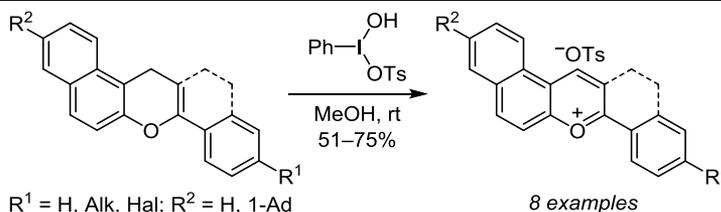


Окисление 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов реагентом Козера – синтез тозилатов бензофлавилия

Виталий А. Осянин^{1*}, Максим Р. Демидов¹,
Дмитрий В. Осипов¹, Юрий Н. Климошкин¹

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: VOsyarin@mail.ru

Поступило 6.04.2020
Принято 22.04.2020



При окислении 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов реагентом Козера в среде метанола получена серия тозилатов бензофлавилия. Данная реакция является первым примером использования соединений поливалентного иода для получения ареноконденсированных пирилиевых солей.

Ключевые слова: 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромены, реагент Козера, тозилаты бензофлавилия, окислительная ароматизация.

Интерес к разработке методов синтеза пирилиевых солей и их ареноконденсированных аналогов обусловлен как возможностью их применения для синтеза различных гетероциклических соединений, получение которых из других субстратов подчас весьма затруднительно,¹ так и их широким использованием в разработке новых материалов с ценными оптическими свойствами.² Особый интерес представляют соли флавилия (2-арилбензопирилия или 2-арилхроменилия), которые ответственны за окраску многих цветов и листьев растений и обладают разнообразным биологическим действием,³ например выделенные из торфяного мха сфагнорубины В и С – природные поликонденсированные флавилиевые соли (рис. 1).⁴

Обычно аренопирилиевые соли образованы такими анионами, как Cl^- , BF_4^- и ClO_4^- . Известно, что природа аниона пирилиевой соли сильно влияет на ее растворимость и, как следствие, на легкость выделения и очистки, а также на стабильность при хранении. Кроме того, возможность проведения реакции в неводных растворителях при условии растворимости соли позволяет оказывать влияние на реакцию способностью катиона путем варьирования природы растворителя. Если сравнивать тозилаты, которые получают конденсацией ациклических предшественников в присутствии сильной *n*-толуолсульфокислоты, с тетрафторборатами и перхлоратами, то часто у тозилатов

более низкие температуры плавления из-за наличия менее симметричного аниона, но термически они более стабильны и лучше растворимы в органических растворителях. Природа аниона также оказывает существенное влияние и на фотофизические свойства солей.⁵ При этом число описанных в литературе тозилатов бензопирилия ограничивается несколькими примерами.⁶

Реагент Козера, или [гидроксид(тозилокси)ид]бензол (**1**), широко применяется в органической химии как мягкий селективный окислитель в первую очередь для деароматизации фенолов, α -окисления карбонильных соединений, расширения и сужения циклов, синтеза арилиодониевых солей, диокситозилирования алкенов и других превращений.⁷ Однако для получения

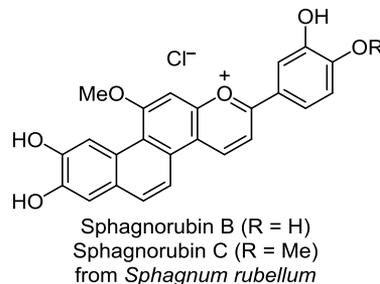
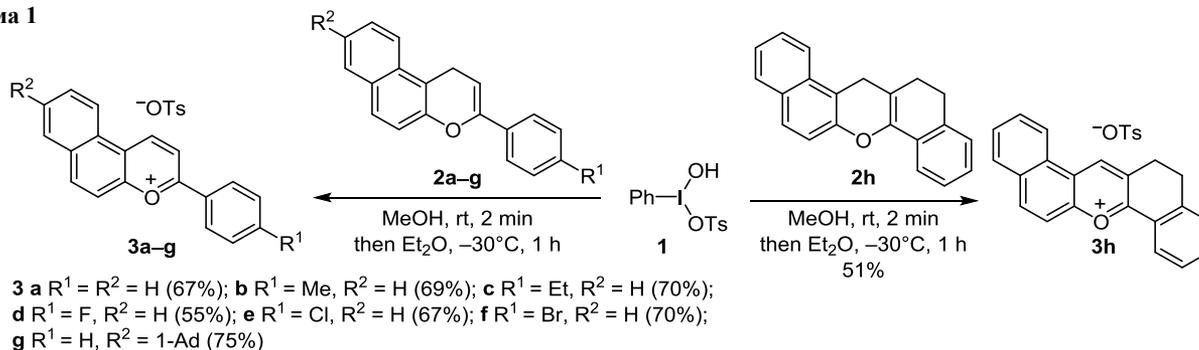


Рисунок 1. Природные поликонденсированные флавилиевые соли.

Схема 1

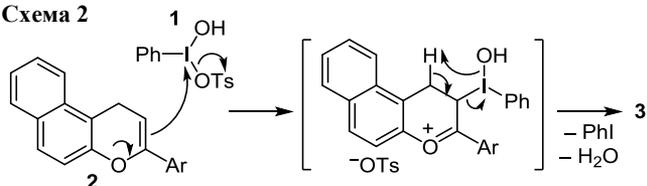


пирилевых солей и их бензоаналогов он ранее не использовался.

Мы показали, что при взаимодействии 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов **2a–g** с реагентом Козера **1** в среде MeOH при комнатной температуре образуются тозилаты 3-арилбензо[*f*]хромен-4-ия **3a–g** с выходами 55–75%. В случае 12,14-дигидро-13*H*-дibenзо[*a,h*]ксантена **2h** синтезирован тозилат 12,13-дигидродibenзо[*a,h*]ксантен-7-ия **3h** с выходом 51% (схема 1). Наличие в составе реагента Козера **1** электрофильного атома иода(III) и хорошей уходящей тозилатной группы обеспечивает быстрое протекание процесса окисления, завершающегося в течение 1–2 мин. После добавления реагента Козера **1** к суспензии бензохромена **2** в MeOH происходит его быстрое растворение с образованием темноокрашенного раствора, из которого тозилат **3** может быть выделен добавлением Et₂O. Полученные тозилаты **3a–h** стабильны в кристаллическом состоянии, а также в растворах MeCN и MeOH, но разлагаются в растворе ДМСО. При этом их растворы в MeOH обладают интенсивной зеленой флуоресценцией.

Механизм реакции, по-видимому, включает электрофильное присоединение иода(III) по электронобогатенной двойной связи фрагмента винилового эфира в составе бензохромена, сопровождающееся отщеплением тозилат-аниона, с последующим внутримолекулярным *син*-элиминированием (схема 2).

Схема 2



Таким образом, реагент Козера **1** одновременно является и окислителем, и источником аниона бензофлавиловой соли. А протекание реакции полностью в нейтральной среде создает преимущества при использовании ацидофобных субстратов.

В спектрах ЯМР ¹H полученных тозилатов **3a–g** наиболее дезэкранированным является сигнал H-1, который проявляется в виде дублета с ³*J* = 8.8–9.1 Гц в области 10.11–10.25 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C характеристичными являются сигналы атомов углерода 1-CH,

C-4a и C-3, которые резонируют соответственно при 150.9–151.6, 158.6–159.3 и 171.2–172.8 м. д. Наличие тозилат-аниона в спектрах ЯМР ¹H подтверждается синглетными сигналами метильных протонов при 2.29–2.31 м. д. и дублетными сигналами с ³*J* = 7.6–8.6 Гц в области 7.12–7.64 (H-2,6) и 7.60–7.78 м. д. (H-3,5). В спектрах ЯМР ¹³C атомам углерода тозилат-аниона отвечают сигналы при 20.0 (CH₃), 125.6 (C-2,6), 128.4–128.5 (C-3,5), 140.3–140.4 (C-4) и 142.0–142.3 м. д. (C-1).

Разработанная реакция окисления 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов реагентом Козера является первым примером получения ареноконденсированных пирилевых солей с тозилат-анионом из хроменов. Стабильность реагента Козера, его доступность и легкость в обращении, быстрота протекания реакции делают данный метод привлекательным и для окислительной ароматизации других производных пирана.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1, оснащеном приставкой Specac Diamond ATR GS 10800-B. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C (400 и 100 МГц соответственно), а также COSY, NOESY, ¹H–¹³C HMQC, ¹H–¹³C HMQC (для соединений **3b,h**) и DEPT зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CD₃OD или CD₃CN, внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей (CD₃OD: 3.31 м. д. для ядер ¹H и 49.0 м. д. для ядер ¹³C; CD₃CN: 1.94 м. д. для ядер ¹H и 1.32 м. д. для ядер ¹³C). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем (Merck M60 F₂₅₄), проявление в УФ свете.

Исходные соединения **2a–h** получены по описанному ранее методу.⁸

Получение тозилатов бензофлавилия 3a–h (общая методика). К суспензии 0.5 ммоль 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромена **2a–g** или 12,14-дигидро-13*H*-дibenзо[*a,h*]ксантена **2h** в 2 мл MeOH при комнатной температуре и перемешивании добавляют 0.24 г (0.6 ммоль) реагента Козера **1**. Полученный раствор перемешивают в течение 2 мин, разбавляют 8 мл Et₂O и выдерживают

в течение 1 ч при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают Et_2O .

Тозилат 3-фенилбензо[*f*]хромен-4-ия (3а). Выход 143 мг (67%), оранжевые кристаллы, т. пл. $189\text{--}192\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601, 1585, 1553, 1528, 1491, 1450, 1402, 1337, 1213, 1196, 1167, 1140, 1117, 1103, 1032, 1011, 829, 770, 756, 714, 677, 562. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH_3 Ts); 7.13 (2H, д, *J* = 8.0, H-3,5 Ts); 7.64 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ts); 7.78 (2H, т, *J* = 7.6, H-3,5 Ph); 7.86 (1H, т, *J* = 7.5, H-4 Ph); 7.91–7.96 (1H, м, H Ar); 8.00–8.05 (1H, м, H Ar); 8.26 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.30 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.58 (2H, д, *J* = 7.6, H-2,6 Ph); 8.80 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.94 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 10.25 (1H, д, *J* = 8.9, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 116.9 (CH); 117.3 (CH); 123.6; 123.8 (CH); 125.6 (2,6-CH Ts); 128.0; 128.4 (3,5-CH Ts); 128.9; 129.6 (2CH Ph); 130.0 (CH); 130.1 (2CH Ph); 130.2 (CH); 131.0 (CH); 131.9; 136.5 (CH); 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 143.4 (CH); 151.5 (1-CH); 159.1 (C-4a); 172.6 (C-3). Найдено, %: C 72.95; H 4.66; S 7.37. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 72.88; H 4.70; S 7.48.

Тозилат 3-(*m*-толил)бензо[*f*]хромен-4-ия (3б). Выход 152 мг (69%), красно-оранжевые кристаллы, т. пл. $152\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.30 (3H, с, CH_3 Ts); 2.50 (3H, с, CH_3); 7.14 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ts); 7.57 (2H, д, *J* = 8.2, H-3,5 Ar); 7.65 (2H, д, *J* = 8.0, H-3,5 Ts); 7.88–7.92 (1H, м, H-8); 7.97–8.01 (1H, м, H-9); 8.21–8.27 (2H, м, H-6,7); 8.45 (2H, д, *J* = 8.2, H-2,6 Ar); 8.75 (1H, д, *J* = 9.1, H-5); 8.85–8.91 (2H, м, H-2,10); 10.16 (1H, д, *J* = 8.8, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 20.9 (CH_3); 116.9 (7-CH); 117.0 (2-CH); 123.0; 123.6 (10-CH); 125.6 (2,6-CH Ts); 126.1; 127.9; 128.5 (3,5-CH Ts); 129.7 (2,6-CH Ar); 130.0 (2CH); 130.9 (9-CH); 131.0 (3,5-CH Ar); 131.8; 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 142.8 (5-CH); 149.4 (CCH_3); 150.9 (1-CH); 158.6 (C-4a); 172.7 (C-3). Найдено, %: C 73.20; H 4.96; S 7.15. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 73.28; H 5.01; S 7.24.

Тозилат 3-(4-этилфенил)бензо[*f*]хромен-4-ия (3с). Выход 160 мг (70%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. $156\text{--}159\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.32 (3H, т, *J* = 7.6, CH_2CH_3); 2.30 (3H, с, CH_3 Ts); 2.83 (2H, к, *J* = 7.6, CH_2CH_3); 7.15 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ts); 7.62–7.67 (4H, м, H-3,5 Ts, H-3,5 Ar); 7.91–7.96 (1H, м, H Ar); 8.03 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 8.26 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.29 (1H, д, *J* = 9.4, H Ar); 8.52 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ar); 8.78 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.89–8.95 (2H, м, H Ar); 10.20 (1H, д, *J* = 8.8, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 14.0 (CH_2); 20.0 (CH_3 Ts); 29.0 (CH_3); 116.9 (CH); 117.1 (CH); 123.2 (C); 123.7 (CH); 125.6 (2,6-CH Ts); 126.4; 128.0; 128.4 (3,5-CH Ts); 129.8 (2CH); 129.9 (2CH); 130.0 (2CH); 130.9 (CH); 131.9; 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 142.8 (CH); 150.9 (1-CH); 155.4; 158.7 (C-4a); 172.8 (C-3). Найдено, %: C 73.63; H 5.25; S 6.91. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 73.66; H 5.30; S 7.02.

Тозилат 3-(4-фторфенил)бензо[*f*]хромен-4-ия (3д). Выход 123 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. $208\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$

(с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601, 1587, 1557, 1528, 1495, 1450, 1422, 1404, 1339, 1238, 1215, 1194, 1169, 1117, 1030, 1007, 843, 827, 783, 768, 679, 565. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.31 (3H, с, CH_3 Ts); 7.12 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ts); 7.53 (2H, т, *J* = 8.7, H-3,5 Ar); 7.60 (2H, д, *J* = 8.0, H-3,5 Ts); 7.97–8.01 (1H, м, H Ar); 8.05–8.10 (1H, м, H Ar); 8.26 (1H, д, *J* = 9.4, H Ar); 8.29 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.60 (2H, д, *J* = 8.9, *J* = 5.3, H-2,6 Ar); 8.76 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.80 (1H, д, *J* = 9.4, H Ar); 8.88 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 10.11 (1H, д, *J* = 8.9, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 20.0 (CH_3 Ts); 116.9 (CH); 117.1 (CH); 117.5 (д, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.9, 3,5-CH Ar); 123.4; 123.7 (CH); 125.6 (2,6-CH Ts, C); 128.0; 128.4 (3,5-CH Ts); 130.0 (CH); 130.2 (CH); 131.0 (CH); 131.9; 132.9 (д, $^3J_{\text{CF}}$ = 10.5, 2,6-CH Ar); 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 143.4 (CH); 151.4 (1-CH); 159.0 (C-4a); 169.3 (д, $^1J_{\text{CF}}$ = 261.3, CF); 171.5 (C-3). Найдено, %: C 70.01; H 4.24; S 7.07. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{FO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 69.94; H 4.29; S 7.18.

Тозилат 3-(4-хлорфенил)бензо[*f*]хромен-4-ия (3е). Выход 139 мг (67%), оранжевые кристаллы, т. пл. $188\text{--}191\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH_3 Ts); 7.12 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 Ts); 7.62 (2H, д, *J* = 8.1, H-3,5 Ts); 7.75 (2H, д, *J* = 8.5, H-3,5 Ar); 7.90–7.95 (1H, м, H Ar); 7.99–8.04 (1H, м, H Ar); 8.24 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.28 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.53 (2H, д, *J* = 8.5, H-2,6 Ar); 8.78 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.89–8.93 (2H, м, H Ar); 10.22 (1H, д, *J* = 9.2, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 116.9 (CH); 117.3 (CH); 123.7 (C); 123.8 (CH); 125.6 (2,6-CH Ts); 127.5 (C); 127.9 (C); 128.5 (3,5-CH Ts); 130.1; 130.3; 130.4 (2CH); 131.0 (2CH); 131.1; 131.8; 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 143.0; 143.6 (CH); 151.6 (1-CH); 159.1 (C-4a); 171.2 (C-3). Найдено, %: C 67.40; H 4.12; S 6.80. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 67.46; H 4.14; S 6.93.

Тозилат 3-(4-бромфенил)бензо[*f*]хромен-4-ия (3ф). Выход 178 мг (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. $182\text{--}185\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1597, 1584, 1551, 1531, 1503, 1487, 1450, 1406, 1339, 1198, 1167, 1148, 1119, 1105, 1072, 1034, 1013, 1005, 835, 826, 781, 756, 681, 565. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.31 (3H, с, CH_3 Ts); 7.13 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 Ts); 7.60 (2H, д, *J* = 8.1, H-3,5 Ts); 7.97 (2H, д, *J* = 8.7, H-3,5 Ar); 7.99–8.03 (1H, м, H Ar); 8.06–8.11 (1H, м, H Ar); 8.27 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.30 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.40 (2H, д, *J* = 8.7, H-2,6 Ar); 8.78 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.82 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.89 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 10.13 (1H, д, *J* = 9.2, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 116.9 (2CH); 123.8 (CH, C); 125.6 (2,6-CH Ts); 128.0 (2C); 128.4 (3,5-CH Ts); 130.1 (CH); 130.3 (CH); 130.8 (2CH); 131.1 (CH); 131.9 (2C); 133.5 (2CH); 140.3 (C-4 Ts); 142.2 (C-1 Ts); 143.7 (CH); 151.5 (1-CH); 159.3 (C-4a); 171.7 (C-3). Найдено, %: C 61.49; H 3.82; S 6.24. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 61.55; H 3.77; S 6.32.

Тозилат 8-(адамантан-1-ил)-3-фенилбензо[*f*]хромен-4-ия (3г). Реакцию проводят в смеси 2 мл MeOH и 5 мл CH_2Cl_2 . Выход 211 мг (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. $155\text{--}157\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2899, 2847

(CH Ad), 1603, 1582, 1557, 1541, 1506, 1493, 1462, 1450, 1414, 1398, 1348, 1341, 1283, 1250, 1223, 1204, 1190, 1177, 1123, 1101, 1036, 1013, 903, 845, 812, 806, 762, 679, 557. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 1.85–1.92 (6H, м, 3CH_2 Ad); 2.10 (6H, уш. с, 3CH_2 Ad); 2.16 (3H, уш. с, 3CH Ad); 2.31 (3H, с, CH_3 Ts); 7.16 (2H, д, $J = 8.1$, H-2,6 Ts); 7.65 (2H, д, $J = 8.1$, H-3,5 Ts); 7.78 (2H, д, д, $J = 7.8$, $J = 7.3$, H-3,5 Ph); 7.89 (1H, т, $J = 7.3$, H-4 Ph); 8.14 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 8.21 (1H, с, H-7); 8.29 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.58 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6 Ph); 8.82 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.90 (1H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.93 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 10.24 (1H, д, $J = 8.5$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 29.0 (3CH Ad); 36.4 (3CH_2 Ad); 36.7 (C Ad); 42.8 (3CH_2 Ad); 116.6 (CH); 117.1 (CH); 123.6 (CH, C); 125.6 (2,6-CH Ts); 125.7 (CH); 125.9; 128.4 (3,5-CH Ts); 129.0; 129.1 (CH); 129.4 (2CH Ph); 130.1 (2CH Ph); 132.1; 136.4 (CH); 140.3 (C-4 Ts); 142.3 (C-1 Ts); 143.9 (CH); 151.3 (1-CH); 154.2 (C-8); 159.1 (C-4a); 172.2 (C-3). Найдено, %: C 76.80; H 6.15; S 5.59. $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 76.84; H 6.09; S 5.70.

Тозилат 12,13-дигидродибензо[*a,h*]ксантен-7-ия (3h). Выход 116 мг (51%), оранжевые кристаллы, т. пл. 74–77 °C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.31 (3H, с, CH_3 Ts); 3.25–3.30 (2H, м, 12-CH_2); 3.44–3.49 (2H, м, 13-CH_2); 7.14 (2H, д, $J = 8.0$, H-3,5 Ts); 7.56 (1H, д, $J = 7.6$, H-11); 7.60–7.65 (3H, м, H-2,6 Ts, H-9); 7.76–7.80 (1H, м, H-10); 7.86–7.91 (1H, м, H-3); 7.95–8.00 (1H, м, H-2); 8.20–8.25 (2H, м, H-4,6); 8.48 (1H, д, $J = 7.8$, H-8); 8.67 (1H, д, $J = 9.1$, H-5); 8.90 (1H, д, $J = 8.2$, H-1); 10.05 (1H, с, H-14). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м. д.: 20.0 (CH_3 Ts); 25.8 (13-CH_2); 26.2 (12-CH_2); 116.7 (CH); 123.4; 123.7 (1-CH); 125.6 (2,6-CH Ts); 125.7; 127.5 (8-CH); 127.9; 128.5 (3,5-CH Ts, CH); 129.4 (CH); 129.8 (2CH); 130.6 (2-CH); 130.9; 131.8; 137.1 (CH); 140.4 (C-4 Ts); 141.5 (5-CH); 142.0 (C-1 Ts); 144.9 (C-11a); 148.9 (14-CH); 157.3 (C-6a); 169.4 (C-7a). Найдено, %: C 74.05; H 4.82; S 6.95. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 73.99; H 4.88; S 7.05.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-33-20249).

Список литературы

- (a) Zvezdina, E. A.; Zhdanova, M. P.; Dorofeenko, G. N. *Russ. Chem. Rev.* **1982**, *51*, 469. [*Успехи химии* **1982**, *51*, 817.] (b) Balaban, A. T.; Dinculescu, A.; Dorofeenko, G. N.; Fischer, G. W.; Koblik, A. V.; Mezheritskii, V. V.; Schroth, W. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press: New York, 1982, vol. 2, suppl. (c) Nógrádi, M. In *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2003, p. 201. (d) Balaban, T. S.; Balaban, A. T. In *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*; Georg Thieme-Verlag: Stuttgart, 2003, p. 11. (e) Drygina, O. V.; Garnovskii, A. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, *19*, 807. [*Химия гетероцикл. соединений* **1983**, 1011.] (f) Katritzky, A. R.; Wittmann, D. K.; Chen, J.-L.; Marson, C. M.; Ossana, A. J. *Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 865. (g) Suzdalev, K. F.; Krachkovskaya, A. V.; Kletskii, M. E.; Burov, O. N.; Tatarov, A. V.; Kurbatov, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 156. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, *53*, 156.]

- (a) Gavara, R.; Petrov, V.; López, V.; Pina, F. *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *220*, 4. (b) Elhabiri, M.; Figueiredo, P.; George, F.; Fougerousse, A.; Brouillard, R.; Merlin, J.-C.; Cornard, J.-P. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 697. (c) Pang, Y.; Moser, D.; Cornella, J. *Synthesis* **2020**, 489.
- (a) Andersen, Ø. M.; Jordheim, M. In *Encyclopedia of Life Sciences*; 2010. DOI: 10.1002/9780470015902.a0001909.pub2. (b) Francis, F. J.; Markakis, P. C. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1989**, *28*, 273. (c) Kalt, W. *Molecules* **2019**, *24*, 4024. (d) Khoo, H. E.; Azlan, A.; Tang, S. T.; Lim, S. M. *Food Nutr. Res.* **2017**, *61*, 1361779. (e) Pina, F.; Melo, M. J.; Laia, C. A. T.; Parola, A. J.; Lima, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 869. (f) Iacobucci, G. A.; Sweeny, J. G. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3005.
- Mentlein, R.; Vowinkel, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1024.
- (a) Dinculescu, A.; Balaban, T. S.; Popescu C.; Toader, D.; Balaban, A. T. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, *100*, 665. (b) Koh, J. J.; Lee, C. I.; Ciulei, M. A.; Han, H.; Bhowmik, P. K.; Kartazaev, V.; Gayen, S. K. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 458. (c) Bhowmik, P. K.; Lee, C. I.; Koh, J. J.; Han, H.; Jubair, A.; Kartazaev, V.; Gayen, S. K. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1202*, 127325.
- (a) Kohno, Y.; Shibata, Y.; Oyaizu, N.; Yoda, K.; Shibata, M.; Matsushima, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 373. (b) Matsushima, R.; Ogiue, A.; Fujimoto, S. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 590. (c) Lofthouse, R.; Mackenzie, G.; Shaw, G.; Cusack, N. J. *J. Chem. Res., Synop.* **1978**, 56.
- (a) Koser, G. F.; Ollevier, T.; Desyroy, V.; Carreras, V.; Tanbouza, N. In *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Wiley, 2019. DOI: 10.1002/047084289X.rh070.pub3. (b) Merritt, E. A.; Carneiro, V. M. T.; Silva L. F., Jr.; Olofsson, B. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7416. (c) Koser, G. F. *Aldrichimica Acta* **2001**, *34*, 89.
- (a) Spasov, A. A.; Babkov, D. A.; Osipov, D. V.; Klochkov, V. G.; Prilepskaya, D. R.; Demidov, M. R.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2019**, *29*, 119. (b) Осянин, В. А.; Демидов, М. Р.; Осипов, Д. В.; Климошкин, Ю. Н. Патент РФ 2597363.