

Непределённые карбоновые кислоты в одnoreакторном синтезе новых производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана

Екатерина А. Меркулова^{1*}, Алексей В. Колобов¹, Константин Л. Овчинников¹, Виктор Н. Хрусталеv^{2,3}, Валентин Г. Ненайденко⁴

¹ Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль 150023, Россия; e-mail: merkulovaea@ystu.ru

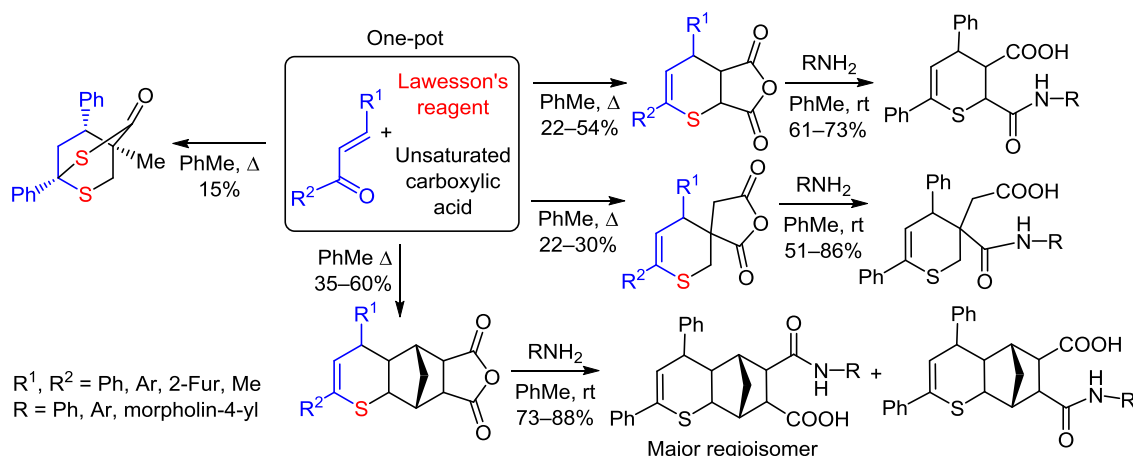
² Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: khrustalev-vn@rudn.ru

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия; e-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Поступило 26.10.2020

Принято 24.11.2020



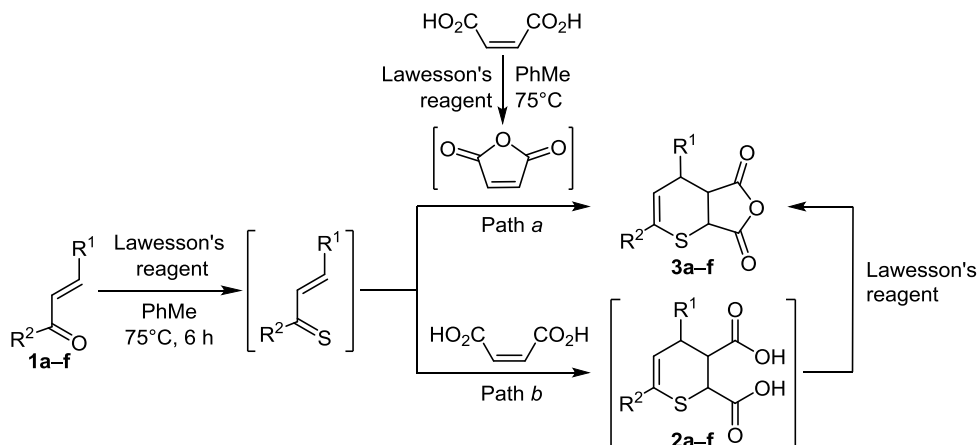
Реакции α,β -ненасыщенных кетонов и реагента Лавессона с малеиновой, итаконовой или 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислотой приводят к соответствующим ангидридам 3,4-дигидро-2H-тиопиранов. В результате реакции метакриловой кислоты, реагента Лавессона и халкона образуется 4-метил-1,8-дифенил-2,6-дитабицикло[2.2.2]октан-3-он. Исследована селективность реакции ацилирования аминов при использовании синтезированных ангидридов.

Ключевые слова: 3,4-дигидро-2H-тиопиран, итаконовая кислота, малеиновая кислота, реагент Лавессона, ацилирование.

В рамках исследования синтеза vicинальных дикарбоновых кислот¹ нами был разработан удобный метод получения производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана.^{2a} Было установлено, что различие в температурных условиях сульфидирования ненасыщенных кетонов и производных малеиновой кислоты позволило без выделения промежуточных продуктов синтезировать ангидриды и имиды 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты одnoreакторным методом.^{2b} Использование реагента Лавессона в качестве сульфидирующего агента обусловлено его высокой растворимостью в органических растворителях по сравнению с альтерна-

тивным P₂S₅, что в конечном итоге оказывает существенное влияние на выходы продуктов реакции.³ Ранее были описаны синтезы 3,4-дигидро-2H-тиопиранов термоллизом димеров непределённых тиокарбонильных соединений в присутствии диенофилов: малеинового и цитраконового ангидридов, стирола, норборнена, норборнадиена,^{4a} акрилонитрила и акрил-амида.^{4b} В настоящей статье рассмотрено взаимодействие непределённых карбоновых кислот с α,β -ненасыщенными кетонами и реагентом Лавессона в условиях одnoreакторного синтеза. Известен только один пример гетеродиенового синтеза 2-фурилзамещенных

Схема 1

Таблица 1. Выходы ангидридов **3a-f**

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %
3a	Ph	Ph	27
3b	Ph	<i>p</i> -Tol	30
3c	Ph	4-ClC ₆ H ₄	45
3d	Ph	4-BrC ₆ H ₄	54
3e	Ph	Me	22
3f	3-O ₂ NC ₆ H ₄	Ph	31

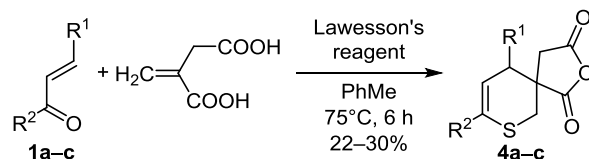
2H-тиопиранов в реакциях енаминтионов с малеиновой или фумаровой кислотой.⁵ Стоит отметить низкую реакционную способность реагента Лавессона к сульфидированию карбоновых кислот в отсутствие микроволнового излучения или N-содержащих катализаторов.⁶

В данной работе установлено, что трехкомпонентная реакция халконов **1**, реагента Лавессона и малеиновой кислоты приводит к образованию ангидридов 2,4-диарил-3,4-дигидро-*2H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты **3a-f**. Образование продуктов реакции возможно двумя путями (схема 1): циклизация малеиновой кислоты в ангидрид с последующей реакцией Дильса-Альдера (путь *a*) или циклоприсоединение с образованием 3,4-дигидро-*2H*-тиопиран-2,3-дикарбоновых кислот **2a-f** с последующей внутримолекулярной дегидратацией при воздействии реагента Лавессона (путь *b*).

В контрольном эксперименте мы установили, что после выдерживания малеиновой кислоты с реагентом Лавессона в течение 8 ч при 80°C малеиновый ангидрид не образуется. При этом 3,4-дигидро-*2H*-тиопиран-2,3-дикарбоновые кислоты **2a-f** образуют целевые ангидриды **3a-f** в присутствии реагента Лавессона уже при комнатной температуре в течение 30 мин. Таким образом, путь *b* протекания реакции представляется более вероятным. В ходе реакции возможно использование различных непредельных халконов, что приводит к образованию целевых бициклов **3a-f** с выходами 22–54% (табл. 1).

В данном превращении могут быть использованы и другие непредельные кислоты. Так, реакция с итаконовой кислотой позволяет получить спироциклические ангидриды **4a-c**, содержащие дигидротиопирановый фрагмент (схема 2). Нам удалось выделить один стереоизомер соединения **4a**, строение которого подтверждено РСА (рис. 1).

Схема 2



a R¹ = R² = Ph, **b** R¹ = Ph, R² = *p*-Tol, **c** R¹ = Ph, R² = 4-ClC₆H₄

Следует отметить, что изменение количества реагента Лавессона в диапазоне от 0.5–1.5 экв. по отношению к исходному халкону **1** не оказывает влияния на выходы целевых ангидридов **3a-f** для всех исследованных диенофилов. Использование избытка сульфидирующего агента приводит к осмолению реакционной смеси и увеличению побочных продуктов: димеров тиохалкона **5** и **6**,^{4b} 4*H*-оксатиафосфинина **7**,^{7a} не способного к термолизу и реакциям с диенофилами. Оксид тиоксофосфина **8** также осложняет выделение продукта реакции, образуя тример **9**^{7b} (схема 3).

Гетеро-реакция Дильса-Альдера 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты **10** с соединениями **1a,g,h** приводит к получению тетрациклических ангидридов **13a-c** (схема 4). В этом случае могут реализоваться оба механизма, так как исходная кислота **10** превращается в ангидрид⁸ уже при 70°C.

Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹H ангидрида **13a** было установлено методом спектроскопии NOESY.

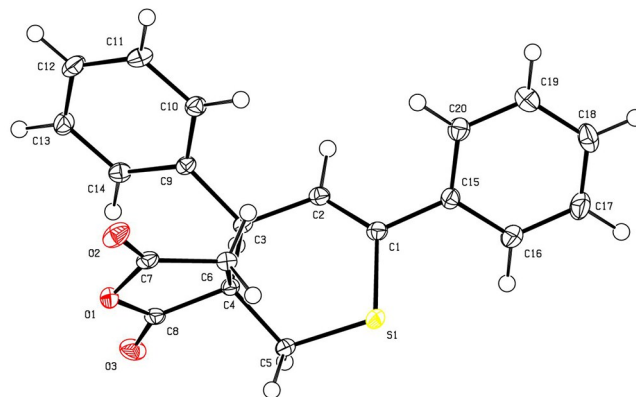


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **4a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 3

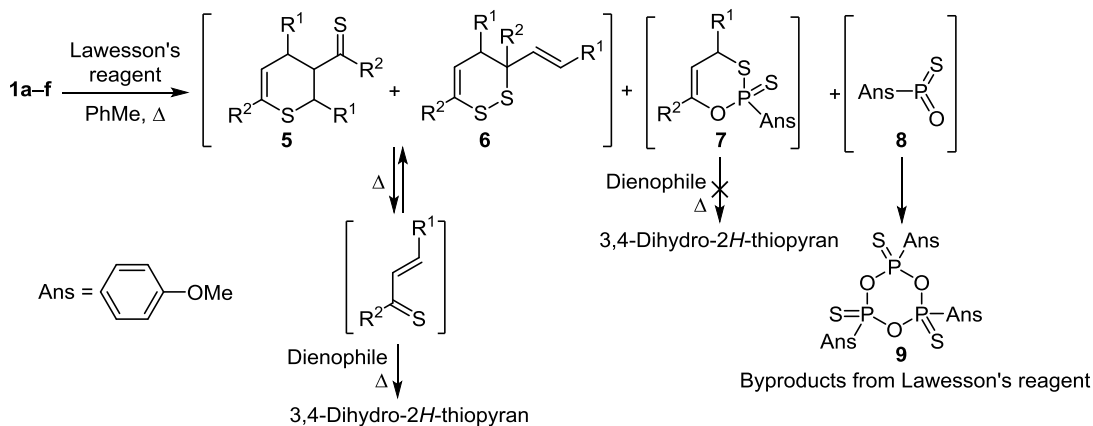


Схема 4

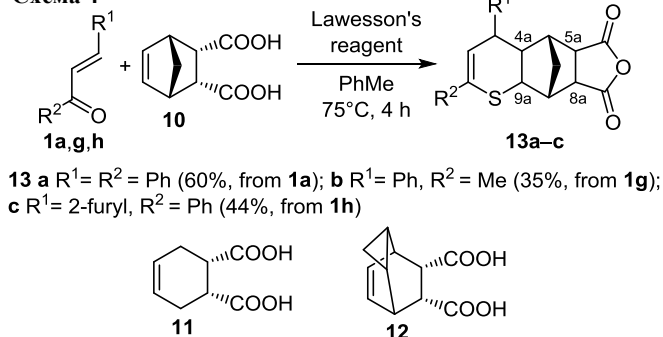
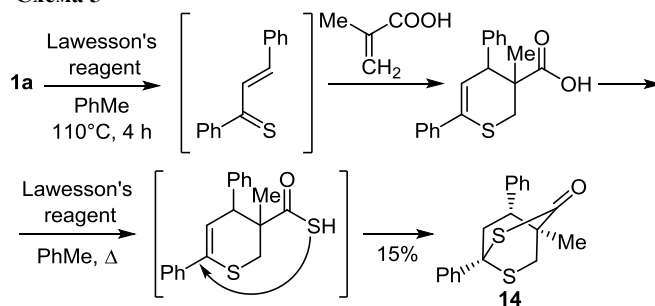


Схема 5



Значение КССВ между узловыми протонами 4a-CH и 9a-CH $J = 7.0$ Гц указывает⁹ на образование *экзо*-аддукта реакции Дильса–Альдера, КССВ между протонами 5a-CH и 8a-CH $J = 9.9$ Гц подтверждает сохранение *эндо*-ориентации ангидридного цикла.

Для диенового синтеза характерно, как правило, *эндо*-переходное состояние. Однако в данном случае, как и при реакции бензилиден-2-арилимино-3-арилтиазолидин-4-тиона с норборненом,¹⁰ наблюдается селективное образование *экзо*-аддукта, объясняемое большей, по сравнению с *эндо*-переходным состоянием, деформацией норборнена и высоким торсионным напряжением.

Аналогичная реакция 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (11) и трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен-6,7-дикарбоновой кислоты (12) не приводит к образованию ожидаемых тиопиранов даже при повышении температуры до 110°C. Основным продуктом преобразования является 4*H*-оксатиафосфинин 7.

Было установлено, что одnoreакторный синтез с использованием в качестве диенофила акриловой кислоты приводит к образованию сложноразделимой смеси продуктов, тогда как метакриловая кислота взаимодействует с дифенилхалконом 1a и реагентом Лавессона при 110°C с образованием дитиабицикло-[2.2.2]октан-3-она 14 (схема 5, рис. 2). В спектре ЯМР ¹H тиолактона 14 отсутствует сигнал олефинового протона в возможном диапазоне 6.79–6.83 м. д., а в его ИК спектре присутствует новая характеристическая полоса поглощения при 1668 см⁻¹, отвечающая функциональной группе S=C=O. Предполагаем, что образование продукта 14 включает в себя сульфидирование кетона и последующую диеновую реакцию с

образованием кислоты, которая в условиях реакции взаимодействует с реагентом Лавессона и претерпевает внутримолекулярную циклизацию.

Полученные ангидриды представляют интерес как новые полифункциональные электрофилы. Нами исследована их реакционная способность при ацилировании аминов (схема 6, табл. 2). Следует отметить, что во всех случаях наблюдается высокая региоселективность реакции, и соответствующие амиды 15–16 a,b образуются в виде единственного изомера. В случае каркасного ангидрида 13a влияние атома серы уже не дифференцирует карбонильные группы ангидридного фрагмента, поэтому образуется смесь региоизомеров 17a,b и 18a,b. В чистом виде удалось выделить амид 17a, в котором амидная группа находится в положении С-6.

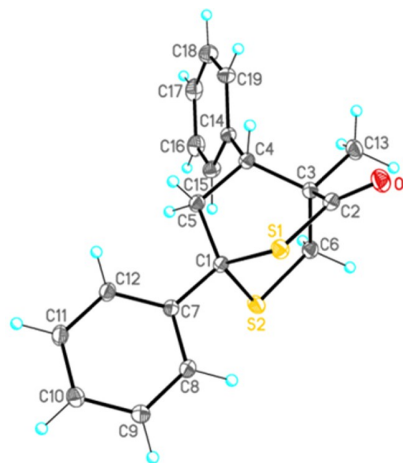
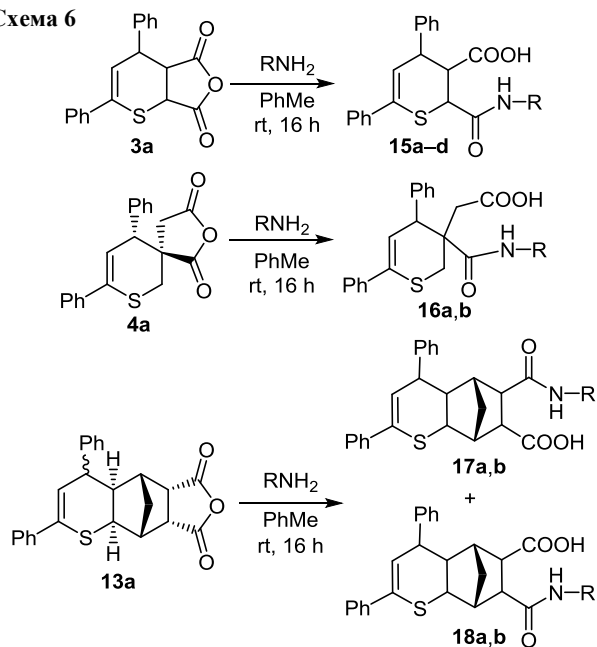


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения 14 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

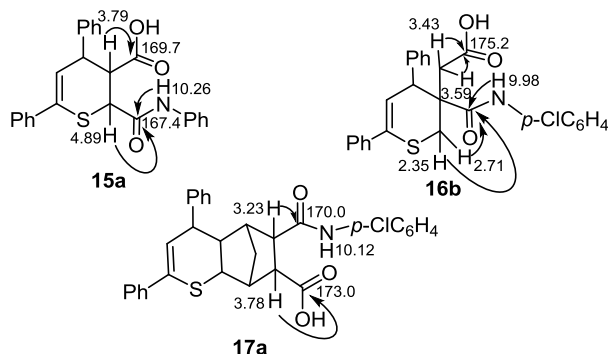
Схема 6

Таблица 2. Выходы продуктов ацилирования **15a-d**, **16a,b** и **17a,b**

Ангидрид	R	Продукт	Выход, %
3a	Ph	15a	73
3a	<i>p</i> -Tol	15b	61
3a	4-PhOC ₆ H ₄	15c	67
3a	Morpholine	15d	68
4a	Ph	16a	88
4a	4-ClC ₆ H ₄	16b	73
13a	4-ClC ₆ H ₄	17a	51
13a	Morpholine	17b	86*

* Включая 25% примеси региоизомера **18**.

Строение полученных амидов подтверждено спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерными экспериментами COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC. В соединении **15a** амидная группа располагается у атома 2-CH, связанного с атомом серы, что доказывается кросс-пиком протона 2-CH и карбонильной группы C(O)NH амида в спектре ^1H - ^{13}C HMBC (рис. 3).

Рисунок 3. Гетероядерные спин-спиновые взаимодействия в спектрах ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC и значения химических сдвигов (δ, м. д.) в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **15a**, **16b**, **17a**.

Амид **16b** является результатом протекания реакции по карбонильной группе, связанной со спиратоомом С-3, что доказывается кросс-пиками карбонильного атома COOH и протонов 7-CH₂, а также карбонильного атома C(O)NH и протонов 2-CH₂ в спектре ^1H - ^{13}C HMBC.

Таким образом, впервые изучено взаимодействие непредельных дикарбоновых кислот с реагентом Лавессона и α,β-ненасыщенными кетонами в условиях одnoreакторного синтеза. Установлено, что реакция останавливается на стадии диенового синтеза, а сопровождается внутримолекулярной дегидратацией при воздействии реагента Лавессона, что приводит к образованию соответствующего ангидрида. Обнаружено, что реакция ацилирования аминов полученными ангидридами 2,4-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты и спироциклическим ангидридом протекает с региоселективным образованием соответствующих амидов, а в случае тетрациклического ангидрида происходит образование смеси региоизомеров. На примере метакриловой кислоты показана возможность получения бициклического тиолактона в результате одnoreакторного синтеза.

Экспериментальная часть

ИК спектр соединения **14** зарегистрирован на фурье-спектрометре Spectrum RX1 на пластинах KBr в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 101 МГц соответственно) зарегистрированы на приборе Bruker Avance III 400 в ДМСО-*d*₆ (соединения **15a** (только спектр ЯМР ^1H), **15c**, **17a,b**) или в CDCl₃ (остальные соединения), внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителей (CDCl₃: 7.25 м. д. для ядер ^1H и 77.0 м. д. для ядер ^{13}C ; ДМСО-*d*₆: 2.50 м. д. для ядер ^1H и 39.9 м. д. для ядер ^{13}C). Полное отнесение сигналов в спектрах амидов установлено по двумерным гомоядерным корреляциям COSY и двумерным гетероядерным корреляциям ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC. Масс-спектры высокого разрешения с ионизацией электрораспылением записаны на спектрометре Bruker Maxis HRMS-ESI-qTOF. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Sulifol 201S (элюент петролейный эфир – EtOAc, 3:1).

Реагент Лавессона синтезирован по описанной методике.¹¹

Получение ангидридов 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты 3a-f и 4a-c (общая методика). К раствору 4.8 ммоль α,β-ненасыщенного кетона **1a-f** в 20 мл безводного PhMe добавляют 4.8 ммоль соответствующей непредельной дикарбоновой кислоты и 2.64 ммоль реагента Лавессона. Перемешивают при температуре 75°C в течение 6 ч. Контроль за ходом реакций осуществляют методом ТСХ. После охлаждения до комнатной температуры растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флеш-хроматографии на SiO₂, элюент безводный CH₂Cl₂. После упаривания растворителя остаток обрабатывают Et₂O и получают кристаллический продукт. Спектральные характеристики и темпера-

туры плавления соединений **3a,e** соответствуют приведенным в литературе.^{2a}

(4aRS,7aRS)-2-(*n*-Толлил)-4-фенил-4a,7a-дигидро-4H-тиопирано[2,3-*c*]фуран-5,7-дион (3b). Выход 0.48 г (30%), светло-желтый порошок, т. пл. 164–165°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.38 (3H, с, CH₃); 3.92 (1H, т, *J* = 5.3, 4-CH); 4.05 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 5.3, 4a-CH); 4.44 (1H, д, *J* = 9.8, 7a-CH); 6.79 (1H, д, *J* = 5.3, 3-CH); 7.20 (2H, д, *J* = 7.9, H-2,6 Ar); 7.40–7.50 (5H, м, H-3–5 Ar); 7.47–7.51 (2H, м, H-2,6 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (CH₃); 45.3 (CH); 46.0 (CH); 52.7 (CH); 126.2 (CH); 126.6 (2CH); 127.5 (CH); 128.4 (2CH); 128.5 (2CH); 129.1 (2CH); 133.8 (CH); 136.9 (C); 139.2 (C); 139.8 (C); 168.5 (C=O); 169.9 (C=O). Найдено, *m/z*: 337.0904 [M+H]⁺. C₂₀H₁₇O₃S. Вычислено, *m/z*: 337.0893.

(4aRS,7aRS)-4-Фенил-2-(4-хлорфенил)-4a,7a-дигидро-4H-тиопирано[2,3-*c*]фуран-5,7-дион (3c). Выход 0.77 г (45%), желтый порошок, т. пл. 164–165°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.91 (1H, т, *J* = 5.3, 4-CH); 4.06 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 5.4, 4a-CH); 4.47 (1H, д, *J* = 9.8, 7a-CH); 6.82 (1H, д, *J* = 5.3, 3-CH); 7.32–7.38 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.38–7.42 (1H, м, H-4 Ph); 7.43–7.47 (4H, м, H-3,5 Ar); 7.49–7.56 (2H, м, H-2,6 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 45.5 (CH); 46.1 (CH); 52.6 (CH); 127.6 (CH); 127.7 (CH); 128.0 (2CH); 128.5 (4CH); 128.6 (2CH); 135.0 (C–Cl); 136.5 (C); 139.0 (C); 168.3 (C=O); 169.7 (C=O). Найдено, *m/z*: 357.0359 [M+H]⁺. C₁₉H₁₄ClO₃S. Вычислено, *m/z*: 357.0347.

(4aRS,7aRS)-2-(4-Бромфенил)-4-фенил-4a,7a-дигидро-4H-тиопирано[2,3-*c*]фуран-5,7-дион (3d). Выход 1.04 г (54%), желтый порошок, т. пл. 167–168°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.90 (1H, т, *J* = 5.4, 4-CH); 4.06 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 5.4, 4a-CH); 4.48 (1H, д, *J* = 9.8, 7a-CH); 6.83 (1H, д, *J* = 5.3, 3-CH); 7.34–7.42 (1H, м, H-4 Ph); 7.43–7.48 (6H, м, H-2,3,5,6 Ar); 7.48–7.54 (2H, м, H-2,6 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 45.5 (CH); 46.2 (CH); 52.6 (CH); 123.3 (C–Br); 127.6 (CH); 127.8 (CH); 128.2 (2CH); 128.5 (4CH); 131.6 (2CH); 135.5 (C); 136.5 (C); 139.0 (C); 168.2 (C=O); 169.7 (C=O). Найдено, *m/z*: 400.9850 [M+H]⁺. C₁₉H₁₄BrO₃S. Вычислено, *m/z*: 400.9842.

(4aRS,7aRS)-4-(3-Нитрофенил)-2-фенил-4a,7a-дигидро-4H-тиопирано[2,3-*c*]фуран-5,7-дион (3f). Выход 0.55 г (31%), коричневые кристаллы, т. пл. 138–140°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.04 (1H, т, *J* = 5.1, 4-CH); 4.18 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.1, 4a-CH); 4.56 (1H, д, *J* = 9.9, 7a-CH); 6.79 (1H, д, *J* = 5.1, 3-CH); 7.32–7.47 (3H, м, H-2,4,6 Ph); 7.56–7.61 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.61–7.67 (1H, м, H-5 Ar); 7.80–7.87 (1H, м, H-6 Ar); 8.21–8.27 (1H, м, H-4 Ar); 8.36 (1H, т, *J* = 2.0, H-2 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 45.1 (CH); 45.4 (CH); 52.5 (CH); 122.6 (CH); 123.6 (CH); 125.4 (CH); 126.8 (2CH); 128.5 (2CH); 129.4 (2CH); 134.7 (CH); 136.1 (C); 139.0 (C); 141.2 (C); 148.0 (CNO₂); 168.5 (C=O); 169.4 (C=O). Найдено, *m/z*: 368.0595 [M+H]⁺. C₁₉H₁₄NO₅S. Вычислено, *m/z*: 368.0587.

(5S*,10R*)-8,10-Дифенил-2-окса-7-тиаспиро[4.5]-дец-8-ен-1,3-дион (4a). Выход 0.48 г (30%), белый порошок, т. пл. 205–206°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.76–3.22 (3H, м, 4,6-CH₂); 3.78 (1H, д, *J* = 13.1, 6-CH₂); 4.34 (1H, д, *J* = 2.5, 10-CH); 6.12 (1H, д, *J* = 2.4, 9-CH); 7.21–7.30 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.33–7.47 (6H, м, H-3–5 Ph);

7.49–7.60 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 34.9 (2CH₂); 46.5 (CH); 47.2 (C); 120.2 (CH); 125.9 (2CH); 128.3 (3CH); 128.4 (2CH); 128.6 (CH); 129.0 (2CH); 135.0 (C); 136.9 (C); 137.9 (C); 167.6 (C=O); 175.1 (C=O). Найдено, *m/z*: 337.0905 [M+H]⁺. C₂₀H₁₇O₃S. Вычислено, *m/z*: 337.0893.

(5SR,10SR)-8-(*n*-Толлил)-10-фенил-2-окса-7-тиаспиро[4.5]дец-8-ен-1,3-дион (4b). Выход 0.37 г (22%), светло-желтый порошок, т. пл. 168–169°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.39 (3H, с, CH₃); 2.82–3.17 (3H, м, 4,6-CH₂); 3.77 (1H, д, *J* = 13.1, 6-CH₂); 4.32 (1H, д, *J* = 2.4, 10-CH); 6.08 (1H, д, *J* = 2.4, 9-CH); 7.21 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ar); 7.23–7.28 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.34–7.48 (5H, м, H-3–5 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (CH₃); 34.9 (2CH₂); 46.5 (CH); 47.3 (CH); 119.4 (CH); 125.7 (2CH); 128.3 (CH); 128.4 (2CH); 128.9 (2CH); 129.0 (2CH); 134.8 (C); 135.0 (C); 137.0 (C); 138.7 (C); 167.6 (C=O); 175.2 (C=O). Найдено, *m/z*: 337.0905 [M+H]⁺. C₂₁H₁₉O₃S. Вычислено, *m/z*: 351.0893.

(5SR,10SR)-10-Фенил-8-(4-хлорфенил)-2-окса-7-тиаспиро[4.5]дец-8-ен-1,3-дион (4c). Выход 0.41 г (23%), светло-желтый порошок, т. пл. 191–192°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.88–3.15 (3H, м, 4,6-CH₂); 3.77 (1H, д, *J* = 13.1, 6-CH₂); 4.32 (1H, д, *J* = 2.5, 10-CH); 6.09 (1H, д, *J* = 2.5, 9-CH); 7.19–7.25 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.32–7.43 (5H, м, H-3–5 Ar); 7.43–7.52 (2H, м, H-2,6 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 34.9 (2CH₂); 46.5 (CH); 47.1 (CH); 120.7 (CH); 127.2 (2CH); 128.3 (2CH); 128.4 (CH); 128.5 (2CH); 129.0 (2CH); 133.9 (C); 134.5 (C); 136.3 (C); 136.7 (C); 167.4 (C=O); 175.0 (C=O). Найдено, *m/z*: 371.0511 [M+H]⁺. C₂₀H₁₆ClO₃S. Вычислено, *m/z*: 371.0508.

Получение ангидридов гексагидро-4H-5,8-метанотихромено-6,7-дикарбоновой кислоты 13a–с (общая методика). К раствору 4.8 ммоль α,β-ненасыщенного кетона **1a,g,h** в 20 мл безводного PhMe добавляют 4.8 ммоль 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (**10**) и 2.64 ммоль реагента Лавессона. Реакционную смесь перемешивают при 75°C в течение 4 ч. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси AcOH и Ac₂O в соотношении 10:1.

(4aR*,5S*,5aS*,8aS*,9R*,9aR*)-2,4-Дифенил-4a,5,5a,8a,9,9a-гексагидро-4H-5,9-метанотихромено-[6,7-*c*]фуран-6,8-дион (13a). Выход 1.12 г (60%), белый порошок, т. пл. 258–259°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.66 (1H, д, *J* = 10.6, 10-CH₂ экзо); 2.01–2.09 (1H, м, 4a-CH эндо); 2.41 (1H, д, *J* = 5.1, 5-CH); 2.60 (1H, д, *J* = 10.6, 10-CH₂ эндо); 2.80 (1H, д, *J* = 5.1, 9-CH); 3.20 (1H, д, *J* = 7.9, 9a-CH эндо); 3.24 (1H, д, д, *J* = 10.5, *J* = 4.2, 4-CH); 3.52 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.5, 5a-CH экзо); 3.68 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.6, 8a-CH экзо); 6.49 (1H, д, *J* = 4.2, 3-CH); 7.28–7.40 (8H, м, H Ph); 7.54–7.61 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 37.5 (CH₂, C-10); 44.3 (CH, C-5); 45.6 (CH, C-9); 46.7 (CH, C-9a); 48.5 (CH, C-4); 49.7 (2CH, C-5a,8a); 53.6 (CH, C-4a); 126.0 (2CH, C-2,6 Ph); 126.8 (CH, C-4 Ph); 128.3 (CH, C-4 Ph); 128.5 (4CH, C-3,5 Ph); 128.6 (2CH, C-2,6 Ph); 131.6 (CH, C-3); 137.2 (C); 137.9 (C); 143.1 (C); 171.9 (C=O); 172.2 (C=O). Найдено, *m/z*: 389.1206 [M+H]⁺. C₂₄H₂₁O₃S. Вычислено, *m/z*: 389.1206.

(4aRS,5SR,5aSR,8aSR,9RS,9aRS)-2-Метил-4-фенил-4a,5,5a,8a,9,9a-гексагидро-4H-5,9-метанохромено-[6,7-с]фуран-6,8-дион (13b). Выход 0.55 г (35%), белый порошок, т. пл. 270–271°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.51–1.56 (1H, м, 10-CH₂); 1.96–2.01 (3H, м, CH₃); 2.06–2.13 (1H, м, 4a-CH); 2.60–2.64 (1H, м, 5-CH); 2.67 (1H, д. т, $J = 10.9$, $J = 1.6$, 10-CH₂); 2.82 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 1.5$, 9-CH); 2.94–3.05 (1H, м, 9a-CH); 3.29 (1H, д. д, $J = 8.1$, $J = 1.8$, 4-CH); 3.34 (1H, д. д, $J = 10.1$, $J = 5.4$, 5a-CH); 3.49 (1H, д. д, $J = 10.1$, $J = 5.6$, 8a-CH); 5.87 (1H, д. к, $J = 3.3$, $J = 1.5$, 3-CH); 7.12–7.21 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.27–7.31 (1H, м, H-4 Ph); 7.31–7.43 (2H, м, H-3,5 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.5 (CH₃); 38.0 (CH₂); 44.5 (CH); 45.7 (CH); 46.1 (CH); 47.8 (CH); 49.2 (CH); 49.5 (CH); 51.8 (CH); 126.6 (CH); 127.8 (2CH); 128.4 (2CH); 129.6 (C); 134.0 (CH); 142.5 (C); 170.3 (2 C=O). Найдено, m/z : 327.1064 [M+H]⁺. C₁₉H₁₉O₃S. Вычислено, m/z : 327.1050.

(4aRS,5SR,5aSR,8aSR,9RS,9aRS)-2-Фенил-4-(фуран-2-ил)-4a,5,5a,8a,9,9a-гексагидро-4H-5,9-метанохромено-[6,7-с]фуран-6,8-дион (13c). Выход 0.80 г (44%), коричневый порошок, т. пл. 182–184°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.63–1.72 (1H, м, 10-CH₂); 2.23–2.40 (1H, м, 4a-CH); 2.70–2.75 (1H, м, 10-CH₂); 2.79–2.96 (2H, м, 5,9-CH); 3.38–3.43 (2H, м, 4,9a-CH); 3.43–3.52 (1H, м, 5a-CH); 3.57 (1H, д. д, $J = 10.1$, $J = 5.5$, 8a-CH); 6.22 (1H, д, $J = 3.3$, H-3 фуран); 6.39 (1H, д. д, $J = 3.3$, $J = 1.9$, H-4 фуран); 6.45 (1H, д, $J = 4.2$, 3-CH); 7.28–7.36 (3H, м, H-2,4,6 Ph); 7.42 (1H, д, $J = 1.9$, H-5 фуран); 7.49–7.65 (2H, м, H-3,5 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 38.3 (CH); 41.8 (CH); 45.2 (CH); 45.9 (CH); 46.3 (CH); 49.2 (CH); 49.5 (CH); 50.0 (CH); 105.9 (CH); 110.0 (CH); 126.0 (2CH); 127.6 (CH); 128.0 (2CH); 128.1 (C); 137.6 (C); 138.3 (C); 141.7 (CH); 154.9 (C); 170.3 (2C=O). Найдено, m/z : 379.1009 [M+H]⁺. C₂₂H₁₉O₄S. Вычислено, m/z : 379.0999.

(1R*,4R*,8R*)-4-Метил-1,8-дифенил-2,6-дитиабицикло[2.2.2]октан-3-он (14). К раствору 1.0 г (4.8 ммоль) халкона **1a** в 20 мл безводного PhMe добавляют 0.97 г (2.4 ммоль) реагента Лавессона и 0.41 г (4.8 ммоль) метакриловой кислоты. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 4 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ТСХ. Растворитель упаривают при пониженном давлении, смолистый остаток растворяют в CH₂Cl₂ и очищают с помощью флеш-хроматографии на SiO₂. После упаривания остаток растворяют в Et₂O, охлаждают до –10°C. Образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.24 г (15%), белый порошок, т. пл. 160–161°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 705, 755, 914 (CH Ph), 1668 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.99 (3H, с, CH₃); 3.05 (1H, д. д, $J = 12.2$, $J = 1.5$, 5-CH₂); 3.12 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 4.8$, 7-CH₂); 3.22 (1H, д, $J = 12.2$, 5-CH₂); 3.25–3.36 (1H, м, 7-CH₂); 3.38 (1H, д. д, $J = 11.5$, $J = 4.8$, $J = 1.5$, 8-CH); 7.30–7.48 (6H, м, H-3–5 Ph); 7.54 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6 Ph); 7.66–7.76 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.1 (CH₃); 31.7 (CH₂); 44.9 (CH₂); 45.9 (CH); 46.9 (C); 60.5 (C); 126.4 (2CH); 127.2 (2CH); 128.5 (2CH); 128.6 (4CH); 138.5 (C); 139.6 (C); 204.5 (C=O). Найдено, m/z : 327.0869 [M+H]⁺. C₁₉H₁₉O₂S. Вычислено, m/z : 327.0872.

Получение амидов 15a–d, 16a,b и 17a,b (общая методика). К раствору 0.5 ммоль амина в 10 мл безводного PhMe при перемешивании добавляют раствор ангидрида **3a**, **4a** или **13a** той же концентрации и перемешивают при комнатной температуре в течение 16 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

(2RS,3RS)-4,6-Дифенил-2-(фенилкарбамоил)-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (15a). Выход 0.15 г (73%), белый порошок, т. пл. 120–126°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.79 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 2.9$, 3-CH); 4.17 (1H, д. д, $J = 5.7$, $J = 2.6$, 4-CH); 4.89 (1H, д, $J = 2.9$, 2-CH); 6.26 (1H, д, $J = 2.5$, 5-CH); 7.04–7.10 (1H, м, H-4 Ph); 7.21–7.26 (1H, м, H-4 Ph); 7.29–7.45 (9H, м, H-2,3,4,5,6 Ph); 7.55–7.61 (4H, м, H-2,6 Ph); 10.35 (1H, с, NH); 11.89 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44.7 (4-CH); 46.1 (3-CH); 51.1 (2-CH); 119.7 (2 2,6-CH Ph); 120.8 (5-CH); 124.1 (4-CH Ph); 126.3 (2 2,6-CH Ph); 127.0 (4-CH Ph); 128.4 (2 3,5-CH Ph); 128.6 (4-CH Ph); 129.1 (4 3,5-CH Ph); 129.2 (2 2,6-CH Ph); 133.9 (C-1); 139.2 (C-1); 139.7 (C-6); 141.9 (C-1); 167.4 (CNH); 169.7 (COOH). Найдено, m/z : 416.1330 [M+H]⁺. C₂₅H₂₂NO₃S. Вычислено, m/z : 416.1315.

(2RS,3RS)-2-(*n*-Толилкарбамоил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (15b). Выход 0.13 г (61%), белый порошок, т. пл. 160–162°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.25 (3H, с, CH₃); 3.77 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 2.9$, 3-CH); 4.17 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 2.6$, 4-CH); 4.86 (1H, д, $J = 2.8$, 2-CH); 6.25 (1H, д, $J = 2.5$, 5-CH); 7.07–7.16 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.17–7.25 (1H, м, H-4 Ph); 7.27–7.38 (3H, м, H-2,4,6 Ar); 7.38–7.51 (6H, м, H-3,5 Ar); 7.54–7.62 (2H, м, H-2,6 Ar); 10.34 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.5 (CH₃); 44.2 (CH); 45.9 (CH); 50.6 (CH); 119.5 (2CH); 120.5 (CH); 125.9 (2CH); 126.5 (CH); 128.0 (2CH); 128.2 (CH); 128.7 (4CH); 129.2 (2CH); 133.6 (C); 136.3 (C); 139.4 (C); 141.5 (C); 166.7 (CNH); 169.5 (C=O). Найдено, m/z : 430.1471 [M+H]⁺. C₂₆H₂₄NO₃S. Вычислено, m/z : 430.1472.

(2RS,3RS)-4,6-Дифенил-2-[(4-феноксифенил)карбамоил]-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (15c). Выход 0.17 г (67%), белый порошок, т. пл. 102–107°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.81 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 2.9$, 3-CH); 4.19 (1H, д. д, $J = 5.6$, $J = 2.6$, 4-CH); 4.91 (1H, д, $J = 2.8$, 2-CH); 6.27 (1H, д, $J = 2.5$, 5-CH); 6.94–7.05 (4H, м, H-2,6 Ar); 7.06–7.13 (1H, м, H-4 Ph); 7.19–7.22 (1H, м, H-4 Ph); 7.29–7.48 (9H, м, H-3–5 Ar); 7.55–7.67 (4H, м, H-2,6 Ar); 10.37 (1H, с, NH); 11.89 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44.3 (CH); 45.8 (CH); 50.7 (CH); 118.0 (2CH); 119.5 (2CH); 120.4 (CH); 121.2 (2CH); 123.1 (2CH); 125.9 (2CH); 126.6 (CH); 128.1 (CH); 128.2 (CH); 128.7 (4CH); 130.0 (2CH); 133.6 (C); 134.7 (C); 139.3 (C); 141.5 (C); 152.1 (C); 157.3 (C); 166.8 (CNH); 169.3 (COOH). Найдено, m/z : 508.1588 [M+H]⁺. C₃₁H₂₆NO₄S. Вычислено, m/z : 508.1577.

(2RS,3RS)-2-(Морфолин-4-карбонил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (15d). Выход 0.14 г (68%), белый порошок, т. пл. 126–130°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.47–2.58 (1H, м, CH₂ морфолин); 2.86–2.95 (1H, м, CH₂ морфолин); 2.99–3.08 (1H, м, CH₂ морфолин); 3.12–3.14 (1H, м, CH₂ морфолин); 3.16–3.27

(1H, м, CH₂ морфолин); 3.30–3.51 (3H, м, CH₂ морфолин); 3.91–4.17 (2H, м, 2,3-CH); 4.55 (1H, т, $J = 2.0$, 4-CH); 6.02 (1H, д, $J = 2.0$, 5-CH); 7.14–7.42 (8H, м, H-2–6 Ph); 7.48–7.66 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 37.5 (CH₂); 41.1 (CH₂); 45.9 (CH); 46.1 (CH); 50.1 (CH); 65.6 (CH₂); 65.9 (CH₂); 119.0 (CH); 125.9 (2CH); 126.9 (CH); 127.7 (CH); 128.0 (2CH); 128.2 (4CH); 135.9 (C); 139.6 (C); 141.8 (C); 168.7 (CNH); 174.0 (COOH). Найдено, m/z : 410.1434 [M+H]⁺. C₂₃H₂₄NO₄S. Вычислено, m/z : 410.1421.

2-[(3RS,4SR)-4,6-Дифенил-3-фенилкарбамоил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-ил]уксусная кислота (16a). Выход 0.19 г (88%), белый порошок, т. пл. 177–178 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.35 (1H, д, $J = 16.5$, 2-CH₂); 2.71 (1H, д, $J = 16.5$, 2-CH₂); 3.43 (1H, д, $J = 13.0$, CH₂COOH); 3.59 (1H, д, $J = 13.0$, CH₂COOH); 4.16 (1H, д, $J = 3.8$, 4-CH); 6.12 (1H, д, $J = 3.8$, 5-CH); 6.95–7.03 (1H, м, H-4 Ph); 7.17–7.44 (10H, м, H-2–6 Ph); 7.47–7.54 (4H, м, H-2,6 Ph); 9.86 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 31.9 (CH₂); 37.3 (CH₂); 44.1 (CH); 47.5 (C); 118.9 (2CH); 122.0 (CH); 122.9 (CH); 125.7 (2CH); 127.3 (CH); 128.2 (2CH); 128.3 (CH); 128.7 (4CH); 129.6 (2CH); 132.5 (C); 138.7 (C); 139.2 (C); 140.5 (C); 168.9 (CNH); 174.8 (COOH). Найдено, m/z : 430.1484 [M+H]⁺. C₂₆H₂₄NO₃S. Вычислено, m/z : 430.1472.

2-[(3RS,4SR)-4,6-Дифенил-3-[(4-хлорфенил)карбамоил]-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-ил]уксусная кислота (16b). Выход 0.17 г (73%), белый порошок, т. пл. 163–165 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.35 (1H, д, $J = 16.5$, 2-CH₂); 2.71 (1H, д, $J = 16.5$, 2-CH₂); 3.43 (1H, д, $J = 13.0$, CH₂COOH); 3.59 (1H, д, $J = 13.0$, CH₂COOH); 4.15 (1H, д, $J = 3.7$, 4-CH); 6.09 (1H, д, $J = 3.7$, 5-CH); 7.13–7.23 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.23–7.48 (8H, м, H-3–5 Ar); 7.47–7.55 (4H, м, H-2,6 Ar); 10.05 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 32.3 (7-CH₂); 37.5 (2-CH₂); 44.5 (3-CH); 48.0 (C-4); 120.9 (2 2,6-CH Ar); 122.4 (5-CH); 126.1 (2 2,6-CH Ar); 126.9 (CCl); 127.7 (4-CH Ph); 128.6 (2 3,5-CH Ar); 128.7 (4-CH Ph); 128.9 (2 3,5-CH Ar); 129.0 (2 3,5-CH Ar); 130.0 (2 2,6-CH Ar); 133.0 (C-1); 138.5 (C-1); 139.1 (C-6); 140.8 (C-1); 169.5 (CNH); 175.2 (C=O). Найдено, m/z : 464.1087 [M+H]⁺. C₂₆H₂₃ClNO₃S. Вычислено, m/z : 464.1082.

(4aRS,5SR,6SR,7SR,8RS,8aRS)-2,4-Дифенил-6-[(4-хлорфенил)карбамоил]-4a,5,6,7,8,8a-гексагидро-4H-5,8-метанотиохромен-7-карбоновая кислота (17a). Выход 0.13 г (51%), белый порошок, т. пл. 180–181 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.43 (1H, д, $J = 10.1$, 10-CH₂); 2.21–2.26 (1H, м, 9a-CH); 2.41–2.47 (1H, м, 10-CH₂); 2.61 (1H, д, $J = 4.4$, 5-CH); 2.84–2.99 (2H, м, 4a,9-CH); 3.19–3.28 (2H, м, 4,5a-CH); 3.78 (1H, д, $J = 7.8$, 8a-CH); 6.48 (1H, д, $J = 4.3$, 3-CH); 7.25–7.46 (10H, м, H-2–6 Ar); 7.51–7.61 (4H, м, H-2,6 Ar); 10.12 (1H, с, NH); 11.70 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.1 (10-CH₂); 45.4 (9a-CH); 46.5 (8a-CH); 47.2 (9-CH); 47.8 (5-CH); 48.4 (5a-CH); 49.6 (4-CH); 51.0 (4a-CH); 120.7 (2 2,6-CH Ar); 125.8 (2 2,6-CH Ar); 126.8 (4-CH Ph); 127.1 (CCl); 128.2 (4-CH Ph); 128.3 (2 3,5-CH Ar); 128.6 (4 3,5-CH Ar); 128.9 (2 2,6-CH Ar); 132.2 (3-CH); 137.6 (C-1); 138.6 (C-2); 138.7 (C-1); 144.2 (C-1); 170.0 (CNH); 173.0 (COOH). Найдено, m/z : 516.1404 [M+H]⁺. C₃₀H₂₇ClNO₃S. Вычислено, m/z : 516.1395.

(4aRS,5SR,6SR,7SR,8RS,8aRS)-6-(Морфолин-4-карбонил)-2,4-дифенил-4a,5,6,7,8,8a-гексагидро-4H-5,8-метанотиохромен-7-карбоновая кислота (17b). Выход 0.20 г (86%), белый порошок, т. пл. 140–160 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.41 (1H, д, $J = 10.1$, 10-CH₂); 2.05 (1H, д, $J = 10.6$, $J = 8.3$, CH₂ морфолин); 2.16 (1H, д, $J = 9.5$, $J = 3.5$, 5-CH); 2.21 (1H, д, $J = 12.0$, CH₂ морфолин); 2.35–2.42 (3H, м, 4a,9-CH, 10-CH₂); 2.40–2.44 (1H, м, CH₂ морфолин); 2.69–2.74 (2H, м, 9,9a-CH); 2.77 (1H, д, $J = 11.0$, $J = 3.6$, 4-CH); 2.88–3.26 (5H, м, CH₂ морфолин); 3.40–3.49 (1H, м, 5a-CH); 4.01 (1H, д, $J = 8.1$, 8a-CH); 6.51 (1H, д, $J = 4.0$, 3-CH); 7.15–7.40 (8H, м, H-2–6 Ph); 7.52–7.63 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 34.3 (CH₂); 41.5 (CH); 44.4 (CH); 45.0 (CH); 45.2 (CH); 45.5 (CH); 46.6 (CH); 48.2 (CH); 51.6 (CH₂); 53.2 (CH₂); 66.2 (CH₂); 66.4 (CH₂); 125.9 (2CH); 128.1 (CH); 128.6 (4CH); 128.7 (2CH); 128.8 (CH); 131.2 (CH); 137.6 (C); 138.6 (C); 144.3 (C); 168.6 (CNH); 173.4 (COOH). Найдено, m/z : 476.1890 [M+H]⁺. C₂₈H₃₀NO₄S. Вычислено, m/z : 476.1899.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4a и 14 проведено при температуре 100 К на дифрактометрах Xcalibur (с монохроматизированным излучением CuKα) и Bruker D8 QUEST PHOTON-III CCD (с монохроматизированным излучением MoKα) по стандартной методике. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием растворов соединений в CH₂Cl₂. Структуры соединений расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELXS¹² и Superflip.¹³ Уточнение структур проведено с помощью программы SHELXL,¹⁴ входящей в пакет программ OLEX.¹⁵ Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений 4a и 14 депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1840209 и CCDC 2040164 соответственно).

Список литературы

- (a) Antipin, I. S.; Kazymova, M. A.; Kuznetsov, M. A.; Vasilyev, A. V.; Ishchenko, M. A.; Kiryushkin, A. A.; Kuznetsova, L. M.; Makarenko, S. V.; Ostrovskii, V. A.; Petrov, M. L.; Solod, O. V.; Trishin, Yu. G.; Yakovlev, I. P.; Nenajdenko, V. G.; Beloglazkina, E. K.; Beletskaya, I. P.; Ustynyuk, Yu. A.; Solov'ev, P. A.; Ivanov, I. V.; Malina, E. V.; Sivova, N. V.; Negrebetskii, V. V.; Baukov, Yu. I.; Pozharskaya, N. A.; Traven', V. F.; Shchekotikhin, A. E.; Varlamov, A. V.; Borisova, T. N.; Lesina, Yu. A.; Krasnokutskaya, E. A.; Rogozhnikov, S. I.; Shurov, S. N.; Kustova, T. P.; Klyuev, M. V.; Khelevina, O. G.; Stuzhin, P. A.; Fedorov, A. Yu.; Gushchin, A. V.; Dodonov, V. A.; Kolobov, A. V.; Plakhtinskii, V. V.; Orlov, V. Yu.; Kriven'ko, A. P.; Fedotova, O. V.; Pchelintseva, N. V.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Klimochkin, Yu. N.; Klimochkina, A. Yu.; Kuryatnikov, V. N.; Malinovskaya, Yu. A.; Levina, A. S.; Zhuravlev, O. E.; Voronchikhina, L. I.; Fisyuk, A. S.; Aksenov, A. V.; Aksenov, N. A.; Aksenova, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1275. [Журн. орган. химии **2017**, *53*, 1257.] (b) Konovalov, A. I.; Antipin, I. S.; Buriilov, V. A.; Madzhidov, T. I.; Kurbangaliev, A. R.; Nemtarev, A. V.; Solovieva, S. E.; Stoikov, I. I.; Mamedov, V. A.; Zakharova, L. Ya.; Gavrilova, E. L.; Sinyashin, O. G.; Balova, I. A.; Vasilyev, A. V.; Zenkevich, I. G.; Krasavin, M. Yu.; Kuznetsov, M. A.;

- Molchanov, A. P.; Novikov, M. S.; Nikolaev, V. A.; Rodina, L. L.; Khlebnikov, A. F.; Beletskaya, I. P.; Vatsadze, S. Z.; Gromov, S. P.; Zyk, N. V.; Lebedev, A. T.; Lemenovskii, D. A.; Petrosyan, V. S.; Nenaïdenko, V. G.; Negrebetskii, V. V.; Baukov, Yu. I.; Shmigol', T. A.; Korlyukov, A. A.; Tikhomirov, A. S.; Shchekotikhin, A. E.; Traven', V. F.; Voskresenskii, L. G.; Zubkov, F. I.; Golubchikov, O. A.; Semeikin, A. S.; Berezin, D. B.; Stuzhin, P. A.; Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E. A.; Fedorov, A. Yu.; Nyuchev, A. V.; Orlov, V. Yu.; Begunov, R. S.; Rusakov, A. I.; Kolobov, A. V.; Kofanov, E. R.; Fedotova, O. V.; Egorova, A. Yu.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Klimochkin, Yu. N.; Osyannin, V. A.; Reznikov, A. N.; Fisyuk, A. S.; Sagitullina, G. P.; Aksenov, A. V.; Aksenov, N. A.; Grachev, M. K.; Maslennikova, V. I.; Koroteev, M. P.; Brel', A. K.; Lisina, S. V.; Medvedeva, S. M.; Shikhaliev, Kh. S.; Suboch, G. A.; Tovbis, M. S.; Mironovich, L. M.; Ivanov, S. M.; Kurbatov, S. V.; Kletskii, M. E.; Burov, O. N.; Kobrakov, K. I.; Kuznetsov, D. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 157. [*Журн. орган. химии* **2018**, 54, 161.]
2. (a) Меркулова, Е. А.; Колобов, А. В.; Овчинников, К. Л. Патент РФ 2670977; *Бюл. изобрет.* **2018**, (30). (b) Merkulova, E. A.; Kolobov, A. V.; Ovchinnikov, K. L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, 68, 606. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2019**, 606.]
 3. Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5210.
 4. (a) Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4151. (b) Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4147.
 5. Bogdanowicz-Szwed, K.; Budzowski, A. *Z. Naturforschung, B: J. Chem. Sci.* **2002**, 57, 637.
 6. Rao, Y.; Li, X.; Nagorny, P.; Hayashida, J.; Danishefsky, S. J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6684.
 7. (a) Scheibye, S.; Shabana, R.; Lawesson, S.-O.; Rømming, C. *Tetrahedron* **1982**, 38, 993. (b) Przychodzeń, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 10, 2002.
 8. Колобов, А. В. Дис. докт. хим. наук; Ярославль, 2007. <https://www.dissercat.com/content/vitsinalnye-dikarbonovye-kisloty-sintez-struktura-svoistva>
 9. Гордон, А.; Форд, Р. *Спутник химика*; Мир: Москва, 1976, с. 301.
 10. Cinar, S. A.; Ercan, S.; Gunal, S. E.; Dogan I.; Aviyente, V. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 8079.
 11. Cava, M. P.; Levinson, M. I. *Tetrahedron* **1985**, 41, 5061.
 12. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
 13. (a) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786. (b) Palatinus, L.; Van der Lee, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 975. (c) Palatinus, L.; Prathapa, S. J.; van Smaalen, S. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 575.
 14. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.
 15. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.