

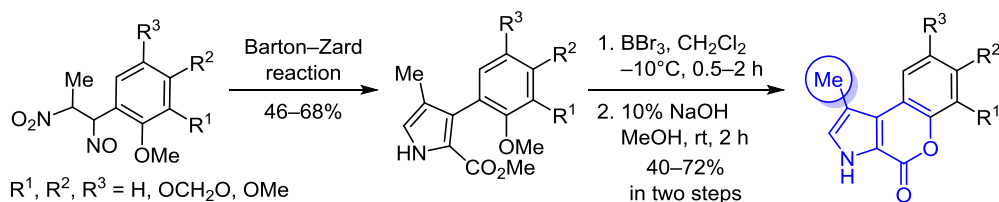
## Синтез функционализированных 1-метилхромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-онов на основе реакции Бартона–Зарда с участием псевдонитрозитов

Даниил А. Русанов<sup>1,2</sup>, Александр В. Самет<sup>1\*</sup>, Вячеслав В. Русак<sup>1</sup>, Виктор В. Семёнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: sametav@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия; e-mail: rd5411635841@gmail.com

Поступило 20.05.2021  
Принято после доработки 23.06.2021



Разработан метод получения хромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-онов, включающий синтез соответствующих 3-арилпиррол-2-карбоксилатов из псевдонитрозитов в ходе реакции Бартона–Зарда. В результате селективного *O*-деметиляции при воздействии  $\text{BBr}_3$  замыкается лактонный цикл с образованием замещенных хромено[3,4-*b*]пирролонов с умеренными выходами.

**Ключевые слова:** ламелларины, пропенилбензолы, псевдонитрозиты, хромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-оны, реакция Бартона–Зарда, *O*-деметиляция.

Пирролокумариновый фрагмент является структурным ядром ламелларинов и нингалинов – пирролосодержащих алкалоидов, выделяемых из морских организмов (рис. 1). Данные соединения обладают высокой противоопухолевой активностью и способны к преодолению лекарственной устойчивости опухолей.<sup>1–4</sup> Заместитель ламелларинов в положении С-14, как правило, представляет собой арильный фрагмент с гидроксильными или алкоксизаместителями, влияющими на биологическую активность природного соединения.<sup>1,2,5</sup> В литературе описаны исследования, посвященные получению серии аналогов с менее объемными заместителями в положении С-14, например Me, Hal,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ . Для этих соединений наблюдается снижение степени гидрофобности и повышение их водорастворимости.<sup>5,6</sup>

В предыдущих работах нами было показано,<sup>7–10</sup> что эффективным методом получения пирролов, содержащих требуемые заместители, является реакция Бартона–Зарда – взаимодействие неперелых нитросоединений с эфиром изоцианукусной кислоты при действии основания.<sup>11–14</sup> Позже данный подход был использован и другими исследователями.<sup>15</sup> Предполагалось, что полученные таким образом 3-арилпиррол-2-карбоксилаты можно преобразовать в целевые хромено[3,4-*b*]пирролоны.

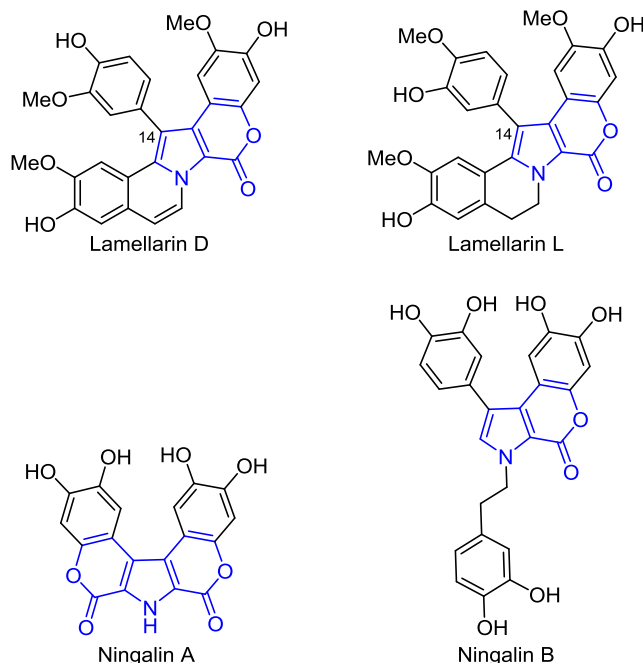
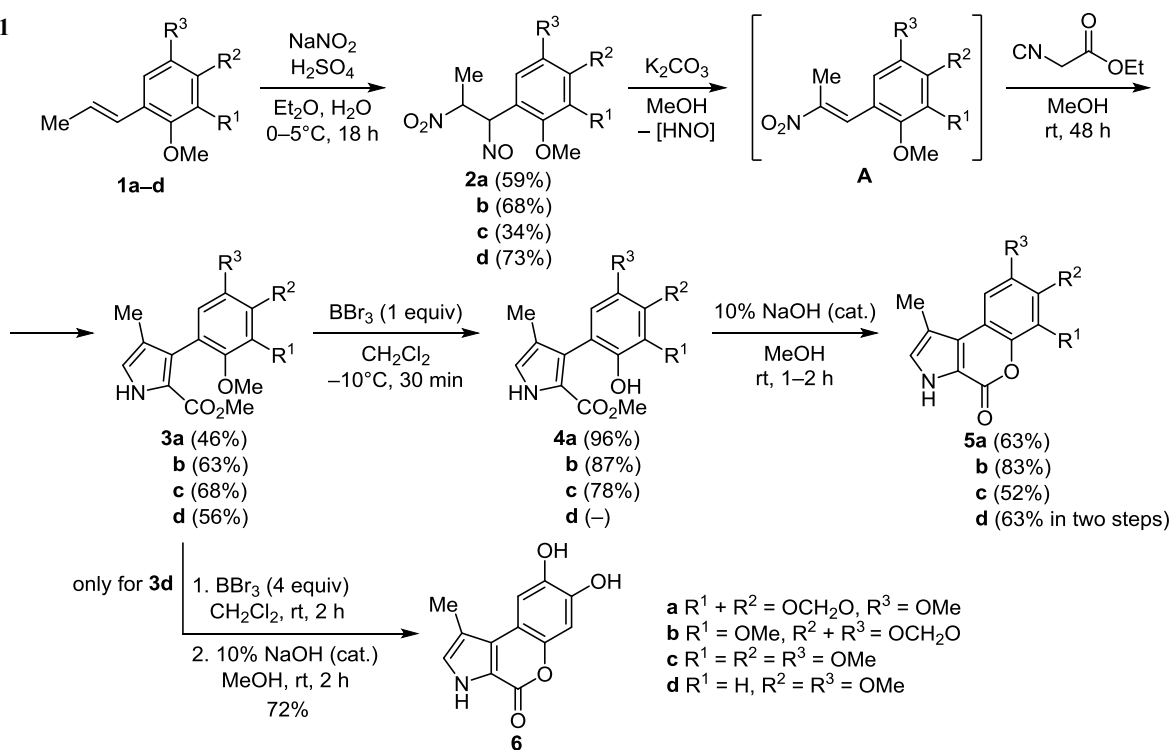


Рисунок 1. Структуры ламелларинов D, L и нингалинов A, B.

Схема 1



Целью данной работы является получение 1-метилхромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-онов, поскольку от них можно ожидать отличающейся от их арилзамещенных аналогов активности.<sup>5,6,16</sup> Так, в качестве субстрата в реакцию Бартона–Зарда вместо соответствующих нитроалкенов (нитропропенилбензолов) были введены псевдонитрозиты **2a–d**, полученные в ходе реакции присоединения  $\text{N}_2\text{O}_3$  к пропенилбензолам **1a–d**.<sup>17–19</sup> Отметим, что  $\text{N}_2\text{O}_3$  генерировали *in situ* при воздействии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{NaNO}_2$ . Полученные псевдонитрозиты **2a–d** – кристаллы, выделяемые из реакционной смеси фильтрованием. Известно, что в основной среде в результате отщепления азотноватистой кислоты ( $\text{HNO}$ ) псевдонитрозиты превращаются в соответствующие нитроалкены **A**,<sup>20–22</sup> которые в условиях реакции Бартона–Зарда *in situ* образуют 3-арил-4-метилпиррол-2-карбоксилаты **3a–d** (схема 1). При проведении реакции в  $\text{MeOH}$  происходит также переэтерификация с образованием метиловых сложных эфиров.

Структура псевдонитрозитов **2a–d** изображена условно: в твердом виде они представляют собой димеры,<sup>18,19,23</sup> а в растворе  $\text{DMSO-}d_6$  наблюдается их переход в таутомерные  $\alpha$ -нитрооксиды, что подтверждают данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (схема 1).<sup>24,25</sup>

Важно отметить, что производные пропенилбензолов **1a–d** были выделены из эфирных масел растений,<sup>26–28</sup> поэтому их использование в качестве прекурсоров псевдонитрозитов в синтезе пирролов **3a–d** является более предпочтительным в сравнении с предварительным получением нитроалкенов из соответствующих альдегидов и нитроэтана.

Установлено, что в ходе индуцированного  $\text{BBr}_3$  *O*-деметилирования арильного заместителя пирролов **3a–d** с высокой селективностью образуются *орто*-

гидроксиарилпроизводные **4a–d**. Отметим, что при воздействии 1 экв.  $\text{BBr}_3$  другие присутствующие в структуре молекулы алкоксигруппы не затрагиваются (схема 1). Такая селективность, вероятно, вызвана влиянием сложноэфирной группы в положении С-2 пиррола по аналогии с описанными в литературе примерами подобного селективного *O*-деметилирования.<sup>29,30</sup> Далее в присутствии  $\text{NaOH}$  при комнатной температуре реализуется внутримолекулярная лактонизация<sup>10,31,32</sup> с образованием целевых метилхромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-онов **5a–d**.<sup>32,33</sup>

На примере замещенного пиррола **3d** нами было продемонстрировано, что при избытке  $\text{BBr}_3$  (4 экв.) происходит деметилирование всех групп  $\text{MeO}$ , в результате чего образуется гидроксизамещенный пирролокумарин **6** (схема 1).

Таким образом, нами разработан удобный способ получения метилзамещенных хромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-онов из природных пропенилбензолов в условиях реакции Бартона–Зарда с участием соответствующих псевдонитрозитов и изоциануксусного эфира и с последующей циклизацией промежуточных 3-арил-4-метилпиррол-2-карбоксилатов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker AM-300 (300 МГц, соединения **2d**, **6**) и Bruker DRX-500 (500 МГц, остальные соединения). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker AM-300 (75 МГц, соединение **6**) и Bruker DRX-500 (125 МГц, остальные соединения). Растворители:  $\text{CDCl}_3$  (соединения **3b–d** (спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ), **4b,c**),  $\text{DMSO-}d_6$  (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan

MAT/INCOS50, ионизация ЭУ при 70 эВ. Элементный анализ проведен на приборе PerkinElmer 2400. Температуры плавления определены на приборе Voetius. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Sulifol UV-254.

Все растворители предварительно очищены согласно известным методикам.

Исходные пропенилбензолы **1a–c** получены изомеризацией аллилбензолов, выделяемых из эфирных масел петрушки и укропа (апиола, диллапиола и тетраметоксиаллилбензола соответственно).<sup>27</sup> Пропенилбензол **1d** ( $\beta$ -азарон, *цис*-изомер) выделен из CO<sub>2</sub>-экстракта эфирного масла аира болотного на пилотной ректификационной установке в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (экстракт с содержанием соединения **1d** ~75% поставлен ООО "Компания Караван", Краснодар). Псевдонитрозиты **2a–c** и пирролы **3a–c** получены согласно литературной методике.<sup>25</sup>

**1,2,4-Триметокси-5-(2-нитро-1-нитрозопропил)бензол (2d)**. К раствору 2.54 г (12 ммоль) пропенилбензола **1d** в 15 мл Et<sub>2</sub>O добавляют раствор 3.45 г (50 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 6 мл H<sub>2</sub>O. Затем к интенсивно перемешиваемой реакционной смеси при 0–5°C прикапывают 1.25 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 10 мл H<sub>2</sub>O в течение 40 мин. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при 0–5°C и оставляют на ночь в холодильнике. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O, EtOH и Et<sub>2</sub>O в указанной последовательности, сушат на воздухе. Выход 2.54 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 126–129°C (с разл.) (т. пл. 130°C (с разл.)).<sup>34</sup> Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): минорный изомер: 1.60 (3H, д, *J* = 6.9, CH<sub>3</sub>); 3.66 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.73 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.66 (1H, к, *J* = 6.9, C(NO<sub>2</sub>)H); 6.68 (1H, с, H Ar); 6.74 (1H, с, H Ar); 11.45 (1H, с, NOH); основной изомер: 1.68 (3H, д, *J* = 6.8, CH<sub>3</sub>); 3.70 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.74 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.80 (1H, к, *J* = 6.8, C(NO<sub>2</sub>)H); 6.72 (1H, с, H Ar); 6.86 (1H, с, H Ar); 11.79 (1H, с, NOH). Найдено, %: C 50.44; H 5.69; N 9.99. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 50.70; H 5.67; N 9.85.

**Метил-4-метил-3-(2,4,5-триметоксифенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат (3d)**. Раствор 284 мг (1 ммоль) псевдонитрозита **2d**, 415 мг (3 ммоль) растертого прокаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 113 мг (1 ммоль) этилизоцианоацетата в 3 мл MeOH интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 48 ч. Дополнительную порцию этилизоцианоацетата (16–17 мг (0.5 ммоль)) добавляют через 24 ч. Реакцию контролируют методом ТСХ. Реакционную смесь разбавляют 20 мл холодной H<sub>2</sub>O, осторожно прикапывают концентрированную HCl до прекращения выделения газа и нейтральной среды. Полученную суспензию экстрагируют EtOAc (3 × 10 мл). Органическую фазу отделяют и сушат над MgSO<sub>4</sub>, упаривают, полученный продукт перекристаллизовывают из MeOH. Выход 170 мг (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 167–169°C (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.79 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.56 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.64 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.66 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.81 (3H, с,

OCH<sub>3</sub>); 6.66 (1H, с, H Ar); 6.68 (1H, с, H Ar); 6.79 (1H, д, *J* = 2.7, H-5); 11.40 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 10.5; 51.1; 56.0; 56.5 (2C); 97.6; 115.1; 115.9; 119.3; 120.4; 121.4; 127.0; 142.5; 148.8; 151.5; 161.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 305 [M]<sup>+</sup> (69), 273 (31), 230 (21), 144 (17), 130 (23), 115 (21), 102 (20), 89 (26), 77 (33), 69 (72), 59 (44), 51 (33), 29 (18), 15 (100). Найдено, %: C 63.19; H 6.40; N 4.36. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 62.94; H 6.27; N 4.59.

**Синтез 3-(орто-гидроксиарил)-4-метилпиррол-2-карбоксилатов 4a–d** (общая методика). Раствор 0.8 ммоль соединения **3a–d** в 1.5 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> охлаждают на ледяной бане до температуры –10°C. Затем в охлажденную смесь при перемешивании добавляют 0.8 мл 1 М раствора VBr<sub>3</sub> в сухом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивают 30 мин при пониженной температуре, ход реакции контролируют методом ТСХ. Далее в реакционную смесь добавляют 6 экв. NaHCO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O. Полученную суспензию выливают в 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывают H<sub>2</sub>O (3 × 10 мл), органическую фазу отделяют, сушат над MgSO<sub>4</sub>, фильтруют, упаривают и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент EtOAc–гексан, 1:2).

**Метил-3-(4-гидрокси-7-метокси-2H-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4-метил-1H-пиррол-2-карбоксилат (4a)**. Выход 145 мг (96%), бесцветные кристаллы, т. пл. 193–195°C (MeOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.81 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.57 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.71 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.97 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O); 6.25 (1H, с, H Ar); 6.79 (1H, д, *J* = 2.8, H-5); 8.35 (1H, с, OH); 11.43 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 10.5; 50.6; 56.7; 101.0; 110.5; 118.2; 118.7; 119.8; 121.1; 126.3; 133.4; 134.8; 136.0 (2C); 160.9. Найдено, %: C 59.33; H 5.08; N 4.76. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 59.02; H 4.95; N 4.59.

**Метил-3-(6-гидрокси-7-метокси-2H-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4-метил-1H-пиррол-2-карбоксилат (4b)**. Выход 174 мг (87%), желтоватое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.95 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.72 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.08 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.40 (1H, уш. с, OH); 5.92 (2H, д, *J* = 2.6, OCH<sub>2</sub>O); 6.37 (1H, с, H Ar); 6.79 (1H, д, *J* = 2.3, H-5); 9.18 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.8; 51.5; 61.2; 101.6; 103.1; 120.9; 122.8; 122.9; 126.4; 128.5; 133.3; 140.1; 144.5; 147.6; 162.7. Найдено, %: C 59.25; H 4.77; N 4.58. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 59.02; H 4.95; N 4.59.

**Метил-3-(2-гидрокси-3,4,5-триметоксифенил)-4-метил-1H-пиррол-2-карбоксилат (4c)**. Выход 203 мг (78%), желтоватое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.98 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.71 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.80 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.95 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.98 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.91 (1H, уш. с, OH); 6.50 (1H, с, H Ar); 6.81 (1H, д, *J* = 2.4, H-5); 9.27 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.8; 51.4; 56.3; 61.1; 61.2; 106.3; 120.6; 122.8; 122.9; 126.3; 128.3; 140.4; 143.7; 145.5; 148.8; 162.6. Найдено, %: C 59.79; H 5.88; N 4.40. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 59.81; H 5.96; N 4.36.

Полученный по этой же методике пиррол **4d** без очистки вводят в следующую стадию.

**Синтез 1-метилхромено[3,4-*b*]пиррол-4-онов 5a–d** (общая методика). К раствору 0.25 ммоль соединения

**4a–d** в 2 мл MeOH прикапывают 1 каплю 10% раствора NaOH. Полученный раствор оставляют на 1–2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

**1-Метил-6,7-метиленбис(окси)-8-метоксихромено-[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-он (5a).** Выход 52 мг (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 277–278°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.92 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.26 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O); 7.05 (1H, с, H Ar); 7.32 (1H, с, H-2); 12.36 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.7; 56.4; 100.5; 102.7; 114.2 (2C); 115.4; 126.1; 128.7; 130.2; 135.0; 135.1; 140.3; 153.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 273 [M]<sup>+</sup> (100), 258 (17), 228 (8), 160 (14), 132 (29). Найдено, %: C 61.51; H 4.02; N 5.29. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 61.54; H 4.06; N 5.13.

**1-Метил-7,8-метиленбис(окси)-6-метоксихромено-[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-он (5b).** Выход 69 мг (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 278–280°C (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.02 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.10 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O); 7.12 (1H, с, H Ar); 7.31 (1H, с, H-2); 12.31 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.6; 60.1; 95.5; 101.8; 112.7; 114.1; 115.4; 126.3; 128.7; 132.0; 136.3; 138.4; 145.1; 153.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 273 [M]<sup>+</sup> (100), 234 (11), 200 (3), 132 (5). Найдено, %: C 61.48; H 4.10; N 4.97. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 61.54; H 4.06; N 5.13.

**1-Метил-6,7,8-триметоксихромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-он (5c).** Выход 37 мг (52%), бесцветные кристаллы, т. пл. 200–202°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.91 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.92 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.20 (1H, с, H Ar); 7.33 (1H, с, H-2); 12.39 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.7; 56.0; 61.0; 61.4; 100.3; 114.4; 114.7; 116.1; 126.0; 128.7; 138.7; 141.3; 141.5; 149.6; 154.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 289 [M]<sup>+</sup> (100), 274 (54), 259 (3), 246 (16), 231 (24), 214 (8), 186 (5), 160 (9), 144 (4), 132 (10). Найдено, %: C 62.30; H 5.17; N 5.01. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 62.28; H 5.23; N 4.84.

**1-Метил-7,8-диметоксихромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-он (5d).** Выход 71 мг (63% в расчете на соединение **3d**), бесцветные кристаллы, т. пл. >300°C (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.84 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.10 (1H, с, H Ar); 7.38 (1H, с, H Ar); 7.30 (1H, с, H-2); 12.2 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.6; 55.8 (2C); 101.1; 104.9; 110.9; 113.6; 115.6; 126.3; 128.5; 145.2; 145.6; 148.3; 154.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 259 [M]<sup>+</sup> (98), 244 (18), 216 (19), 69 (17), 28 (17), 15 (100). Найдено, %: C 64.53; H 5.07; N 5.49. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 64.86; H 5.05; N 5.40.

**7,8-Дигидрокси-1-метилхромено[3,4-*b*]пиррол-4(3*H*)-он (6).** К раствору 0.33 г (1.08 ммоль) соединения **3d** в 1.5 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре добавляют 4.5 мл (4.5 ммоль) 1 М раствора ВВг<sub>3</sub> в сухом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч. Ход реакции контролируют методом ТСХ. Далее в реакционную смесь добавляют 2.18 г (24 экв.) NaHCO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O до pH 7. Образующийся серый осадок отфильтровывают, растворяют в 2 мл MeOH, добавляют 1 каплю 10% NaOH и оставляют на 2 ч. Образовавшийся осадок

отфильтровывают, промывают 1 мл холодного MeOH и сушат на воздухе. Выход 180 мг (72%), серые кристаллы, т. пл. >300°C (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.80 (1H, с, H Ar); 7.31 (1H, с, H Ar); 7.21 (1H, с, H-2); 9.15 (1H, с, OH); 9.44 (1H, с, OH); 12.10 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.7; 103.8; 108.4; 110.2; 113.3; 115.4; 126.7; 128.3; 142.6; 144.4; 145.4; 154.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 231 [M]<sup>+</sup> (100), 202 (7), 28 (13). Найдено, %: C 62.45; H 3.84; N 6.09. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 62.34; H 3.92; N 6.06.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a–d**, **3a–d**, **4a–c**, **5a–d**, **6** и спектры ЯМР <sup>13</sup>C соединений **3a–d**, **4a**, **5a–d** и **6**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00044-П).

### Список литературы

- Fukuda, T.; Ishibashi, F.; Iwao, M. *Alkaloids* **2020**, *83*, 1.
- Chittchang, M.; Theppawong, A. *Stud. Nat. Prod. Chem.* **2019**, *61*, 411.
- Imbri, D.; Tauber, J.; Opatz, T. *Mar. Drugs* **2014**, *12*, 6142.
- Bailly, C. *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 1105.
- Tangdenpaisal, K.; Worayuthakarn, R.; Karnkla, S.; Ploypradith, P.; Intachote, P.; Sengsai, S.; Saimanee, B.; Ruchirawat, S.; Chittchang, M. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 925.
- Ohta, T.; Fukuda, T.; Ishibashi, F.; Iwao, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8143.
- Silyanova, E. A.; Samet, A. V.; Semenov, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, *67*, 2316. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2018**, 2316.]
- Samet, A. V.; Silyanova, E. A.; Ushkarov, V. I.; Semenova, M. N.; Semenov, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, *67*, 858. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2018**, 858.]
- Semenova, M. N.; Demchuk, D. V.; Tsyganov, D. V.; Chernysheva, N. B.; Samet, A. V.; Silyanova, E. A.; Kislyi, V. P.; Maksimenko, A. S.; Varakutin, A. E.; Konyushkin, L. D.; Raihstat, M. M.; Kiselyov, A. S.; Semenov, V. V. *ACS Comb. Sci.* **2018**, *20*, 700.
- Silyanova, E. A.; Samet, A. V.; Salamandra, L. K.; Khrustalev, V. N.; Semenov, V. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2093.
- Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1098.
- Barton, D. H. R.; Kervagoret, J.; Zard, S. Z. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587.
- Ono, N. *Heterocycles* **2008**, *75*, 243.
- Leeper, F. J.; Kelly, J. M. *Org. Prep. Proced. Int.* **2013**, *45*, 171.
- Satyanarayana, I.; Yang, D.-Y.; Liou, T.-J. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 43168.
- Fukuda, T.; Nanjo, Y.; Fujimoto, M.; Yoshida, K.; Natsui, Y.; Ishibashi, F.; Okazaki, F.; To, H.; Iwao, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 265.
- Angeli, A. *Ber.* **1891**, *24*, 3994.
- Stepanov, A. V.; Veselovsky, V. V. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 327 [*Успехи химии* **2003**, *72*, 363].
- Riebsomer, J. L. *Chem. Rev.* **1945**, *36*, 157.
- Kametani, T.; Sugahara, H.; Yagi, H. *J. Chem. Soc. C* **1966**, 717.
- Kurihara, Y.; Yamagishi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1327.

22. Савицкий, А. Я.; Махненко, Н. И. *Журн. общ. химии*, **1940**, 10, 1819.
23. Chiu, K. W.; Savage, P. D.; Wilkinson, G.; Williams, D. J. *Polyhedron* **1985**, 4, 1941.
24. Shaabani, A.; Bijanzadeh, H. R.; Karimi, A. R.; Teimouri, M. B.; Soleimani, K. *Can. J. Chem.* **2008**, 86, 248.
25. Rusanov, D. A.; Myshlyavtsev, A. B.; Silyanova, E. A.; Samet, A. V.; Semenov, V. V. *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 485.
26. Semenov, V. V.; Rusak, V. V.; Chartov, E. M.; Zaretskii, M. I.; Konyushkin, L. D.; Firgang, S. I.; Chizhov, A. O.; Elkin, V. V.; Latin, N. N.; Bonashek, V. M.; Stas'eva, O. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 2448. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 2364.]
27. Semenov, V. V.; Kiselyov, A. S.; Titov, I. Y.; Sagamanova, I. K.; Ikizalp, N. N.; Chernysheva, N. B.; Tsyganov, D. V.; Konyushkin, L. D.; Firgang, S. I.; Semenov, R. V.; Karmanova, I. B.; Raihstat, M. M.; Semenova, M. N. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 1796.
28. Samet, A. V.; Shevchenko, O. G.; Rusak, V. V.; Chartov, E. M.; Myshlyavtsev, A. B.; Rusanov, D. A.; Semenova, M. N.; Semenov, V. V. *J. Nat. Prod.* **2019**, 82, 1451.
29. Bhatt, M. V.; Kulkarni, S. U. *Synthesis* **1983**, 249.
30. Terekhova, N. V.; Tatarinov, D. A.; Mikulenkova, E. A.; Mironov, V. F.; Brel, V. K. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2020**, 69, 2147. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2020**, 2147.]
31. Silyanova, E. A.; Samet, A. V.; Semenova, M. N.; Semenov, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2021**, 70, 498. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2021**, 498.]
32. Furusho, Y.; Tsunoda, A.; Aida, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 183.
33. Soman, S. S.; Thaker, T. H.; Rajput, R. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 46, 1514. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 1872.]
34. Bruckner, V. J. *Prakt. Chem. (Weinheim, Ger.)* **1933**, 138, 268.