 134.1 (C), 140.1 (C), 140.3 (CH_{олефин}), 153.6 (C), 165.8 (C=O). Найдено, %: C 59.35; H 5.46; N 9.74. C₂₈H₃₁BrN₄O₄. Вычислено, %: C 59.26; H 5.51; N 9.87.



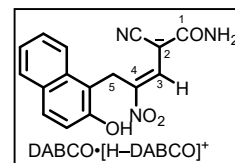
Аддукт 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с (E)-1,1-дициано-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)-3-нитробут-2-ен-1-илидом

1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-1-ония (79a). Метод В. Выход 346 мг (67%), желтые кристаллы, т. пл. 133–135 °С (с разл.). ИК: 2951, 2882, 2195 (CN), 2176 (CN), 1562, 1508, 1458, 1435, 1408, 1357, 1285, 1265, 1196, 1157, 1119, 1080, 1053, 1007, 980, 934, 872, 837, 814, 799, 775, 756. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 2.79 (с, 24H, CH₂ DABCO), 4.30 (с, 2H, CH₂), 7.04 (д, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.18 (т, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.35 (т, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.33–7.93 (м, 5H, H Ar + CH=CNO₂ + NH⁺). Положение OH-протона выявить не удастся из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 22.6 (CH₂), 43.4 (C(CN)₂), 45.8 (12CH₂ DABCO), 116.8 (CN), 118.7 (CH), 120.6 (CN), 122.3 (CH), 122.8 (C), 123.8 (CH), 126.0 (CH), 127.7 (CH), 128.63 (C), 128.70 (CH), 129.0 (C), 134.1 (C), 141.1 (CH), 153.7 (C-OH). Найдено, %: C 64.91; H 6.88; N 18.97. C₂₈H₃₅N₇O₃. Вычислено, %: C 64.97; H 6.82; N 18.94.



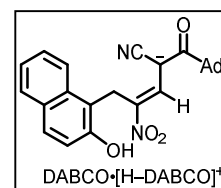
Аддукт 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана с (E)-1-амино-2-циано-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)-4-нитро-1-оксопент-3-ен-2-илидом

1,4-диазабцикло[2.2.2]октан-1-ония (79b). Метод В. Выход 401 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 155–157 °С (с разл.). ИК: 3387, 3175, 2176 (CN), 1651 (C=O), 1609, 1551, 1508, 1462, 1439, 1389, 1342, 1304, 1277, 1261, 1234, 1211, 1184, 1165, 1126, 1053, 953, 826, 795, 772, 702. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 2.77 (с, 24H, CH₂ DABCO), 4.37 (с, 2H, CH₂), 6.56 (уш. с, 2H, NH₂), 7.04 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 7.16 (т, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.28 (т, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.54 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 7.67 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 7.84 (д, 1H, *J* = 9.1, H Ar), 8.59 (с, 1H, H_{олефин}). Положение OH и NH⁺-протонов выявить не удастся из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 23.3 (CH₂), 46.0 (12CH₂ DABCO), 74.9 (C–CN), 118.2 (CN), 119.1 (CH), 122.3 (CH), 123.2 (C), 124.2 (CH), 124.6 (C), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (C), 134.1 (C), 141.3 (CH_{олефин}), 153.7 (C–OH), 168.0 (CONH₂). Найдено, %: C 62.74; H 7.02; N 18.22. C₂₈H₃₇N₇O₄. Вычислено, %: C 62.79; H 6.96; N 18.30.



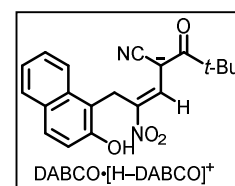
Аддукт 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана с (E)-1-(адамантан-1-ил)-2-циано-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)-4-нитро-1-оксопент-3-ен-2-илидом

1,4-диазабцикло[2.2.2]октан-1-ония (81a). Метод В. Выход 556 мг (85%), желтые кристаллы, т. пл. 114–116 °С (с разл.). ИК: 3026, 2970, 2951, 2855, 2172 (CN), 1740 (C=O), 1616, 1539, 1458, 1439, 1366, 1352, 1231, 1217, 1206, 1150, 1117, 1057, 872, 827, 773, 746, 679, 613. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.67 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.00 (уш. с, 3H, CH Ad), 2.07 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 2.76 (с, 24H, CH₂ DABCO), 4.49 (с, 2H, CH₂), 7.05 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.12–7.16 (м, 1H, H Ar), 7.21–7.25 (м, 1H, H Ar), 7.53 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.66 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar), 7.85 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.78 (с, 1H, H_{олефин}). Положение NH⁺ и OH протонов выявить не удастся из-за сильного уширения сигналов. Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 22.8 (CH₂), 28.6 (3CH Ad), 36.9 (3CH₂ Ad), 38.4 (3CH₂ Ad), 45.3 (C Ad), 46.1 (12CH₂ DABCO), 76.6 (C–CN), 117.9 (CN), 118.9 (CH), 122.2 (CH), 124.2 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (C), 127.4 (CH), 128.6 (C), 128.7 (CH), 129.5 (C), 134.0 (C), 141.3 (CH_{олефин}), 153.6 (C), 197.2 (C=O). Найдено, %: C 69.75; H 7.64; N 12.74. C₃₈H₅₀N₆O₄. Вычислено, %: C 69.70; H 7.70; N 12.83.



Аддукт 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана с (E)-1-(трет-бутил)-2-циано-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)-4-нитро-1-оксопент-3-ен-2-илидом

1,4-диазабцикло[2.2.2]октан-1-ония (81c). Метод В. Выход 420 мг (73%), желтые кристаллы, т. пл. 115–117 °С (с разл.). ИК: 3466, 2951, 2878, 2170 (CN), 1597, 1543, 1508, 1460, 1435, 1352, 1321, 1279, 1217, 1206, 1128, 1074, 1053, 961, 937, 841, 808, 799, 775, 746. Спектр ЯМР ¹H

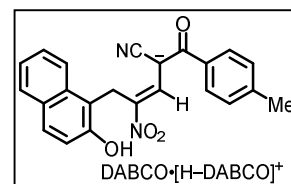


(ДМСО-*d*₆): 1.30 (с, 9H, *t*-Bu), 2.76 (с, 24H, CH₂ DABCO), 4.52 (с, 2H, CH₂), 6.89 (уш. с, 2H, NH⁺, OH), 7.07 (д, 1H, *J* = 8.7, H Ar), 7.13–7.17 (м, 1H, H Ar), 7.23–7.27 (м, 1H, H Ar), 7.54 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.68 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.80 (с, 1H, H_{олефин}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 22.9 (CH₂), 27.8 (Me₃C), 43.0 (Me₃C), 45.9 (12CH₂ DABCO), 76.5 (C–CN), 117.9 (CN), 118.9 (CH), 122.3 (CH), 124.2 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (C), 127.4 (CH), 128.65 (CH), 128.74 (C), 129.4 (C), 134.1 (C), 141.2 (CH_{олефин}), 153.6 (C), 198.1 (C=O). Найдено, %: C 66.68; H 7.64; N 14.63. C₃₂H₄₄N₆O₄. Вычислено, %: C 66.64; H 7.69; N 14.57.

Рентгеноструктурное исследование аддукта 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с (*E*)-1-(*трет*-бутил)-2-циано-5-(2-гидроксинафталин-1-ил)-4-нитро-1-оксопент-3-ен-2-илидом 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-1-ония (81с). Кристаллы выращены из MeCN путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.27×0.15×0.07 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: *a* = 9.9487 (1), *b* = 14.9429 (1), *c* = 42.6464 (3), α = 90.00°, β = 90.00°, γ = 90.00°, *V* = 6339.92 (9) Å³, *M* = 576.73, *d*_{выч} = 1.208 г/см³, *Z* 8; пространственная группа *P*bc₂; μ (MoK α) 0.651 мм⁻¹; F(000) 2480. Зарегистрировано 6621 независимое отражение, *R*₁ 0.0398 (*wR*₂ = 0.1079). Депонент CCDC 2256748.

Аддукт 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с (*E*)-2-циано-5-(2-гидроксинафталин-1-ил)-4-нитро-1-оксо-1-(*n*-толил)пент-3-ен-2-илидом

1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-1-ония (85b). Метод В. Выход 531 мг (87%), желтые кристаллы, т. пл. 136–139 °С (с разл.). ИК: 2951, 2882, 2849, 2195 (CN), 1601, 1553, 1508, 1439, 1358, 1331, 1321, 1285, 1258,

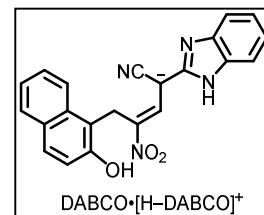


1211, 1190, 1161, 1136, 1119, 1080, 1055, 1020, 1007, 986, 868, 849, 816, 775, 748. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 2.33 (с, 3H, Me), 2.76 (с, 24H, 12CH₂ DABCO), 4.56 (с, 2H, CH₂), 7.07 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.16–7.20 (м, 1H, H Ar), 7.21 (д, 2H, *J* = 8.2, H_{толил}), 7.31–7.36 (м, 1H, H Ar), 7.52 (д, 2H, *J* = 8.2, H_{толил}), 7.56 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.69 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 7.98 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.05 (уш. с, 2H, OH, NH⁺), 8.62 (с, 1H, H_{олефин}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 21.5 (CH₃), 23.0 (CH₂), 46.0 (12CH₂ DABCO), 79.8 (C–CN), 117.3 (CN), 118.8 (CH), 122.3 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (C), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (2CH_{толил}), 128.7 (CH, C), 128.8 (2CH_{толил}), 130.4 (C), 134.1 (C), 138.8 (C), 139.7 (CH_{олефин}), 140.0 (C), 153.7 (C–OH), 189.6 (C=O). Найдено, %: C 68.87; H 6.89; N 13.83. C₃₅H₄₂N₆O₄. Вычислено, %: C 68.83; H 6.93; N 13.76.

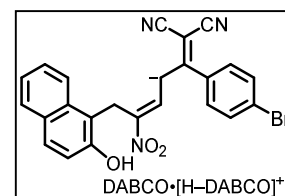
Строение солей **88a** и **90** методом ЯМР подтвердить не удается, т.к. они нестабильны в ДМСО, MeCN и ацетоне и нерастворимы в других используемых при съемке спектров ЯМР растворителях.

Аддукт 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с (*E*)-1-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-1-циано-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)-3-нитробут-2-ен-1-илидом

1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-1-ония (88a). Метод С. Выход 432 мг (71%), красные кристаллы, т. пл. 150–151 °С (с разл.). ИК: 2974, 2873, 2181 (CN), 1622, 1560, 1510, 1471, 1454, 1433, 1354, 1298, 1269, 1188, 1172, 1051, 1002, 937, 923, 887, 839, 763, 640. Найдено, %: С 67.03; Н 6.65; N 18.35. C₃₄H₄₀N₈O₃. Вычислено, %: С 67.08; Н 6.62; N 18.41.



Аддукт 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с (*E*)-2-(4-бромфенил)-1,1-дициано-6-(2-гидроксинафталин-1-ил)-5-нитрогекса-1,4-диен-3-илидом 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-1-ония (90). Метод В. Выход 530 мг (76%), фиолетовые кристаллы, т.



пл. 180–181 °С (с разл.). ИК: 2947, 2879, 2191 (CN), 1566, 1492, 1435, 1358, 1294, 1182, 1147, 1109, 1070, 1051, 981, 904, 825, 773, 744. Найдено, %: С 61.93; Н 5.73; N 14.08. C₃₆H₄₀BrN₇O₃. Вычислено, %: С 61.89; Н 5.77; N 14.03.

Получение 2'-оксо-2'*H*,4*H*-спиро[изоксазол-5,1'-нафталинов] (общая методика).

Метод А. К суспензии 1.0 ммоль 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6** и 1.0 ммоль нитрила в 10 мл MeCN при перемешивании добавляли по каплям 0.14 мл (1.0 ммоль) Et₃N, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. После выпадения осадка добавляли 2 мл EtOAc, насыщенного сухим газообразным HCl, и смесь перемешивали еще в течение 1 ч. **Метод В.** К суспензии 1.0 ммоль 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6** и 1.0 ммоль нитрила в 10 мл MeOH при перемешивании добавляли по каплям 0.14 мл (1.0 ммоль) Et₃N и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. **Метод С.** Предварительно полученную соль (1.0 ммоль) суспендировали в 5 мл MeOH и при перемешивании подкисляли 2 мл MeOH, насыщенного газообразным HCl. Через 1 ч реакционную смесь разбавляли 10 мл воды. **Метод D.** Предварительно полученную соль (1.0 ммоль) суспендировали в 5 мл AcOH, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин и далее реакционную массу разбавляли 10 мл воды.

Ход реакции контролировали по изменению цвета раствора с темно-оранжевого на бесцветный. Образовавшийся по методам **A–D** осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и перекристаллизовывали из смеси ДМФА–MeOH (1:2). В случае спироизоксазолов **86** продукты очищали перекристаллизацией из MeCN, при этом в осадок выпадает сольват соответствующего спироизоксазола с MeCN. В случае соединений **83** очистку проводили колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1).

(Z)-2-(1H-Индол-3-карбонил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-

нафталин]-3-ил)акриламид (70a). Метод А. Выход 308 мг (75%). Метод

В. Выход 238 мг (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 224–225 °С (с разл.).

ИК: 3252, 3017–2924, 1740, 1628, 1551, 1518, 1431, 1366, 1354, 1314, 1229,

1217, 1153, 1090, 1020, 970, 895, 862, 808, 745, 644. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-

*d*₆): 3.47 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.79 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.21 (д, 1H, *J* =

10.1, H_{енон}), 6.96 (с, 1H, CH–C=N), 7.20–7.24 (м, 2H, H Ar), 7.42–7.55 (м, 5H, H Ar), 7.65 (с,

1H, NH₂), 7.75 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 8.07 (с, 1H, NH₂), 8.17 (д, д, 1H, *J* = 6.9, 1.6, H Ar), 8.20

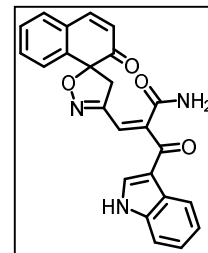
(д, 1H, *J* = 1.6, H_{инд.-2}), 12.10 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.5 (CH₂), 87.9

(C_{спиро}), 113.0 (CH), 115.3 (C), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH),

126.6 (C), 127.3 (CH), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 136.2 (CH), 137.2 (C),

141.2 (C), 144.6 (C), 146.9 (CH–C=N), 154.3 (C), 168.1 (CONH₂), 185.2 (C=O), 196.3 (C=O_{енон}).

Найдено, %: С 69.95; Н 4.09; N 10.15. C₂₄H₁₇N₃O₄. Вычислено, %: С 70.07; Н 4.17; N 10.21.



(Z)-2-(1-Метил-1H-индол-3-карбонил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-

нафталин]-3-ил)акриламид (70b). Метод А. Выход 340 мг (80%),

бесцветные кристаллы, т. пл. 245–247 °С (с разл.). ИК: 3360, 3100–2900,

1740, 1672, 1628, 1599, 1526, 1458, 1373, 1346, 1227, 1217, 1150, 1126, 1101,

964, 907, 862, 835, 787, 764, 746, 675. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.49 (д,

1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.80 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.88 (с, 3H, CH₃), 6.21 (д, 1H,

J = 10.1, H_{енон}), 6.95 (с, 1H, CH–C=N), 7.24–7.28 (м, 1H, H Ar), 7.29–7.33 (м, 1H, H Ar), 7.42–

7.57 (м, 5H, H Ar), 7.62 (уш. с, 1H, NH), 7.74 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 8.02 (уш. с, 1H, NH),

8.18–8.20 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar), 8.21 (с, 1H, H_{инд.-2}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 33.9 (CH₃),

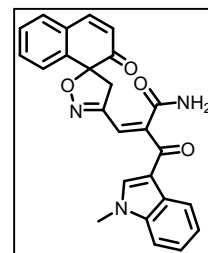
46.5 (CH₂), 87.8 (C_{спиро}), 111.4 (CH), 114.0 (C), 122.1 (CH), 122.9 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH),

124.0 (CH), 127.0 (C), 127.3 (CH), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 138.0 (C),

139.7 (CH), 141.2 (C), 144.6 (C), 146.9 (CH–C=N), 154.3 (C), 167.8 (CONH₂), 185.2 (C=O),

196.3 (C=O_{енон}). Найдено, %: С 70.63; Н 4.47; N 9.92. C₂₅H₁₉N₃O₄. Вычислено, %: С 70.58; Н

4.50; N 9.88.



(Z)-3-(6'-(трет-Бутил)-2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)-2-

(1H-индол-3-карбонил)акриламид (70c). Метод А. Выход 360 мг (77%), бесцветные

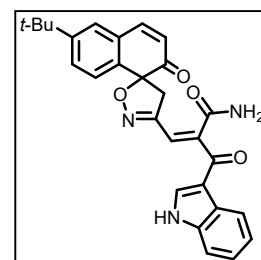
кристаллы, т. пл. 259–261 °С (с разл.). ИК: 3294, 3100–2900, 1740, 1690,

1670, 1591, 1520, 1437, 1375, 1246, 1229, 1217, 1132, 1107, 989, 937, 926,

880, 858, 833, 787, 768, 739, 608. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 1.28 (с,

9H, *t*-Bu), 3.46 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.77 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.19 (д,

1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 6.97 (с, 1H, CH–C=N), 7.20–7.25 (м, 2H, H Ar), 7.36



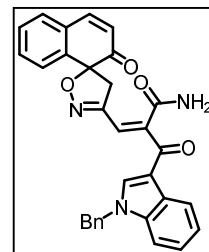
(д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.49–7.54 (м, 2H, H Ar), 7.59 (д, 1H, $J = 2.1$, H Ar), 7.65 (уш. с, 1H, NH₂), 7.75 (д, 1H, $J = 10.1$, H_{енон}), 8.07 (уш. с, 1H, NH₂), 8.17–8.20 (м, 2H, H Ar, H_{инд-2}), 12.10 (уш. с, 1H, NH_{инд}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 31.4 (M_{ε3}C), 35.0 (Me_{ε3}C), 46.1 (CH₂), 87.6 (C_{спиро}), 113.0 (CH), 115.3 (C), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 126.7 (C), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (C), 136.1 (CH), 137.2 (C), 138.2 (C), 144.6 (C), 147.4 (CH-C=N), 153.0 (C), 154.4 (C), 168.2 (CONH₂), 185.2 (C=O), 196.4 (C=O_{енон}). Найдено, %: C 71.98; H 5.36; N 9.03. C₂₈H₂₅N₃O₄. Вычислено, %: C 71.93; H 5.39; N 8.99.

Рентгеноструктурное исследование (Z)-3-(6'-(трет-бутил)-2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)-2-(1H-индол-3-карбонил)акриламида (70c).

Кристаллы выращены из смеси ДМФА–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.41×0.24×0.10 мм. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: $a = 6.81717$ (16), $b = 9.5932$ (2), $c = 19.6197$ (9), $\alpha = 94.573$ (3)°, $\beta = 95.715$ (3)°, $\gamma = 108.0608$ (19)°, $V = 1205.49$ (7) Å³, $M = 467.51$, $d_{\text{выч}} = 1.288$ г/см³, Z 2; пространственная группа P-1; $\mu(\text{MoK}\alpha) 0.708$ мм⁻¹; F(000) 792. Зарегистрировано 6937 независимых отражений, $R_1 0.0492$ ($wR_2 = 0.1346$). Депонент CCDC 2180981.

(Z)-2-(1-Бензил-1H-индол-3-карбонил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (70d). Метод А. Выход 441 мг (88%), бесцветные кристаллы,

т. пл. 252–254 °С (с разл.). ИК: 3566, 3426, 3275, 3100–2900, 1740, 1663, 1597, 1520, 1464, 1389, 1354, 1231, 1184, 1092, 1013, 991, 939, 858, 835, 826, 754, 739, 698, 646. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.51 (д, 1H, $J = 17.6$, CH₂), 3.81 (д, 1H, $J = 17.6$, CH₂), 5.56 (с, 2H, CH₂N), 6.21 (д, 1H, $J = 10.1$, H_{енон}), 7.02 (с, 1H, CH-C=N), 7.22–7.32 (м, 7H, H Ar), 7.42–7.55 (м, 5H, H

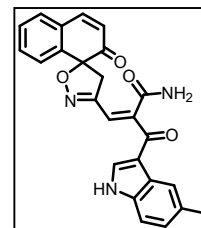


Ar), 7.66 (уш. с, 1H, NH), 7.74 (д, 1H, $J = 10.1$, H_{енон}), 8.07 (уш. с, 1H, NH), 8.19–8.21 (м, 1H, H Ar), 8.45 (с, 1H, H_{инд-2}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.4 (CH₂), 50.4 (CH₂N), 87.9 (C_{спиро}), 112.0 (CH), 114.5 (C), 122.3 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (C), 127.7 (2CH_{Ph}), 128.3 (CH), 129.2 (2CH_{Ph}), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 137.2 (C), 137.4 (C), 139.1 (CH), 141.2 (C), 144.6 (C), 146.9 (CH-C=N), 154.3 (C), 167.8 (CONH₂), 185.5 (C=O), 196.2 (C=O_{енон}). Найдено, %: C 74.29; H 4.59; N 8.33. C₃₁H₂₃N₃O₄. Вычислено, %: C 74.24; H 4.62; N 8.38.

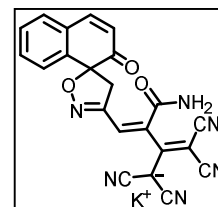
(Z)-2-(5-Иод-1H-индол-3-карбонил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (70e). Метод А. Выход 306 мг (57%), бесцветные кристаллы,

т. пл. 258–260 °С (с разл.). ИК: 3292, 3146, 3028, 2970, 2930, 1740, 1670, 1591, 1566, 1512, 1464, 1429, 1366, 1350, 1288, 1229, 1217, 1186, 1146, 1119, 935, 883, 862, 804, 748. Спектр

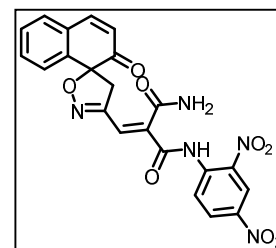
ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.46 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 3.78 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 6.21 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 6.99 (с, 1H, $\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 7.36 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar), 7.42–7.55 (м, 5H, H Ar), 7.67 (уш. с, 1H, NH_2), 7.74 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 8.09 (уш. с, 1H, NH_2), 8.19 (д, 1H, $J = 3.0$, H Ar), 8.52 (д, 1H, $J = 1.4$, $\text{H}_{\text{инд-2}}$), 12.24 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 46.4 (CH_2), 87.3 (C-I), 87.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 114.4 (CH), 115.5 (C), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 127.3 (CH), 129.1 (C), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 132.0 (CH), 136.3 (C), 136.7 (CH), 141.1 (C), 144.2 (C), 146.9 ($\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 154.3 (C), 168.0 (CONH_2), 185.1 (C=O), 196.2 (C=O $_{\text{енон}}$). Найдено, %: C 53.71; H 3.03; N 7.76. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 53.65; H 3.00; N 7.82.



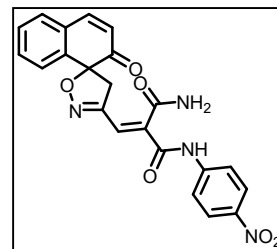
(Z)-3-Карбамоил-1,1-дициано-2-(дицианометилен)-4-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)бут-3-ен-1-ид калия (73). Метод А. Выход 276 мг (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 238–239 °С. ИК: 3430–2900 (NH_2), 2226 (CN), 2195 (CN), 1740 (C=O), 1647 (C=O), 1558, 1456, 1366, 1354, 1229, 1217, 914, 874, 829, 764. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.46 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 3.66 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 6.17 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 6.61 (с, 1H, $\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 7.44–7.51 (м, 4H, H Ar), 7.58 (уш. с, 1H, NH_2), 7.59 (уш. с, 1H, NH_2), 7.71 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 47.2 (CH_2), 53.9 ($2\text{C}(\text{CN})_2$), 87.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 116.5 (2CN), 118.8 (2CN), 123.8 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 129.8 (C), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 139.1 (C), 141.2 (C), 146.6 ($\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 154.6 (C), 163.4 (C), 164.5 (CONH_2), 196.2 (C=O $_{\text{енон}}$). Найдено, %: C 59.24; H 2.44; N 18.76. $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_3\text{K}$. Вычислено, %: C 59.19; H 2.48; N 18.82.



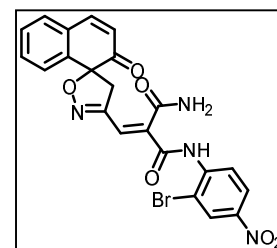
(2E)-N-(2,4-Динитрофенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиамида (76a). Метод А. Выход 362 мг (76%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 225–226 °С. ИК: 3441, 3314, 3233, 3086, 1701, 1662, 1597, 1501, 1454, 1339, 1273, 1192, 1150, 922, 841, 764, 741. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.48 (д, 1H, $J = 17.4$, CH_2), 3.74 (д, 1H, $J = 17.4$, CH_2), 6.20 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.34 (с, 1H, $\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 7.41–7.55 (м, 4H, H Ar), 7.74 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.97 (уш. с, 1H, NH_2), 8.33 (уш. с, 1H, NH_2), 8.42 (д, 1H, $J = 9.1$, H Ar), 8.56 (д, д, 1H, $J = 9.1, 2.4$, H Ar), 8.77 (д, 1H, $J = 2.4$, H Ar), 11.25 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 46.0 (CH_2), 88.3 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 121.9 (CH), 123.6 (CH), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (C), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 137.2 (C), 138.0 (C), 139.5 (C), 140.6 (C), 143.0 (C), 146.9 ($\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 154.2 (C), 163.2 (CONH), 166.8 (CONH_2), 195.9 (C=O $_{\text{енон}}$). Найдено, %: C 55.41; H 3.12; N 14.55. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено, %: C 55.35; H 3.17; N 14.67.



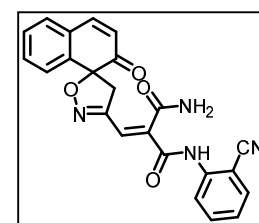
(2E)-N-(4-Нитрофенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиамид (76b). Метод А. Выход 294 мг (68%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 240–241 °С. ИК: 3455, 3400–3000, 1694, 1665, 1612, 1593, 1553, 1497, 1408, 1395, 1323, 1302, 1257, 1209, 1179, 1111, 922, 881, 856, 826, 752. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.47 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.73 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.19 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.27 (с, 1H, CH–C=N), 7.39 (д, 1H, *J* = 7.3, H Ar), 7.43–7.54 (м, 3H, H Ar), 7.68 (уш. с, 1H, NH₂), 7.73 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.94 (д, 2H, *J* = 8.9, H Ar), 8.09 (уш. с, 1H, NH₂), 8.22 (д, 2H, *J* = 8.9, H Ar), 10.72 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.3 (CH₂), 88.1 (C_{спиро}), 120.4 (2CH), 123.57 (CH), 123.62 (CH), 125.3 (2CH), 127.2 (CH), 129.8 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 139.2 (C), 140.9 (C), 143.2 (C), 145.4 (C), 146.9 (CH–C=N), 154.3 (C), 164.3 (CONH), 166.7 (CONH₂), 196.1 (C=O_{енон}). Найдено, %: C 61.04; H 3.67; N 13.05. C₂₂H₁₆N₄O₆. Вычислено, %: C 61.11; H 3.73; N 12.96.



(2E)-N-(2-Бром-4-нитрофенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиамид (76с). Метод А. Выход 358 мг (70%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 235–237 °С. ИК: 3400–3000, 1699, 1655, 1614, 1597, 1584, 1537, 1510, 1393, 1337, 1310, 1294, 1273, 1192, 1132, 1115, 957, 910, 885, 839, 806, 743, 723, 700, 678. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.50 (д, 1H, *J* = 17.4, CH₂), 3.74 (д, 1H, *J* = 17.4, CH₂), 6.19 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.38 (с, 1H, CH–C=N), 7.44–7.54 (м, 4H, H Ar), 7.73 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 8.11 (уш. с, 1H, NH₂), 8.27 (д, 1H, *J* = 9.0, 2.7, H Ar), 8.40 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 8.47 (д, 1H, *J* = 2.7, H Ar), 8.50 (уш. с, 1H, NH₂), 10.20 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.3 (CH₂), 88.3 (C_{спиро}), 114.9 (C), 123.0 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 129.9 (C), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 136.1 (C), 140.6 (C), 142.1 (C), 144.2 (C), 146.9 (CH–C=N), 154.2 (C), 162.5 (CONH), 167.9 (CONH₂), 195.9 (C=O_{енон}). Найдено, %: C 51.74; H 2.92; N 10.90. C₂₂H₁₅BrN₄O₆. Вычислено, %: C 51.68; H 2.96; N 10.96.



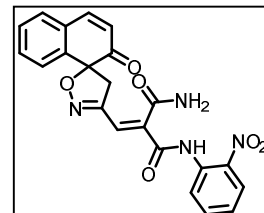
(2E)-N-(2-Цианофенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиамид (76d). Метод А. Выход 297 мг (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 208–210 °С. ИК: 3435, 3294, 2222 (CN), 1694, 1655, 1620, 1601, 1580, 1531, 1449, 1429, 1398, 1356, 1294, 1260, 1211, 1165, 947, 924, 881, 849, 773, 754, 687. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.48 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.73 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.19 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.30 (с, 1H, CH–C=N), 7.37–7.40 (м, 1H, H Ar), 7.41–7.55 (м, 4H, H Ar), 7.64–7.70 (м, 2H, H Ar), 7.74 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.79 (уш. с, 1H, NH₂), 7.82 (д, 1H, *J* = 7.8,



H Ar), 8.20 (уш. с, 1H, NH₂), 10.35 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.2 (CH₂), 88.1 (C_{спиро}), 108.3 (C), 117.1 (CN), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 126.2 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 129.8 (C), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 133.7 (CH), 134.4 (CH), 138.1 (C), 140.2 (C), 140.8 (C), 146.9 (CH-C=N), 154.3 (C), 163.4 (CONH), 167.1 (CONH₂), 196.0 (C=O_{енон}).
Найдено, %: С 66.94; Н 3.96; N 13.51. C₂₃H₁₆N₄O₄. Вычислено, %: С 66.99; Н 3.91; N 13.59.

(2E)-N-(2-Нитрофенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиаמיד (76h).

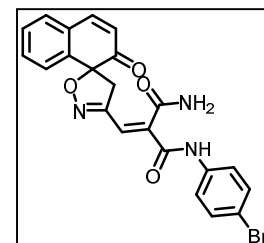
Метод А. Выход 259 мг (60%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 224–225 °С. ИК: 3431, 3352, 3298, 3254, 1688, 1667, 1607, 1585, 1497, 1456, 1435, 1395, 1342, 1287, 1258, 1209, 1163, 1150, 1130, 1113, 912, 837, 829, 787, 748, 729. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.46 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.73 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂),



6.20 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.27 (с, 1H, CH-C=N), 7.35–7.55 (м, 5H, H Ar), 7.72–7.76 (м, 2H, H Ar, H_{енон}), 7.89 (уш. с, 1H, NH₂), 8.06 (д, 2H, *J* = 8.2, H Ar), 8.26 (уш. с, 1H, NH₂), 10.78 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.1 (CH₂), 88.2 (C_{спиро}), 123.7 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (2CH), 127.4 (CH), 129.8 (C), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 132.3 (C), 135.3 (CH), 138.0 (C), 140.8 (C), 141.2 (C), 146.9 (CH-C=N), 154.2 (C), 162.9 (CONH), 167.1 (CONH₂), 196.0 (C=O_{енон}). Найдено, %: С 61.07; Н 3.79; N 13.03. C₂₂H₁₆N₄O₆. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.73; N 12.96.

(2E)-N-(4-Бромфенил)-2-[(2-оксо-2H,4'H-спиро[нафталин-1,5'-изоксазол]-3'-ил)метилен]пропандиаמיד (76i).

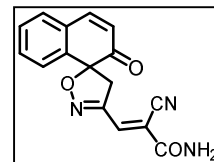
Метод А. Выход 354 мг (76%). Метод В. Выход 261 мг (56%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 215–217 °С. ИК: 3450–2900, 1672, 1607, 1570, 1537, 1485, 1393, 1312, 1290, 1290, 1256, 1215, 1163, 1063, 1007, 934, 818, 785, 770, 756. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.44 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.70 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂),



6.19 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.17 (с, 1H, CH-C=N), 7.36–7.39 (м, 1H, H Ar), 7.44–7.55 (м, 5H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 3H, 2H Ar, NH₂), 7.74 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 8.05 (уш. с, 1H, NH₂), 10.25 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.3 (CH₂), 87.9 (C_{спиро}), 116.3 (C), 122.7 (3CH), 123.7 (CH), 127.2 (CH), 129.8 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 132.0 (2CH), 138.5 (C), 139.6 (C), 141.0 (C), 146.9 (CH-C=N), 154.2 (C), 163.5 (CONH), 167.0 (CONH₂), 196.1 (C=O_{енон}). Найдено, %: С 56.63; Н 3.51; N 8.96. C₂₂H₁₆BrN₃O₄. Вычислено, %: С 56.67; Н 3.46; N 9.01.

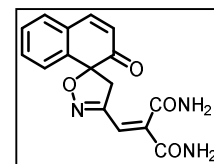
(E)-2-Циано-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (80a). Метод С. Выход 217 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 180–181 °С. ИК: 3379, 3163, 2160, 1672, 1618, 1568, 1549, 1410, 1364, 1329, 1296, 1256, 1227, 1211, 1173, 1115, 918,

876, 839, 826, 804, 785, 766, 752, 691, 677. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.70 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 3.97 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 6.19 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.45–7.55 (м, 4H, H Ar), 7.73 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.87 (уш. с, 1H, NH_2), 7.89 (с, 1H, $\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 8.08 (уш. с, 1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 45.3 (CH_2), 88.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 113.6 (C), 115.6 (C), 123.6 (CH), 128.2 (CH), 130.0 (C), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.5 (CH), 138.3 (CH), 139.9 (C), 146.9 ($\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 154.6 (C), 162.2 (CONH_2), 195.4 ($\text{C}=\text{O}_{\text{енон}}$).
Найдено, %: C 65.47; H 3.83; N 14.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 65.53; H 3.78; N 14.33.



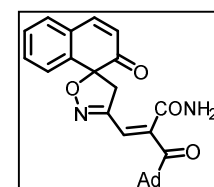
2-((2'-Оксо-2'Н,4Н-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)метилена)малонамид

(80b). Метод С. Выход 240 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 235–237 °С. ИК: 3500–3100, 1665, 1645, 1591, 1568, 1558, 1429, 1395, 1356, 1300, 1236, 1211, 1157, 1134, 1065, 922, 880, 843, 829, 818, 777, 754. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.38 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 3.67 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 6.18 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.07 (с, 1H, $\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 7.35 (д, д, 1H, $J = 7.3$, 1.4, H Ar), 7.44–7.54 (м, 6H, 3H Ar, 3H NH_2), 7.72 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.97 (уш. с, 1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 46.3 (CH_2), 87.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 122.1 (CH), 123.6 (CH), 127.1 (CH), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 139.5 (C), 141.0 (C), 146.9 ($\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 154.2 (C), 165.5 (CONH_2), 167.9 (CONH_2), 196.2 ($\text{C}=\text{O}_{\text{енон}}$). Найдено, %: C 61.78; H 4.15; N 13.57. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 61.73; H 4.21; N 13.50.



(Z)-2-(Адамантан-1-карбонил)-3-(2'-оксо-2'Н,4Н-

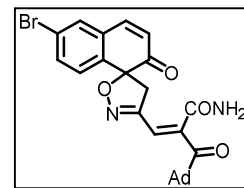
спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (82a). Метод С. Выход 232 мг (54%), бесцветные кристаллы, т. пл. 183–186 °С (с разл.). ИК: 3431, 2905, 2851, 1663, 1584, 1452, 1395, 1350, 1209, 1173, 1074, 970, 912, 833, 820, 795, 760, 745, 658. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.59–1.67 (м, 6H, CH_2 Ad), 1.86 (уш. с, 6H, CH_2 Ad), 1.96 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.38 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 3.66 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2), 6.18 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 6.62 (с, 1H, $\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 7.38 (д, д, 1H, $J = 7.3$, 1.4, H Ar), 7.43–7.54 (м, 3H, H Ar), 7.64 (уш. с, 1H, NH_2), 7.73 (д, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 8.00 (уш. с, 1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 27.9 (3CH Ad), 36.4 (3 CH_2 Ad), 38.3 (3 CH_2 Ad), 46.4 (CH_2), 47.6 (C Ad), 87.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 122.2 (CH), 123.6 (CH), 127.3 (CH), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 141.0 (C), 144.7 (C), 146.9 ($\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 154.1 (C), 167.1 (CONH_2), 196.3 ($\text{C}=\text{O}_{\text{енон}}$), 204.9 (COAd). Найдено, %: C 72.49; H 6.16; N 6.45. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.54; H 6.09; N 6.51.



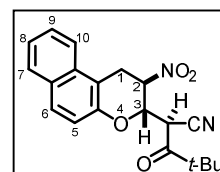
(Z)-2-(Адамантан-1-карбонил)-3-(6'-бром-2'-оксо-2'Н,4Н-спиро[изоксазол-5,1'-

нафталин]-3-ил)акриламид (82b). Метод С. Выход 448 мг (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 223–224 °С (с разл.). ИК: 3433, 3310, 2903, 2849, 1665, 1582, 1558, 1545, 1348, 1207, 1173, 1074, 968, 912, 885, 806, 758, 746, 706. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.59–1.67 (м, 6H,

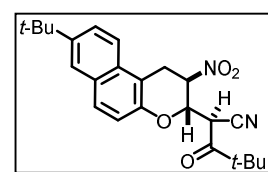
CH₂ Ad), 1.86 (уш. с, 6H, CH₂ Ad), 1.96 (уш. с, 3H, CH Ad), 3.39 (д, 1H, $J = 17.9$, CH₂), 3.67 (д, 1H, $J = 17.9$, CH₂), 6.24 (д, 1H, $J = 10.1$, H_{енон}), 6.60 (с, 1H, CH–C=N), 7.32 (д, 1H, $J = 8.4$, H Ar), 7.64 (уш. с, 1H, NH₂), 7.68 (д. д, 1H, $J = 8.4, 2.1$, H Ar), 7.70 (д, 1H, $J = 10.1$, H_{енон}), 7.81 (д, 1H, $J = 2.1$, H Ar), 7.99 (уш. с, 1H, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 27.9 (3CH Ad), 36.4 (3CH₂ Ad), 38.3 (3CH₂ Ad), 46.3 (CH₂), 47.6 (C Ad), 87.5 (C_{спиро}), 122.0 (CH), 123.1 (C), 124.9 (CH), 129.3 (CH), 132.0 (C), 132.8 (CH), 133.9 (CH), 140.0 (C), 144.9 (C), 145.2 (CH–C=N), 154.2 (C), 167.0 (CONH₂), 195.6 (C=O_{енон}), 205.0 (COAd). Найдено, %: C 61.34; H 4.89; N 5.56. C₂₆H₂₅BrN₂O₄. Вычислено, %: C 61.30; H 4.95; N 5.50.



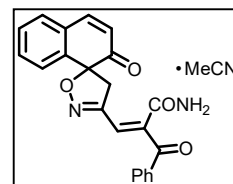
(*R*^{*})-4,4-Диметил-2-((2*R*^{*},3*S*^{*})-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)-3-оксопентаннитрил (83a). Метод D. Выход 268 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 154–156 °С. ИК: 2978, 2939 (CH *t*-Bu), 2249 (CN), 1728 (C=O), 1626, 1601, 1551, 1516, 1477, 1466, 1400, 1369, 1341, 1292, 1227, 1096, 1053, 934, 876, 868, 812, 772, 750, 689. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.34 (с, 9H, *t*-Bu), 3.56 (д. д, 1H, $J = 18.1, 6.0$, CH₂), 3.99 (д, 1H, $J = 18.1$, CH₂), 4.63 (д, 1H, $J = 10.3$, CH–CN), 4.93 (д, 1H, $J = 10.3$, H-3), 5.49 (д, 1H, $J = 6.0$, H-2), 6.86 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.43–7.47 (м, 1H, H Ar), 7.55–7.60 (м, 1H, H Ar), 7.64 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.79 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 7.80 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 25.7 (Me₃C), 26.4 (CH₂), 38.8 (CH–CN), 46.0 (Me₃C), 74.3 (CH), 78.3 (CH), 110.2 (C), 113.9 (C), 117.7 (CH), 121.8 (CH), 124.8 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (C), 132.0 (C), 150.8 (C-4a), 202.6 (C=O). Найдено, %: C 68.14; H 5.66; N 8.00. C₂₀H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 68.17; H 5.72; N 7.95.



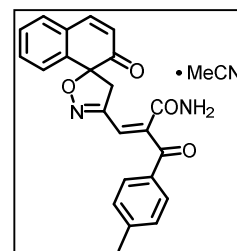
(*R*^{*})-2-((2*R*^{*},3*S*^{*})-8-(*трет*-Бутил)-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)-4,4-диметил-3-оксопентаннитрил (83b). Метод D. Выход 290 мг (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152–154 °С. ИК: 2972 (CH *t*-Bu), 2253 (CN), 1728 (C=O), 1607, 1557, 1474, 1466, 1425, 1395, 1369, 1346, 1296, 1240, 1196, 1090, 1051, 1007, 943, 893, 820, 756, 681. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.34 (с, 9H, *t*-Bu), 1.41 (с, 9H, *t*-Bu), 3.54 (д. д, 1H, $J = 18.1, 6.0$, CH₂), 3.97 (д, 1H, $J = 18.1$, CH₂), 4.62 (д, 1H, $J = 10.3$, CH–CN), 4.92 (д, 1H, $J = 10.3$, H-3), 5.47 (д, 1H, $J = 6.0$, H-2), 6.84 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.62 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.67 (д. д, 1H, $J = 8.7, 2.1$, H Ar), 7.76–7.73 (м, 2H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 25.7 (Me₃C), 26.3 (CH₂), 31.3 (Me₃C), 34.7 (Me₃C), 38.8 (CH–CN), 46.0 (Me₃C), 74.3 (CH), 78.3 (CH), 109.9 (C), 114.0 (C), 117.5 (CH), 121.6 (CH), 124.0 (CH), 126.2 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (C), 130.1 (C), 147.6 (C-8), 150.4 (C-4a), 202.7 (C=O). Найдено, %: C 70.51; H 6.96; N 6.78. C₂₄H₂₈N₂O₄. Вычислено, %: C 70.57; H 6.91; N 6.86.



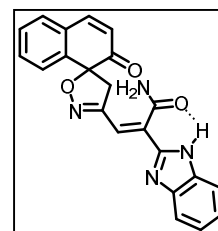
Сольват (Z)-2-бензоил-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламида с MeCN (1:1) (86a). Метод D. Выход 272 мг (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 164–166 °С (с разл.). ИК: 3395, 3306, 3198, 2253 (CN), 1661, 1645, 1612, 1564, 1449, 1393, 1354, 1294, 1252, 1213, 1186, 1165, 1105, 1013, 991, 926, 891, 831, 754, 716, 692. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.99 (с, 3H, MeCN), 3.56 (д, 1H, *J* = 17.9, CH₂), 3.78 (д, 1H, *J* = 17.9, CH₂), 5.78 (уш. с, 1H, NH₂), 6.15 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.10 (с, 1H, CH–C=N), 7.21 (уш. с, 1H, NH₂), 7.32 (д, 1H, *J* = 7.1, H Ar), 7.38 (т. д, 1H, *J* = 7.2, 1.7, H Ar), 7.42–7.51 (м, 5H, H Ar), 7.61–7.64 (м, 1H, H Ar), 7.86 (д. д, 2H, *J* = 8.2, 1.1, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 2.0 (MeCN), 46.9 (CH₂), 89.7 (C_{спиро}), 116.5 (MeCN), 123.3 (CH), 127.1 (CH), 128.9 (2CH_{Ph}), 129.4 (C), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (2CH_{Ph}), 131.2 (CH), 133.0 (CH), 134.1 (CH), 135.8 (C), 137.9 (C), 140.8 (C), 146.2 (CH–C=N), 154.1 (C), 165.5 (CONH₂), 195.0 (C=O), 196.5 (C=O). Найдено, %: C 69.76; H 4.59; N 10.03. C₂₄H₁₉N₃O₄. Вычислено, %: C 69.72; H 4.63; N 10.16.



Сольват (Z)-2-(4-метилбензоил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламида с MeCN (1:1) (86b). Метод D. Выход 290 мг (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–187 °С (с разл.). ИК: 3397, 3304, 3198 (NH₂), 2249 (CN), 1676, 1659, 1643, 1564, 1395, 1356, 1294, 1260, 1215, 1180, 1169, 1105, 1015, 989, 922, 891, 833, 766, 741, 648, 631, 628. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.99 (с, 3H, MeCN), 2.44 (с, 3H, MeC₆H₄), 3.56 (д, 1H, *J* = 17.9, CH₂), 3.78 (д, 1H, *J* = 17.9, CH₂), 5.69 (уш. с, 1H, NH₂), 6.16 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.07 (с, 1H, CH–C=N), 7.24 (уш. с, 1H, NH₂), 7.30 (д, 2H, *J* = 8.2, H_{толил}), 7.32 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.38 (т. д, 1H, *J* = 7.3, 1.6, H Ar), 7.42–7.49 (м, 3H, 2H Ar, H_{енон}), 7.78 (д, 2H, *J* = 8.2, H_{толил}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ 2.0 (MeCN), 21.9 (CH₃), 47.0 (CH₂), 89.7 (C_{спиро}), 116.5 (MeCN), 123.4 (CH), 127.1 (CH), 129.4 (C), 129.5 (CH), 129.6 (2CH_{толил}), 129.8 (CH), 130.5 (2CH_{толил}), 131.2 (CH), 132.5 (CH), 133.0 (C), 138.0 (C), 140.8 (C), 145.4 (C), 146.2 (CH–C=N), 154.1 (C), 165.4 (CONH₂), 194.6 (C=O), 196.5 (C=O). Найдено, %: C 70.20; H 5.01; N 9.72. C₂₅H₂₁N₃O₄. Вычислено, %: C 70.25; H 4.95; N 9.83.

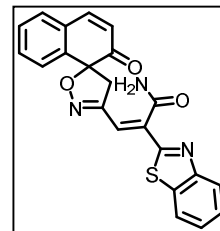


(E)-2-(Бензо[d]имидазол-2-ил)-3-(2'-оксо-2'H,4H-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (89a). Метод C. Выход 315 мг (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 201–203 °С. ИК: 3500–2800, 1676, 1651, 1614, 1568, 1557, 1518, 1441, 1410, 1395, 1375, 1348, 1310, 1283, 1250, 1234, 1213, 1163, 934, 910, 833, 823, 760, 741. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆): 3.49 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.81 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.21 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.17–7.22 (м, 2H, H Ar), 7.39–7.62 (м, 7H, H Ar), 7.70 (уш. с, 1H, NH₂), 7.75 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 8.14 (уш. с, 1H, NH₂), 12.77 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆): 46.4 (CH₂), 87.8

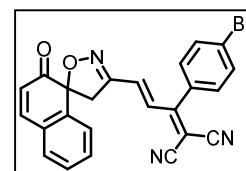


(C_{спиро}), 112.1 (CH), 117.7 (CH), 119.8 (CH), 122.6 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 127.1 (CH), 129.7 (C), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.7 (CH), 135.3 (C), 135.7 (C), 141.3 (C), 144.1 (C), 146.9 (C=N), 149.2 (C), 154.6 (C), 167.7 (CONH₂), 196.4 (C=O). Найдено, %: С 68.64; Н 4.26; N 14.47. C₂₂H₁₆N₄O₃. Вычислено, %: С 68.74; Н 4.20; N 14.58.

(E)-2-(Бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-(2'-оксо-2'*H*,4*H*-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламид (89b). Метод С. Выход 373 мг (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 190–192 °С. ИК: 3360, 3105, 1663, 1609, 1597, 1562, 1539, 1477, 1454, 1431, 1389, 1350, 1315, 1288, 1277, 1246, 1215, 1184, 1161, 988, 961, 901, 883, 849, 825, 756, 729, 710, 667. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.49 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 3.82 (д, 1H, *J* = 17.6, CH₂), 6.21 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.32 (с, 1H, CH=C=N), 7.40–7.55 (м, 6H, H Ar), 7.75 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.86 (уш. с, 1H, NH₂), 8.02 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.11 (д, 1H, *J* = 7.8, H Ar), 8.31 (уш. с, 1H, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 46.2 (CH₂), 88.0 (C_{спиро}), 120.4 (CH), 122.9 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 129.8 (C), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (CH), 135.2 (C), 138.5 (C), 141.0 (C), 146.9 (C=N), 153.6 (C), 154.3 (C), 164.9 (C), 167.4 (CONH₂), 196.1 (C=O). Найдено, %: С 65.78; Н 3.80; N 10.40; S 8.05. C₂₂H₁₅N₃O₃S. Вычислено, %: С 65.82; Н 3.77; N 10.47; S 7.99.

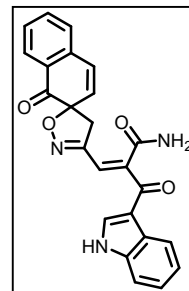


Синтез (E)-2-(1-(4-бромфенил)-3-(2'-оксо-2'*H*,4*H*-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)аллилиден)малонитрила (91). Смесь 250 мг (1.1 ммоль) 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b**, 270 мг (1.1 ммоль) 2-[1-(4-бромфенил)этилиден]малонитрила **49c** и 250 мг (2.2 ммоль) ДАВСО в 20 мл 1,4-диоксана выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший фиолетовый осадок отфильтровывали и суспендировали в 15 мл MeOH. В атмосфере аргона при перемешивании реакционную смесь подкисляли 5 мл MeOH, насыщенного сухим HCl, и смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 5:1). Выход 242 мг (53%), светло-розовые кристаллы, т. пл. 220–222 °С. ИК: 2226 (CN), 1674 (C=O), 1601, 1566, 1524, 1477, 1393, 1369, 1339, 1288, 1242, 1215, 1157, 1126, 1103, 1069, 1011, 995, 949, 922, 903, 883, 826, 768, 752. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.36 (д, 1H, *J* = 17.2, CH₂), 3.78 (д, 1H, *J* = 17.2, CH₂), 6.21 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 6.90 (д, 1H, *J* = 15.8, H_{олефин}), 7.04 (д, 1H, *J* = 15.8, H_{олефин}), 7.23 (д, 2H, *J* = 8.7, H_{н-BrC₆H₄}), 7.36–7.38 (м, 2H, H Ar), 7.40–7.47 (м, 2H, H Ar), 7.50 (д, 1H, *J* = 10.1, H_{енон}), 7.70 (д, 2H, *J* = 8.5, H_{н-BrC₆H₄}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 45.6 (CH₂), 85.9 (C(CN)₂), 88.7 (C_{спиро}), 111.9 (CN), 112.5 (CN), 123.4 (CH), 126.8

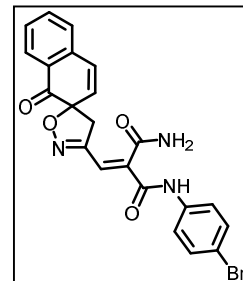


(C), 126.9 (CH), 129.5 (C), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (2CH), 130.6 (C), 130.8 (CH), 131.3 (CH), 132.9 (2CH), 136.1 (CH), 140.0 (C), 146.4 (CH), 154.8 (C), 168.3 (C), 195.7 (C=O).
Найдено, %: C 63.13; H 3.05; N 9.17. C₂₄H₁₄BrN₃O₂. Вычислено, %: C 63.17; H 3.09; N 9.21.

(Z)-2-(1H-Индол-3-карбонил)-3-(1'-оксо-1'H,4H-спиро[изоксазол-5,2'-нафталин]-3-ил)акриламид (92a). Метод С. Выход 218 мг (53%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 221–223 °С (с разл.). ИК: 3532, 3350, 3314, 3123, 1667, 1593, 1582, 1510, 1501, 1435, 1427, 1354, 1315, 1302, 1296, 1242, 1227, 1184, 1142, 1109, 997, 914, 851, 822, 783, 746, 685. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.37 (д, 1H, *J* = 17.2, CH₂), 3.62 (д, 1H, *J* = 17.2, CH₂), 6.34 (д, 1H, *J* = 9.6, H_{енон}), 6.84 (д, 1H, *J* = 9.6, H_{енон}), 6.92 (с, 1H, CH–C=N), 7.18–7.25 (м, 2H, H Ar), 7.43–7.51 (м, 3H, H Ar), 7.66 (с, 1H, NH₂), 7.70–7.73 (м, 1H, H Ar), 7.88 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 8.06 (с, 1H, NH₂), 8.16–8.18 (м, 2H, H Ar, H_{индол-2}), 12.09 (с, 1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 43.3 (CH₂), 85.7 (C_{спиро}), 113.0 (CH), 115.3 (C), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (C), 127.5 (CH), 127.8 (C), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 132.0 (CH), 136.0 (CH), 136.5 (CH), 137.2 (2C), 144.5 (C), 155.5 (C), 168.1 (CONH₂), 185.2 (C=O), 195.5 (C=O_{нафталинон}). Найдено, %: C 70.02; H 4.22; N 10.15. C₂₄H₁₇N₃O₄. Вычислено, %: C 70.07; H 4.17; N 10.21.

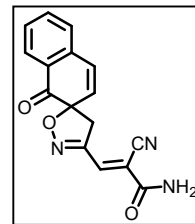


(E)-N-(4-Бромфенил)-2-[(1'-оксо-1'H,4H-спиро[изоксазол-5,2'-нафталин]-3-ил)метилен]малонамид (92b). Метод А. Выход 354 мг (76%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 215–217 °С. ИК: 3395, 3281, 3051, 1695, 1672, 1609, 1599, 1574, 1541, 1489, 1396, 1319, 1298, 1261, 1225, 1209, 1070, 1007, 941, 891, 829, 800, 787, 766, 741, 685. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.34 (д, 1H, *J* = 17.4, CH₂), 3.54 (д, 1H, *J* = 17.4, CH₂), 6.30 (д, 1H, *J* = 9.8, H_{енон}), 6.83 (д, 1H, *J* = 9.8, H_{енон}), 7.15 (с, 1H, CH–C=N), 7.42–7.46 (м, 2H, H Ar), 7.49 (д, 2H, *J* = 8.9, H_{BrC₆H₄}), 7.64–7.66 (м, 3H, 2H_{BrC₆H₄}, NH₂), 7.69–7.72 (м, 1H, H Ar), 7.86 (д, 1H, *J* = 7.6, H Ar), 8.02 (с, 1H, NH₂), 10.22 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 43.2 (CH₂), 85.8 (C_{спиро}), 116.3 (C), 122.7 (2CH), 122.9 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (C), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (2CH), 136.5 (CH–C=N), 137.2 (C), 138.5 (C), 139.4 (C), 155.4 (C), 163.5 (CONH), 167.0 (CONH₂), 195.4 (C=O_{нафталинон}). Найдено, %: C 56.73; H 3.41; N 9.08. C₂₂H₁₆BrN₃O₄. Вычислено, %: C 56.67; H 3.46; N 9.01.

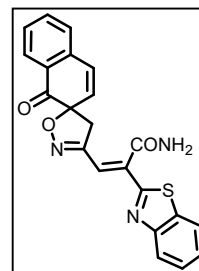


(E)-2-Циано-3-(1'-оксо-1'H,4H-спиро[изоксазол-5,2'-нафталин]-3-ил)акриламид (92c). Метод С. Выход 179 мг (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 225–227 °С (с разл.). ИК: 3420, 3157, 3061, 2226 (CN), 1668, 1624, 1593, 1558, 1408, 1364, 1314, 1298, 1229, 1130, 1013,

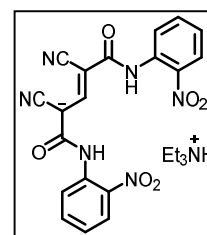
924, 899, 866, 843, 812, 799, 789, 756, 685. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.62 (д, 1H, $J = 17.4$, CH_2), 3.76 (д, 1H, $J = 17.4$, CH_2), 6.36 (д, 1H, $J = 9.8$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 6.87 (д, 1H, $J = 9.8$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.44–7.48 (м, 2H, H Ar, NH_2), 7.69–7.73 (м, 1H, H Ar), 7.86–7.88 (м, 3H, H Ar, $\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 8.09 (уш. с, 1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 42.5 (CH_2), 86.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 113.5 (C), 115.5 (C), 127.6 (CH , C), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.2 (CH), 136.6 (CH), 137.1 (C), 138.3 ($\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 155.5 (C), 162.2 (CONH_2), 194.7 ($\text{C}=\text{O}_{\text{нафталинон}}$). Найдено, %: C 65.59; H 3.71; N 14.38. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 65.53; H 3.78; N 14.33.



(E)-2-(Бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-(1'-оксо-1'*H*,4*H*-спиро[изоксазол-5,2'-нафталин]-3-ил)акрилонитрил (92d). Метод С. Выход 318 мг (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 186–188 °С (с разл.). ИК: 3564, 3327, 3167, 1672, 1599, 1562, 1476, 1454, 1433, 1404, 1358, 1314, 1302, 1231, 1219, 1169, 1125, 1015, 903, 874, 789, 752, 729, 687. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 3.40 (д, 1H, $J = 17.2$, CH_2), 3.65 (д, 1H, $J = 17.2$, CH_2), 6.35 (д, 1H, $J = 9.8$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 6.85 (д, 1H, $J = 9.8$, $\text{H}_{\text{енон}}$), 7.27 (с, 1H, $\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 7.43–7.48 (м, 3H, H Ar), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.70–7.74 (м, 1H, H Ar), 7.87–7.89 (м, 2H, H Ar, NH_2), 8.02 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.11 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 8.30 (с, 1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 43.0 (CH_2), 85.9 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 120.6 (CH), 122.9 (CH), 123.7 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 131.8 (CH), 135.2 (C), 136.6 ($\text{CH}=\text{C}=\text{N}$), 137.2 (C), 138.4 (C), 153.6 (C), 155.5 (C), 165.0 (C), 167.3 (CONH_2), 195.3 ($\text{C}=\text{O}_{\text{нафталинон}}$). Найдено, %: C 65.88; H 3.70; N 10.54; S 7.83. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.82; H 3.77; N 10.47; S 7.99.

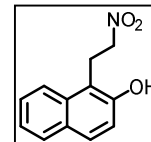


(E)-2,4-Дициано-1,5-бис[(2-нитрофенил)амино]-1,5-диоксопент-3-ен-2-ид триэтиламмония (77). К раствору 227 мг (1.0 ммоль) 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** и 410 мг (2.0 ммоль) нитрила **74h** в 50 мл MeCN добавляли 0.14 мл (1.0 ммоль) Et_3N , смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeCN. Выход 260 мг (50%), темно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 166–167 °С. ИК: 3321, 3050–2950, 2814, 2733, 2187 (CN), 2166 (CN), 1676, 1659, 1609, 1578, 1474, 1449, 1429, 1383, 1339, 1304, 1256, 1177, 1157, 1136, 1098, 1084, 1061, 1038, 880, 862, 841, 808, 785, 739, 652. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 1.13 (т, 9H, $J = 7.3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 3.05 (к, 6H, $J = 7.3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 7.16–7.20 (м, 2H, H Ar), 7.66–7.68 (м, 2H, H Ar), 8.10 (д, д, 2H, $J = 8.4$, 1.5, H Ar), 8.27 (с, 1H, $\text{H}_{\text{олефин}}$), 8.52 (д, д, 2H, $J = 8.6$, 1.0, H Ar), 8.79 (уш. с, 1H, Et_3NH^+), 10.42 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 9.2 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 46.3 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$), 76.7 ($2\text{C}=\text{CN}$), 119.1 (2CN), 122.8 (2CH Ar), 123.1 (2CH Ar), 126.0 (2CH Ar),

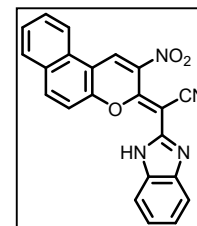


135.77 (2C–NH), 135.87 (2CH Ar), 137.5 (2C–NO₂), 148.9 (CH_{олефин}), 164.8 (2C=O). Найдено, С 57.62; Н 5.16; N 18.88. C₂₅H₂₇N₇O₆. Вычислено, %: С 57.58; Н 5.22; N 18.80.

1-(2-Нитроэтил)нафталин-2-ол (78) получен подобно соединению 77. Оставшийся после фильтрования соединения 77 маточный раствор упаривали при пониженном давлении, из остатка продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1). Выход 65 мг (30%), бесцветные кристаллы, т. пл. 97–98 °С (лит. т. пл. 95–95.5 °С [155]). ИК: 3491 (ОН), 1628, 1582, 1539, 1512, 1477, 1454, 1431, 1385, 1354, 1339, 1265, 1211, 1161, 1142, 1061, 1018, 918, 806, 748. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.80 (т, 2H, *J* = 7.7, CH₂–CH₂NO₂), 4.67 (т, 2H, *J* = 7.7, CH₂–NO₂), 7.03 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.35–7.37 (м, 1H, H Ar), 7.52–7.56 (м, 1H, H Ar), 7.70 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.79 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar). Положение ОН-протона выявить не удается из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 23.5 (CH₂), 74.1 (CH₂NO₂), 113.7 (C), 117.6 (CH), 121.8 (CH), 123.7 (CH), 127.5 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (C), 129.6 (CH), 133.0 (C), 151.4 (C–OH). Найдено, С 66.39; Н 5.04; N 6.55. C₁₂H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 66.35; Н 5.10; N 6.45.



(Z)-2-(1H-Бензо[d]имидазол-2-ил)-2-(2-нитро-3H-бензо[f]хромен-3-илиден)ацетонитрил (87). Смесь 227 мг (1.0 ммоль) 2-нитро-1H-бензо[f]хромена 6b и 157 мг (1.0 ммоль) 2-цианометилбензимидазола в 10 мл AcOH нагревали при кипении и перемешивании в течение 3 ч, растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1). Выход 68 мг (18%), зеленые кристаллы, т. пл. 210–211 °С. ИК: 3327 (NH), 2227 (CN), 1697, 1562, 1503, 1462, 1420, 1379, 1335, 1306, 1275, 1209, 1111, 1049, 995, 934, 926, 816, 779, 735. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 7.19–7.24 (м, 2H, H Ar), 7.63–7.71 (м, 4H, H Ar), 7.77–7.80 (м, 1H, H Ar), 8.09 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.27 (д, 1H, *J* = 9.2, H Ar), 8.67 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 9.70 (с, 1H, H-1), 12.59 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР DEPT-135 (DMCO-*d*₆): 113.4 (CH), 117.1 (CH), 119.1 (CH), 122.8 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 127.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 135.0 (CH), 138.0 (CH). Спектр ЯМР ¹³C не удалось получить удовлетворительного качества из-за низкой растворимости вещества. Найдено, %: С 69.52; Н 3.14; N 14.79. C₂₂H₁₂N₄O₃. Вычислено, %: С 69.47; Н 3.18; N 14.73.

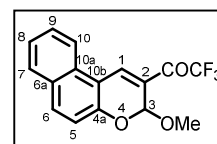


3.5. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с реагентом Козера

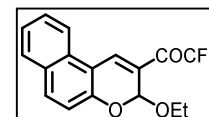
3.5.1. Получение и свойства α -алкоксихроменов и их бензаналогов

Общая методика. К суспензии 1.0 ммоль бензохромена **3a–c, 4c, 5, 6b** в 5 мл соответствующего спирта добавляли по каплям 0.21 мл (1.5 ммоль) Et₃N, затем при перемешивании вносили 588 мг (1.5 ммоль) реагента Козера. Полученную смесь нагревали при кипении в течение 1–50 ч. В случае хроменкарбальдегидов **3a–c** реагент Козера вносили при 0 °С, затем реакцию перемешивали при комнатной температуре в течение 16 ч. Далее растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (CCl₄→CHCl₃). В случае нитрохромена **6b** образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали MeOH, маточный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в CH₂Cl₂ и промывали водным раствором NaHCO₃ и водой для удаления тозилата триэтиламмония. Экстракт сушили Na₂SO₄, упаривали при пониженном давлении и остаток суспендировали в MeOH. Полученные осадки объединяли и дополнительно очищали переосаждением из раствора в CH₂Cl₂ двукратным по объему количеством MeOH.

2,2,2-Трифтор-1-(3-метокси-3H-бензо[f]хромен-2-ил)этан-1-он (93a). Время реакции 10 ч, выход 157 мг (51%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 133–135 °С. ИК: 3067, 2972, 2945, 1682, 1628, 1612, 1558, 1518, 1462, 1346, 1219, 1188, 1175, 1140, 1123, 1078, 1015, 988, 955, 937, 910, 853, 824, 812, 756, 745, 727. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.58 (с, 3H, OMe), 6.17 (с, 1H, H-3), 7.28 (д, 1H, *J* = 8.9, H-5), 7.46–7.50 (м, 1H, H-8), 7.62–7.67 (м, 1H, H-9), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.2, H-7), 7.97 (д, 1H, *J* = 8.9, H-6), 8.09 (д, 1H, *J* = 8.5, H-10), 8.56 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 56.4 (OCH₃), 94.7 (CH-3), 112.6 (C), 116.7 (к, ¹J_{CF} = 289.9, CF₃), 118.2 (CH-5), 120.5 (C-2), 121.1 (CH-10), 125.4 (CH-8), 128.7 (CH-9), 129.2 (CH-7), 129.7 (C-6a), 130.9 (C-10a), 135.3 (к, ⁴J_{CF} = 3.8, CH-1), 135.9 (CH-6), 153.5 (C-4a), 178.0 (к, ²J_{CF} = 35.3, C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): –70.4 (с, CF₃). Найдено, %: С 62.38; Н 3.55. С₁₆Н₁₁Ф₃О₃. Вычислено, %: С 62.34; Н 3.60.

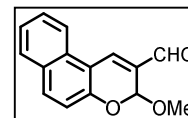


2,2,2-Трифтор-1-(3-этокси-3H-бензо[f]хромен-2-ил)этан-1-он (93b). Время реакции 10 ч, выход 61 мг (19%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 98–100 °С. ИК: 2974, 2947, 2920, 2889, 1692, 1624, 1607, 1557, 1514, 1460, 1396, 1352, 1329, 1233, 1198, 1150, 1128, 1121, 1074, 1030, 1009, 984, 912, 899, 849, 820, 756, 729, 685. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.19 (т, 3H, *J* = 7.1, CH₃), 3.84 (д. к, 1H, *J* = 9.8, 7.1, CH₂), 3.98 (д. к, 1H, *J* = 9.8, 7.1, CH₂), 6.27 (с, 1H, H-3), 7.26 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.96 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 8.09 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.56 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 15.2 (CH₃),

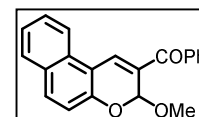


65.1 (OCH₂), 93.5 (CH-3), 112.6 (C), 116.7 (к, ¹J_{CF} = 289.9, CF₃), 118.3 (CH), 120.5 (C), 121.1 (CH), 125.3 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (C), 130.9 (C), 135.3 (CH), 135.8 (CH), 153.6 (C-4a), 178.0 (к, ²J_{CF} = 35.3, C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): -70.4 (с, CF₃). Найдено, %: C 63.41; H 4.01. C₁₇H₁₃F₃O₃. Вычислено, %: C 63.36; H 4.07.

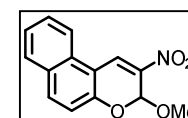
3-Метокси-3*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегид (93с). Время реакции 16 ч, выход 98 мг (41%), желтые кристаллы, т. пл. 136–138 °С. ИК: 3021, 2932, 2830, 1670, 1630, 1616, 1562, 1516, 1462, 1420, 1319, 1263, 1236, 1219, 1198, 1180, 1074, 1011, 972, 953, 862, 827, 768, 748, 735, 683. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.58 (с, 3H, OMe), 6.12 (с, 1H, H-3), 7.28 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.44–7.48 (м, 1H, H Ar), 7.59–7.63 (м, 1H, H Ar), 7.82 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.91 (д, 1H, *J* = 9.0, H Ar), 8.11 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.19 (с, 1H, H-1), 9.79 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 56.1 (OCH₃), 94.6 (CH-3), 113.1 (C), 118.3 (CH), 121.2 (CH), 125.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (C), 129.0 (CH), 129.6 (C), 130.7 (C), 134.4 (CH), 137.0 (CH), 153.0 (C-4a), 189.8 (CHO). Найдено, %: C 74.95; H 5.08. C₁₅H₁₂O₃. Вычислено, %: C 74.99; H 5.03.



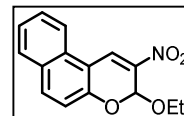
3-Метокси-3*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил(фенил)метанон (93д). Время реакции 40 ч, выход 133 мг (42%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 116–118 °С. ИК: 3061, 3007, 2928, 2830, 1668, 1639, 1599, 1576, 1564, 1447, 1406, 1364, 1354, 1321, 1281, 1265, 1252, 1192, 1161, 1088, 1076, 982, 970, 955, 908, 843, 822, 777, 754, 737, 723. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.62 (с, 3H, OMe), 6.31 (с, 1H, H-3), 7.31 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.39–7.43 (м, 1H, H Ar), 7.50–7.55 (м, 3H, H Ar), 7.60–7.63 (м, 1H, H Ar), 7.80–7.83 (м, 3H, H Ar), 7.88 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.89 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.09 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 56.2 (OCH₃), 95.8 (CH-3), 113.1 (C), 118.3 (CH), 121.2 (CH), 124.7 (CH), 126.7 (C), 127.8 (CH), 128.6 (2CH_{Ph}), 129.0 (CH), 129.3 (2CH_{Ph}), 129.6 (C), 130.8 (C), 132.1 (CH), 132.9 (CH), 133.6 (CH), 138.2 (C), 151.9 (C-4a), 194.2 (C=O). Найдено, %: C 79.79; H 5.05. C₂₁H₁₆O₃. Вычислено, %: C 79.73; H 5.10.



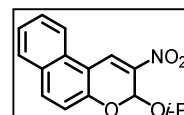
3-Метокси-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен (93е). Время реакции 1 ч, выход 185 мг (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 202–204 °С. ИК: 3063, 2961, 2936, 2905, 1641, 1564, 1499, 1462, 1317, 1229, 1213, 1190, 1119, 1067, 961, 951, 907, 866, 831, 810, 752, 737, 694. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆): 3.51 (с, 3H, OMe), 6.45 (с, 1H, H-3), 7.41 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.49–7.53 (м, 1H, H Ar), 7.63–7.67 (м, 1H, H Ar), 7.96 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 8.14 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 8.43 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 8.96 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆): 56.4 (OMe), 94.3 (CH-3), 111.0 (C), 118.3 (CH), 122.7 (CH), 125.9 (CH), 126.9 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (C), 131.0 (C), 136.1 (CH-1), 137.5 (C), 152.4 (C-4a). Найдено, %: C 65.43; H 4.27; N 5.38. C₁₄H₁₁NO₄. Вычислено, %: C 65.37; H 4.31; N 5.45.



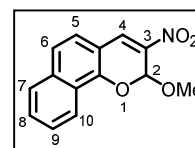
3-Этокси-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен (93f). Время реакции 1 ч, выход 157 мг (58%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 169–171 °С. ИК: 3061, 2974, 2932, 2891, 1643, 1564, 1551, 1497, 1443, 1308, 1229, 1215, 1198, 1117, 1067, 1024, 1007, 953, 864, 829, 808, 779, 741, 692. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.22 (т, 3H, *J* = 7.1, CH₃CH₂O), 3.89 (д. к, 1H, *J* = 9.8, 7.1, CH₃CH₂O), 4.03 (д. к, 1H, *J* = 9.8, 7.1, CH₃CH₂O), 6.49 (с, 1H, H-3), 7.28 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, H Ar), 7.83 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.95 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 8.11 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.78 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 15.1 (CH₃), 65.3 (OCH₂), 93.4 (CH-3), 110.8 (C), 118.0 (CH), 121.4 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C), 131.0 (C), 135.2 (CH-1), 137.0 (C), 152.6 (C-4a). Найдено, %: С 66.36; Н 4.89; N 5.21. C₁₅H₁₃NO₄. Вычислено, %: С 66.41; Н 4.83; N 5.16.



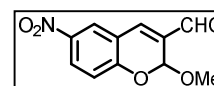
3-Изопропокси-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен (93g). Время реакции 1 ч, выход 91 мг (32%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 114–116 °С. ИК: 3061, 2978, 2905, 1641, 1566, 1497, 1452, 1310, 1229, 1215, 1196, 1115, 1051, 1009, 951, 920, 905, 864, 829, 806, 779, 739, 691. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.20 (д, 3H, *J* = 6.2, CH₃), 1.27 (д, 3H, *J* = 6.2, CH₃), 4.30 (септет, 1H, *J* = 6.2, CHMe₂), 6.56 (с, 1H, H-3), 7.26 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, H Ar), 7.84 (д, 1H, *J* = 8.0, H Ar), 7.94 (д, 1H, *J* = 8.9, H Ar), 8.11 (д, 1H, *J* = 8.2, H Ar), 8.78 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 22.0 (CH₃), 23.5 (CH₃), 72.8 (CHMe₂), 92.4 (CH-3), 110.9 (C), 118.0 (CH), 121.4 (CH), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C), 131.0 (C), 135.1 (CH-1), 137.2 (C), 152.6 (C-4a). Найдено, %: С 67.30; Н 5.34; N 4.87. C₁₆H₁₅NO₄. Вычислено, %: С 67.36; Н 5.30; N 4.91.



2-Метокси-3-нитро-2*H*-бензо[*h*]хромен (93j). Время реакции 1 ч, выход 175 мг (68%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 173–175 °С. ИК: 3063, 3015, 2941, 1651, 1614, 1597, 1499, 1466, 1389, 1329, 1306, 1261, 1225, 1186, 1148, 1115, 1065, 1032, 1009, 951, 935, 926, 802, 756, 737. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.66 (с, 3H, OMe), 6.50 (с, 1H, H-2), 7.37 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.53 (д, 1H, *J* = 8.5, H Ar), 7.56–7.63 (м, 2H, H Ar), 7.82 (д. д, 1H, *J* = 7.1, 1.8, H Ar), 8.13 (с, 1H, H-4), 8.36 (д. д, 1H, *J* = 7.6, 1.4, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 56.1 (CH₃O), 95.0 (CH-2), 111.9 (C), 122.8 (CH), 122.9 (CH), 124.5 (C), 125.7 (CH), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 130.7 (CH), 136.7 (C), 137.2 (C), 150.0 (C-10b). Найдено, %: С 65.32; Н 4.35; N 5.51. C₁₄H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 65.37; Н 4.31; N 5.45.

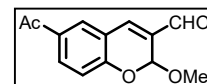


2-Метокси-6-нитро-2*H*-хромен-3-карбальдегид (93h). Время реакции 16 ч, выход 82 мг (35%), желтые кристаллы, т. пл. 147–149 °С. ИК: 3067, 2941, 2837, 1678, 1645, 1611, 1576, 1508, 1477, 1439, 1412, 1346, 1339, 1327, 1248, 1227,



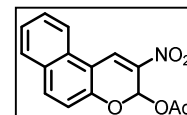
1190, 1163, 1090, 970, 951, 932, 826, 752, 741. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.59 (с, 3H, OMe), 6.06 (с, 1H, H-2), 7.20 (д, 1H, $J = 8.9$, H-8), 7.51 (с, 1H, H-4), 8.29 (д, д, 1H, $J = 8.9, 2.5$, H-7), 8.32 (д, 1H, $J = 2.5$, H-5), 9.73 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 56.9 (OCH₃), 95.3 (CH-2), 118.5 (CH), 119.5 (C), 125.2 (CH), 128.1 (CH), 131.8 (C), 138.5 (CH-4), 142.7 (C), 158.0 (C-8a), 189.2 (CHO). Найдено, %: C 74.95; H 5.08. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 56.18; H 3.86; N 5.96.

6-Ацетил-2-метокси-2H-хромен-3-карбальдегид (93i). Время реакции 16 ч. Выход 100 мг (43%), желтые кристаллы, т. пл. 131–133 °С. ИК: 3063, 3009, 2928, 2832, 1668, 1639, 1599, 1574, 1406, 1364, 1354, 1319, 1283, 1265, 1192, 1163,



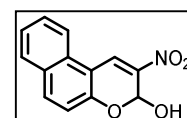
1086, 982, 972, 957, 941, 843, 781. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.59 (с, 3H, CH₃CO), 3.57 (с, 3H, OMe), 6.03 (с, 1H, H-2), 7.15 (д, 1H, $J = 9.1$, H-8), 7.51 (с, 1H, H-4), 8.01–8.04 (м, 2H, H-5,7), 9.70 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 26.5 (CH₃CO), 56.5 (CH₃O), 94.9 (CH-2), 117.8 (CH), 119.3 (C), 130.3 (CH), 131.1 (C), 131.9 (C), 133.4 (CH), 140.1 (CH), 157.1 (C-8a), 189.6 (CHO), 196.2 (C=O). Найдено, %: C 67.27; H 5.18. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.23; H 5.21.

3-(Адамантан-1-илокси)-2-нитро-3H-бензо[*f*]хромен (95). К суспензии 227 мг (1.0 ммоль) 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6b** и 760 мг (5 ммоль) 1-адамантанола в 8 мл MeCN при перемешивании добавляли 0.21 мл (1.5 ммоль) Et₃N и затем 588 мг (1.5 ммоль) реагента Козера. Реакционную смесь нагревали при



кипении и перемешивании в течение 1 ч, упаривали при пониженном давлении и остаток очищали градиентной колоночной хроматографией ($\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_4\text{--CH}_2\text{Cl}_2$, 1:1). Выход 124 мг (33%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 176–178 °С. ИК: 2918, 2905, 2893, 2853, 1651, 1564, 1522, 1508, 1356, 1321, 1227, 1196, 1117, 1107, 1070, 1042, 1013, 947, 937, 922, 872, 829, 812, 766, 752, 739. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.63–7.67 (м, 6H, CH₂ Ad), 1.88–1.98 (м, 6H, CH₂ Ad), 2.20 (уш. с, 3H, CH Ad), 6.87 (с, 1H, H-3), 7.24 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.45–7.49 (м, 1H, H Ar), 7.61–7.65 (м, 1H, H Ar), 7.83 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 7.93 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 8.12 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.77 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 30.8 (3CH Ad), 36.2 (3CH₂ Ad), 42.6 (3CH₂ Ad), 76.6 (C Ad), 87.1 (CH-3), 110.9 (C), 118.2 (CH), 121.4 (CH), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C), 131.1 (C), 134.9 (CH-1), 137.5 (C), 152.7 (C). Найдено, %: C 73.25; H 6.10; N 3.78. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 73.19; H 6.14; N 3.71.

2-Нитро-3H-бензо[*f*]хромен-3-ол (94). К суспензии 227 мг (1.0 ммоль) 2-нитро-1H-бензо[*f*]хромена **6b** в 8 мл MeCN при перемешивании прибавляли 0.21 мл (1.5 ммоль) Et₃N и затем 588 мг (1.5 ммоль) реагента Козера. Реакционную смесь нагревали при кипении и перемешивании в течение 1 ч, растворитель

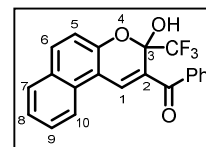


упаривали при пониженном давлении, остаток очищали градиентной колоночной хроматографией ($\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_4\text{--CH}_2\text{Cl}_2$, 1:1). Выход 102 мг (42%), светло-желтые кристаллы,

т. пл. 115–117 °С. ИК: 3335, 3061, 2976, 1672, 1643, 1564, 1497, 1314, 1229, 1215, 1198, 1117, 1067, 1024, 1007, 953, 864, 829, 808, 739. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 6.62 (д, 1H, $J = 6.6$, H-3), 7.34 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.48–7.52 (м, 1H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, H Ar), 7.95 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 8.08 (д, 1H, $J = 6.6$, OH), 8.10 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 8.42 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.90 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- $d_6 + \text{D}_2\text{O}$): 6.62 (с, 1H, H-3), 7.32 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.47–7.51 (м, 1H, H Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, H Ar), 7.93 (д, 1H, $J = 7.8$, H Ar), 8.09 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 8.39 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.89 (с, 1H, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 87.8 (CH-3), 110.8 (C), 118.6 (CH), 122.5 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (C), 131.1 (C), 135.7 (CH-1), 139.2 (C), 152.8 (C-4a). Найдено, %: С 64.24; Н 3.68; N 5.70. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 64.20; Н 3.73; N 5.76.

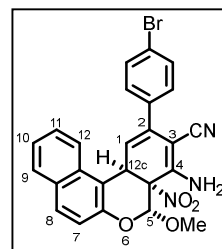
[3-Гидрокси-3-(трифторметил)-3H-бензо[*f*]хромен-2-ил](фенил)метанон (99)

получен аналогично соединению **93a**. Время реакции 60 ч. Выход 222 мг (60%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 174–176 °С. ИК: 3200, 1630, 1609, 1566, 1520, 1464, 1420, 1344, 1283, 1267, 1242, 1207, 1167, 1159, 1138, 1038, 995, 955, 926, 849, 831, 797, 746, 733, 710. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.28 (д, 1H, $J = 9.0$, H Ar), 7.41–7.45 (м, 1H, H Ar), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.59–7.63 (м, 2H, H Ar), 7.72–7.75 (м, 1H, H Ar), 7.78 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.81 (д, 1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.90–7.94 (м, 3H, H Ar), 8.04 (с, 1H, H-1), 8.32 (уш. с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 96.5 (к, $^2J_{\text{CF}} = 35.3$, C-3), 109.9 (C), 117.1 (CH), 119.4 (C), 120.6 (CH), 122.8 (к, $^1J_{\text{CF}} = 289.9$, CF_3), 125.1 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (2CH_{Ph}), 129.3 (CH), 129.7 (C), 130.18 (2CH_{Ph}), 130.23 (C), 134.1 (CH), 135.4 (CH), 136.4 (C), 136.7 (CH), 152.1 (C-4a), 198.2 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3): –87.3 (с, CF_3). Найдено, %: С 68.16; Н 3.50. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.11; Н 3.54.



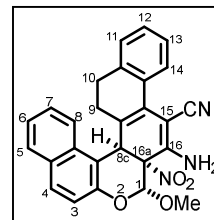
(4aR*,5R*,12cR*)-4-Амино-2-(4-бромфенил)-5-метокси-4a-нитро-4a,12c-дигидро-5H-дibenzo[*c,f*]хромен-3-карбонитрил (98a)

К суспензии 257 мг (1.0 ммоль) 3-метокси-2-нитро-3H-бензо[*f*]хромена **93e** и 247 мг (1.0 ммоль) аддукта Кневенагеля **49c** в 5 мл ДХЭ при перемешивании добавляли по каплям 0.14 мл (1.0 ммоль) Et_3N . Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и очищали перекристаллизацией из смеси ДХЭ– MeOH (2:1). Выход 398 мг (79%), желтые кристаллы, т. пл. 225–227 °С. ИК: 3443, 3316, 3225 (NH), 2197 (CN), 1647, 1628, 1574, 1562, 1539, 1487, 1402, 1348, 1327, 1207, 1140, 1070, 1043, 1020, 1009, 951, 914, 841, 808, 748, 723, 650. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.64 (с, 3H, OMe), 5.53 (д, 1H, $J = 4.1$, H-12c), 5.61 (уш. с, 2H, NH_2), 5.66 (с, 1H, H-5), 5.94 (д, 1H, $J = 4.1$, H-1), 7.10 (д, 1H, $J = 8.7$, H Ar), 7.16 (д, 2H, $J = 8.5$, $\text{H}_4\text{-BrC}_6\text{H}_4$), 7.43–7.46 (м, 3H, H Ar), 7.58–7.62 (м, 1H, H Ar), 7.73 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.83 (д,



1H, $J = 8.0$, H Ar), 7.93 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 37.3 (CH-12c), 58.48 (CH₃O), 58.55 (C-4a), 82.4 (C), 88.7 (C), 96.1 (CH-5), 112.1 (C), 116.6 (C), 118.2 (CH), 118.9 (CH), 122.8 (CH), 124.7 (CH), 127.4 (CH), 129.2 (2CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 130.7 (C), 131.2 (C), 131.4 (C), 131.7 (2CH), 136.2 (C), 147.9 (C), 149.3 (C). Найдено, %: C 59.60; H 3.56; N 8.27. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 59.54; H 3.60; N 8.33.

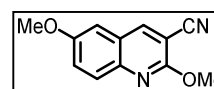
(1*R,8*cR**,16*aR**)-16-Амино-1-метокси-16а-нитро-8с,9,10,16а-тетрагидро-1*H*-бензо[*f*]фенантро[2,1-*c*]хромен-15-карбонитрил (98b)** получен аналогично **98a**. Выход 334 мг (74%), желтые кристаллы, т. пл. 208–210 °С (с разл.). ИК: 3455, 3366 (NH₂), 2195 (CN), 1628, 1576, 1537, 1464, 1452, 1427, 1402, 1327, 1211, 1142, 1082, 1018, 945, 853, 810, 762, 743. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$): 2.26–2.42 (м, 2H, CH₂), 2.72–2.85 (м, 2H, CH₂), 3.53 (с, 3H, OMe), 5.17 (с, 1H, H-8c), 5.94 (с, 1H, H-1), 7.14–7.20 (м, 4H, H Ar), 7.36–7.40 (м, 1H, H Ar), 7.43 (д, 1H, $J = 7.1$, H Ar), 7.50 (уш. с, 2H, NH₂), 7.51–7.55 (м, 1H, H Ar), 7.84 (д, 1H, $J = 8.9$, H Ar), 7.86 (д, 1H, $J = 8.2$, H Ar), 8.19 (д, 1H, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$): 28.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 41.1 (CH-8c), 58.2 (CH₃O), 73.9 (C), 90.1 (C), 95.8 (CH-1), 110.6 (C), 118.6 (CH), 118.9 (C), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.9 (C), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (C), 129.4 (CH), 130.2 (C), 131.0 (CH), 131.7 (C), 132.8 (C), 136.9 (C), 149.6 (C), 153.6 (C). Найдено, %: C 71.76; H 4.65; N 9.26. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.83; H 4.69; N 9.31.



3.5.2. Взаимодействие 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилов с реагентом Козера

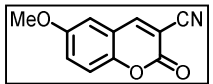
Общая методика. Раствор 127 мг (0.25 ммоль) I₂ и 392 мг (0.5 ммоль) реагента Козера в 2 мл абсолютного MeOH перемешивали в течение 10 мин в атмосфере аргона. Далее этот раствор медленно прибавляли по каплям при перемешивании к суспензии 1 ммоль 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрила **7** в 3 мл абсолютного MeOH в атмосфере аргона. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин, выливали в 20 мл воды, экстрагировали EtOAc (3×25 мл), экстракт промывали водным раствором Na₂SO₃ и сушили Na₂SO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (CCl₄–CHCl₃, 4:1→5:3).

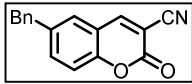
2,6-Диметоксихинолин-3-карбонитрил (99a). Выход 81 мг (38%), бесцветные кристаллы, т. пл. 172–173 °С. ИК: 2955, 2926, 2839, 2226 (CN), 1605, 1578, 1508, 1479, 1464, 1364, 1271, 1233, 1198, 1169, 1142, 1115, 1028, 1001, 935, 851, 839, 826, 810, 766, 725. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.91 (с, 3H, OCH₃), 4.13 (с, 3H, OCH₃), 7.03 (д, 1H, $J = 3.0$, H-5), 7.41 (д, д, 1H, $J = 9.1, 3.0$, H-7), 7.78 (д, 1H, $J = 9.1$, H-8), 8.29 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 54.4 (OCH₃), 55.8 (OCH₃), 98.4 (C-3), 106.0 (CH), 115.6



(CN), 124.0 (C), 125.1 (CH), 129.0 (CH), 143.4 (C), 144.0 (CH-4), 157.1 (C), 158.8 (C). Найдено, %: C 67.32; H 4.66; N 12.96. C₁₂H₁₀N₂O₂. Вычислено, %: C 67.28; H 4.71; N 13.08.

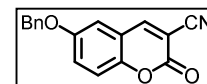
Рентгеноструктурное исследование 2,6-диметоксихинолин-3-карбонитрила (99a). Кристаллы выращены из MeOH путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.41×0.075×0.069 мм. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: $a = 3.92400$ (10) Å, $b = 11.1348$ (3) Å, $c = 24.0346$ (4) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1050.14$ (4) Å³, $M = 214.22$, $d_{\text{выч}} = 1.355$ г/см³, Z 4; пространственная группа P2₁2₁2₁; $\mu(\text{MoK}\alpha) 0.777$ мм⁻¹; $F(000)$ 448. Зарегистрировано 2179 независимых отражений, $R_1 0.034$ ($wR_2 = 0.097$). Депонент CCDC 2090409.

6-Метокси-2-оксо-2H-хромен-3-карбонитрил (100a). Выход 14 мг (7%), желтые кристаллы, т. пл. 230–231 °С. ИК: 3088, 3044, 2234 (CN), 1721 (C=O), 1684, 1620, 1568, 1494, 1433, 1364, 1292, 1279, 1190, 1171, 1150, 1061, 1022, 966,  943, 895, 874, 839, 758, 714. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 3.79 (с, 3H, OCH₃), 7.29 (д, 1H, $J = 3.0$, H-5), 7.35 (д, д, 1H, $J = 9.0, 3.0$, H-7), 7.42 (д, 1H, $J = 9.0$, H-8), 8.81 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 56.4 (CH₃O), 102.9 (C-3), 111.9 (CH-5), 115.2 (CN), 118.4 (C), 118.5 (CH-8), 123.7 (CH-7), 149.1 (C), 153.6 (CH-4), 156.6 (C-6), 157.5 (C=O). Найдено, %: C 65.61; H 3.55; N 6.90. C₁₁H₇NO₃. Вычислено, %: C 65.67; H 3.51; N 6.96.

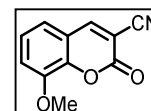
6-Бензил-2-оксо-2H-хромен-3-карбонитрил (100b). Выход 117 мг (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–171 °С. ИК: 3065, 3028, 2970, 2932, 2230 (CN), 1736, 1711, 1614, 1568, 1489, 1454, 1441, 1429, 1364, 1261, 1229, 1217,  1161, 1136, 1053, 1026, 943, 851, 791, 766, 725, 731. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 4.01 (с, 2H, CH₂), 7.15–7.29 (м, 5H, Ph), 7.41 (д, 1H, $J = 8.5$, H-8), 7.61 (д, 1H, $J = 1.8$, H-5), 7.64 (д, д, 1H, $J = 8.5, 1.8$, H-7), 8.86 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 40.4 (CH₂), 102.7 (C-3), 115.2 (CN), 117.4 (CH-8), 118.0 (C), 126.8 (CH), 129.1 (2CH), 129.3 (2CH), 129.8 (CH), 136.6 (CH), 139.3 (C), 141.0 (C), 153.1 (C), 153.9 (CH-4), 157.5 (C=O). Найдено, %: C 78.09; H 4.28; N 5.31. C₁₇H₁₁NO₂. Вычислено, %: C 78.15; H 4.24; N 5.36.

Рентгеноструктурное исследование 6-бензил-2-оксо-2H-хромен-3-карбонитрила (100b). Кристаллы выращены из смеси CH₂Cl₂–MeOH (1:1) путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Для исследования выбран монокристалл с линейными размерами 0.339×0.198×0.079 мм. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии: $a 4.39460$ (10), $b 11.2422$ (2), $c 13.3251$ (2) Å; $\alpha 90.0$, $\beta 97.705$ (2), $\gamma 90.0^\circ$; $V 652.38$ (2) Å³; $M 261.27$, $d_{\text{выч}} 1.330$ г/см³; Z 2; пространственная группа P2₁; $\mu(\text{MoK}\alpha) 0.710$ мм⁻¹; $F(000)$ 272. Зарегистрировано 2643 независимых отражения, $R_1 0.030$ ($wR_2 = 0.084$). Депонент CCDC 2090408.

6-Бензилокси-2-оксо-2H-хромен-3-карбонитрил (100c). Выход 55 мг (20%), желтые кристаллы, т. пл. 203–204 °С (с разл.). ИК: 3084, 3036, 2970, 2230 (CN), 1728 (C=O), 1614, 1568, 1493, 1470, 1454, 1439, 1391, 1362, 1292, 1273, 1229, 1217, 1194, 1175, 1146, 1063, 1005, 966, 949, 920, 895, 876, 854, 827, 752. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆): 5.13 (с, 2H, CH₂), 7.29–7.43 (м, 8H, H-5,7,8,Ph), 8.80 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 70.5 (CH₂), 103.0 (C-3), 113.2 (CH-5), 115.2 (CN), 118.4 (C), 118.6 (CH-8), 124.3 (CH-7), 128.4 (2CH), 128.6 (CH), 129.1 (2CH), 136.9 (C), 149.2 (C), 153.6 (CH-4), 155.6 (C-6), 157.5 (C=O). Найдено, %: C 73.68; H 3.96; N 5.11. C₁₇H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 73.64; H 4.00; N 5.05.

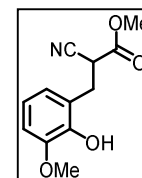


8-Метокси-2-оксо-2H-хромен-3-карбонитрил (100d). Выход 100 мг (50%), желтые кристаллы, т. пл. 228–230 °С (лит. т. пл. 228–230 °С [156]).



Метил-2-циано-3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)пропаноат (101).

Выход 118 мг (29%), бесцветные кристаллы, т. пл. 86–87 °С. ИК: 3412 (OH), 2970, 2911, 2245 (CN), 1748, 1742, 1481, 1443, 1377, 1352, 1302, 1263, 1238, 1229, 1217, 1076, 1020, 937, 878, 831, 785, 768. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.11 (д. д, 1H, *J* = 13.5, 9.2, CH₂), 3.39 (д. д, 1H, *J* = 13.5, 6.4, CH₂), 3.79 (с, 3H, OCH₃), 3.88 (с, 3H, OCH₃), 4.01 (д. д, 1H, *J* = 9.2, 6.4, CH–CN), 5.79 (с, 1H, OH), 6.80–6.84 (м, 3H, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 31.0 (CH₂), 37.1 (CH–CN), 53.5 (OCH₃), 56.1 (OCH₃), 110.4 (CH), 116.4 (CN), 120.0 (CH), 121.2 (C), 123.1 (CH), 143.9 (C), 146.5 (C), 166.5 (C=O). Найдено, %: C 61.33; H 5.52; N 5.84. C₁₂H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 61.27; H 5.57; N 5.95.



ВЫВОДЫ

1. Показано, что взаимодействие 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов с вторичными циклическими аминами приводит к элиминированию формильной группы с образованием бензо[*f*]хроман-3-аминов, которые легко могут быть подвергнуты трансаминированию под действием ароматических аминов.

2. Установлено, что реакция Михаэля между метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетатом и 2-амино- или 2-цианометилбензимидазолом сопровождается раскрытием пиранового цикла и образованием производных бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина или бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридина. В случае *o*-фенилендиамина выделенным продуктом оказывается замещенный хиноксалин-2(1*H*)-он.

3. Продемонстрировано, что взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия протекает с раскрытием пиранового цикла, приводящим к 2-аллилиден-2,3-дигидробензотиазолам.

4. Показано, что 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегиды в условиях реакции Анри реагируют с нитрометаном с образованием β-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов, а алкил(бензохромен-2-ил)кетоны выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменам. В случае метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата получены представители новой гетероциклической системы бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррола.

5. В реакции с алкилиденмалонитрилами β-нитрозамещенные бензохромены выступают в роли акцепторов Михаэля, что в дальнейшем приводит либо к сужению пиранового цикла и образованию (*E*)-2-[3-(нафтофуран-2-ил)аллилиден]малонитрилов, либо к циклизации с участием нитрильной группы и образованию 6-амино-7,13-дигидроиндено[1,2-*c*]ксантен-5-карбонитрилов в случае (дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрила. Показано, что синтезированные нафто[2,1-*b*]фураны являются ценными строительными блоками для получения 2-аминоникотинитрилов, 1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хинолинов и 2-арилнафто[2,1-*b*]фуранов.

6. Обнаружено, что реакция 3-нитро-4*H*-хроменов и их бензаналогов с метиленактивными нитрилами в зависимости от природы растворителя, основания и его количества приводит либо к 3а,9а-дигидро-9*H*-фуоро[3,2-*b*]хроменам, либо к раскрытию пиранового цикла и образованию метиновых солей. Выявлено, что в протонной среде в полученных метиновых солях происходит внутримолекулярная деароматизация нафталинового фрагмента с образованием спироциклических производных изоксазола.

7. Установлено, что взаимодействие электронодефицитных 4*H*-хроменов с соединениями поливалентного иода в присутствии спирта приводит к их окислительной трансформации в 2-алкокси-2*H*-хромены. В то же время 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилы в результате взаимодействия с реагентом Козера превращаются в 3-цианокумарины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khafagy, M. M. Synthesis of halogen derivatives of benzo[*h*]chromene and benzo[*a*]anthracene with promising antimicrobial activities / M. M. Khafagy, A. H. F. Abd El-Wahab, F. A. Eid, A. M. El-Agrody // *Il Farm.* – 2002. – V. 57. – P. 715–722.
2. Bedair, A. H. Synthesis and antimicrobial activities of novel naphtho[2,1-*b*]pyran, pyrano[2,3-*d*]pyrimidine and pyrano[3,2-*e*][1,2,4]triazolo[2,3-*c*]-pyrimidine derivatives / A. H. Bedair, H. A. Emam, N. A. El-Hady, K. A. R. Ahmed, A. M. El-Agrody // *Il Farm.* – 2001. – V. 56. – P. 965–973.
3. Martínez-Grau, A. Friedländer reaction on 2-amino-3-cyano-4*H*-pyrans: synthesis of derivatives of 4*H*-pyran[2,3-*b*]quinoline, new tacrine analogues / A. Martínez-Grau, J. L. Marco // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1997. – V. 7. – P. 3165–3170.
4. Kemnitzer, W. Discovery of 4-aryl-4*H*-chromenes as a new series of apoptosis inducers using a cell- and caspase-based high-throughput screening assay. 2. Structure–activity relationships of the 7- and 5-, 6-, 8-positions / W. Kemnitzer, S. Kasibhatla, S. Jiang, H. Zhang, J. Zhao, S. Jia, L. Xu, C. Crogan-Grundy, R. Denis, N. Barriault, L. Vaillancourt, S. Charron, J. Dodd, G. Attardo, D. Labrecque, S. Lamothe, H. Gourdeau, B. Tseng, J. Drewe, S. X. Cai // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – V. 15. – P. 4745–4751.
5. Kemnitzer, W. Discovery of 4-Aryl-4*H*-chromenes as a new Series of apoptosis Inducers using a Cell- and Caspase-based High-throughput Screening Assay. 1. Structure–activity Relationships of the 4-aryl Group / W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, Y. Wang, J. Zhao, S. Jia, J. Herich, D. Labreque, R. Storer, K. Meerovitch, D. Bouffard, R. Rej, R. Denis, C. Blais, S. Lamothe, G. Attardo, H. Gourdeau, B. Tseng, S. Kasibhatla, S. X. Cai // *J. Med. Chem.* – 2004. – V. 47. – P. 6299–6310.
6. Kemnitzer, W. Discovery of 4-Aryl-4*H*-chromenes as a new Series of apoptosis Inducers using a Cell- and Caspase-based High-throughput Screening Assay. 3. Structure–activity Relationships of fused Rings at the 7,8-Positions / W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, J. Zhao, C. Crogan-Grundy, L. Xu, S. Lamothe, H. Gourdeau, R. Denis, B. Tseng, S. Kasibhatla, S. X. Cai // *J. Med. Chem.* – 2007. – V. 50. – P. 2858–2864.
7. Cossy, J. A short synthesis of troglitazone: an antidiabetic drug for treating insulin resistance / J. Cossy, C. Menciu, H. Rakotoarisoa, P. H. Kahn, J. R. Desmurs // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1999. – V. 9. – P. 3439–3440.
8. Kumar, D. The value of pyrans as anticancer scaffolds in medicinal chemistry / D. Kumar, P. Sharma, H. Singh, K. Nepali, G. K. Gupta, S. K. Jain, F. Ntie-Kang // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 36977–36999.

9. Costa, M. Biological importance of structurally diversified chromenes / M. Costa, T. A. Dias, A. Brito, F. Proença // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – V. 123. – P. 487–507.
10. Осянин, В. А. Синтез бензо[*f*]кумаринов из 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов и 2-нафтолов / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. В. Попова, И. А. Семенова, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2016. – Т. 52. – С. 1012–1016.
11. Попова, Ю. В. Рециклизация карбонилзамещенных 4*H*-хроменов и 1*H*-бензо[*f*]хроменов под действием амидинов и гуанидина: новый метод синтеза *орто*-гидроксibenзилпиримидинов / Ю. В. Попова, Д. В. Сахненко, И. В. Арбузова, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2016. – Т. 52. – С. 803–808.
12. Kogan, T. P. A convenient synthesis of alkyl 2-nitrovinyl ethers. Conjugate addition of an alkoxide to give a nitroacetaldehyde mixed acetal / T. P. Kogan, F. C. A. Gaeta // *Synthesis.* – 1988. – P. 706–707.
13. Gómez-Sánchez, A. Syntheses of (2-nitrovinyl)amino sugars and 2- and 3-(alditol-1-YL)-4-nitropyrroles / A. Gómez-Sánchez, F. J., Hidalgo, J. L. Chiara // *Carbohydr. Res.* – 1987. – V. 167. – P. 55–66.
14. Chiara, J. L. Synthesis of β -nitropyrroles from amino sugars and nitroacetone / J. L. Chiara, A. Gómez-Sánchez, F. J. Hidalgo, I. Yruela // *Carbohydr. Res.* – 1989. – V. 188. – P. 55–62.
15. Forzato, C. Reactions of Fischer's base with cyclic and acyclic conjugated nitro-olefins and nitrovinyl ethers / C. Forzato, F. Felluga, P. Nitti, G. Pitacco, E. Valentin // *ARKIVOC.* – 2012. – V. xi. – P. 236–248.
16. Wada, E. A new methodology of intramolecular hetero Diels–Alder reaction with β -alkoxy-substituted conjugated nitroalkenes as heterodienes: stereoselective one-pot synthesis of *trans*-fused bicyclic γ -lactones / E. Wada, M. Yoshinaga // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – P. 7953–7956.
17. Adibekian, A. Stereocontrolled synthesis of fully functionalized D-glucosamine monosaccharides *via* a domino nitro-Michael/Henry reaction / M. S. M. Timmer, P. Stallforth, J. van Rijn, D. B. Werz, P. H. Seeberger // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 3549–3551.
18. Menicagli, R. 1-Ethoxy-2-nitroethylene and aluminum derivatives: a useful choice for the synthesis of polyunsaturated nitro compounds / R. Menicagli, V. Guagnano, C. Malanga // *Gazz. Chim. Ital.* – 1992. – V. 122. – P. 487–488.
19. Menicagli, R. 3-Nitro-5,6-dihydro-4*H*-pyran, a latent-CHO Equivalent: A new Synthesis of Aldehydes / R. Menicagli, C. Malanga, V. Guagnano // *Tetrahedron Lett.* – 1992. – V. 33. – P. 2867–2870.

20. Balzano, F. Synthesis of 2-[(*E*)-hex-1'-enyl]tetrahydropyran starting from 3-nitro-4,5-dihydro-6*H*-pyran / F. Balzano, C. Malanga, R. Menicagli // *Synth. Commun.* – 1997. – V. 27. – P. 1509–1517.
21. Menicagli, R. One-pot synthesis of 2-alkyltetrahydropyran-3-ones from 3-nitro-5,6-dihydro-4*H*-pyran and Grignard reagents / R. Menicagli, V. Guagnano, S. Samaritani // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36. – P. 9531–9532.
22. Menicagli, R. 1,4-Conjugate addition of the Reformatsky reagent to α -nitrostyrenes: A new synthesis of γ -nitroesters. / R. Menicagli, S. Simona // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – P. 1425–1432.
23. Tan, F. Enantioselective cascade Michael Addition/cyclization Reactions of 3-Nitro-2*H*-chromenes with 3-isothiocyanato Oxindoles: efficient Synthesis of functionalized Polycyclic Spirooxindoles / F. Tan, L. Q. Lu, Q. Q. Yang, W. Guo, Q. Bian, J. R. Chen, W. J. Xiao // *Chem. – Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 3415–3420.
24. Tan, F. Enantioselective [4+2] cycloadditions of 2-vinyl-1*H*-indoles with 3-nitro-2*H*-chromenes catalyzed by a Zn(OTf)₂/Bis(oxazoline) complex: an efficient approach to fused heterocycles with a quaternary stereocenter / F. Tan, C. Xiao, H. G. Cheng, W. Wu, K. R. Ding, W. J. Xiao // *Chem. – Asian J.* – 2012. – V. 7. – P. 493–497.
25. Du, J. Palladium-catalyzed asymmetric decarboxylative [4+2] dipolar cycloaddition of 4-vinyl-1,3-dioxan-2-ones with α,β -disubstituted nitroalkenes enabled by a benzylic substituted P,N-ligand / J. Du, Y. D. Hua, Y. J. Jiang, S. Huang, D. Chen, C. H. Ding, X. L. Hou // *Org. Lett.* – 2020. – V. 22. – P. 5375–5379.
26. Du, J. Trisubstituted alkenes with a single activator as dipolarophiles in a highly diastereo- and enantioselective [3+2] cycloaddition with vinyl epoxides under Pd-catalysis / J. Du, Y. J. Jiang, J. J. Suo, W. Q. Wu, X. Y. Liu, D. Chen, C. H. Ding, Y. Wei, X. L. Hou // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 13143–13146.
27. Patent CN105037442A. Novel chiral thioether-phosphine ligand and preparation method and application thereof / J. Chen, B. Feng, W. Xiao. Declared 17.07.2015. Published 11.11.2015.
28. Sahu, B. Facile synthesis of β -tribromomethyl and dibromomethylenated Nitroalkanes via conjugate Addition of bromoform to Nitroalkenes / B. Sahu, G. N. Gururaja, S. M. Mobin, I. N. N. Namboothiri // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 2601–2604.
29. Denmark, S. E. A general synthesis of N-vinyl nitrones / S. E. Denmark, J. I. Montgomery // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – P. 6211–6220.
30. Tang, S. Nitro-polyols *via* pyridine Promoted C=C cleavage of 2-Nitroglycols. Application to the synthesis of (–)-hyacinthacine A1 / S. Tang, D. C. Xiong, S. Jiang, X. S. Ye // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – P. 568–571.

31. Yoshida, K. Kinetically controlled α -selective O-glycosylation of phenol Derivatives using 2-nitroglycals by a bifunctional Chiral thiourea Catalyst / K. Yoshida, Y. Kanoko, K. Takao // Asian J. Org. Chem. – 2016. – V. 5. – P. 1230–1236.
32. Medina, S. Stereoselective glycosylation of 2-nitrogalactals Catalyzed by a bifunctional Organocatalyst / S. Medina, M. J. Harper, E. I. Balmond, S. Miranda, G. E. M. Crisenza, D. M. Coe, E. M. McGarrigle, M. C. Galan // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – P. 4222–4225.
33. Wan, Y. Stereoselective glycosylation with conformation-constrained 2-nitroglycals as donors and bifunctional thiourea as catalyst / Y. Wan, X. Wu, Y. Xue, X. E. Lin, L. Wang, J. S. Sun, Q. Zhang // J. Carbohydr. Chem. – 2021. – V. 40. – P. 535–557.
34. Pal, K. B. Superbase-catalyzed Stereo- and regioselective Glycosylation with 2-Nitroglycals: facile Access to 2-Amino-2-deoxy-O-glycosides / K. B. Pal, A. Guo, M. Das, G. Bati, X. W. Liu // ACS Catal. – 2020. – V. 10. – P. 6707–6715.
35. Liu, J. L. N-heterocyclic Carbene catalyzed Stereoselective glycosylation of 2-Nitrogalactals / J. L. Liu, Y. T. Zhang, H. F. Liu, L. Zhou, J. Chen // Org. Lett. – 2017. – V. 19. – P. 5272–5275.
36. Jiang, N. A general Strategy for the stereoselective Synthesis of Pyrrole-fused Chiral Skeletons: [3+2] cycloaddition with 2-Nitro-2,3-unsaturated Glycosides / N. Jiang, Y. Mei, Y. Yang, Y. Dong, Z. Ding, J. Zhang // ChemCatChem. – 2021. – V. 13. – P. 3973–3982.
37. Wang, Y. Total Synthesis of the Proposed Structure of Characellide B / Y. Wang, Z. Wang, Z. Wang, X. Liu, Y. Jiang, X. Jiao, P. Xie // Org. Lett. – 2021. – V. 23. – P. 3680–3684.
38. Parasuraman, K. Stereoselective synthesis of substituted 1,2-annulated sugars by domino double-michael addition reaction / K. Parasuraman, A. Chennaiah, S. Dubbu, A. K. Ibrahim Sheriff, Y. D. Vankar // Carbohydr. Res. – 2019. – V. 477. – P. 26–31.
39. Holzapfel, C. W. 2-Nitroglycals Preparation and nucleophilic Addition Reactions / C. W. Holzapfel, C. F. Marais, M. S. Van Dyk // Synth. Commun. – 1988. – V. 18. – P. 97–114.
40. Barroca, N. 2-Nitro Thioglycoside Donors: versatile Precursors of β -D-glycosides of Aminosugars / N. Barroca, R. R. Schmidt // Org. Lett. – 2004. – V. 6. – P. 1551–1554.
41. Peng, P. 2-Nitro-thioglycosides: α - and β -selective Generation and their Potential as β -selective Glycosyl Donors / P. Peng, Y. Geng, I. Gottker-Schnetmann, R. R. Schmidt // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – P. 1421–1424.
42. Hu, Y. L. N-Heterocyclic Carbene catalyzed Stereoselective synthesis of 2-Nitro-thiogalactosides / Y. L. Hu, B. B. Gou, J. Wang, M. Zhao, J. L. Liu, J. Chen, L. Zhou // Synthesis. – 2019. – V. 51. – P. 3451–3461.

43. Winterfeld, G. A. Convenient Synthesis of Nucleosides of 2-Deoxy-2-nitro-D-galactose and *N*-Acetyl-D-galactosamine / G. A. Winterfeld, J. Das, R. R. Schmidt // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – V. 2000. – P. 3047–3050.
44. Xiang, S. Stereoselective synthesis of β -N-glycosides through 2-deoxy-2-nitroglycal / S. Xiang, J. Ma, B. K. Gorityala, X. W. Liu // *Carbohydr. Res.* – 2011. – V. 346. – P. 2957–2959.
45. Pachamuthu, K. Synthesis of glycosyl Phosphonates by Michael-type Addition to 2-Nitroglycals / K. Pachamuthu, I. Figueroa-Perez, I. A. I. Ali, R. R. Schmidt // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – V. 2004. – P. 3959–3961.
46. Bhatt, B. Accessing C-1 Phosphonylated 2-Acylamino Uronic Acids via 2-Nitro-glycals / B. Bhatt, R. J. Thomson, M. von Itzstein // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 4099–4104.
47. Pachamuthu, K. An Easy Route to 2-Amino- β -C-glycosides by Conjugate Addition to 2-Nitroglycals / K. Pachamuthu, A. Gupta, J. Das, R. R. Schmidt, Y. D. Vankar // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – V. 2002. – P. 1479–1483.
48. Reddy, B. G. The Synthesis of Hybrids of D-Galactose with 1-Deoxynojirimycin Analogues as Glycosidase Inhibitors / B. G. Reddy, Y. D. Vankar // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 2001–2004.
49. Delaunay, T. Stereoselective Access to β -C-Glycosamines by Nitro-Michael Addition of Organolithium Reagents / T. Delaunay, T. Poisson, P. Jubault, X. Pannecoucke // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – V. 2014. – P. 3341–3345.
50. Rouzier, F. Practical Gram-Scale Synthesis of Either α - or β -Anomer of C-Vinyl Glycosides / F. Rouzier, R. Sillé, A. Nourry, A. Tessier, M. Pipelier, S. Guillaume // *Synthesis.* – 2019. – V. 51. – P. 2484–2488.
51. Navo, C. D. Oxygen by Carbon Replacement at the Glycosidic Linkage Modulates the Sugar Conformation in Tn Antigen Mimics / C. D. Navo, I. A. Bermejo, P. Oroz, P. Tovillas, I. Compañón, C. Matías, A. Avenoza, J. H. Busto, M. M. Zurbano, G. Jiménez-Osés, F. Corzana, J. M. Peregrina // *ACS Omega.* – 2018. – V. 3. – P. 18142–18152.
52. Bouwman, S. Stereoselective synthesis of fluorinated aminoglycosyl phosphonates / S. Bouwman, R. V. A. Orru, E. Ruijter // *Org. Biomol. Chem.* – 2014. – V. 13. – P. 1317–1321.
53. Delaunay, T. First synthesis of diethyl *N*-acetyl-glycosamine-1-difluoromethylphosphonate from 2-nitroglycals as phosphate analog / T. Poisson, P. Jubault, X. Pannecoucke // *J. Fluor. Chem.* – 2015. – V. 171. – P. 56–59.
54. Yu, C. Y. Solvent-Free and Stereoselective Synthesis of C-Glycosides by Michael-Type Addition of Enamino Esters to 2-Nitro-*D*-glucal / C. Y. Yu, Z. T. Huang, T. Zhang, Y. M. Jia // *Synlett.* – 2010. – P. 2174–2178.

55. Vedachalam, S. N-Heterocyclic Carbene Catalyzed C-Glycosylation: A Concise Approach from Stetter Reaction / S. Vedachalam, S. M. Tan, H. P. Teo, S. Cai, X. W. Liu // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14. – P. 174–177.
56. Holzapfel, C. W. Nitro-activated double bonds in Pd(0)-catalysed [3 + 2]-cycloaddition reactions / C. W. Holzapfel, T. L. van der Merwe // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – P. 2307–2310.
57. Schmidt, R. Diels-Alder Reaction of 2-Nitro Glycols: A new Route to the Synthesis of Benzopyrans / R. Schmidt, K. Pachamuthu // *Synlett.* – 2003. – P. 1355–1357.
58. Zhang, Q. Synthesis of Sugar-Fused Isoxazoline N-Oxides from 2-Nitroglycols / Q. Zhang, J. Sun, F. Zhang, B. Yu // *Eur. J. Org. Chem.* – 2010. – V. 2010. – P. 3579–3582.
59. Cai, S. Facile synthesis of carbohydrate-integrated isoxazolines through tandem [4+1] cycloaddition and rearrangement of 2-nitroglycols / S. Cai, S. Xiang, J. Zeng, B. K. Gorityala, X. W. Liu // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 8676–8878.
60. Лукашенко, А. В. Комплементарное сочетание *o*-хинонметидов и 3-(*N,N*-диэтиламино)акролеина – синтез 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов / А. В. Лукашенко, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2016. – Т. 52. – С. 711–715.
61. Lukashenko, A. V. Reaction of Push–Pull Enaminoketones and *in Situ* Generated *ortho*-Quinone Methides: Synthesis of 3-Acyl-4*H*-chromenes and 2-Acyl-1*H*-benzo[*f*]chromenes as Precursors for Hydroxybenzylated Heterocycles / A. V. Lukashenko, V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Y. N. Klimochkin // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – P. 1517–1528.
62. Осянин, В. А. Синтез 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов / В. А. Осянин, А. В. Лукашенко, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2014. – Т. 49. – С. 1663–1668.
63. René, L. A New General Approach to the Synthesis of Functionalized 4*H*-Chromenes / L. René // *Synthesis.* – 1989. – V. 1989. – P. 69–70.
64. Осипов, Д. В. Синтез 3-нитро-4*H*-бензо[*h*]хроменов / Д. В. Осипов, А. А. Артеменко, П. Е. Красников, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2023. – Т. 59. – С. 249–253.
65. Osyanin, V. A. Convenient one-step synthesis of 4-unsubstituted 2-amino-4*H*-chromene-2-carbonitriles and 5-unsubstituted 5*H*-chromeno[2,3-*b*]pyridine-3-carbonitriles from quaternary ammonium salts / V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Y. N. Klimochkin // *Tetrahedron.* – 2012. – V. 68. – P. 5612–5618.

66. Nikitina, P. A. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles / P. A. Nikitina, L. G. Kuz'mina, V. P. Perevalov, I. I. Tkach // *Tetrahedron*. – 2013. – V. 69. – P. 3249–3256.
67. Spasov, A. A. Synthesis, *in vitro* and *in vivo* evaluation of 2-aryl-4*H*-chromene and 3-aryl-1*H*-benzo[*f*]chromene derivatives as novel α -glucosidase inhibitors / A. A. Spasov, D. A. Babkov, D. V. Osipov, V. G. Klochkov, D. R. Prilepskaya, M. R. Demidov, V. A. Osyanin, Y. N. Klimochkin // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2019. – V. 29. – P. 119–123.
68. Balbi, A. Synthesis and biological evaluation of novel pyrazole derivatives with anticancer activity / A. Balbi, M. Anzaldi, C. Macciò, C. Aiello, M. Mazzei, R. Gangemi, P. Castagnola, M. Miele, C. Rosano, M. Viale // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – V. 46. – P. 5293–5309.
69. Li, X. Y. 3-Acyl-5-hydroxybenzofuran derivatives as potential anti-estrogen breast cancer agents: A combined experimental and theoretical investigation / X. Y. Li, B. F. He, H. J. Luo, N. Y. Huang, W. Q. Deng // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – V. 23. – P. 4617–4621.
70. Abdel-Megid, M. A convenient route for the synthesis of some new bi- and triheterocondensed uracils / M. Abdel-Megid // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2010. – V. 46. – P. 316–324.
71. Bargagna, A. Reaction of ketenes with *N,N*-disubstituted α -aminomethyleneketones. XII. Synthesis of *N,N*-disubstituted 4-amino-3-chloro-6-(2-methyl-1-propenyl) (2-phenylethenyl)-2*H*-pyran-2-ones / A. Bargagna, P. Schenone, F. Bondavalli, M. Longobardi // *J. Heterocycl. Chem.* – 1982. – V. 19. – P. 257–261.
72. Корженко, К. С. Взаимодействие кросс-сопряженных пуш-пульных енаминокетонов с 1,2-нафтохинон-1-метидами: синтез 3-арил-1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-онов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, П. Е. Красников, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений*. – 2018. – Т. 54. – С. 940–945.
73. Корженко, К. С. [4+2]-Циклоприсоединение пуш-пульных стиролов к 1,2-нафтохинон-1-метидам: синтез 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов / К. С. Корженко, А. С. Юшкова, Д. А. Рашепкина, О. П. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений*. – 2023. – Т. 59. – С. 745–751.
74. Sasaki, M. Perinadine A, a Novel Tetracyclic Alkaloid from Marine-Derived Fungus *Penicillium citrinum* / M. Sasaki, M. Tsuda, M. Sekiguchi, Y. Mikami, J. Kobayashi // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – P. 4261–4264.
75. Huang, Y. Y. Catalytic Asymmetric Reactions with *N,O*-Aminals / Y. Y. Huang, C. Cai, X. Yang, Z. C. Lv, U. Schneider // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 5747–5763.
76. Hamon, M. Intra- and Intermolecular Alkylation of *N,O*-Acetals and π -Activated Alcohols Ccatalyzed by *in Situ* Generated Acid / M. Hamon, N. Dickinson, A. Devineau, D. Bolien, M. J.

- Tranchant, C. Taillier, I. Jabin, D. C. Harrowven, R. J. Whitby, A. Ganesan, V. Dalla // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 1900–1912.
77. Yamazaki, N. Alkaloid synthesis Utilizing cyclic N,O-Acetals / N. Yamazaki, C. Kibayashi // *J. Synth. Org. Chem Jpn.* – 2003. – V. 61. – P. 868–881.
78. Bruno, O. Synthesis and pharmacological evaluation of 2,5-cycloamino-5*H*-[1]benzopyrano[4,3-*d*]pyrimidines endowed with in vitro antiplatelet activity / O. Bruno, C. Brullo, A. Ranise, S. Schenone, F. Bondavalli, E. Barocelli, V. Ballabeni, M. Chiavarini, M. Tognolini, M. Impicciatore // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2001. – V. 11. – P. 1397–1400.
79. Jurd, L. New anti-tumor agents. 2. Benzopyranylamine compounds / L. Jurd // *J. Heterocycl. Chem.* – 1996. – V. 33. – P. 1919–1925.
80. Li, Q. Y. Characterization of a novel non-steroidal glucocorticoid receptor antagonist / Q. Y. Li, M. Zhang, T. M. Hallis, T. A. DeRosier, J. M. Yue, Y. Ye, D. E. Mais, M. W. Wang // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2010. – V. 391. – P. 1531–1536.
81. Sasaki, M. Perinadine A, a novel Tetracyclic alkaloid from Marine-derived Fungus *penicillium citrinum* / M. Sasaki, M. Tsuda, M. Sekiguchi, Y. Mikami, J. Kobayashi // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – P. 4261–4264.
82. Botteghi, C. A New Efficient Route to *Tolterodine* / C. Botteghi, T. Corrias, M. Marchetti, S. Paganelli, O. Piccolo // *Org. Process Res. Dev.* – 2002. – V. 6. – P. 379–383.
83. Корженко, К. С. Методы получения 2-аминохроманов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 217–223.
84. Osyanin, V. A. Catalyst-Free Synthesis of Chromane-type N,O-acetals via Intramolecular Addition of Phenols to Enamines / V. A. Osyanin, D. V. Osipov, I. V. Melnikova, K. S. Korzhenko, I. A. Semenova, Y. N. Klimochkin // *Synthesis.* – 2020. – V. 52. – P. 3604–3621.
85. Korzhenko, K. S. Transamination of 2-piperidinochromanes with (het)arylamines as a convenient route to 2-(het)arylaminochromanes / K. S. Korzhenko, V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Y. N. Klimochkin // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – P. 265–267.
86. Vdovenko, S. I. Steric effects on the mechanism of reaction of nucleophilic substitution of β -substituted alkoxyvinyl trifluoromethyl ketones with four secondary amines / S. I. Vdovenko, I. I. Gerus, V. P. Kukhar // *J. Phys. Org. Chem.* – 2007. – V. 20. – P. 190–200.
87. Theppawong, A. Synthesis of Novel Aza-aromatic Curcuminoids with Improved Biological Activities towards Various Cancer Cell Lines / A. Theppawong, T. Van de Walle, C. Grootaert, M. Bultinck, T. Desmet, J. Van Camp, M. D'hooghe // *ChemistryOpen.* – 2018. – V. 7. – P. 381–392.

88. Ali, T. E. S. 3-Formylchromones as diverse building blocks in heterocycles synthesis / T. E. S. Ali, M. A. Ibrahim, N. M. El-Gohary, A. M. El-Kazak // *Eur. J. Chem.* – 2013. – V. 4. – P. 311–328.
89. Liao, J. Y. Three-component reactions of isocyanoacetates, amines and 3-formylchromones initiated by an unexpected *aza*-Michael addition / J. Y. Liao, W. J. Yap, J. E. Wu, M. W. Wong, Y. Zhao // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 9067–9070.
90. Baral, E. R. A catalyst- and solvent-free thermal multicomponent approach for the construction of diverse and polysubstituted 2-aminopyridines and their antibacterial activity / E. R. Baral, K. Sharma, M. S. Akhtar, Y. R. Lee // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – P. 10285–10297.
91. Gupta, S. An efficient approach for the synthesis of 5-hydroxy-chromeno[2,3-*b*]pyridines under catalyst and solvent free conditions / S. Gupta, J. M. Khurana // *Green Chem.* – 2017. – V. 19. – P. 4153–4156.
92. Poudel, T. N. Eco-friendly synthesis of diverse and valuable 2-pyridones by catalyst- and solvent-free thermal multicomponent domino reaction / T. N. Poudel, Y. R. Lee, S. H. Kim // *Green Chem.* – 2015. – V. 17. – P. 4579–4586.
93. Shelke, S. Ultrasonicated synthesis of 1-(2-hydroxyaryl)-3-(pyrrolidin-1-yl)-prop-2-en-1-ones and their antimicrobial screening / S. Shelke, M. Sonawane, B. Karale, C. Gill // *Nat. Preced.* – 2019. – P. 4579–4586.
94. C. K. Ghosh. Triethylamine-mediated transformation of 4-oxo-4*H*-1-benzopyran-3-carboxaldehyde / C. K. Ghosh, C. Bandyopadhyay, N. Tewari // *J. Org. Chem.* – 1984. – V. 49. – P. 2812–2815.
95. Korzhenko, K. S. Divergent Pathways for Reactions of 3-Formylchromone with Cyclic Secondary Amines in Alcoholic Media / K. S. Korzhenko, D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Y. N. Klimochkin // *SynOpen.* – 2019. – V. 3. – P. 164–168.
96. al-Rashida, M. Discovery of new chromone containing sulfonamides as potent inhibitors of bovine cytosolic carbonic anhydrase / M. al-Rashida, M. Ashraf, B. Hussain, S. A. Nagra, G. Abbas // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – V. 19. – P. 3367–3371.
97. Осянин, В. А. 4*H*-Хромены как 1,3-биэлектрофилы в реакции с 2-аминобензимидазолом: синтез пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, К. С. Корженко, О. П. Демидов, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 588–593.
98. Осянин, В. А. Реакции β-карбонилзамещенных 4*H*-хроменов и 1*H*-бензо[*f*]хроменов с 5-аминопиразолами / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, К. С. Корженко, О. П. Демидов, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 305–313.

99. Ji, X. Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling of Aromatic Primary Amines and Alkenes under Molecular Oxygen: Stereoselective Assembly of (*Z*)-Enamines / X. Ji, H. Huang, W. Wu, X. Li, H. Jiang // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 11155–11162.
100. Gomha, S. M. An efficient synthesis of functionalised 2-(heteroaryl)-3*H*-benzo[*f*]chromen-3-ones and antibacterial evaluation / S. M. Gomha, H. M. Abdel-Aziz // *J. Chem. Res.* – 2013. – V. 37. – P. 298–303.
101. Badran, A. S. Chemical reactivity of 3-substituted-6,8-dimethylchromones towards 1*H*-benzimidazol-2-ylacetonitrile and 5-amino-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-one: Spectroscopic, theoretical and in silico ADME studies / A. S. Badran, M. A. Ibrahim // *J. Mol. Struct.* – 2023. – V. 1291. – P. 136023.
102. Ni, C. Synthesis of 1,2-Fused Benzimidazoles by Amine-initiated [3 + 3] Annulations of β' -acetoxy Allenates with 1C,3N-Bisnucleophiles / C. Ni, S. Pan, C. Yuan, S. Qin // *J. Org. Chem.* – 2023. – V. 88. – P. 8937–8945.
103. Perin, N. Amino substituted benzimidazo[1,2-*a*]quinolines: antiproliferative potency, 3D QSAR study and DNA binding properties / N. Perin, R. Nhili, M. Cindrić, B. Bertoša, D. Vušak, I. Martin-Kleiner, W. Laine, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M. H. David-Cordonnier, M. Hranjec // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – V. 122. – P. 530–545.
104. Levitz, A. Synthesis and effect of heterocycle modification on the spectroscopic properties of a series of unsymmetrical trimethine cyanine dyes / A. Levitz, S. T. Ladani, D. Hamelberg, M. Henary // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 105. – P. 238–249.
105. Coelho, F. L. Benzothiazole merocyanine dyes as middle pH optical sensors / F. L. Coelho, R. da Costa Duarte, C. de Ávila Braga, J. M. Toldo, P. F. Bruno Gonçalves, F. da Silveira Santos, F. S. Rodembusch // *Dyes Pigm.* – 2020. – V. 176. – P. 108193.
106. Kang, Y. Highly selective turn-on red fluorescence probes for visualization of the G-quadruplexes DNA in living cells / Y. Kang, C. Wei // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2022. – V. 267. – P. 120518.
107. Martins, T. D. Synthesis, characterization and protein-association of dicyanomethylene squaraine dyes / T. D. Martins, M. L. Pacheco, R. E. Boto, P. Almeida, J. P. S. Farinha, L. V. Reis // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 147. – P. 120–129.
108. Корженко, К. С. Реакции электронно-дефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия / К. С. Корженко, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2022. – Т. 58. – С. 634–638.

109. Осипов, Д. В. Реакции β -нитрозамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов и бензофуранов с нуклеофилами / Д. В. Осипов, А. А. Артеменко, К. С. Корженко, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, В. А. Осянин // Журн. орг. химии. – 2023. – Т. 59. – С. 382–399.
110. Katritzky, A. R. Bridged cyanine dyes. part 1. 1-(*N*-methyl-4-pyridinio)-3-(*N*-methylpyridylene)cyclopenta-1,4-dienes / A. R. Katritzky, W. Q. Fan, Q. L. Li // J. Heterocycl. Chem. – 1988. – V. 25. – P. 1311–1314.
111. Palomo, C. Recent Advances in the Catalytic Asymmetric Nitroaldol (Henry) Reaction / M. Oiarbide, A. Laso // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – V. 2007. – P. 2561–2574.
112. Boruwa, J. Catalytic asymmetric henry reaction / J. Boruwa, N. Gogoi, P. P. Saikia, N. C. Barua // Tetrahedron: Asymmetry. – 2006. – V. 17. – P. 3315–3326.
113. Milner, S. E. Biocatalytic approaches to the henry (Nitroaldol) Reaction / S. E. Milner, T. S. Moody, A. R. Maguire // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – V. 2012. – P. 3059–3067.
114. Singh, N. Advances in Henry Reaction: A Versatile Method in Organic Synthesis / N. Singh, J. Pandey // Mini-Rev. Org. Chem. – 2020. – V. 17. – P. 297–308.
115. Ляпустин, Д. Н. Последние достижения в химии двухуглеродных нитросодержащих синтетических эквивалентов / Д. Н. Ляпустин, В. В. Федотов, Е. Н. Уломский, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин // Успехи химии – 2023. – Т. 92. – С. RCR5077.
116. Namboothiri, I. α -Functionalization of Nitroalkenes and Its Applications in Organic Synthesis / I. Namboothiri, D. Nair, T. Kumar // Synlett. – 2016. – V. 27. – P. 2425–2442.
117. Recent Progress in the Field of Cycloaddition Reactions Involving Conjugated Nitroalkenes / A. Łapczuk-Krygier, A. Kačka-Zych, K. Kula // Curr. Chem. Lett. – 2019. – V. 8. – P. 13–38.
118. Pavilek, B. Trisubstituted push-pull nitro alkenes / B. Pavilek, V. Milata // Arkivoc. – 2021. – V. 2020. – P. 401–421.
119. Halimehjani, A. Z. Part I: Nitroalkenes in the synthesis of heterocyclic compounds / A. Z. Halimehjani, I. N. N. Namboothiri, S. E. Hooshmand // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 48022–48084.
120. Halimehjani, A. Z. Nitroalkenes in the Synthesis of Carbocyclic Compounds / A. Z. Halimehjani, I. N. N. Namboothiri, S. E. Hooshmand // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 31261–31299.
121. Лукашенко, А. В. Циклоприсоединение пуш-пульных олефинов к *o*-метиленихинонам. Синтез и свойства высокополяризованных 3-замещенных 4*H*-хроменов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: специальность 02.00.03 / Лукашенко Антон Владимирович. – Самара, 2019 – 187 с.

122. Mandha, S. R. “One-pot” access to dihydrofurans via tandem oxidative difunctionalization and ring contraction of aminopyrans / S. R. Mandha, M. Alla, J. B. Nanubolu // *Org. Biomol. Chem.* – 2014. – V. 12. – P. 4412–4420.
123. Демидов, М. Р. Окислительная перегруппировка 4*H*-хроменов в 2-ароилбензофураны под действием диоксида селена / М. Р. Демидов, М. Ю. Лапшина, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2017. – Т. 53. – С. 1053–1056.
124. Корженко, К. С. Окислительная перегруппировка 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов в 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фураны / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 599–601.
125. Srivastava, V. Synthesis of 1-(3',4',5'-trimethoxy)phenyl naphtho[2,1-*b*]furan as a novel anticancer agent / V. Srivastava, A. S. Negi, J. K. Kumar, U. Faridi, B. S. Sisodia, M. P. Darokar, S. Luqman, S. P. S. Khanuja // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – V. 16. – P. 911–914.
126. Caboni, L. “True” Antiandrogens—selective Non-Ligand-binding Pocket disruptors of androgen Receptor–coactivator Interactions: novel Tools for prostate Cancer / L. Caboni, G. K. Kinsella, F. Blanco, D. Fayne, W. N. Jagoe, M. Carr, D. C. Williams, M. J. Meegan, D. G. Lloyd // *J. Med. Chem.* – 2012. – V. 55. – P. 1635–1644.
127. Murakami, C. Chemical composition and antimicrobial Activity of essential Oils from chromolaena laevigata during flowering and fruiting Stages / C. Murakami, J. H. G. Lago, F. F. Perazzo, K. S. Ferreira, M. E. L. Lima, P. R. H. Moreno, M. C. M. Young // *Chem. Biodivers.* – 2013. – V. 10. – P. 621–627.
128. DellaGreca, M. Benzocoumarins from the rhizomes of juncus acutus / M. DellaGreca, A. Fiorentino, M. Isidori, L. Previtera, F. Temussi, A. Zarrelli // *Tetrahedron.* – 2003. – V. 59. – P. 4821–4825.
129. Zhuo, J. R. Base-mediated [4+2] annulation of electron-deficient nitrobenzoheterocycles and α,α -dicyanoalkenes in water: facile access to structurally diverse functionalized dibenzoheterocyclic compounds / J. R. Zhuo, B. X. Quan, J. Q. Zhao, M. L. Zhang, Y. Z. Chen, X. M. Zhang, W. C. Yuan // *Tetrahedron.* – 2020. – V. 76. – P. 131115.
130. Korzhenko, K. S. Divergent transformations of 2-Nitro-1*H*-benzo[*f*]chromenes in reactions with Alkylidenemalononitriles: access to Naphtho[2,1-*b*]furans via Base-mediated Pyran ring Contraction / K. S. Korzhenko, A. S. Yushkova, D. V. Osipov, D. A. Rashchepkina, O. P. Demidov, V. A. Osyanin // *Org. Lett.* – 2024. – V. 26. – P. 1310–1315.
131. Korotaev, V. Y. Synthesis of electron-deficient dienes bearing a chromonyl moiety via the reaction of 3-formylchromones with ylidenemalononitriles and ethyl α -cyano- β -methylcinnamate

- / V. Y. Korotaev, A. Y. Barkov, I. B. Kutyashev, A. V. Safrygin, V. Y. Sosnovskikh // *Tetrahedron*. – 2014. – V. 70. – P. 3584–3589.
132. Yao, R. Generalized mechanistic Framework for Ethane Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation on Molybdenum Oxide Catalysts / R. Yao, J. E. Herrera, L. Chen, Y. H. C. Chin // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – P. 6952–6968.
133. Korotaev, V. Y. Domino reaction of 3-nitro-2-(trifluoromethyl)-2*H*-chromenes with 2-(1-phenylalkylidene)malononitriles: synthesis of functionalized 6-(trifluoromethyl)-6*H*-dibenzo[*b,d*]pyrans and a rare case of [1,5] sigmatropic shift of the nitro group / V. Y. Korotaev, A. Y. Barkov, V. Y. Sosnovskikh // *Tetrahedron*. – 2013. – V. 69. – P. 9642–9647.
134. Łapczuk-Krygier, A. A DFT computational study on the molecular mechanism of the nitro group migration in the product derived from 3-nitro-2-(trifluoromethyl)-2*H*-chromene and 2-(1-phenylpropylidene)malononitrile / A. Łapczuk-Krygier, V. Y. Korotaev, A. Y. Barkov, V. Y. Sosnovskikh, E. Jasińska, R. Jasiński // *J. Fluor. Chem.* – 2014. – V. 168. – P. 236–239.
135. Nie, G. Enantioselective Synthesis of Pyrazolo[3,4-*b*]pyridone Derivatives with Antifungal Activities against *Phytophthora capsici* and *Colletotrichum fructicola* / G. Nie, J. Sun, C. Mou, K. Tang, Y. R. Chi, T. Li // *Org. Lett.* – 2023. – V. 25. – P. 134–139.
136. Zeng, Q. An efficient synthesis of 2-aminothiophenes via the Gewald reaction catalyzed by enzymes in ionic liquids / Q. Zeng, Y. Hui, Y. Wang, K. Wen, J. Huang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Zhang // *J. Mol. Struct.* – 2023. – V. 1294. – P. 136511.
137. Saha, A. Photoinduced [3+2] Cycloaddition of Carbenes and Nitriles: A Versatile Approach to Oxazole Synthesis / A. Saha, C. Sen, S. Guin, C. Das, D. Maiti, S. Sen, D. Maiti // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. – V. 62. – P. e20230891.
138. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Структура вещества и реакционная способность / Пер. с англ. – М.: ХИМИЯ, 1987. – 696 с.
139. Ganguly, B. Conformational analysis of 2-(1-adamantyl)-3-hydroxybutyric acid by ¹H NMR spectroscopy and computational studies / B. Ganguly, A. Singh, N. Basarić, M. Matković, K. Mlinarić-Majerski // *J. Mol. Struct.* – 2008. – V. 888. – P. 238–243.
140. Chen, D. Synthesis of Spiroisoxazolines via an Oximation/De aromatization Cascade under Air / D. Chen, T. He, Y. Huang, J. Luo, F. Wang, S. Huang // *Org. Lett.* – 2020. – V. 22. – P. 4429–4434.
141. Qi, M. Rapid Assembly of Spiroisoxazolidines by [4 + 1] Dearomative Spiroannulation of α -Bromo- β -naphthol and Nitroolefin / M. Qi, M. Li, L. Bai, J. Liu, X. Luan // *J. Org. Chem.* – 2023. – V. 88. – P. 5997–6007.
142. René, L. Sur la synthèse d'alkoxy-2 nitro-3 2*H*-chroménes / L. René, M. Faulques, R. Royer // *J. Heterocycl. Chem.* – 1982. – V. 19. – P. 691–692.

143. Guo, Z. W. Construction of Chiral Multi-Functionalized Polyheterocyclic Benzopyran Derivatives by Using an Asymmetric Organocatalytic Domino Reaction / Z. W. Guo, X. S. Li, W. D. Zhu, J. W. Xie // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – V. 2012. – P. 6924–6932.
144. Mukherjee, P. Spirocyclopropanes from Intramolecular Cyclopropanation of Pyranopyrazoles and Pyranopyrimidine-diones and Lewis Acid Mediated (3 + 2) Cycloadditions of Spirocyclopropylpyrazolones / P. Mukherjee, A. R. Das // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – P. 2794–2802.
145. Medishetti, N. Molecular-Iodine-promoted Synthesis of Dihydrobenzofuran-3,3-dicarbonitriles through a Novel Rearrangement / N. Medishetti, A. Kale, J. Nanubolu, K. Atmakur // *Synlett.* – 2019. – V. 30. – P. 293–298.
146. Achar, T. K. PIDA–I₂ mediated direct vicinal difunctionalization of olefins: iodoazidation, iodoetherification and iodoacyloxylation / T. K. Achar, S. Maiti, P. Mal // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – P. 4654–4663.
147. CrysAlisPro, version 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crysalis>
148. Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
149. Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
150. Dolomanov, O. V. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. J. Puschmann // *Appl. Crystallogr.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
151. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
152. Lee, G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / G. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
153. Gaussian 09, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari,

A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox // Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT – 2016.

154. Marenich, A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 6378–6396.

155. Dauzonne, D. A convenient Synthesis of 2-(2-Nitroethyl)-Phenols / D. Dauzonne, R. Royer // *Synthesis.* – 1984. – P. 1054–1057.

156. Kiyani, H. A cost-effective and green aqueous synthesis of 3-substituted coumarins catalyzed by potassium phthalimide / H. Kiyani, M. D. Daroonkala // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2015. – V. 29. – P. 449–456.