

Н. А. Волошин, А. В. Чернышев<sup>а\*</sup>, А. В. Метелица<sup>а</sup>,  
В. И. Минкин<sup>а</sup>

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

34\*. СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ 5-(4,5-ДИФЕНИЛ-1,3-ОКСАЗОЛ-2-ИЛ)-  
ЗАМЕЩЁННЫХ СПИРОБЕНЗОХРОМЕНИНДОЛИНОВ

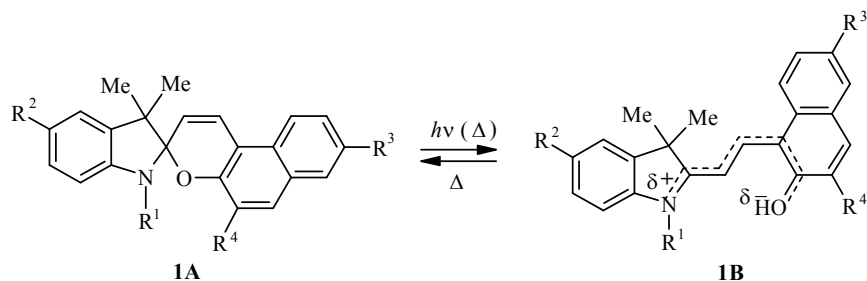
Предложен простой и эффективный метод синтеза 4,5-дифенилоксазолил-замещённых *o*-гидроксиафтаьдегидов. Получены фотохромные спиробензохромениндолины, содержащие 4,5-дифенилоксазольную группу в положении 5 бензохроменого фрагмента. Новые (дифенилоксазолил)замещённые спиропираны демонстрируют люминесцентные свойства в циклической форме.

**Ключевые слова:** мероцианины, спиропираны, триарилоксазол, фотохромизм.

Синтез и исследование новых эффективных фотохромных систем, с целью создания на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники, химических сенсоров, является актуальной проблемой [2, 3]. Особое место, среди известных классов фотохромных соединений, занимают относительно легко синтезируемые спиропираны, спектрально-кинетические характеристики которых варьируют в широком диапазоне в зависимости от молекулярной структуры [2–4].

Механизм фотохромных превращений спиропиранов (схема 1) связан с термически и фотохимически обратимым процессом гетеролитического разрыва связи C<sub>спиро</sub>-O циклического изомера **1A** с последующей *цис-транс*-изомеризацией в метастабильную мероцианиновую форму **1B** [2–4].

Схема 1



\* Сообщение 33 см. [1].

Введение в молекулу спиропиранов различных функциональных фрагментов открывает возможность получения широкого ряда полифункциональных фотохромных молекулярных систем, проявляющих переключаемые оптическим излучением магнитные [5], флуоресцентные [6–9] и комплексообразующие [9–12] свойства. Ранее нами сообщалось о синтезе фотохромных 5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)замещённых спиропиранов, нециклический изомер которых обратимо образует комплексы с двухвалентными катионами тяжёлых металлов [13]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена синтезу и описанию спектральных и фотохромных свойств новых спиропиранов, содержащих дифенилоксазолильную группу в положении 5 бензохроменого фрагмента.

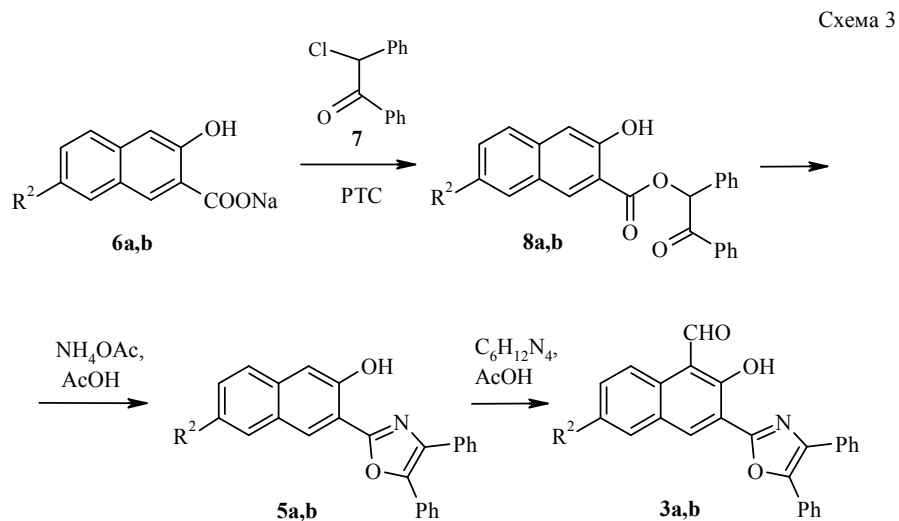
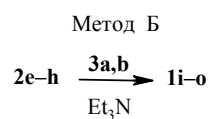
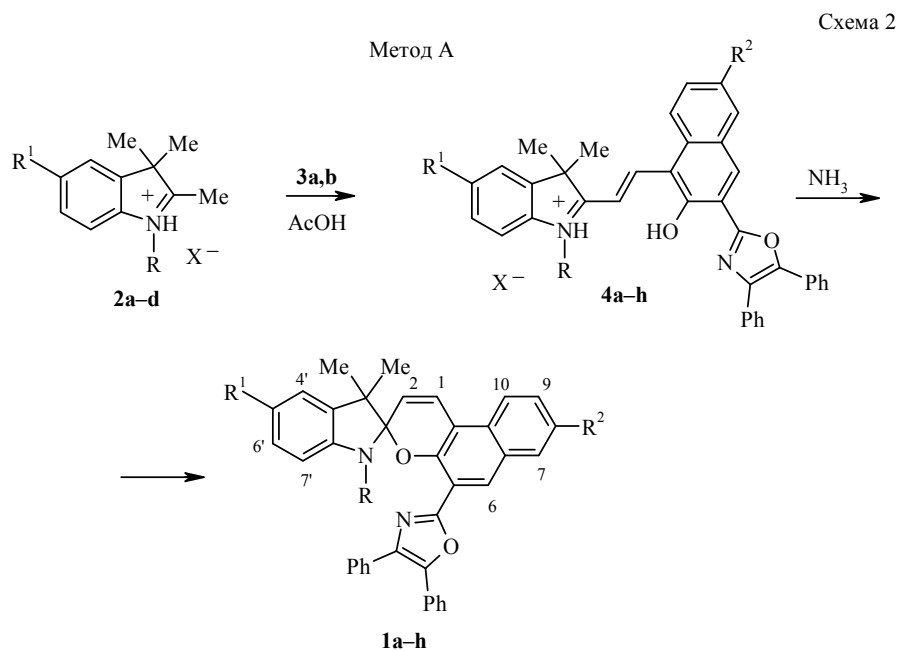
Удобным методом получения 2,4,5-триарил-1,3-оксазолов является циклизация по методу Дэвидсона [14] сложных эфиров бензоина и ароматических кислот (дезиловых эфиров), которые могут быть получены ацилированием бензоина. В случае 2-(гидроксиарил)-4,5-дифенил-1,3-оксазолов более предпочтительным является метод получения дезиловых эфиров алкилированием солей соответствующих карбоновых кислот дезилхлоридом в условиях межфазного катализа [15, 16].

5-(Дифенилоксазолил)замещённые спиропираны **1a–h** были получены в две стадии взаимодействием солей 3*H*-индолия **2a–d** с дифенилоксазолилзамещёнными гидроксинафталдегидами **3a,b** в уксусной кислоте, с выделением образующихся солей *o*-гидроксинафтилвинильных производных **4a–h** и обработкой последних аммиаком (метод А). Spiропираны **1i–o** были получены в одну стадию конденсацией солей 3*H*-индолия **2e–h** с гидроксинафталдегидами **3a,b** в присутствии триэтиламина в качестве основания (метод Б) (схема 2). Дифенилоксазолилзамещённые альдегиды **3a,b** были получены формилированием дифенилоксазолилзамещённых нафтолов **5a,b**.

Вместо ранее описанного многостадийного метода синтеза дифенилоксазолилзамещённого альдегида **3a** [17] можно предложить простой и эффективный метод синтеза альдегидов **3a,b** (схема 3).

Исходными соединениями для синтеза альдегидов **3a,b** служили натриевые соли кислот **6a,b**, алкилированием которых 1,2-дифенил-2-хлорэтаном (дезилхлоридом, **7**) в условиях межфазного катализа, в системе твёрдая фаза–жидкость, в присутствии 15-краун-5, получены дезиловые эфиры **8a,b**. Взаимодействием дезиловых эфиров **8a,b** с ацетатом аммония в уксусной кислоте по методу Дэвидсона [14] получены дифенилоксазолилзамещённые нафтолы **5a,b**, формилированием которых по Даффу в уксусной кислоте получены *o*-гидроксинафталдегиды **3a,b**.

Бесцветные или слабо окрашенные 5-дифенилоксазолилзамещённые спиропираны **1a–o** очищали хроматографически и перекристаллизовывали. Структура соединений **1a–o**, **3a,b**, **5a,b**, **8a,b** установлена методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и подтверждена данными элементного анализа.



**1a-c,e-g,k, 2a-c,e, 4a-c,e-g** R = Me, **1d,h, 2d, 4d,h** R = Pr, **1i,j,m,n, 2f,g** R = All,  
**1l,o, 2h** R = *i*-Bu, **1a,e, 2a, 4a,e** R<sup>1</sup> = Cl, **1b,f, 2b, 4b,f** R<sup>1</sup> = Me, **1c,g,j,n, 2c,g, 4c,g** R<sup>1</sup> = OMe,  
**1d,h,i,l,m,o, 2d,f,h, 4d,h** R<sup>1</sup> = H, **1k, 2e** R<sup>1</sup> = OAll, **1a-d,i-l, 3a, 4a-d, 5,6,8 a** R<sup>2</sup> = H,  
**1e-h,m-o, 3b, 4e-i, 5,6,8 b** R<sup>2</sup> = OMe, **2a,g, 4a,e** X = ClO<sub>4</sub>, **2b-f,h, 4b-d,f-i** X = I

Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  позволяет быстро и точно установить структуру спиропиранов индолинового ряда по характеристическим сдвигам, константам спин-спинового взаимодействия и числу различного вида протонов. Сигналы таких характеристических (индикаторных) групп, как *гем*-диметильной группы, *N*-алкильного заместителя, протонов двойной связи C(3)=C(4) обычно легко определяются и имеют различные химические сдвиги для открытой и закрытой форм [18–20].

Область спектра спиропиранов, лежащая в сильном поле, включает легко идентифицируемые два сигнала от магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, сигнал *N*-алкильного заместителя (Me, Pr, All, *i*-Bu) и сигналы соответствующих индикаторных групп заместителей (Me, OMe, OAll) спиропирана.

Прохиральность метиленовой группы *N*-аллильного заместителя (спиропираны **1i,j,m,n**) и метильных групп протонов метиленовой группы *N*-*изо*-бутильного заместителя (спиропираны **1l,o**) приводит к диастереотопному расщеплению сигналов этих групп, которые проявляются в виде двух двойных дублетов при 3.00 и 3.06 и двух дублетов при 0.87 и 0.91 м. д. соответственно.

Слабополярная часть спектра спиропиранов **1a–o** включает несколько групп взаимосвязанных сигналов протонов, относящихся к индолиновому и пирановому фрагментам молекулы, и сигналы двух групп, каждая из пяти взаимодействующих ядер, относящихся к фенилам дифенилоксазольного заместителя. В отличие от дифенилоксазолилзамещённых нафтолов **5** и альдегидов **3**, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  которых сигналы десяти протонов фенильных проявляются в виде четырёхпротонного и шестипротонного мультиплетов, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  спиропиранов **1** сигналы протонов двух фенильных колец у оксазольной группы образуют сложную картину из четырёх мультиплетов с интегральной интенсивностью 2:3:3:2.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (два сигнала от магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, сигналы протонов фенильных колец дифенилоксазольной группы, диастереотопное расщепление сигналов протонов *N*-алкильного заместителя, значения химических сдвигов и КССВ диастереотопных протонов *N*-изобутильного и *N*-аллильного заместителей, протонов двойной связи пиранового фрагмента и протонов индолинового и пиранового фрагментов) однозначно подтверждают строение полученных спиропиранов. Отсутствие сигналов *N*-метиленовой и *гем*-диметильной группы, *транс*-винильных протонов и других протонов индолинового и бензохроменового фрагментов в областях спектра, характерных для открытой мероцианиновой формы, свидетельствует о том, что полученные соединения находятся в растворе  $\text{CDCl}_3$ , главным образом, в спироциклической форме.

Электронные спектры поглощения циклических форм **1A** спиропиранов **1a–o** в толуольном растворе характеризуются наличием нескольких полос. Менее интенсивная длинноволновая полоса с молярным коэффициентом экстинкции в максимуме  $4.5\text{--}9.0 \times 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  характеризуется двумя слаборазрешёнными максимумами в области 380–395 нм (соединения **1a–c,i-l**, таблица). Введение метоксильного заместителя в

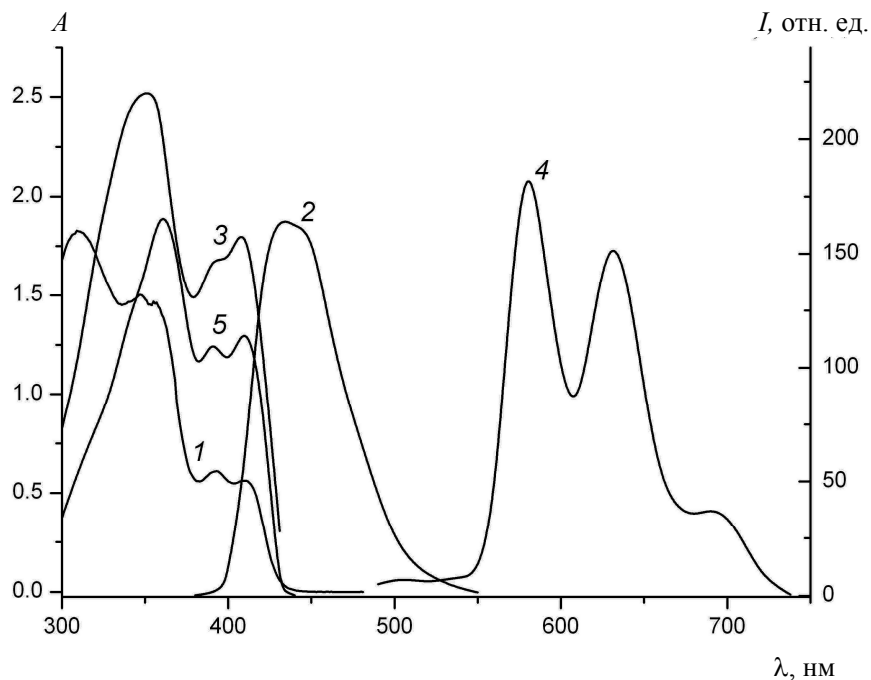


Рис. 1. Спектр поглощения (1) раствора **1g**, спектр испускания (2) и возбуждения (3) флуоресценции спироциклического изомера **1g**,  $T = 293$  К, растворитель толуол. Спектр испускания (4) и возбуждения (5) фосфоресценции спироциклического изомера **1g**,  $T = 77$  К, растворитель толуол–этанол–диэтиловый эфир

положение 8 бензохроменового фрагмента молекулы вызывает батохромный сдвиг этой полосы на 10–15 нм (соединения **1e–h,m–o**). Положение максимумов более интенсивных коротковолновых полос поглощения соединений **1a–o** ( $\epsilon = 36.4\text{--}20.4 \times 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) не зависит от природы заместителей и локализовано в области 310 и 340 нм.

Установлено, что циклические формы спиропиранов при 293 К обладают флуоресцентными свойствами. Спектр испускания флуоресценции представляет собой широкую полосу в области 400–600 нм со слабо-разрешёнными максимумами при 410 и 430 нм. Как и в случае спектров поглощения, введение в положение 8 бензохроменовой части молекулы метоксильного заместителя приводит к батохромному сдвигу максимумов полосы флуоресценции на 20–25 нм.

При температуре 77 К растворы соединений **1a–o** демонстрируют интенсивную фосфоресценцию, которая характеризуется структурированной полосой с максимумами при 580, 630 и 690 нм, положение которых практически не зависит от природы заместителей в индолиновой и пирановой частях молекулы. Спектры возбуждения флуоресценции и фосфоресценции практически совпадают между собой, а положение их максимумов хорошо коррелирует с положением максимумов в спектре поглощения, что даёт основание приписать наблюдаемые люминесцентные свойства спироциклическим изомерам синтезированных соединений (рис. 1, таблица).

Спектральные свойства соединений 1a–o\*

Соединение	Изомер	$\lambda_{abs}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^3$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{ex\,flu}$ , нм	$\lambda_{flu}$ , нм	$\lambda_{ex\,ph}$ , нм	$\lambda_{ph}$ , нм	$\lambda_{abs}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^3$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )
		Толуол					
<b>1a</b>	<b>A</b>	306 (30.67), 342 (23.13), 380 (8.63), 396 (6.12)	385, 393	410, 430, 450	385, 393	580, 630, 685	380 (6.38), 400 (3.84)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	595
<b>1b</b>	<b>A</b>	309 (28.40), 342 (20.90), 380 (8.40), 396 (5.80)	385, 400	420, 433, 455	380, 395	575, 625, 680	380 (6.70), 395 (4.78)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	597
<b>1c</b>	<b>A</b>	309 (33.70), 341 (24.40), 380 (9.40), 397 (6.50)	385, 400	410, 430, 465	370, 400	577, 630, 690	378 (6.77), 394 (5.02)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	602
<b>1d</b>	<b>A</b>	377 (7.78), 395 (5.30)	357, 396	410, 430	393, 360	580, 630, 690	380 (6.72), 400 (4.20)
	<b>B</b>	594	–	–	–	–	593
<b>1e</b>	<b>A</b>	305 (36.14), 343 (30.83), 391 (9.91), 409 (9.09)	360, 393, 418	427, 447	360, 390, 410	578, 628, 690	390 (6.00), 410 (5.44)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	612
<b>1f</b>	<b>A</b>	305 (30.61), 343 (27.00), 392 (8.23), 410 (7.49)	393, 410	430, 448	396, 410	570, 625, 680	392 (4.65), 410 (4.20)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	613
<b>1g</b>	<b>A</b>	310 (32.10), 343 (27.12), 392 (8.38), 411 (7.75)	410, 395, 355	430, 455	412, 393, 362	580, 631, 690	393 (6.45), 409 (5.96)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	612
<b>1h</b>	<b>A</b>	301 (21.20), 343 (18.83), 393 (7.16), 410 (6.54)	394, 410	430, 450	410	580, 630, 690	394 (6.05), 410 (5.50)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	614

<b>1i</b>	<b>A</b>	304 (20.39), 342 (16.55), 380 (6.31), 395 (4.40)	360, 393	410, 432	360, 395	582, 630, 690	379 (6.77), 400 (4.03)
	<b>B</b>	588	–	–	–	–	587
<b>1j</b>	<b>A</b>	310 (36.44), 343 (26.10), 382 (9.58), 396 (7.00)	370, 390	410, 430, 465	363, 397	577, 630, 690	380 (4.62), 399 (4.01)
	<b>B</b>	601	–	–	–	–	600
<b>1k</b>	<b>A</b>	309 (33.40), 342 (24.17), 380 (9.16), 396 (6.53)	396	430, 450	398	578, 630, 690	380 (6.78), 395 (4.69)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	602
<b>1l</b>	<b>A</b>	382 (7.85), 396 (6.00)	395, 380	414, 430	395, 375	578, 628, 690	380 (6.78), 394 (4.95)
	<b>B</b>	595	–	–	–	–	591
<b>1m</b>	<b>A</b>	341 (17.23), 361 (10.73), 392 (5.17), 409 (4.55)	370, 412	438, 452	378, 410	580, 630	391 (5.69), 409 (4.94)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	613
<b>1n</b>	<b>A</b>	310 (20.74), 343 (16.90), 393 (6.78), 410 (6.18)	390, 410	428, 447	390, 408	578, 630, 685	392 (4.33), 408 (3.96)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	620
<b>1o</b>	<b>A</b>	393 (6.02), 410 (5.40)	390, 410	440	390, 410	580, 630, 690	393 (4.82), 410 (4.51)
	<b>B</b>	–	–	–	–	–	616

\*  $\lambda_{\max}^{abs}$ ,  $\lambda_{\max}^{ex\_flu}$ ,  $\lambda_{\max}^{flu}$ ,  $\lambda_{\max}^{ex\_ph}$ ,  $\lambda_{\max}^{ph}$  – длины волн максимумов в спектре поглощения, возбуждения флуоресценции, флуоресценции, возбуждения фосфоресценции и фосфоресценции соответственно.

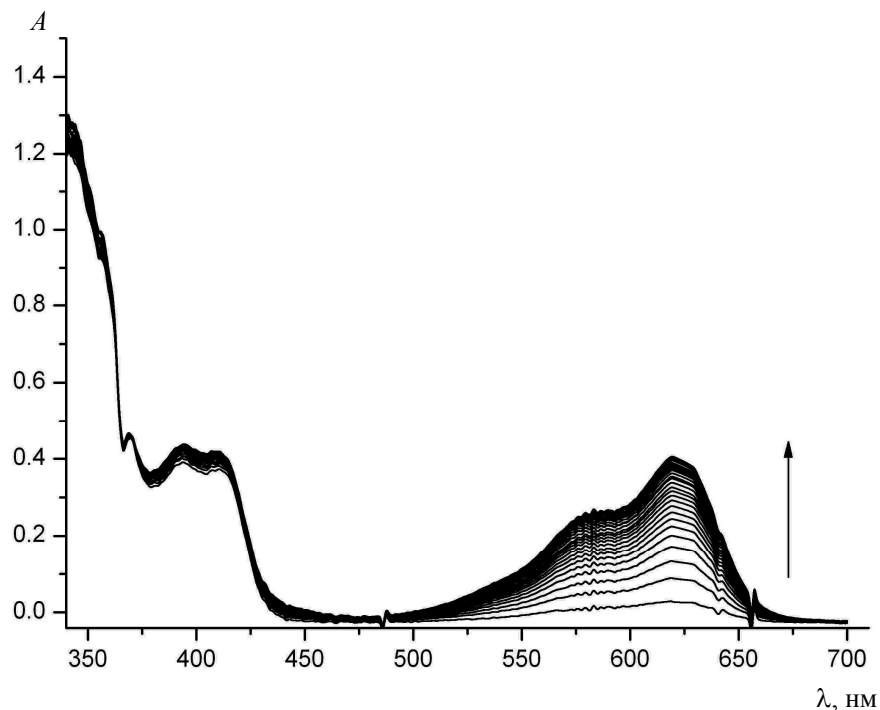


Рис. 2. Изменение спектров поглощения раствора **1g** в ацетоне при облучении светом 365 нм, интервал снятия спектров 5 с

Соединения **1a–o** проявляют фотохромные свойства при температуре ниже комнатной, что связано с высокими скоростями термической реакции рециклизации изомеров **1B**→**1A**. Так, при облучении ацетоновых растворов этих соединений в области длинноволнового поглощения циклических форм **1A** при  $T$  270 К, наблюдается их окрашивание, сопровождающееся появлением в электронных спектрах поглощения полос в области 550–650 нм (рис. 2, таблица), характерных для нециклических мероцианиновых изомеров **1B** спиропиранов [2–4]. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения мероцианиновой формы **1B** в ряду соединений **1a–o** заметно смещается в длинноволновую область спектра при введении метоксигруппы в положение 5 бензохроменовой части спиропирана.

Таким образом, полученные новые 5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-замещённые спиробензохромениндолины, обладают флуоресценцией и фосфоресценцией в спироциклической форме и демонстрируют фотохромные свойства в растворах.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , отнесение сигналов проведено относительно сигнала остаточных протонов дейтерорастворителя ( $\delta$  7.26 м. д.). Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Фотолиз растворов осуществляли ртутной лампой ДРШ-250 с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали толуол и ацетон (Aldrich) спектральной степени чистоты. Натриевая соль кислоты **6b** коммерчески доступна (Fluka).

Натриевую соль кислоты **6a**, дезилхлорид (**7**) и соли *3H*-индолия **2a–d** получали по описанным ранее методикам [16, 21–25].

**2-Оксо-1,2-дифенилэтиловые эфиры 3-гидрокси-2-нафтойных кислот 8a,b** (общая методика). Смесь 33 ммоль натриевой соли **6a,b**, 1 мл 15-краун-5 (5 ммоль) и 90 мл ацетонитрила перемешивают 30 мин при 70 °С, прибавляют 6.93 г (30 ммоль) дезилхлорида (**7**), перемешивают при кипении 7 ч и выливают в 200 мл воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученные эфиры **8a,b** перекристаллизовывают из смеси 2-пропанол–толуол.

**2-Оксо-1,2-дифенилэтиловый эфир 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (8a)**. Выход 81%, т. пл. 152–153.5 °С (2-пропанол–толуол, 3:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.17 (1H, с, 2-COОН); 7.29–7.34 (2H, м, H-4,7); 7.42–7.64 (9H, м, H-6, H Ph); 7.68 (1H, д, *J* = 8.4, H-5); 7.82 (1H, д, *J* = 8.4, H-8); 8.00–8.03 (2H, м, H Ph); 8.64 (1H, с, H-1); 10.10 (1H, с, 3-ОН). Найдено, %: С 78.67; Н 4.65.  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 78.52; Н 4.74.

**2-Оксо-1,2-дифенилэтиловый эфир 3-гидрокси-7-метокси-2-нафтойной кислоты (8b)**. Выход 74%, т. пл. 159–160 °С (2-пропанол–толуол, 2:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.86 (3H, с, 7-ОСН<sub>3</sub>); 7.08 (1H, д, *J* = 2.4, H-8); 7.15 (1H, с, 2-СООН); 7.17 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 2.4, H-6); 7.25 (1H, с, H-4); 7.40–7.46 (5H, м, H Ph); 7.52–7.62 (4H, м, H-5, H Ph); 7.98–8.01 (2H, м, H Ph); 8.51 (1H, с, H-1); 9.92 (1H, с, 3-ОН). Найдено, %: С 75.90; Н 4.95.  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.72; Н 4.89.

**3-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-2-нафтолы 5a,b** (общая методика). Смесь 20 ммоль дезилнафтоата **8a,b**, 9.24 г (0.12 моль) ацетата аммония и 40 мл уксусной кислоты кипятят 4 ч. Смесь выливают в 500 г льда, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученные нафтолы **5a,b** перекристаллизовывают из смеси 2-пропанол–толуол.

**3-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-2-нафтол (5a)**. Выход 69%, т. пл. 154–155 °С (2-пропанол–толуол, 3:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.35 (1H, м, H-7); 7.40–7.45 (7H, м, H-1, H Ph); 7.48 (1H, м, H-6); 7.71–7.77 (5H, м, H-5, H Ph); 7.86 (1H, д, *J* = 8.4, H-8); 8.49 (1H, с, H-4); 11.15 (1H, с, 2-ОН). Найдено, %: С 82.75; Н 4.79; N 3.76.  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 82.63; Н 4.71; N 3.85.

**3-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-6-метокси-2-нафтол (5b)**. Выход 72%, т. пл. 194–195.5 °С (2-пропанол–толуол, 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.90 (3H, с, 6-ОСН<sub>3</sub>); 7.14 (1H, д, *J* = 2.6, H-5); 7.15 (1H, д, д, *J* = 9.7, *J* = 2.6, H-7); 7.37 (1H, с, H-1); 7.39–7.46 (6H, м, H Ph); 7.61 (1H, д, *J* = 9.7, H-8); 7.70–7.75 (4H, м, H Ph); 8.37 (1H, с, H-4); 10.95 (1H, с, 2-ОН). Найдено, %: С 79.48; Н 4.95; N 3.50.  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 79.37; Н 4.87; N 3.56.

**2-Гидрокси-3-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1-нафталдегиды 3a,b** (общая методика). Смесь 10 ммоль нафтола **5a,b**, 2.80 г (20 ммоль) гексаметилен-тетрамина и 40 мл уксусной кислоты перемешивают 5 ч 30 мин при 95–100 °С.

Прибавляют смесь 15 мл конц. HCl и 18 мл воды, перемешивают 1 ч при 95–100 °С. Реакционную смесь выливают в 175 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученные альдегиды **3a,b** очищают колоночной хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент CHCl<sub>3</sub>) и перекристаллизовывают из смеси бензол–ацетонитрил, 2:1.

**2-Гидрокси-3-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1-нафталальдегид (3a).** Выход 51%, т. пл. 213–214 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H полученного соединения идентичен спектру альдегида, полученного ранее [17]. Найдено, %: С 79.67; Н 4.24; N 3.70. C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 79.78; Н 4.38; N 3.58.

**2-Гидрокси-3-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-6-метокси-1-нафталальдегид (3b).** Выход 38%, т. пл. 217.5–218.5 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.93 (3H, с, 6-OCH<sub>3</sub>); 7.18 (1H, д, *J* = 2.7, H-5); 7.34 (1H, д. д, *J* = 9.5, *J* = 2.7, H-7); 7.41–7.49 (6H, м, H Ph); 7.71–7.76 (4H, м, H Ph); 8.58 (1H, с, H-4); 9.19 (1H, д, *J* = 9.5, H-8); 11.02 (1H, с, 1-CHO); 12.22 (1H, с, 2-OH). Найдено, %: С 76.80; Н 4.65; N 3.43. C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76.95; Н 4.54; N 3.32.

**3',3'-Диметил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)спиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолины] 1a–h** (общая методика). А. Смесь 1 ммоль соли 3*H*-индолия **2a–d**, 1 ммоль альдегида **3a,b** и 8 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 5 ч 30 мин и выдерживают 12 ч при ~20 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат и используют далее без дополнительной очистки. В суспензию полученной соли **4a–h** в 20 мл бензола пропускают ток сухого аммиака до растворения осадка, растворитель упаривают и остаток очищают колоночной хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент бензол). Spiропираны **1a–h** перекристаллизовывают из смеси гептан–толуол, 2:1.

**3',3'-Диметил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)спиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолины] 1i–o** (общая методика). Б. Смесь 1 ммоль соли 3*H*-индолия **2e–h**, 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина и 1 ммоль альдегида **3a,b** в 8 мл бензола и 2 мл 2-пропанола кипятят 10 ч, упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент бензол). Spiропираны **1i–o** перекристаллизовывают из смеси изоктан–толуол, 3:1.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3'-триметил-5'-хлорспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1a).** Выход 50%, т. пл. 219.5–221 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.26 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.43 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.77 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 5.88 (1H, д, *J* = 10.5, H-2); 6.45 (1H, д, *J* = 8.2, H-7); 7.08 (1H, д, *J* = 2.1, H-4'); 7.13 (1H, д. д, *J* = 8.2, *J* = 2.1, H-6'); 7.15–7.19 (2H, м, H Ph); 7.30–7.42 (7H, м, H-8, H Ph); 7.57 (1H, д. д, *J* = 8.5, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-9); 7.59–7.62 (2H, м, H Ph); 7.68 (1H, д, *J* = 10.5, H-1); 7.87 (1H, д, *J* = 8.1, H-7); 8.05 (1H, д, *J* = 8.5, H-10); 8.62 (1H, с, H-6). Найдено, %: С 78.68; Н 5.15; N 4.89. C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 78.54; Н 5.03; N 4.82.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3',5'-тетраметилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1b).** Выход 43%, т. пл. 222–223 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.25 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.41 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 2.78 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 5.90 (1H, д, *J* = 10.5, H-2); 6.47 (1H, д, *J* = 7.8, H-7); 6.93 (1H, м, H-4'); 7.00 (1H, м, H-6'); 7.13–7.16 (2H, м, H Ph); 7.21–7.29 (3H, м, H Ph); 7.31–7.41 (4H, м, H-8, H Ph); 7.56 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-9); 7.61–7.64 (2H, м, H Ph); 7.65 (1H, д, *J* = 10.5, H-1); 7.86 (1H, д, *J* = 8.1, H-7); 8.05 (1H, д, *J* = 8.5, H-10); 8.60 (1H, с, H-6). Найдено, %: С 83.37; Н 5.83; N 5.09. C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 83.54; Н 5.75; N 5.00.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3'-триметил-5'-метоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1c).** Выход 42%, т. пл. 192.5–193.5 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.43 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.74 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 3.79 (3H, с, 5-OCH<sub>3</sub>); 5.90 (1H, д, *J* = 10.5, H-2); 6.46 (1H, д, *J* = 8.3, H-7); 6.71 (1H, д. д, *J* = 8.3, *J* = 2.4, H-6'); 6.78 (1H, д, *J* = 2.4, H-4'); 7.12–7.16 (2H, м, H Ph); 7.26–7.40 (7H, м, H-8, H Ph); 7.56 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-9); 7.61–7.64 (2H, м,

H Ph); 7.66 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-1); 7.86 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-7); 8.05 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-10); 8.62 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 81.37; H 5.46; N 4.75. C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 81.23; H 5.59; N 4.86.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметил-1'-пропилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1d).** Выход 45%, т. пл. 159.5–161 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.84 (3H, т,  $J = 7.4$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.25 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.65 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.25 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.89 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.58 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-7'); 6.87 (1H, т. д.,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , H-5'); 7.09–7.13 (3H, м, H-4', H Ph); 7.21 (1H, д. т.,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.2$ , H-6'); 7.23–7.27 (3H, м, H Ph); 7.31–7.40 (4H, м, H-8, H Ph); 7.56 (1H, д. д. д.,  $J = 8.3$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.3$ , H-9); 7.60–7.64 (3H, м, H-1, H Ph); 7.86 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-7); 8.05 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-10); 8.61 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 83.45; H 6.03; N 4.98. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 83.60; H 5.96; N 4.87.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3'-триметил-8-метокси-5'-хлорспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1e).** Выход 46%, т. пл. 225–226 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.76 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 3.92 (3H, с, 8-OCH<sub>3</sub>); 5.87 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.44 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7'); 7.08 (1H, д,  $J = 2.1$ , H-4'); 7.14 (1H, д. д.,  $J = 8.1$ ,  $J = 2.1$ , H-6'); 7.15–7.18 (3H, м, H-7, H Ph); 7.25 (1H, д. д.,  $J = 9.2$ ,  $J = 2.7$ , H-9); 7.29–7.41 (6H, м, H Ph); 7.60–7.64 (3H, м, H-1, H Ph); 7.96 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-10); 8.53 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 76.54; H 5.25; N 4.66. C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 76.65; H 5.11; N 4.58.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3',5'-тетраметил-8-метоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1f).** Выход 46%, т. пл. 241–242 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.25 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.41 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 2.77 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 3.91 (3H, с, 8-OCH<sub>3</sub>); 5.89 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.46 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-7'); 6.93 (1H, д,  $J = 1.6$ , H-4'); 7.00 (1H, м, H-6'); 7.13–7.18 (3H, м, H-7, H Ph); 7.20–7.28 (4H, м, H-9, H Ph); 7.30–7.39 (3H, м, H Ph); 7.61–7.64 (2H, м, H Ph); 7.59 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-1); 7.96 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-10); 8.51 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 81.17; H 5.69; N 4.85. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 81.33; H 5.80; N 4.74.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3'-триметил-5',8-диметоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1g).** Выход 47%, т. пл. 231–232 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.27 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.73 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 3.79 (3H, с, 5'-OCH<sub>3</sub>); 3.92 (3H, с, 8-OCH<sub>3</sub>); 5.90 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.45 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-7'); 6.72 (1H, д. д.,  $J = 8.3$ ,  $J = 2.6$ , H-6'); 6.78 (1H, д,  $J = 2.6$ , H-4'); 7.12–7.18 (3H, м, H-7, H Ph); 7.21–7.29 (4H, м, H-9, H Ph); 7.31–7.40 (3H, м, H Ph); 7.58–7.65 (3H, м, H-1, H Ph); 7.96 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-10); 8.53 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 79.05; H 5.74; N 4.73. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 79.19; H 5.65; N 4.62.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметил-8-метокси-1'-пропилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1h).** Выход 45%, т. пл. 229–230 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.84 (3H, т,  $J = 7.4$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.24 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.41 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.64 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.24 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.92 (3H, с, 8-OCH<sub>3</sub>); 5.89 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.58 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-7'); 6.87 (1H, т. д.,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , H-5'); 7.08–7.18 (4H, м, H-4',7, H Ph); 7.19–7.27 (5H, м, H-6',9, H Ph); 7.31–7.39 (3H, м, H Ph); 7.57 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-1); 7.61–7.64 (2H, м, H Ph); 7.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-10); 8.52 (1H, с, H-6). Найдено, %: C 81.25; H 5.91; N 4.76. C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 81.43; H 6.00; N 4.63.

**1'-Аллил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1i).** Выход 44%, т. пл. 179–180 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.29 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.44 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 3.80 (1H, д. д. т.,  $J = 17.3$ ,  $J = 5.3$ ,  $J = 1.6$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4.04 (1H, д. д. т.,  $J = 17.3$ ,  $J = 4.2$ ,  $J = 2.0$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4.99 (1H, д. к.,  $J = 10.3$ ,  $J = 1.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.15 (1H, д. к.,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.8$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.89 (1H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.90 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-2); 6.59 (1H,

д,  $J = 7.7$ , Н-7'); 6.90 (1Н, т. д,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , Н-5'); 7.09–7.16 (3Н, м, Н-4', Н Ph); 7.20 (1Н, т. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.3$ , Н-6'); 7.23–7.26 (3Н, м, Н Ph); 7.31–7.41 (4Н, м, Н-8, Н Ph); 7.56 (1Н, д. д. д,  $J = 8.4$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , Н-9); 7.60–7.65 (3Н, м, Н-1, Н Ph); 7.86 (1Н, д,  $J = 8.1$ , Н-7); 8.04 (1Н, д,  $J = 8.5$ , Н-10); 8.61 (1Н, с, Н-6). Найдено, %: С 83.74; Н 5.69; N 4.80.  $C_{40}H_{32}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 83.89; Н 5.63; N 4.89.

**1'-Аллил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметил-5'-метоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1j).** Выход 60%, т. пл. 195–196.5 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.29 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.43 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 3.72 (1Н, д. д. т,  $J = 17.2$ ,  $J = 5.4$ ,  $J = 1.6$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 3.78 (3Н, с, 5'-OCH<sub>3</sub>); 3.98 (1Н, д. д. т,  $J = 17.2$ ,  $J = 4.5$ ,  $J = 2.1$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4.98 (1Н, д. к,  $J = 10.3$ ,  $J = 1.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.14 (1Н, д. к,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.88 (1Н, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.90 (1Н, д,  $J = 10.5$ , Н-2); 6.48 (1Н, д,  $J = 8.4$ , Н-7'); 6.69 (1Н, д. д,  $J = 8.4$ ,  $J = 2.6$ , Н-6'); 6.78 (1Н, д,  $J = 2.6$ , Н-4'); 7.12–7.17 (2Н, м, Н Ph); 7.24–7.28 (3Н, м, Н Ph); 7.32–7.40 (4Н, м, Н-8, Н Ph); 7.55 (1Н, д. д. д,  $J = 8.4$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , Н-9); 7.60–7.65 (3Н, м, Н-1, Н Ph); 7.86 (1Н, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.3$ , Н-7); 8.03 (1Н, д,  $J = 8.5$ , Н-10); 8.61 (1Н, с, Н-6). Найдено, %: С 81.54; Н 5.60; N 4.56.  $C_{41}H_{34}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 81.70; Н 5.69; N 4.65.

**5'-Аллилокси-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1',3',3'-триметилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1k).** Выход 50%, т. пл. 188–189.5 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.27 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.74 (3Н, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 4.46 (2Н, д. д. д,  $J = 5.4$ ,  $J = 2.6$ ,  $J = 1.3$ , 5'-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.28 (1Н, д. к,  $J = 10.4$ ,  $J = 1.4$ , 5'-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.44 (1Н, д. к,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.6$ , 5'-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.90 (1Н, д,  $J = 10.5$ , Н-2); 6.10 (1Н, д. д. т,  $J = 17.2$ ,  $J = 10.6$ ,  $J = 5.3$ , 5'-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 6.44 (1Н, д,  $J = 8.3$ , Н-7'); 6.73 (1Н, д. д,  $J = 8.3$ ,  $J = 2.5$ , Н-6'); 6.80 (1Н, д,  $J = 2.5$ , Н-4'); 7.14–7.18 (2Н, м, Н Ph); 7.26–7.40 (7Н, м, Н-8, Н Ph); 7.56 (1Н, д. д. д,  $J = 1.4$ ,  $J = 6.8$ ,  $J = 8.4$ , Н-9); 7.61–7.64 (2Н, м, Н Ph); 7.66 (1Н, д,  $J = 10.5$ , Н-1); 7.86 (1Н, д,  $J = 8.1$ , Н-7); 8.05 (1Н, д,  $J = 8.5$ , Н-10); 8.62 (1Н, с, Н-6). Найдено, %: С 81.59; Н 5.81; N 4.59.  $C_{41}H_{34}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 81.70; Н 5.69; N 4.65.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1'-изобутил-3,3-диметилспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1l).** Выход 38%, т. пл. 180–181 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87 (3Н, д,  $J = 6.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.91 (3Н, д,  $J = 6.6$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.27 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.06 (1Н, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.00 (1Н, д. д,  $J = 14.4$ ,  $J = 8.8$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.06 (1Н, д. д,  $J = 14.4$ ,  $J = 6.3$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.92 (1Н, д,  $J = 10.6$ , Н-2); 6.57 (1Н, д,  $J = 7.8$ , Н-7'); 6.87 (1Н, т. д,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , Н-5'); 7.09–7.14 (3Н, м, Н-4', Н Ph); 7.18 (1Н, т. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.3$ , Н-6'); 7.24–7.29 (3Н, м, Н Ph); 7.31–7.40 (4Н, м, Н-8, Н Ph); 7.56 (1Н, д. д. д,  $J = 8.4$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , Н-9); 7.59–7.63 (3Н, м, Н-1, Н Ph); 7.85 (1Н, д,  $J = 8.1$ , Н-7); 8.04 (1Н, д,  $J = 8.5$ , Н-10); 8.58 (1Н, с, Н-6). Найдено, %: С 83.77; Н 6.09; N 4.64.  $C_{41}H_{36}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 83.64; Н 6.16; N 4.76.

**1'-Аллил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметил-8-метоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1m).** Выход 40%, т. пл. 212.5–214 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.43 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 3.79 (1Н, д. д. т,  $J = 17.3$ ,  $J = 5.2$ ,  $J = 1.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 3.92 (3Н, с, 8-OCH<sub>3</sub>); 4.04 (1Н, д. д. т,  $J = 17.3$ ,  $J = 4.2$ ,  $J = 2.0$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4.98 (1Н, д. к,  $J = 10.3$ ,  $J = 1.7$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.14 (1Н, д. к,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.8$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.89 (1Н, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.90 (1Н, д,  $J = 10.5$ , Н-2); 6.58 (1Н, д,  $J = 7.7$ , Н-7'); 6.89 (1Н, т. д,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , Н-5'); 7.09–7.18 (4Н, м, Н-4', 7, Н Ph); 7.19–7.26 (5Н, м, Н-6', 9, Н Ph); 7.31–7.39 (3Н, м, Н Ph); 7.57 (1Н, д,  $J = 10.5$ , Н-1); 7.60–7.64 (2Н, м, Н Ph); 7.94 (1Н, д,  $J = 9.3$ , Н-10); 8.52 (1Н, с, Н-6). Найдено, %: С 81.56; Н 5.77; N 4.76.  $C_{41}H_{34}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 81.70; Н 5.69; N 4.65.

**1'-Аллил-5-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-3',3'-диметил-5',8-диметоксиспиро[бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (1n).** Выход 41%, т. пл. 221–222.5 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 1.42 (3Н, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 3.71 (1Н, д. д. т,

$J = 17.2$ ,  $J = 5.4$ ,  $J = 1.6$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 3.78 (3H, с,  $5'\text{-OCH}_3$ ); 3.92 (3H, с,  $8\text{-OCH}_3$ ); 3.97 (1H, д. т.,  $J = 17.2$ ,  $J = 4.4$ ,  $J = 2.1$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.98 (1H, д. к,  $J = 10.2$ ,  $J = 1.7$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.14 (1H, д. к,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.7$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.88 (1H, м,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.89 (1H, д,  $J = 10.5$ , Н-2); 6.48 (1H, д,  $J = 8.4$ , Н-7'); 6.69 (1H, д. д,  $J = 2.6$ ,  $J = 8.4$ , Н-6'); 6.78 (1H, д,  $J = 2.5$ , Н-4'); 7.12–7.18 (3H, м, Н-7, Н Ph); 7.21–7.40 (7H, м, Н-9, Н Ph); 7.57 (1H, д,  $J = 10.5$ , Н-1); 7.62–7.65 (2H, м, Н Ph); 7.94 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-10); 8.52 (1H, с, Н-6). Найдено, %: С 79.65; Н 5.90; N 4.47.  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 79.72; Н 5.73; N 4.43.

**5-(4,5-Дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-1'-изобутил-3',3'-диметил-8-метоксиспиро- [бензо[*f*]хромен-3,2'-индолин] (10).** Выход 39%, т. пл. 204–205 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.88 (3H, д,  $J = 6.7$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0.91 (3H, д,  $J = 6.6$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.27 (3H, с,  $3'\text{-CH}_3$ ); 1.42 (3H, с,  $3'\text{-CH}_3$ ); 2.06 (1H, м,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.00 (1H, д. д,  $J = 14.5$ ,  $J = 8.8$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.06 (1H, д. д,  $J = 14.5$ ,  $J = 6.4$ ,  $1'\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.92 (3H, с,  $8\text{-OCH}_3$ ); 5.92 (1H, д,  $J = 10.5$ , Н-2); 6.58 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н-7); 6.87 (1H, д. т,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.9$ , Н-5'); 7.10–7.18 (4H, м, Н-4',7, Н Ph); 7.19–7.28 (5H, м, Н-6',9, Н Ph); 7.31–7.39 (3H, м, Н Ph); 7.56 (1H, д,  $J = 10.5$ , Н-1); 7.60–7.63 (2H, м, Н Ph); 7.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-10); 8.50 (1H, с, Н-6). Найдено, %: С 81.68; Н 6.11; N 4.41.  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 81.53; Н 6.19; N 4.53.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг., ГК № П2435).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко, И. В. Дороган, В. В. Ткачев, Б. С. Лукьянов, С. М. Алдошин, С. О. Безуглый, В. И. Минкин, А. Н. Утенышев, О. Н. Рящин, *ХТС*, 357 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 279 (2010)].
2. R. C. Bertelson, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, vol. 1, p. 11.
3. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
4. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *ХТС*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 281 (2005)].
5. S. M. Aldoshin, *J. Photochem., Photobiol., A*, **200**, 19 (2008).
6. J.-R. Chen, J.-B. Wong, P.-Y. Kuo, D.-Y. Yang, *Org. Lett.*, **10**, 4823 (2008).
7. M. Tomasulo, E. Deniz, R. J. Alvarado, F. M. Raymo, *J. Phys. Chem., C*, **112**, 8038 (2008).
8. B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem., Photobiol. Sci.*, **9**, 213 (2010).
9. S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, K. Tawa, K. Kimura, *Tetrahedron*, **60**, 6029 (2004).
10. M. Inouye, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 265 (1996).
11. M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, *J. Photochem., Photobiol., A*, **158**, 183 (2003).
12. S. Kume, H. Nishihara, *Struct. Bonding*, **123**, 79 (2007).
13. A. V. Chernyshev, N. A. Voloshin, I. M. Raskita, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin, *J. Photochem., Photobiol., A*, **184**, 289 (2006).
14. D. Davidson, M. Weiss, M. Jelling, *J. Org. Chem.*, **2**, 328 (1937).
15. G. R. Shenoy, D. W. Rangnekar, *Dyes Pigment.*, **10**, 165 (1989).
16. Н. А. Волошин, Е. Б. Гаева, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 156 (2009).

17. Н. А. Волошин, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, И. М. Раскита, Е. Н. Волошина, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 693 (2005).
18. J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999).
19. J. Hobley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 53 (2000).
20. J. Hobley, V. Malatesta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 57 (2000).
21. A. M. Ward, in: *Organic Syntheses*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1943, Coll. vol. 2, p. 159.
22. D. Shragina, F. Buchholtz, S. Yitzchaik, V. Krongauz, *Liq. Cryst.*, **7**, 643 (1990).
23. W. Bradley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1484 (1934).
24. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992).
25. Н. А. Волошин, А. В. Метелица, Ж. К. Мишо, Е. Н. Волошина, С. О. Безуглый, А. В. Вдовенко, Н. Е. Шелепин, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1110 (2003).

Южный научный центр РАН,  
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия

Поступило 11.08.2010

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии ЮФУ,  
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: photo@ipoc.rsu.ru