

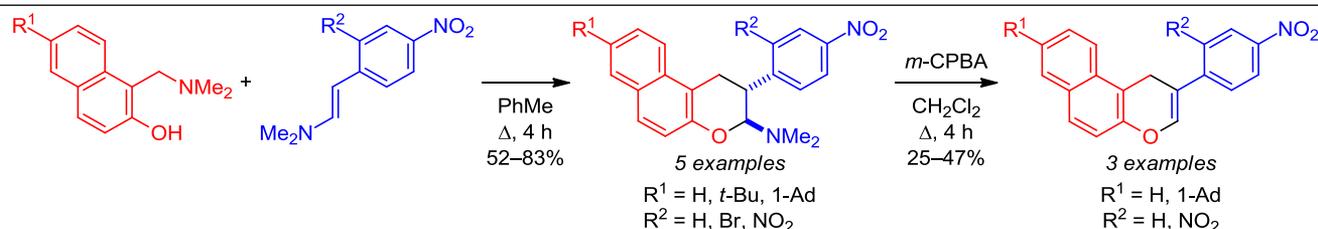
[4+2]-Циклоприсоединение пуш-пульных стиролов к 1,2-нафтохинон-1-метидам: синтез 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов

Кирилл С. Корженко¹, Анастасия С. Юшкова¹, Дарья А. Ращепкина¹, Олег П. Демидов², Дмитрий В. Осипов^{1*}, Виталий А. Осянин^{1*}

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

² Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия

Поступило 20.10.2023
Принято после доработки 11.12.2023



Разработан регио- и *транс*-диастереоселективный метод получения 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов на основе 2-нафтольных оснований Манниха как предшественников 1,2-нафтохинон-1-метидов и высокополяризованных β-(*N,N*-диметиламино)-стиролов. Полученные циклоаддукты были трансформированы в циклические ацетали и полуацетали, а также введены в реакцию Коупа, приводящую к 2-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменам.

Ключевые слова: 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромены, изофлаваны, 2-нафтольные основания Манниха, пуш-пульные стиролы, *o*-хинонметиды, реакция Дильса–Альдера, реакция Коупа.

Интерес к разработке новых методов получения изофлаванов и их синтетических аналогов обусловлен выделением подобных структур из большого числа растительных объектов, широким спектром биологического действия, в том числе антиоксидантного и противоракового, а также возможностью их использования для получения других типов изофлавоноидов.¹ В качестве примеров природных изофлаванов можно привести фитоэстроген эквол,² различные глиасперины,³ а из синтетически полученных 3-арилхроманов следует отметить циано- и хлорзамещенные производные А, В, обладающие антириновирусной активностью,⁴ и первый нестероидный оральный контрацептив ормелоксифен (центхроман)⁵ (рис. 1).

В отличие от способов получения флаванов, методы синтеза изофлаванов, особенно содержащих электроноакцепторные группы, разработаны в значительно меньшей степени.⁶ Одним из важнейших методов получения арилзамещенных хроманов являются реакции [4+2]-циклоприсоединения между *o*-хинонметидами⁷ и стиролами. Поскольку *o*-хинонметиды являются

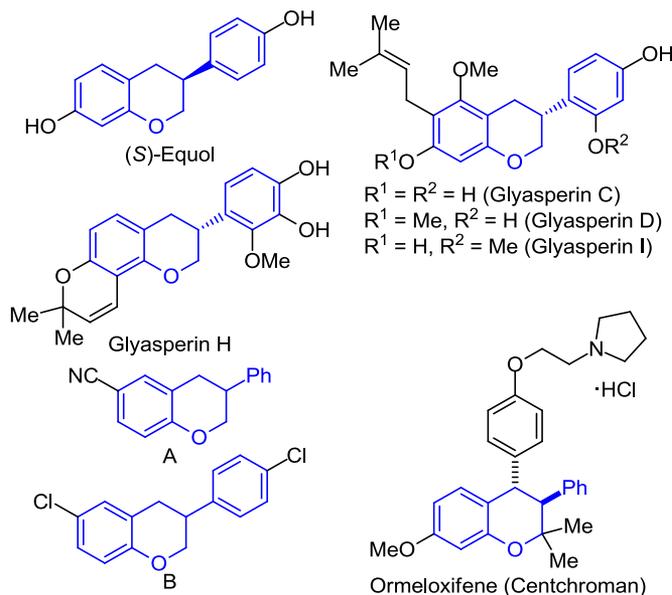


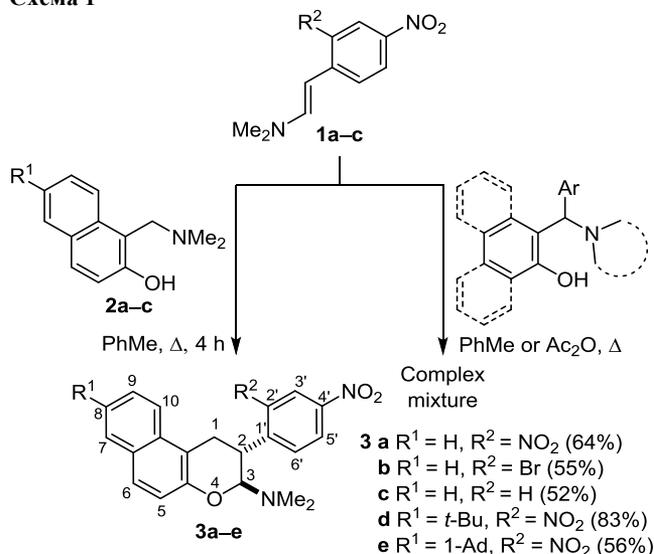
Рисунок 1. Природные и синтетически полученные изофлаваны.

электронно-дефицитными гетеродиенами, реакция протекает с хорошими выходами обычно при отсутствии в бензольном цикле стирола сильных электроакцепторных групп.⁸ Поляризация реагентов такова, что образуются исключительно 2-арилхромы (флаваны),⁹ при этом в ряде случаев циклоприсоединение было осуществлено в асимметрическом варианте.¹⁰

В значительно меньшей степени разработаны реакции *o*-хинонметидов с электрообогащенными стиrolами, содержащими донорный заместитель при β-углеродном атоме,^{6,11} и полностью отсутствуют сведения о реакциях предшественников *o*-хинонметидов с пушпульными стиrolами, содержащими акцепторные группы в бензольном цикле и донорные заместители при экзоциклической двойной связи.

В продолжение исследований по разработке новых способов получения хроманов и хроменов из пушпульных олефинов и генерируемых *in situ* *o*-хинонметидов¹² нами изучено взаимодействие нитрозамещенных β-(*N,N*-диметиламино)стиролов **1a–c** с основаниями Манниха **2a–c** на основе β-нафтола как предшественниками 1,2-нафтохинон-1-метидов. Прямое сопряжение енаминового фрагмента с нитрофенильным приводит к сильной поляризации экзоциклической двойной связи, при этом атом углерода, связанный с арильной группой, приобретает нуклеофильный характер, а атом углерода при диметиламиногруппе – электрофильный. С другой стороны, *o*-хинонметиды также являются высокополяризованными амбифильными интрмедиатами. В результате были получены продукты реакции Дильса–Альдера – 2-арил-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-амины **3a–e** – с выходами 52–83% в виде индивидуальных *транс*-изомеров (схема 1). Реакция может проводиться как в среде кипящего Ac₂O, так и в PhMe. Однако на примере бензохромана **3a** показано, что в среде Ac₂O его выход составляет 26% против 64% в PhMe, поэтому в последующих синтезах PhMe использовался в качестве растворителя. Интересно, что в обоих случаях элиминирование диметиламиногруппы не наблюдается. При кипячении в AcOH образуется сложная смесь продуктов. В реакцию с успехом были введены как незамещенное основание Манниха **2a**, так и с *трет*-бутильной (соединение **2b**) или 1-адамантильной группой (соединение **2c**) в положении 6. Продукты начинают выпадать в осадок уже при кипении, что смещает равновесие в сторону их образования. В то же время в случае оснований Манниха, содержащих арильный заместитель по метиленовому мостику, или на основе 1-нафтола получен целый спектр неидентифицированных соединений. По-видимому, успех синтеза определяется плохой растворимостью конечных продуктов **3**

Схема 1



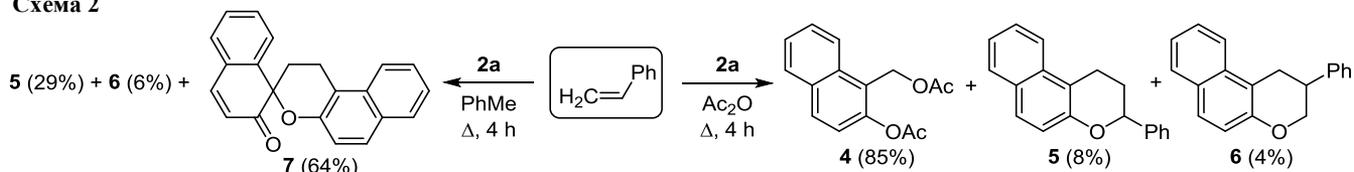
в реакционной среде, в противном случае наблюдается образование сложной смеси. При этом региоизомерные бензофлаваны (3-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромены) ни в одном случае зафиксированы не были.

Реакция незамещенного стиrolа с эквимолярным количеством основания Манниха **2a** в разработанных условиях дает менее удовлетворительные результаты. В кипящем Ac₂O, согласно данным хромато-масс-спектрометрии, основным продуктом является диацетат **4** как продукт формального присоединения Ac₂O к 1,2-нафтохинон-1-метиду наряду с региоизомерными бензохроманами **5** и **6**. В кипящем PhMe главный продукт – димер 1,2-нафтохинон-1-метиды **7** – вместе с бензохроманами **5** и **6** (схема 2). Таким образом, поляризация экзоциклической кратной связи под влиянием электроакцепторных заместителей в бензольном цикле также является важным фактором для успешного образования бензаннелированных изофлаванов.

транс-Конфигурация соединения **3a** подтверждена данным РСА, причем арильная и аминогруппы занимают псевдoкваториальные положения в дигидропирановом цикле, а торсионный угол Н(2)–С(2)–С(3)–Н(3) составляет 167.23° (рис. 2).

Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **3a–e** представлены на рис. 3. В спектрах ЯМР ¹H метиленовые протоны проявляются как два отдельных сигнала при 2.94–3.26 и 3.33–3.65 м. д. обычно в виде дублета дублетов с КССВ 16.5, 11.5–11.6 и 16.5, 5.3–5.5 Гц. Сигнал протона Н-2 наблюдается при 3.56–4.02 м. д. в виде дублета дублетов дублетов с КССВ ³J = 11.5, 9.4–9.8 и 5.3–5.5 Гц, а протона Н-3 в виде дублета при 4.99–5.38 м. д. с КССВ

Схема 2



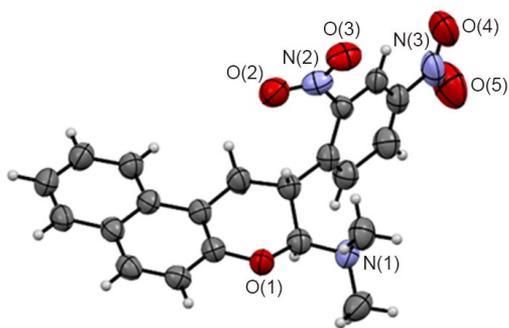


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

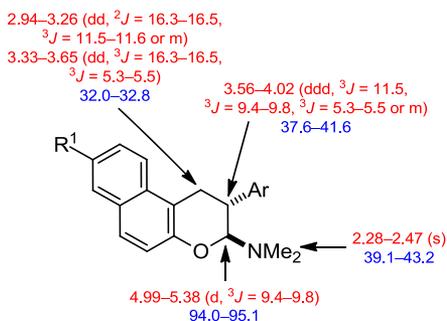
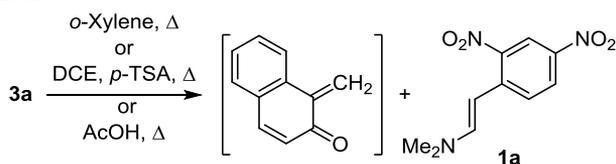


Рисунок 3. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^1H (красный цвет) и ^{13}C (синий цвет) соединений **3a–e** (δ в м. д., J в Гц).

$^3J = 9.4\text{--}9.8$ Гц, что также указывает на их *trans*-расположение относительно друг друга, причем диметиламиногруппа и арильный заместитель занимают псевдоэкваториальные положения.¹³ Протоны метильных групп проявляются в области 2.28–2.47 м. д. в виде синглетных сигналов. В спектрах ЯМР ^{13}C метиленовые и метильные атомы углерода резонируют при 32.0–32.8 и 39.1–43.2 м. д. соответственно. Атомы углерода в положениях 2 и 3 обнаруживаются в интервалах 37.6–41.6 и 94.0–95.1 м. д.

Стоит отметить, что при попытке элиминирования диметиламиногруппы в соединении **3a** с целью получения соответствующего бензохромана в условиях кислотного катализа (кипячение в *AcOH* или в 1,2-дихлорэтане в присутствии *n*-толуолсульфокислоты) либо термически (кипячение в *o*-ксилоле) наблюдалось протекание ретрореакции Дильса–Альдера и образование исходного стириламина **1a**. Данный результат подтверждает предположение об обратимости реакции циклоприсоединения (схема 3).

Схема 3



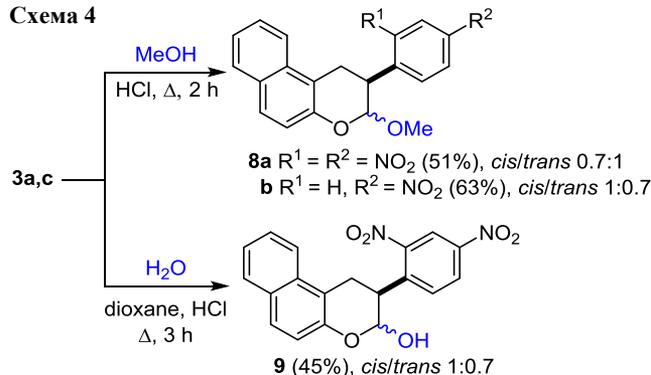
Также стириламин **1a** образовывался при попытке замены в бензохромане **3a** диметиламиногруппы на фениламиногруппу под действием гидрохлорида анилина

по описанной ранее методике (кипячение в 1,2-дихлорэтане в течение 10 мин) или при обработке тозилатом пиридиния в тех же условиях.¹⁴

Далее нами были предприняты попытки проведения нуклеофильного замещения диметиламиногруппы в бензохроманах **3** под действием *O*-нуклеофилов. Так, в результате кипячения хроманов **3a,c** в *MeOH*, насыщенном *HCl*, наблюдалось замещение диметиламиногруппы и образование 2-арил-3-метокси-1*H*-бензо[*f*]хроманов **8a,b** (схема 4) в виде смеси *cis*- и *trans*-изомеров в соотношении 0.7:1 (соединение **8a**) и 1:0.7 (соединение **8b**) в необработанной реакционной массе. В случае ацетала **8a** диастереомеры были препаративно разделены колоночной хроматографией.

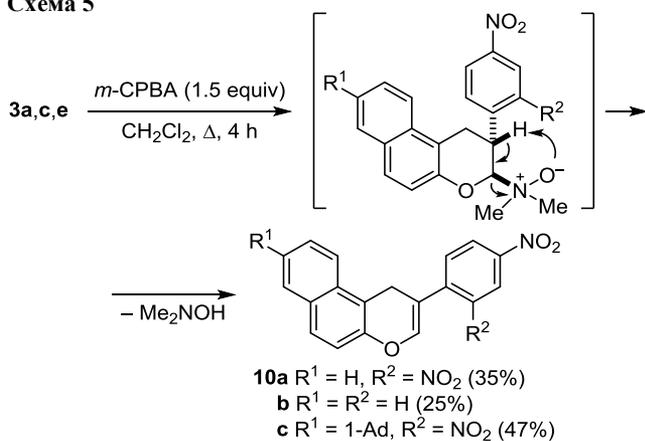
Кипячение бензохромана **3a** в смеси насыщенного хлороводородом диоксана и воды (в соотношении 1:1) приводит к образованию бензохроманола **9** с выходом 45% в виде смеси *cis*- и *trans*-изомеров в соотношении 1:0.7 (в необработанной реакционной массе), которую препаративно разделить не удалось (схема 4). Отсутствие диастереоселективности в реакции с водой и *MeOH* в кислой среде можно объяснить протеканием замещения по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ через резонансно стабилизированный оксониевый катион. В спектре ЯМР ^1H бензохроманола **9** дублетный сигнал протона группы *OH*, исчезающий при добавлении D_2O , для *cis*- и *trans*-изомера проявляется соответственно при 7.60 и 7.44 м. д.

Схема 4



Поскольку нам не удалось провести элиминирование диметиламиногруппы в условиях кислотного катализа из-за протекания ретрореакции Дильса–Альдера, бензохроманы **3a,c,e** были обработаны *m*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) с целью получения *N*-оксидов и дальнейшего термического *syn*-элиминирования по реакции Коупа. Однако *N*-оксиды выделены не были из-за их превращения в бензохроманы **10a–c** уже при температуре кипения CH_2Cl_2 (схема 5). Легкость разложения *N*-оксидов третичных аминов, которое обычно происходит при 100–150°C, обусловлена образованием длинной сопряженной системы и наличием электроакцепторной нитрофенильной группы в β -положении, которая повышает *SN*-кислотность и стабилизирует переходное состояние.¹⁵ Кроме того, использование такого апротонного растворителя, как CH_2Cl_2 , в большей степени стабилизирует переходное

Схема 5



состояние, которое менее полярно по сравнению с *N*-оксидом.¹⁶

В ИК спектрах бензохроменов **10a–c** в области 1655–1670 см⁻¹ присутствует интенсивная полоса поглощения связи С=С пиранового фрагмента. В спектрах ЯМР ¹³С атомы углерода С-1 и С-3 обнаруживаются при 23.4–25.0 и 139.9–140.6 м. д., а связанные с ними протоны Н-1 и Н-3 проявляются в спектрах ЯМР ¹Н в области 3.92–4.04 и 6.75–7.33 м. д. в виде синглетных сигналов.

Таким образом, нами впервые показана возможность введения пуш-пульных стиролов в реакцию Дильса–Альдера в качестве диенофилов. Полученные аминохроманы^{14,17} и хроманолы¹⁸ представляют интерес в качестве исходных соединений для получения других изофлавоноидов. Наличие в их структуре нитрогруппы обеспечивает дополнительные возможности для дальнейшей функционализации с целью получения биологически активных молекул.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенный приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl₃ или ДМСО-*d*₆, внутренние стандарты – остаточный сигнал растворителя (CDCl₃: 7.26 м. д. для ядер ¹Н, 77.2 м. д. для ядер ¹³С; ДМСО-*d*₆: 2.50 м. д. для ядер ¹Н, 39.5 м. д. для ядер ¹³С). Хромато-масс-спектры записаны на приборе Finnigan Trace DSQ, ионизация ЭУ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюент CH₂Cl₂, проявление в УФ свете и парах I₂.

Исходные β-(*N,N*-диметиламино)стиролы **1a–c**¹⁹ и основания Манниха **2a–c**²⁰ синтезированы по разработанному ранее методикам.

Получение *транс*-2-арил-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-аминов **3a–e** (общая методика).

Смесь 1 ммоль β-(*N,N*-диметиламино)стирола **1a–c** и 1 ммоль основания Манниха **2a–c** в 2 мл PhMe кипятят в течение 4 ч, при этом постепенно начинает выпадать осадок продукта. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают ледяным MeOH и очищают перекристаллизацией из PhMe.

транс-2-(2,4-Динитрофенил)-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (3a). Выход 252 мг (64%), желтые кристаллы, т. пл. 200–202°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1622, 1601, 1526 (NO₂), 1466, 1445, 1433, 1395, 1342 (NO₂), 1256, 1233, 1217, 1152, 1111, 1070, 1057, 1049, 1030, 974, 930, 883, 864, 820, 773, 752, 743, 735. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.28 (6H, с, (CH₃)₂N); 3.26 (1H, д. д, *J* = 16.5, *J* = 11.5, CH₂); 3.50 (1H, д. д, *J* = 16.5, *J* = 5.3, CH₂); 3.69 (1H, д. д. д, *J* = 11.5, *J* = 9.6, *J* = 5.3, 2-CH); 5.38 (1H, д, *J* = 9.6, 3-CH); 7.09 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.31–7.35 (1H, м, H Ar); 7.42–7.47 (1H, м, H Ar); 7.73 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.74 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.82 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 8.07 (1H, д, *J* = 8.7, H-6'); 8.50 (1H, д. д, *J* = 8.7, *J* = 2.5, H-5'); 8.73 (1H, д, *J* = 2.5, H-3'). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 32.4 (CH₂); 37.6 (2-CH); 39.1 ((CH₃)₂N); 94.1 (3-CH); 113.3; 119.2 (CH); 119.8 (CH); 122.5 (CH); 124.0 (CH); 127.3 (CH); 127.5 (CH); 128.8 (CH); 128.9 (CH); 132.5; 132.6 (CH); 143.0; 146.6; 150.3; 152.6. Найдено, %: С 64.08; Н 4.83; N 10.58. C₂₁H₁₉N₃O₅. Вычислено, %: С 64.12; Н 4.87; N 10.68.

транс-2-(2-Бром-4-нитрофенил)-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (3b). Выход 235 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 212–214°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1624, 1597, 1585, 1512 (NO₂), 1470, 1431, 1400, 1342 (NO₂), 1300, 1254, 1234, 1215, 1161, 1142, 1111, 1060, 1049, 1026, 972, 926, 880, 856, 833, 814, 745. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.47 (6H, с, (CH₃)₂N); 2.94–3.01 (1H, м, CH₂); 3.51 (1H, д. д, *J* = 16.5, *J* = 5.5, CH₂); 3.95–4.02 (1H, м, 2-CH); 5.09 (1H, д, *J* = 9.5, 3-CH); 7.14 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.33–7.37 (1H, м, H Ar); 7.40 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.44–7.48 (1H, м, H Ar); 7.67 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.69 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.79 (1H, д, *J* = 8.7, H-6'); 8.21 (1H, д. д, *J* = 8.7, *J* = 2.3, H-5'); 8.50 (1H, д, *J* = 2.3, H-3'). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м. д.: 32.0 (CH₂); 39.4 ((CH₃)₂N); 41.3 (2-CH); 94.8 (3-CH); 112.7; 118.9 (CH); 121.8 (CH); 122.9 (CH); 123.6 (CH); 124.3; 126.7 (CH); 128.1 (CH); 128.5 (CH); 128.6 (CH); 128.9; 129.4 (CH); 132.5; 146.8; 149.5; 152.7. Найдено, %: С 58.96; Н 4.54; N 6.44. C₂₁H₁₉BrN₂O₃. Вычислено, %: С 59.03; Н 4.48; N 6.56.

транс-*N,N*-Диметил-2-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (3c). Выход 181 мг (52%), желтые кристаллы, т. пл. 229–231°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1620, 1593, 1508 (NO₂), 1466, 1435, 1393, 1342 (NO₂), 1296, 1258, 1234, 1215, 1184, 1157, 1126, 1111, 1061, 1038, 976, 922, 880, 845, 826, 810, 748. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.34 (6H, с, (CH₃)₂N); 3.15 (1H, д. д, *J* = 16.4, *J* = 11.6, CH₂); 3.33 (2H, д. д, *J* = 16.4, *J* = 5.3, CH₂); 3.56 (1H, д. д. д, *J* = 11.6, *J* = 9.8, *J* = 5.3, 2-CH); 5.20 (1H, д, *J* = 9.8 Гц, 3-CH); 7.08 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.29–7.33 (1H, м, H Ar); 7.42 (1H, д. д. д, *J* = 8.2,

$J = 6.9$, $J = 1.1$, H Ar); 7.69–7.73 (4H, м, H Ar); 7.80 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 0.9$, H Ar); 8.18 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 32.4 (CH₂); 39.2 ((CH₃)₂N); 41.6 (2-CH); 95.1 (3-CH); 113.8; 119.1 (CH); 122.5 (CH); 123.7 (CH); 123.9 (2CH); 127.1 (CH); 128.4 (CH); 128.7; 128.8 (CH); 129.9 (2CH); 132.7; 146.7; 151.6; 152.9. Найдено, %: С 72.30; Н 5.84; N 7.95. C₂₁H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 72.40; Н 5.79; N 8.04.

транс-8-(трет-Бутил)-2-(2,4-динитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (3d). Выход 372 мг (83%), желтые кристаллы, т. пл. 210–212°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951, 1601, 1528 (NO₂), 1466, 1393, 1346 (NO₂), 1234, 1215, 1196, 1169, 1153, 1130, 1115, 1072, 1049, 1034, 972, 930, 883, 829, 814, 745. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.32 (9H, с, С(CH₃)₃); 2.28 (6H, с, (CH₃)₂N); 3.23 (1H, д, д, $J = 16.4$, $J = 11.8$, CH₂); 3.47 (1H, д, д, $J = 16.4$, $J = 5.3$, CH₂); 3.66 (1H, д, д, д, $J = 11.8$, $J = 9.4$, $J = 5.3$, 2-CH); 5.35 (1H, д, $J = 9.4$ Гц, 3-CH); 7.05 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.54 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 1.9$, H-9); 7.66–7.70 (2H, м, H-6,10); 7.73 (1H, д, $J = 1.8$, H-7); 8.06 (1H, д, $J = 8.9$, H-6'); 8.50 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, H-5'); 8.72 (1H, д, $J = 2.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 31.6 ((CH₃)₃C); 32.4 (CH₂); 34.8 ((CH₃)₃C); 37.7 (2-CH); 39.1 ((CH₃)₂N); 94.0 (3-CH); 113.0; 118.9 (CH); 119.8 (CH); 122.4 (CH); 123.8 (CH); 125.9 (CH); 127.5 (CH); 128.8 (CH); 130.6; 132.5; 132.6 (CH); 143.1; 146.1; 146.6; 150.3; 152.2. Найдено, %: С 66.81; Н 6.00; N 9.27. C₂₅H₂₇N₃O₅. Вычислено, %: С 66.80; Н 6.05; N 9.35.

транс-8-(Адамантан-1-ил)-2-(2,4-динитрофенил)-N,N-диметил-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-амин (3e). Выход 295 мг (56%), желтые кристаллы, т. пл. 222–223°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2901, 2847 (CH Ad), 1601, 1527 (NO₂), 1470, 1447, 1393, 1342 (NO₂), 1324, 1319, 1234, 1215, 1115, 1061, 1045, 972, 930, 899, 887, 826, 806, 745. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.77–1.84 (6H, м, CH₂ Ad); 2.00 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.13 (3H, уш. с, CH Ad); 2.39 (6H, с, (CH₃)₂N); 3.16 (1H, д, д, $J = 16.3$, $J = 11.6$, CH₂); 3.65 (1H, д, д, $J = 16.3$, $J = 5.5$, CH₂); 3.98 (1H, д, д, д, $J = 11.6$, $J = 9.6$, $J = 5.5$, 2-CH); 4.99 (1H, д, $J = 9.6$, 3-CH); 7.09 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.56–7.68 (5H, м, H Ar); 8.43 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 2.4$, H-5'); 8.67 (1H, д, $J = 2.4$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 29.0 (3CH Ad); 32.8 (CH₂); 36.2 (C Ad); 36.9 (3CH₂ Ad); 37.8 (2-CH); 39.3 (CH₃)₂N); 43.2 (3CH₂ Ad); 94.2 (3-CH); 112.2; 118.6 (CH); 119.7 (CH); 121.6 (CH); 123.8 (CH); 125.0 (CH); 126.9 (CH); 128.7 (CH); 129.1; 130.5; 131.3 (CH); 144.0; 146.3; 146.7; 150.3; 152.0. Найдено, %: С 70.64; Н 6.25; N 7.88. C₃₁H₃₃N₃O₅. Вычислено, %: С 70.57; Н 6.30; N 7.96.

Получение 2-арил-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хроменов 8a,b (общая методика). К суспензии 1 ммоль бензохромена 3a,c в 3 мл MeOH добавляют 2 мл MeOH, насыщенного газообразным HCl. Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч, охлаждают до 0°C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным MeOH.

2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен (8a), смесь *цис*- и *транс*-изомеров в

соотношении 1:0.9. Выход 240 мг (63%). Изомеры препаративно разделяют градиентной колоночной хроматографией (элюент гексан–CH₂Cl₂, 5:1→3:1) с последующей перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–MeOH, 2:1.

цис-2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен (цис-8a). Выход 105 мг (27%), желтые кристаллы, т. пл. 173–175°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1599, 1543, 1526 (NO₂), 1514, 1470, 1441, 1404, 1350 (NO₂), 1260, 1219, 1136, 1119, 1096, 1051, 1034, 1024, 1007, 986, 968, 918, 864, 833, 810, 775, 748, 743, 731, 681. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.32 (1H, д, д, $J = 15.8$, $J = 5.7$, CH₂); 3.46 (3H, с, CH₃O); 3.48 (1H, д, д, $J = 15.8$, $J = 11.9$, CH₂); 3.99 (1H, д, д, д, $J = 11.9$, $J = 5.7$, $J = 1.8$, 2-CH); 5.31 (1H, д, $J = 1.8$, 3-CH); 7.16 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.37–7.41 (1H, м, H Ar); 7.48–7.52 (1H, м, H Ar); 7.72 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.77–7.82 (2H, м, H Ar); 8.15 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 8.44 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, H-5'); 8.66 (1H, д, $J = 2.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 24.8 (CH₂); 37.7 (2-CH); 56.1 (CH₃O); 98.1 (3-CH); 113.3; 118.9 (CH); 119.5 (CH); 121.7 (CH); 124.0 (CH); 126.4 (CH); 126.8 (CH); 128.7 (2CH); 129.5; 132.2; 132.6 (CH); 141.2; 146.9; 148.2; 150.9. Найдено, %: С 63.10; Н 4.27; N 7.30. C₂₀H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.24; N 7.37.

транс-2-(2,4-Динитрофенил)-3-метокси-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен (транс-8a). Выход 95 мг (25%), желтые кристаллы, т. пл. 204–206°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1605, 1522 (NO₂), 1487, 1468, 1435, 1402, 1346 (NO₂), 1260, 1215, 1188, 1138, 1096, 1076, 1043, 1003, 951, 897, 831, 808, 770, 750, 737, 717. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.23 (1H, д, д, $J = 17.2$, $J = 3.0$, CH₂); 3.52 (3H, с, CH₃O); 3.69 (1H, д, д, $J = 17.2$, $J = 7.6$, CH₂); 4.11 (1H, д, т, $J = 7.6$, $J = 3.0$, 2-CH); 5.31 (1H, д, $J = 3.0$, 3-CH); 7.14 (1H, д, $J = 8.7$, H-5); 7.40–7.44 (1H, м, H Ar); 7.51–7.55 (1H, м, H Ar); 7.58 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.74 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.81 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.83 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.21 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, H-5'); 8.69 (1H, д, $J = 2.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 24.8 (CH₂); 37.0 (2-CH); 56.2 (CH₃O); 99.4 (3-CH); 112.9; 118.9 (CH); 119.9 (CH); 121.9 (CH); 124.3 (CH); 127.0 (CH); 127.3 (CH); 128.8 (CH); 128.9 (CH); 129.8; 130.7 (CH); 132.2; 142.4; 146.7; 148.8; 150.1. Найдено, %: С 63.18; Н 4.20; N 7.31. C₂₀H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.24; N 7.37.

3-Метокси-2-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен (8b), смесь *цис*- (A) и *транс*-изомеров (B) в соотношении 1:0.35. Выход 171 мг (63%), желтые кристаллы. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1601, 1528 (NO₂), 1466, 1435, 1400, 1342 (NO₂), 1219, 1192, 1184, 1138, 1119, 1096, 1057, 1042, 1003, 968, 914, 899, 869, 833, 814, 775, 741, 721. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.24–3.30 (1.35H, м, CH₂, 1H_A + 1H_B); 3.40–3.58 (2.7H, м, CH₂, 2-CH, 2H_A + 2H_B); 3.44 (3H, с, CH₃O, 3H_A); 3.53 (1.1H, с, CH₃O, 3H_B); 5.19 (0.35H, д, $J = 3.4$, 3-CH, 1H_B); 5.23 (1H, д, $J = 1.6$, 3-CH, 1H_A); 7.13 (0.35H, д, $J = 8.9$, 1H_B); 7.17 (1H, д, $J = 8.9$, 1H_A); 7.36–7.43 (2.1H, м, H Ar, 1H_A + 3H_B); 7.48–7.54 (1.35H, м, H Ar, 1H_A + 1H_B); 7.65 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar, 2H_A); 7.70–7.74 (1.35H, м, H Ar,

$1H_A + 1H_B$); 7.79–7.85 (2.7H, м, H Ar, $2H_A + 2H_B$); 8.11 (0.7H, д, $J = 8.7$, H Ar, $2H_B$); 8.24 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar, $2H_A$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 24.6 ($CH_{2(A)}$); 24.9 ($CH_{2(B)}$); 41.8 (2- CH_B); 43.0 (2- CH_A); 56.1 (CH_3O_A); 56.2 (CH_3O_B); 99.3 (3- CH_A); 100.8 (3- CH_B); 113.0 (B); 114.1 (A); 118.9 (CH_A , CH_B); 121.9 (CH_A , CH_B); 123.7 (2 CH_A); 123.9 (CH_A , 2 CH_B); 124.0 (CH_B); 126.7 (CH_A); 126.8 (CH_B); 128.5 (CH_A); 128.6 (CH_A , CH_B); 128.7 (CH_B); 128.8 (2 CH_B); 129.5 (A); 129.7 (B, CH_A); 132.4 (B); 132.5 (A); 147.1 (B); 147.3 (A); 148.1 (A); 148.3 (A); 148.6 (B); 149.1 (B). Найдено, %: C 71.69; H 5.06; N 4.10. $C_{20}H_{17}NO_4$. Вычислено, %: C 71.63; H 5.11; N 4.18.

2-(2,4-Динитрофенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ол (9), смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:0.6. К суспензии 393 мг (1 ммоль) бензохромана **3a** в 3 мл диоксана, насыщенного HCl, добавляют 3 мл H_2O и кипятят в течение 3 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в EtOAc, раствор дважды промывают H_2O для удаления гидрохлорида диметиламина. Экстракт сушат над Na_2SO_4 , растворитель отгоняют при пониженном давлении, продукт очищают перекристаллизацией из CH_2Cl_2 . Выход 165 мг (45%), желтые кристаллы. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3537 (OH), 1620, 1601, 1520 (NO_2), 1470, 1435, 1400, 1342 (NO_2), 1265, 1250, 1223, 1177, 1146, 1119, 1088, 1069, 1003, 968, 941, 895, 860, 822, 775, 752, 737.

цис-Изомер. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.30 (1H, д, д, $J = 15.8$, $J = 5.5$, CH_2); 3.44 (1H, д, д, $J = 15.8$, $J = 11.9$, CH_2); 3.80 (1H, д, д, $J = 11.9$, $J = 5.5$, 2-CH); 5.66 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.8$, 3-CH); 7.08 (1H, д, $J = 8.9$, H-5), 7.33–7.37 (1H, м, H Ar); 7.46–7.50 (1H, м, H Ar); 7.60 (1H, д, $J = 4.1$, OH); 7.74 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.81–7.86 (2H, м, H Ar); 8.17 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 8.51 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, H-5'); 8.70 (1H, д, $J = 2.5$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 23.6 (CH_2); 38.3 (2-CH); 91.8 (3-CH); 114.0; 119.3 (CH); 119.9 (CH); 122.5 (CH); 124.1 (CH); 127.1 (2CH); 128.6 (CH); 128.8 (CH); 129.2; 132.6; 132.9 (CH); 141.7; 146.8; 149.0; 150.8.

транс-Изомер. Спектр ЯМР 1H , ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.33 (1H, д, д, $J = 16.9$, $J = 9.6$, CH_2); 3.52 (1H, д, д, $J = 16.9$, $J = 6.4$, CH_2); 3.69 (1H, д, т, $J = 9.6$, $J = 6.4$, 2-CH); 5.65 (1H, т, $J = 6.4$, 3-CH); 7.09 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.34–7.38 (1H, м, H Ar); 7.44 (1H, д, $J = 6.4$, OH); 7.46–7.51 (1H, м, H Ar); 7.74 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.79–7.85 (2H, м, H Ar); 7.95 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 8.47 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.5$, H-5'); 8.70 (1H, д, $J = 2.5$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 28.4 (CH_2); 34.8 (2-CH); 95.4 (3-CH); 113.5; 119.1 (CH); 120.1 (CH); 122.6 (CH); 124.2 (CH); 127.3 (CH); 127.8 (CH); 128.8 (CH); 128.9 (CH); 129.2; 131.5 (CH); 132.4; 143.0; 146.6; 150.8. Найдено, %: C 62.24; H 3.88; N 7.54. $C_{19}H_{14}N_2O_6$. Вычислено, %: C 62.30; H 3.85; N 7.65.

Получение 2-арил-1H-бензо[*f*]хроменов 10a–c (общая методика). К раствору 1 ммоль бензохромана **3a, c, e** в 5 мл CH_2Cl_2 добавляют 435 мг (1.5 ммоль) 60% *m*-CPBA, смесь кипятят в течение 4 ч до исчезновения исходного бензохромана (контроль методом ТСХ, элюент CH_2Cl_2). Растворитель отгоняют при понижен-

ном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент CH_2Cl_2) с последующей перекристаллизацией.

2-(2,4-Динитрофенил)-1H-бензо[*f*]хромен (10a). Выход 121 мг (35%), желтые кристаллы, т. пл. 152–154°C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C пиран), 1593, 1520, 1466, 1439, 1396, 1339, 1273, 1238, 1219, 1173, 1142, 1061, 984, 964, 910, 868, 845, 814, 772, 756, 745, 721, 683. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.94 (2H, с, CH_2); 6.76 (1H, с, 3-CH); 7.16 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.45–7.49 (1H, м, H Ar); 7.53–7.57 (1H, м, H Ar); 7.67 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.72 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.74 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.45 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 2.5$, H-5'); 8.75 (1H, д, $J = 2.5$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 25.0 (CH_2); 110.0; 110.4; 117.4 (CH); 120.2 (CH); 122.3 (CH); 124.9 (CH); 127.10 (CH); 127.12 (CH); 128.6 (CH); 128.8 (CH); 130.8; 131.7; 133.0 (CH); 139.9 (3-CH, C); 147.0; 147.3; 149.4. Найдено, %: C 65.45; H 3.48; N 7.96. $C_{19}H_{12}N_2O_5$. Вычислено, %: C 65.52; H 3.47; N 8.04.

2-(4-Нитрофенил)-1H-бензо[*f*]хромен (10b). Выход 75 мг (25%), желтые кристаллы, т. пл. 195–197°C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C пиран), 1620, 1585, 1497, 1466, 1435, 1404, 1377, 1331, 1300, 1227, 1196, 1177, 1153, 1111, 968, 872, 841, 806, 737, 687. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.04 (2H, с, CH_2); 7.19 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.33 (1H, с, 3-CH); 7.47–7.50 (1H, м, H Ar); 7.59–7.65 (3H, м, H Ar); 7.74 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.84–7.88 (2H, м, H Ar); 8.26 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 23.4 (CH_2); 110.9; 117.4 (CH); 122.3 (CH); 124.2 (2CH); 124.5 (2CH); 124.8 (CH); 127.1 (CH); 128.6 (CH); 128.7 (CH); 130.8; 132.0; 140.6 (3-CH, C); 144.5; 146.5; 147.4. Найдено, %: C 75.19; H 4.29; N 4.55. $C_{19}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: C 75.24; H 4.32; N 4.62.

8-(Адамантан-1-ил)-2-(2,4-динитрофенил)-1H-бензо[*f*]хромен (10c). Выход 227 мг (47%), желтые кристаллы, т. пл. 180–181°C (EtOH– CH_2Cl_2 , 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2899, 2851 (CH Ad), 1668 (C=C пиран), 1599, 1526 (NO_2), 1474, 1449, 1396, 1341 (NO_2), 1217, 1165, 1038, 984, 897, 831, 812, 741, 731, 710. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.76–1.86 (6H, м, CH_2 Ad); 1.99–2.03 (6H, м, CH_2 Ad); 2.14 (3H, уш. с, CH Ad); 3.92 (2H, с, CH_2); 6.75 (1H, с, 3-CH); 7.13 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.62 (1H, д, $J = 8.9$, H-10); 7.65 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 1.8$, H-9); 7.69–7.73 (3H, м, H-6,7,6'); 8.44 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 2.3$, H-5'); 8.75 (1H, д, $J = 2.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 25.0 (CH_2); 29.0 (3CH Ad); 36.3 (C Ad); 36.9 (3 CH_2 Ad); 43.2 (3 CH_2 Ad); 109.9; 110.1; 117.2 (CH); 120.2 (CH); 122.1 (CH); 123.7 (CH); 125.3 (CH); 127.1 (CH); 128.8 (CH); 129.8; 130.9; 133.0 (CH); 140.0 (3-CH); 140.1; 146.9; 147.0; 147.9; 149.4. Найдено, %: C 72.24; H 5.39; N 5.73. $C_{29}H_{26}N_2O_5$. Вычислено, %: C 72.19; H 5.43; N 5.81.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3a проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для PCA,

выращены медленным испарением при комнатной температуре из смеси CH_2Cl_2 –MeOH, 2:1. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.²¹ Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT,²² уточнены – ShelXL,²³ молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 1.2.10.²⁴ Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2256750).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C всех синтезированных соединений, а также основные кристаллографические данные и параметры уточнения PCA соединения **3a**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

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

Список литературы

- (a) Zhang, J.; Yang, S.; Zhou, D.; Yu, X.; Wang, W.; Xie, H. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2407. (b) Al-Maharik, N. *Nat. Prod. Rep.* **2019**, *36*, 1156. (c) Kurosawa, K.; Ollis, W. D.; Redman, B. T.; Sutherland, I. O.; de Oliveira, A. B.; Gottlieb, O. R.; Alves, H. M. *Chem. Commun.* **1968**, 1263. (d) Desta, K. T.; El-Aty, A. M. A. *Phytochem. Rev.* **2023**, *22*, 275.
- Muthyala, R. S.; Ju, Y. H.; Sheng, S.; Williams, L. D.; Doerge, D. R.; Katzenellenbogen, B. S.; Helferich, W. G.; Katzenellenbogen, J. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1559.
- Donnelly, D. M. X.; Boland, G. M. *Nat. Prod. Rep.* **1995**, *12*, 321.
- (a) Conti, C.; Desideri, N.; Orsi, N.; Sestili, I.; Stein, M. L. *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 725. (b) Desideri, N.; Conti, C.; Sestili, I.; Tomao, P.; Stein, M. L.; Orsi, N. *Antiviral Chem. Chemother.* **1992**, *3*, 195.
- Ray, S.; Grover, P. K.; Kamboj, V. P.; Setty, B. S.; Kar, A. B.; Anand, N. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 276.
- Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Ohtsuka, N.; Iwama, Y.; Wada, H.; Hoshino, Y.; Honda, K. *Synlett* **2019**, 189.
- Osyenin, V. A.; Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 324.
- (a) Wong, Y. F.; Wang, Z.; Hong, W.-X.; Sun, J. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2748. (b) Liu, J.; Wang, X.; Xu, L.; Hao, Z.; Wang, L.; Xiao, J. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 7642. (c) Chinnabattigalla, S.; Dakoju, R. K.; Gedu, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2021**, *58*, 415. (d) Batsomboon, P.; Phakhodee, W.; Ruchirawat, S.; Ploypradith, P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4009. (e) Gharpure, S. J.; Sathiyarayanan, A. M.; Vuram, P. K. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18279. (f) Akkarasereenon, K.; Tangdenpaisal, K.; Ruchirawat, S.; Ploypradith, P. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8854. (g) Allen, E. E.; Zhu, C.; Panek, J. S.; Schaus, S. E. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1878. (h) Bilgiç, S.; Bilgiç, O.; Büyükkidan, B.; Gündüz, M. *J. Chem. Res.* **2007**, 76. (i) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Asada, Y.; Tanaka, Y.; Hoshino, Y.; Honda, K. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13858.
- Wang, H.; Wang, Y.; Han, K.-L.; Peng, X.-J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4910.
- (a) Dalpozzo, R.; Mancuso, R. *Symmetry* **2019**, *11*, 1510. (b) Wang, Z.; Sun, J. *Synthesis* **2015**, 3629. (c) Yu, X.-Y.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Targets Heterocycl. Syst.* **2017**, *21*, 181. (d) Feng, S.; Yang, B.; Chen, T.; Wang, R.; Deng, Y.-H.; Shao, Z. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5231. (e) Yang, Q.; Guo, R.; Wang, J. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1742.
- (a) Gharui, C.; Singh, S.; Pan, S. C. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 7272. (b) Gharpure, S. J.; Sathiyarayanan, A. M.; Jonnalagadda, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2974.
- (a) Osipov, D. V.; Artemenko, A. A.; Krasnikov, P. E.; Osyanin, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2023**, *59*, 249. (b) Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 521.
- Osipov, D. V.; Artyomenko, A. A.; Korzhenko, K. S.; Rashchepkina, D. A.; Demidov, O. P.; Osyanin, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, *59*, 422.
- Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Mendeleev Commun.* **2021**, *31*, 265.
- (a) Komaromi, I.; Tronchet, J. M. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3554. (b) DePuy, C. H.; King, R. W. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 431.
- Acevedo, O.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *101*, 6141.
- Korzhenko, K. S.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 217.
- Mattalia, J.-M. R.; Attolini, M. M. *ARKIVOC* **2013**, (i), 101.
- (a) Bredereck, H.; Simchen, G.; Wahl, R. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4048. (b) Dean Toste, F.; Steel, I. W. *J. Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27*, 576. (c) Schulze, V.; Cleve, A.; Kosemund, D.; Siemeister, G.; Suelzle, D.; Hillig, R.; Piechowiak, G.; Eberspacher, U.; Husemann, M.; Fanhanel, J. EP Patent EP2141163A1, 2010.
- Osyenin, V. A. *Doct. Thesis in Chem. Sci.*; Samara, 2014. <http://d21221705.samgtu.ru/sites/d21221705.samgtu.ru/files/osyaninv.pdf>.
- CrysAlisPro, version 1.171.38.41*; Rigaku Oxford Diffraction. 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crysalis>.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *A71*, 3.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.