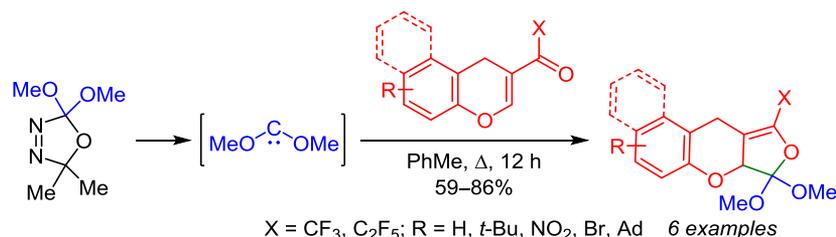


## Формальное [4+1]-циклоприсоединение диметоксикарбена к 3-перфторацил-4*H*-хроменам: синтез ареноконденсированных 7,7а-дигидро-4*H*-фууро[3,4-*b*]пиранов

Ирина А. Семенова<sup>1</sup>, Дмитрий В. Осипов<sup>1\*</sup>, Виталий А. Осянин<sup>1\*</sup>, Павел Е. Красников<sup>1</sup>, Юрий Н. Климочкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия  
e-mail: osipovdv25@mail.ru, VOsyarin@mail.ru

Поступило 27.11.2022  
Принято после доработки 23.12.2022



[4+1]-Аннелирование генерируемого *in situ* диметоксикарбена к 3-трифторацетил-4*H*-хроменам приводит к циклическим ортоэфирам – трифтометилзамещенным дигидрофууро[3,4-*b*]хроменам. В случае 2-перфторацил-1*H*-бензо[*f*]хроменов образуются представители новой гетероциклической системы 7а,8-дигидро-11*H*-бензо[*f*]фууро[3,4-*b*]хромена.

**Ключевые слова:** дигидрофууро[3,4-*b*]хромены, диметоксикарбен, оксадиазолин Варкентина, 3-перфторацил-4*H*-хромены, [4+1]-циклоприсоединение.

Синглетные карбены **A**, содержащие два донорных гетероатома, такие как O, S и N, часто проявляют амбифильные или нуклеофильные свойства и в последние десятилетия привлекают значительное внимание.<sup>1</sup> Подобные свойства являются результатом резонансной стабилизации синглетного состояния карбена за счет неподеленных пар электронов гетероатомов и возможности смещения электронной плотности от гетероатомов на формально вакантную *p*-орбиталь атома углерода, что придает таким карбенам дипольный характер (рис. 1). Вследствие этого подобные карбены можно рассматривать как синтетические эквиваленты 1,1-амбифильного карбонильного синтона **B**, что находит применение в процессах как [4+1]-циклоконденсации,<sup>2</sup> так и циклопропанирования различных олефинов и 1,3-диенов.<sup>3</sup>

Одним из широко применяемых карбенов рассматриваемого типа является диметоксикарбен **A** (X = Y = OMe),

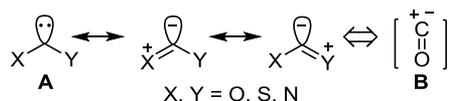
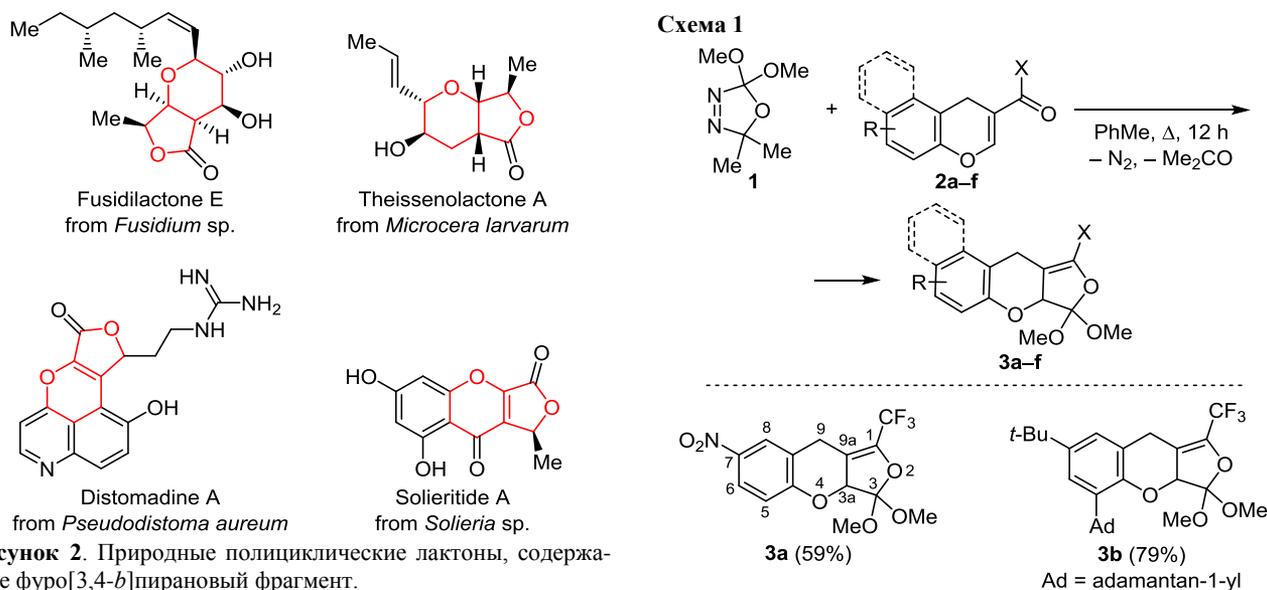


Рисунок 1. Резонансная стабилизация нуклеофильных карбенов.

легко генерируемый из оксадиазолина Варкентина **1** (2,2-диметокси-5,5-диметил-2,5-дигидро-1,3,4-оксадиазола) при нагревании до 110–150°C.<sup>4</sup> В литературе описаны примеры реакций [4+1]-циклоприсоединения с участием диметоксикарбена и изоцианатов,<sup>5</sup> винилкетенов,<sup>6</sup> электронно-дефицитных диенов,<sup>7</sup> в качестве которых могут выступать α,β-непредельные карбонильные соединения.<sup>8</sup> Использование последних ограничивается лишь ациклическими структурами, тогда как введение в реакцию других типов сопряженных карбонильных соединений, в том числе 3-ацил-4*H*-хроменов, вызывает значительный интерес с точки зрения синтеза новых поликонденсированных фурановых систем, имеющих структурное сходство с природными полициклическими лактонами. Так, целый ряд соединений, содержащих фрагмент частично гидрированного фууро[3,4-*b*]пирана, был выделен из природных объектов. В качестве примеров можно привести проявляющие антимикробные свойства полициклические лактоны фузидилактон **E**<sup>9</sup> и теиссенолактон **A**,<sup>10</sup> алкалоид дистомадин **A**<sup>11</sup> и поликетид сольеритид **A**<sup>12</sup> (рис. 2).

В продолжение исследований по использованию 3-трифторацетил-4*H*-хроменов в синтезе гетероцик-

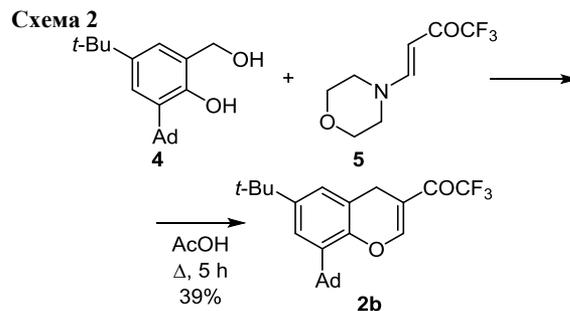


**Рисунок 2.** Природные полициклические лактоны, содержащие фууро[3,4-*b*]пирановый фрагмент.

лических систем<sup>13</sup> нами было исследовано взаимодействие оксадиазолина Варкентина **1** как источника диметоксикарбена с 3-трифторацетил-4*H*-хроменами **2a,b**, приводящее к продуктам [4+1]-аннелирования – соответствующим 3,3-диметокси-1-(трифторметил)-3,3a-дигидро-9*H*-фууро[3,4-*b*]хроменам **3a,b**. При использовании 2-перфторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов **2c–f** получены представители новой гетероциклической системы 7a,8-дигидро-11*H*-бензо[*f*]фууро[3,4-*b*]хромена **3c–f** (схема 1). Реакции проводили при кипячении исходных реагентов в PhMe в течение 12 ч с использованием 50% избытка оксадиазолина **1**. Выходы продуктов **3a–f** варьировались в интервале 59–86% после однократной перекристаллизации из MeOH без очистки колоночной хроматографией. Отмечено также, что использование эквимольных количеств исходных реагентов не приводило к полной конверсии хроменов **2a–f** даже спустя 1 сут нагревания. Увеличение количества оксадиазолина **1** до 2 экв. не оказывает существенного влияния на скорость реакции и выходы продуктов. Так, при использовании 2 экв. оксадиазолина **1** в реакции с хроменом **2c** продукт **3c** был выделен с выходом 81% спустя 12 ч кипячения в PhMe. Полученные в отсутствие кислот фууро[3,4-*b*]хромены **3a–f** являются стабильными соединениями как в растворе, так и в кристаллическом виде, несмотря на термодинамическую выгодность отщепления MeOH и образования ароматической фурановой системы.

Неописанный в литературе синтез 4*H*-хромена **2b** был осуществлен при кипячении смеси салицилового спирта **4** и енаминокетона **5** в AcOH (схема 2).

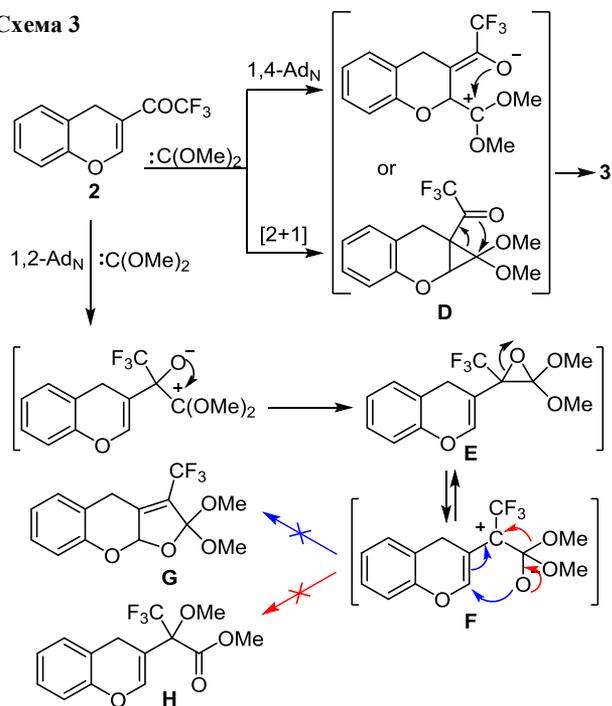
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H фууро[3,4-*b*]хроменов **3a–f** протоны метоксигрупп проявляются как отдельные синглетные сигналы при 3.54–3.78 м. д., а диастереотопные метиленовые протоны – обычно в виде дублетов (<sup>2</sup>J = 19.2–19.5 Гц) в области 3.77–4.07 м. д. Протон в α-положении пиранового цикла (3a-CH для соединений **3a,b** и 7a-CH для соединений **3c–f**) резонирует при 4.71–4.90 м. д., а связанные с ним атомы углерода обнару-



живаются в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C в области 79.8–80.9 м. д. Кроме того, в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **3a–f** характеристичными являются сигналы атомов углерода метоксигрупп при 50.6–50.9 и 52.4–52.8 м. д. и сигналы атомов углерода метиленового фрагмента при 21.0–24.2 м. д., а в случае фууро[3,4-*b*]хроменов **3a–e** трифторметильный атом углерода проявляется в области 118.9–119.4 м. д. в виде квартета (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3–272.2 Гц). Наконец, в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F трифторметильных производных **3a–e** атомам фтора соответствуют синглетные сигналы при –67.6±–67.3 м. д.

Можно предположить<sup>7b,14</sup> как ионный, так и перicyклический пути образования фууро[3,4-*b*]хроменов **3**: либо сначала генерируется цвиттер-ионный интермедиат **C** как продукт сопряженного присоединения нуклеофильного диметоксикарбена и далее происходит его быстрая циклизация, либо первоначально образующийся продукт циклопропанирования двойной связи пиранового цикла **D** перегруппировывается в фууро[3,4-*b*]хромен **3** (схема 3).

Схема 3



Нельзя также исключать вариант согласованного [4+1]-циклоприсоединения диметоксикарбена к 1,3-оксадиеновой системе (хелетропная реакция). В то же время возможное образование изомерных соединений **G** и **H** как продуктов первоначального присоединения диметоксикарбена по карбонильной группе<sup>8</sup> через эпиксид **E** и цвиттер-ионный интермедиат **F** отмечено не было.

Таким образом, нами показана возможность [4+1]-циклоприсоединения диметоксикарбена, генерируемого термоллизом оксадиазолина Варкентина, к  $\beta$ -перфторацетилхроменам с получением перфторалкилзамещенных ареноконденсированных 7,7а-дигидро-4Н-фуоро[3,4-*b*]пиранов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащённом приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F (400, 100 и 376 МГц соответственно), DEPT-135, а также <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMQC и COSY (для соединения **3c**) зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя (CDCl<sub>3</sub>: 7.26 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 77.2 м. д. для ядер <sup>13</sup>C) и CFCl<sub>3</sub> (0.0 м. д. для ядер <sup>19</sup>F). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюент CHCl<sub>3</sub>, проявление в УФ свете и парах I<sub>2</sub>.

Исходный оксадиазолин Варкентина **1** получен при окислении (метоксикарбонил)гидраза ацетона фенилиодозоацетатом,<sup>15</sup> хромены **2a,c-f** синтезированы по разработанным ранее методикам.<sup>16</sup>

**1-[8-(Адамантан-1-ил)-6-(*трет*-бутил)-4Н-хромен-3-ил]-2,2,2-трифторэтан-1-он (2b)**. Смесь 0.47 г (1.5 ммоль) 2-(адамантан-1-ил)-4-(*трет*-бутил)-6-(гидроксиметил)-фенола (**4**)<sup>17</sup> и 0.36 г (1.7 ммоль) 4-(морфолин-4-ил)-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-она (**5**) в 5 мл АсОН нагревают при кипении в течение 5 ч, растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–CCl<sub>4</sub>, 1:1) с последующей перекристаллизацией из EtOH. Выход 245 мг (39%), бесцветные кристаллы, т. пл. 144–146°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2951, 2905, 2851, 1690, 1634, 1593, 1477, 1464, 1454, 1362, 1346, 1315, 1236, 1217, 1198, 1180, 1161, 1136, 1103, 988, 978, 962, 943, 872, 814, 756, 735. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.75 (6H, уш. с, 3CH<sub>2</sub> Ad); 2.08 (9H, уш. с, 3CH, 3CH<sub>2</sub> Ad); 3.59 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.99 (1H, д, *J* = 1.6, H Ar); 7.17 (1H, д, *J* = 1.6, H Ar); 7.90 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 22.2 (CH<sub>2</sub>); 29.1 (3CH Ad); 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 37.0 (3CH<sub>2</sub> Ad); 37.2 (C Ad); 41.1 (3CH<sub>2</sub> Ad); 110.2; 116.7 ( $\kappa$ , <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 290.4, CF<sub>3</sub>); 118.6; 123.1 (CH); 124.4 (CH); 137.7; 145.9; 148.2; 156.0 ( $\kappa$ , <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 5.8, CH); 179.2 ( $\kappa$ , <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.5, C=O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta$ , м. д.: -70.1 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 71.69; Н 7.07. C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.75; Н 6.98.

**Получение ареноконденсированных 7,7а-дигидро-4Н-фуоро[3,4-*b*]пиранов 3a-f** (общая методика). Смесь 1 ммоль перфторацетилхромена **2a-f** и 240 мг (1.5 ммоль) оксадиазолина **1** в 3 мл абсолютного PhMe нагревают при кипении в течение 12 ч, растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из MeOH.

**3,3-Диметокси-7-нитро-1-(трифторметил)-3,3а-дигидро-9Н-фуоро[3,4-*b*]хромен (3a)**. Выход 205 мг (59%), желтые кристаллы, т. пл. 114–116°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3013, 2967, 2859, 1721, 1582, 1520, 1477, 1400, 1346, 1288, 1227, 1134, 1076, 1038, 1007, 922, 883, 849, 787, 706. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.53 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.57 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.78 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 3.86 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 4.90 (1H, уш. с, 3a-CH); 7.05 (1H, д, *J* = 8.9, H-5); 8.02–8.07 (2H, м, H-6,8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 23.6 (CH<sub>2</sub>); 50.9 (OCH<sub>3</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 80.9 (3a-CH); 109.5 ( $\kappa$ , <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9, C-9a); 118.7 (CH); 118.9 ( $\kappa$ , <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.2, CF<sub>3</sub>); 120.4; 121.7; 124.1 (CH); 125.7 (CH); 138.6 ( $\kappa$ , <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 39.3, C-1); 142.3; 158.6 (C-4a). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta$ , м. д.: -67.6 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 48.46; Н 3.45; N 4.07. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 48.43; Н 3.48; N 4.03.

**5-(Адамантан-1-ил)-7-(*трет*-бутил)-3,3-диметокси-1-(трифторметил)-3,3а-дигидро-9Н-фуоро[3,4-*b*]хромен (3b)**. Выход 388 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–186°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2951, 2901, 2870, 2851, 1721, 1466, 1447, 1404, 1342, 1285, 1265, 1231, 1180, 1150, 1126, 1080, 1045, 1011, 980, 953, 941, 868, 814, 787, 760, 710. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.29 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.77 (6H, уш. с, 3CH<sub>2</sub> Ad); 2.04–2.16 (9H, м, 6CH<sub>2</sub> Ad, 3CH Ad); 3.54 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.58 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.77 (2H, уш. с, CH<sub>2</sub>); 4.71 (1H, уш. с, 3a-CH); 6.97 (1H, д, *J* = 2.3, H Ar); 7.16 (1H, д, *J* = 2.3, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 24.2 (CH<sub>2</sub>); 29.2 (3CH Ad);

31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 37.1 (3CH<sub>2</sub> Ad); 37.4 (C Ad); 40.8 (3CH<sub>2</sub> Ad); 50.8 (OCH<sub>3</sub>); 52.4 (OCH<sub>3</sub>); 79.8 (3a-CH); 113.1 (к, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 2.9, C-9a); 119.3; 119.4 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3, CF<sub>3</sub>); 122.0; 122.6 (CH); 124.0 (CH); 136.7 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 39.3, C-1); 138.9; 144.1; 150.4 (C-4a). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: -67.5 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 68.21; Н 7.20. C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 68.27; Н 7.16.

**8,8-Диметокси-10-(трифторметил)-7а,8-дигидро-11Н-бензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хромен (3с).** Выход 278 мг (79%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 111–112°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3059, 3009, 2955, 2851, 1717, 1624, 1601, 1516, 1466, 1400, 1342, 1285, 1258, 1219, 1165, 1134, 1092, 1034, 1015, 961, 945, 918, 860, 806, 768, 745, 721. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.56 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.64 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.94 (1H, д, *J* = 19.5, CH<sub>2</sub>); 4.07 (1H, д, *J* = 19.5, CH<sub>2</sub>); 4.89 (1H, уш. с, 7а-CH); 7.17 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.39–7.43 (1H, м, H-3); 7.54 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 1.1, H-2); 7.68 (1H, д, *J* = 9.1, H-5); 7.78 (1H, д, *J* = 8.0, H-1); 7.79 (1H, д, *J* = 8.0, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 21.1 (CH<sub>2</sub>); 50.7 (OCH<sub>3</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 80.2 (7а-CH); 111.8 (C-11а); 111.8 (к, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 2.9, C-10а); 119.2 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3, CF<sub>3</sub>); 119.3 (6-CH); 121.8 (C-8); 121.9 (1-CH); 124.3 (3-CH); 127.1 (2-CH); 128.7 (4-CH); 128.7 (5-CH); 129.6 (C-4а); 132.3 (C-11б); 137.8 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 39.3, C-10); 151.1 (C-6а). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: -67.3 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 61.41; Н 4.26. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 61.37; Н 4.29.

**3-(Адамантан-1-ил)-8,8-диметокси-10-(трифторметил)-7а,8-дигидро-11Н-бензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хромен (3д).** Выход 418 мг (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–189°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2959, 2905, 2843, 1717, 1597, 1504, 1470, 1450, 1400, 1342, 1285, 1258, 1215, 1161, 1130, 1088, 1049, 1007, 957, 937, 914, 876, 802, 783, 706, 671. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.77–1.85 (6H, м, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (6H, уш. с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.14 (3H, уш. с, CH Ad); 3.56 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.64 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.91 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 4.05 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 4.87 (1H, уш. с, 7а-CH); 7.14 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.62–7.66 (2H, м, H Ar); 7.68 (1H, д, *J* = 1.6, H-4); 7.74 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 21.1 (CH<sub>2</sub>); 29.0 (3CH Ad); 36.2 (C Ad); 36.9 (3CH<sub>2</sub> Ad); 43.2 (3CH<sub>2</sub> Ad); 50.6 (OCH<sub>3</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 80.2 (7а-CH); 111.5 (C-11а); 112.1 (к, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9, C-10а); 119.1 (CH); 119.3 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3, CF<sub>3</sub>); 121.6 (CH); 121.8; 123.8 (CH); 125.2 (CH); 128.7 (CH); 129.7; 130.4; 137.7 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 39.3, C-10); 147.3 (C-3); 150.6 (C-6а). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: -67.3 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 69.08; Н 6.06. C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 69.12; Н 6.01.

**3-Бром-8,8-диметокси-10-(трифторметил)-7а,8-дигидро-11Н-бензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хромен (3е).** Выход 306 мг (71%), желтые кристаллы, т. пл. 109–110°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2959, 2905, 2851, 1721, 1589, 1501, 1462, 1443, 1400, 1342, 1288, 1258, 1231, 1134, 1084, 1038, 1007, 953, 937, 910, 810, 772, 737, 702. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.56 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.63 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.91 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 4.02 (1H, д, *J* = 19.2, CH<sub>2</sub>); 4.88 (1H, с, 7а-CH); 7.18 (1H, д, *J* = 9.1, H-6); 7.57–7.66 (3H, м, H Ar); 7.93 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 21.0 (CH<sub>2</sub>); 50.7 (OCH<sub>3</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 80.2 (7а-CH);

111.2 (к, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9, C-10а); 112.1 (C-11а); 118.1; 119.2 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3, CF<sub>3</sub>); 120.5 (CH); 121.8; 123.7 (CH); 127.8 (CH); 130.3 (CH); 130.6 (CH); 130.8; 130.9; 138.0 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 39.3, C-10); 151.4 (C-6а). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: -67.3 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 50.18; Н 3.19. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrF<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 50.14; Н 3.27.

**8,8-Диметокси-10-(перфторэтил)-7а,8-дигидро-11Н-бензо[*f*]фуоро[3,4-*b*]хромен (3ф).** Выход 246 мг (61%), желтые кристаллы, т. пл. 70–71°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2955, 2851, 1709, 1624, 1601, 1516, 1470, 1443, 1396, 1339, 1281, 1258, 1204, 1138, 1099, 1053, 1042, 991, 972, 934, 918, 899, 860, 818, 779, 741, 725, 702, 660. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.55 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.62 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.96 (1H, д, *J* = 19.5, CH<sub>2</sub>); 4.06 (1H, д, *J* = 19.5, CH<sub>2</sub>); 4.89 (1H, уш. с, 7а-CH); 7.17 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.39–7.43 (1H, м, H Ar); 7.52–7.56 (1H, м, H Ar); 7.68 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.79 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 7.9, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 21.2 (CH<sub>2</sub>); 50.6 (OCH<sub>3</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 80.2 (7а-CH); 109.5 (т. к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.2, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 40.3, CF<sub>2</sub>); 111.8; 114.8 (т, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9, C-10а); 118.5 (к. т, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.6, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 36.2, CF<sub>3</sub>); 119.3 (CH); 121.9 (2CH); 124.3 (CH); 127.1 (CH); 128.7 (2CH); 129.7; 132.3; 137.2 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29.7, C-10); 151.1 (C-6а). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): -119.1 (1F, д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 288.9, CF<sub>2</sub>); -118.1 (1F, д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 288.9, CF<sub>2</sub>); -83.8 (3F, с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 56.68; Н 3.82. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 56.72; Н 3.76.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00253) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.*

#### Список литературы

1. Warkentin, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 205.
2. Chen, J.-R.; Hu, X.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5301.
3. Lilienblum, W.; Hoffmann, R. W. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3405.
4. (a) El-Saidi, M.; Kassam, K.; Pole, D. L.; Tadey, T.; Warkentin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8751. (b) Aasmul, M.; Heimgartner, H.; Mlostoń, G. In *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Wiley, 2012. DOI: 10.1002/047084289X.rm00150.
5. (a) Rigby, J. H.; Cavezza, A.; Heeg, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3664. (b) Rigby, J. H.; Burke, P. J. *Heterocycles* **2006**, *67*, 643. (c) Rigby, J. H.; Brouet, S. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2542.
6. Rigby, J. H.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 263.
7. (a) Spino, C.; Rezaei, H.; Dupont-Gaudet, K.; Bélanger, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9926. (b) Boisvert, L.; Beaumier, F.; Spino, C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5361.
8. Croisetière, J.-P.; Spino, C. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5609.
9. Qin, S.; Krohn, K.; Flörke, U.; Schulz, B.; Draeger, S.; Pescitelli, G.; Salvadori, P.; Antus, S.; Kurtán, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3279.

10. Cadelis, M. M.; Geese, S.; Gris, L.; Weir, B. S.; Copp, B. R.; Wiles, S. *Molecules* **2020**, 25, 4823.
11. Pearce, A. N.; Appleton, D. R.; Babcock, R. C.; Copp, B. R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3897.
12. Liu, T.-T.; Liao, X.-J.; Xu, S.-H.; Zhao, B.-X. *Nat. Prod. Res.* **2021**, 35, 3780.
13. (a) Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Krasnikov, P. E.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 651. (b) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 305. (c) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 588. (d) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 1121. (e) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Targets Heterocycl. Syst.* **2018**, 22, 436.
14. Beaumier, F.; Dupuis, M.; Spino, C.; Legault, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5938.
15. Pole, D. L.; Warkentin, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1907.
16. (a) Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1517. (b) Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1817. (c) Osipov, D. V.; Melnikova, I. V.; Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 990.
17. Osyanin, V. A.; Semenova, I. A.; Groshev, A. G.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 859.