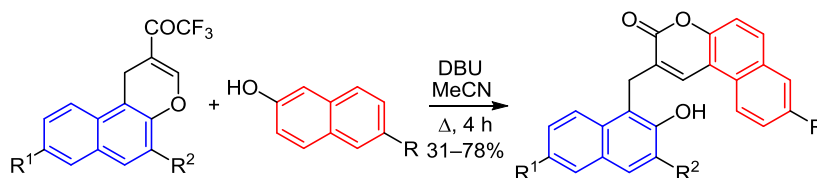


## Синтез бензо[*f*]кумаринов из 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов и 2-нафтолов

Виталий А. Осянин<sup>1\*</sup>, Дмитрий В. Осипов<sup>1</sup>, Юлия В. Попова<sup>1</sup>,  
Ирина А. Семёнова<sup>1</sup>, Юрий Н. Климочкин<sup>1</sup>

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

Поступило 13.09.2016  
Принято 31.10.2016



Взаимодействием 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов с 2-нафтолами в присутствии DBU получен ряд 3*H*-бензо[*f*]хромен-3-онов, содержащих в положении 2 (2-гидрокси-1-нафтил)метильный или 2-гидроксибензильный заместитель. Реакция включает 1,4-присоединение, внутримолекулярное расщепление галоформного типа с последующим раскрытием дигидропиранового цикла.

**Ключевые слова:** бензо[*f*]кумарины, 3*H*-бензо[*f*]хромен-3-оны, 2-нафтолы, 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромены, галоформное расщепление, каскадные реакции, реакция Михаэля.

Интерес к разработке новых методов синтеза бензокумаринов обусловлен в первую очередь их ценными фотофизическими свойствами<sup>1</sup> и разнообразным физиологическим действием. Среди бензокумаринов известны соединения, обладающие антибактериальной,<sup>2</sup> противоопухолевой,<sup>3</sup> антитуберкулезной,<sup>4</sup> противовоспалительной<sup>5</sup> активностью, а также являющиеся антагонистами каннабиноидных рецепторов,<sup>6</sup> ингибиторами моноаминоксидазы<sup>7</sup> и др. Некоторые представители 3*H*-бензо[*f*]хроменов встречаются в растительном мире, например бензо[*f*]кумарины **A–C**, выделенные из *Juncus acutus*,<sup>8</sup> и тригофлавиол **D** (**D**), выделенный из *Trigonostemon flavidus* (рис. 1).<sup>9</sup>

Нами было обнаружено, что кипячение в MeCN эквимольных количеств 2-нафтолов **1a–d** и трифторацетилхроменов **2a–f** в присутствии DBU с выходами 31–78% приводит к 3*H*-бензо[*f*]хромен-3-онам **3a–j**, содержащим в положении 2 (2-гидрокси-1-нафтил)метильный или 2-гидроксибензильный заместитель (схема 1). Как правило, реакция завершается за 4 ч. Однако в случае 5,8-ди(*трет*-бутил)-2-трифторацетилбензохромена **2d** полной конверсии не наблюдается и через 12 ч, что обусловлено стерическим влиянием *трет*-бутильной группы в положении 5.

Механизм реакции на примере образования соединения **3a** можно представить следующим образом. Сначала происходит депротонирование 2-нафтола под действием DBU, затем образующийся нафтолат присоединяется по Михаэлю к трифторацетилхромену

своим мягким нуклеофильным центром – атомом углерода (схема 2). Реароматизация нафтольного фрагмента и внутримолекулярное нуклеофильное присоединение к карбонильному атому углерода трифторацетильной группы в интермедиате **E** с последующим отщеплением трифторметильного аниона приводят к дигидропирану **F**. Данную реакцию можно рассматривать как редкий пример внутримолекулярного галоформного расщепления.<sup>10</sup> Последующее раскрытие дигидропиранового цикла приводит к бензокумаринам **3**. Образование соединений **G** как продуктов возможной рециклизации бензохроменов **3** ни в одном случае не наблюдалось.

Протоны метиленовой и гидроксильной групп в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3a–i** проявляются в виде

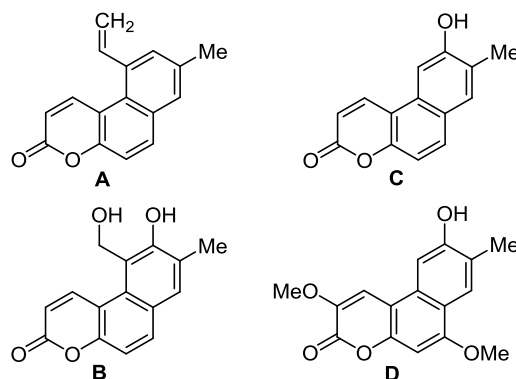
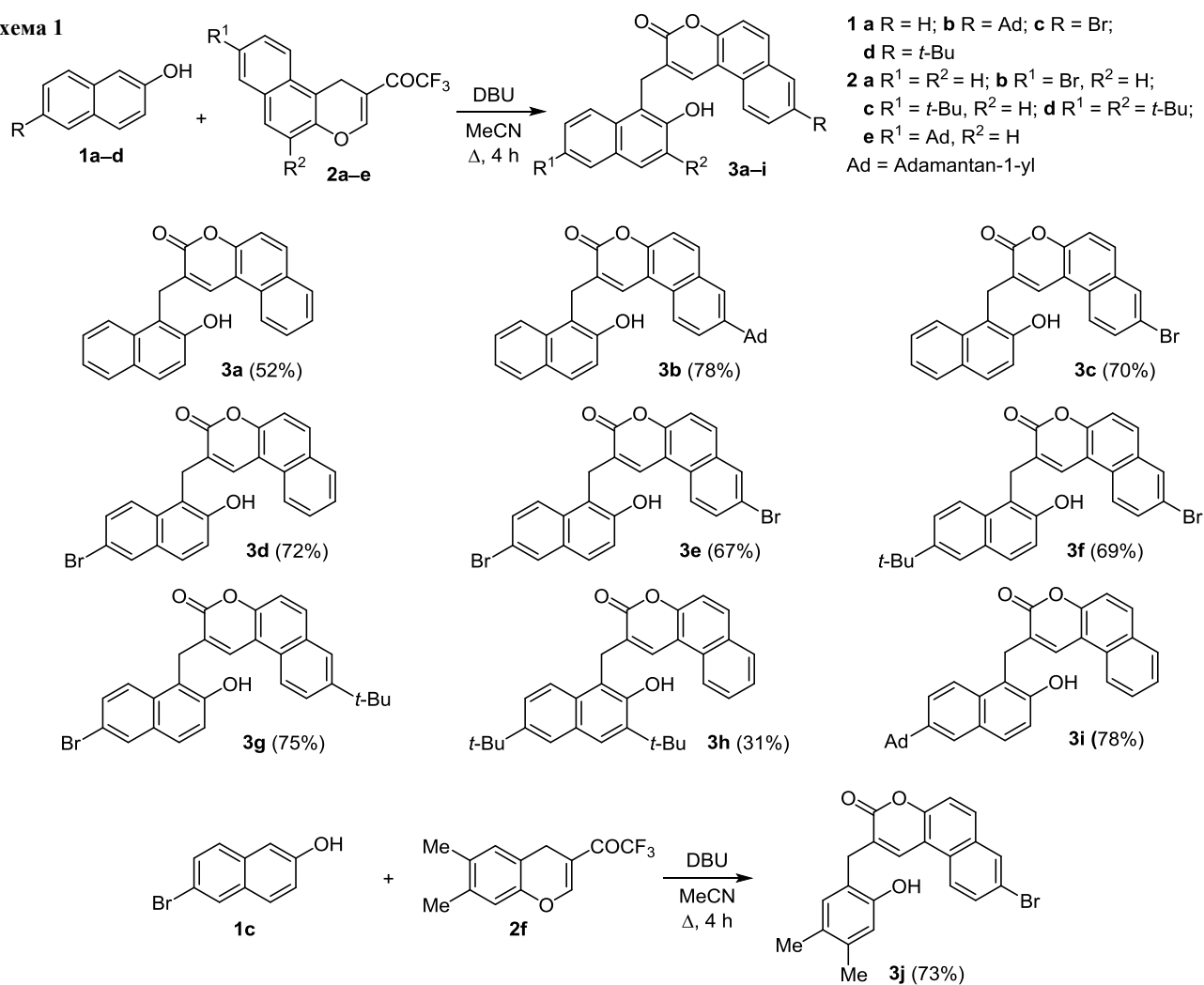


Рисунок 1. Природные бензо[*f*]кумарины **A–D**.

Схема 1

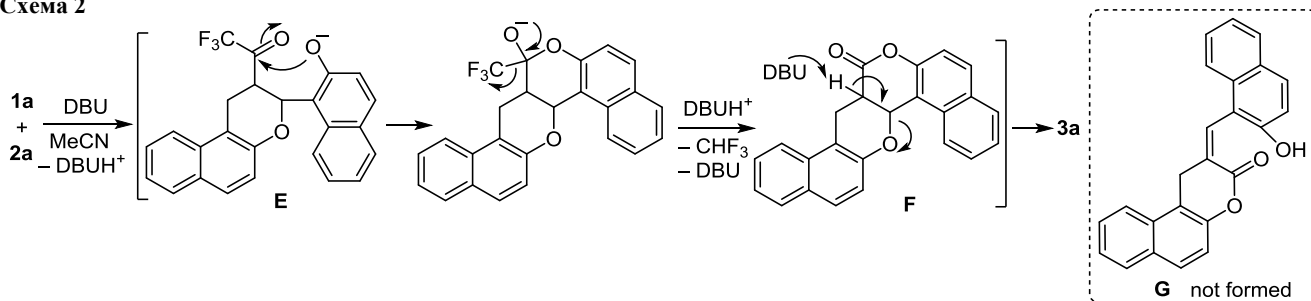


синглетных сигналов в области 4.21–4.36 и 8.60–10.06 м. д. соответственно. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  3*H*-бензо[*f*]хромен-3-онов **3a–j** атомы углерода метиленовых групп резонируют в области 25.2–27.0 м. д., а карбонильные атомы углерода проявляются в типичных для кумаринов значениях химических сдвигов при 160.9–162.4 м. д. В спектрах DEPT число протонов, непосредственно связанных с атомами  $^{13}\text{C}$ , согласуется со структурами соединений **3** и **G**. Строение бензокумарина **3b** было однозначно установлено с помощью двумерной спектроскопии  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMQC и HMBC. В спектре  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMBC соединения **3b** для атома углерода C-1' наблюдается четыре кросс-взаимодействия с протонами гидроксильной и метиленовой

групп, а также с двумя ароматическими протонами H-3',8' (рис. 2). Корреляции  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMBC наблюдаются и между метиленовыми протонами и атомами углерода C-1',2',8'a,2,1,10b,3, что позволяет исключить альтернативную структуру **G** с экзоциклической связью C=C. Наличие адамантанового заместителя в бензокумариновом фрагменте подтверждается кросс-пиками между протонами H-7,9 и четвертичным атомом углерода адамантана, связанным с атомом C-8. Наличие кумаринового фрагмента в соединениях **3a–j** в свою очередь подтверждается полосой поглощения карбонильной группы в ИК спектрах при 1674–1694  $\text{cm}^{-1}$ .

Следует отметить, что галоформное расщепление трифторметилированных карбонильных соединений

Схема 2



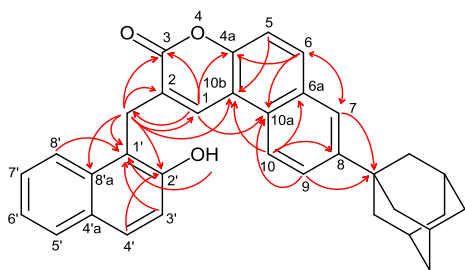
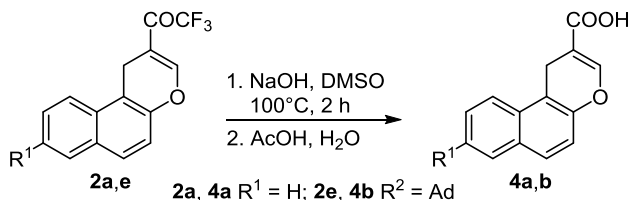


Рисунок 2. Основные корреляции в спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС в соединения 3b.

обычно происходит в присутствии сильных оснований (NaOH, KOH, NaNH) при нагреве.<sup>11</sup> Об этом свидетельствует и тот факт, что 2-трифторацетилбензохромены 2a,e подвергаются галоформному распаду под действием щелочи в ДМСО с образованием неописанных ранее 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбоновых кислот 4a,b (схема 3). В то же время детрифторметилирование интермедиата E (схема 2) таких жестких условий не требует, что можно объяснить как энтропийным фактором, так и термодинамической выгодностью сопряжения карбонильной группы с нафталиновым фрагментом. По-видимому, этими же причинами можно объяснить описанное в работе<sup>12</sup> детрифторметилирование 6,7-бис(трифторметил)-8-рибитиллумазинов в мягких условиях.

Схема 3



Таким образом, нами обнаружена и исследована новая каскадная реакция трифторацетилхроменов с 2-нафтолами, протекающая через стадии сопряженного присоединения, внутримолекулярного галоформного расщепления и ретро-реакции Михаэля. Описанная реакция дополняет возможности использования 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов для получения *o*-гидроксibenзилированных соединений.<sup>13</sup>

#### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (400 и 100 МГц соответственно), а также ДЕРТ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМРС и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парах иода. Исходные соединения 2a-f получены из предшественников *o*-хинонметидов и 1,1,1-трифтор-4-морфолинобут-3-ен-2-она.\*

\* Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* 2017. In press.

**Получение 3*H*-бензо[*f*]хромен-3-онов 3a-j** (общая методика). К смеси 1.0 ммоль 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромена 2a-e или 3-трифторацетил-4*H*-хромена 2f и 1.0 ммоль 2-нафтола 1a-d в 10 мл MeCN добавляют 0.17 мл (0.17 г, 1.1 ммоль) DBU и полученный раствор кипятят в течение 4 ч. Если при охлаждении образуется осадок, его отфильтровывают. В противном случае к раствору добавляют при перемешивании 1–2 мл холодной  $\text{H}_2\text{O}$ , выпавший осадок фильтруют, промывают 80% MeCN, сушат на воздухе и далее очищают перекристаллизацией.

**2-[(2-Гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3a)** получают из хромена 2a и нафтола 1a. Выход 183 мг (52%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 270–271 °C (ДМФА–EtOH, 1:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3500–2900 (OH), 1678 (C=O), 1628, 1570, 1514, 1439, 1354, 1317, 1273, 1211, 1175, 1092, 1080, 1051, 982, 814, 748. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.24 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.26 (1H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.30 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.38 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.2, H Ar); 7.44–7.53 (3H, м, H Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.78–7.83 (4H, м, H Ar, H-1); 7.92 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 9.92 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.9 ( $\text{CH}_2$ ); 113.2 (C); 115.3 (C); 117.0 (CH); 118.8 (CH); 121.4 (CH); 123.1 (CH); 123.3 (CH); 126.4 (CH); 127.1 (CH); 128.0 (C); 128.5 (C); 128.7 (CH); 128.8 (C); 129.0 (CH); 129.2 (CH); 129.5 (CH); 130.3 (C); 132.6 (CH); 133.8 (C); 134.0 (CH); 152.2 (C–O); 153.9 (C–O); 161.6 (C=O). Найдено, %: C 81.70; H 4.51.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 81.80; H 4.58.

**8-(1-Адамантил)-2-[(2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3b)** получают из хромена 2a и нафтола 1b. Выход 380 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 325–326 °C (ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3291 (OH), 2901, 2847 (CH Ad), 1690 (C=O), 1628, 1574, 1516, 1435, 1346, 1288, 1269, 1211, 1177, 1076, 1057, 984, 810, 745. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (130 °C),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.72–1.79 (6H, м,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  Ad); 1.92 (6H, уш. с,  $\beta$ - $\text{CH}_2$  Ad); 2.06 (3H, уш. с, CH Ad); 4.31 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.26 (1H, т, *J* = 7.1, H-6'); 7.29 (1H, д, *J* = 8.9, H-3'); 7.38 (1H, т, *J* = 7.7, H-7'); 7.43 (1H, д, *J* = 9.0, H-5); 7.60 (1H, д, *J* = 8.9, H-9); 7.65 (1H, д, *J* = 8.9, H-10); 7.76 (1H, д, *J* = 8.9, H-4'); 7.79–7.81 (2H, м, H-5',7); 7.86 (1H, д, *J* = 8.5, H-8'); 7.90 (1H, с, H-1); 7.99 (1H, д, *J* = 9.0, H-6); 9.35 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (130 °C),  $\delta$ , м. д.: 25.2 ( $\text{CH}_2$ ); 28.3 (3CH Ad); 35.8 (C Ad); 36.2 (3  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  Ad); 42.5 (3  $\beta$ - $\text{CH}_2$  Ad); 112.5 (C-10b); 115.4 (C-1'); 115.8 (5-CH); 118.4 (3'-CH); 120.5 (10-CH); 122.3 (6'-CH); 122.5 (8'-CH); 123.7 (7-CH); 125.7 (9-CH); 126.2 (7'-CH); 126.3 (C-10a); 127.2 (C-2); 128.1 (5'-CH); 128.2 (4'-CH); 128.5 (C-4'a); 130.0 (C-6a); 131.8 (CH-6); 133.3 (C-8'a); 133.7 (1-CH); 148.4 (C-8); 151.3 (C-4a); 153.1 (C-2'); 160.9 (C-3). Найдено, %: C 83.87; H 6.28.  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 83.92; H 6.21.

**8-Бром-2-[(2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3c)** получают из хромена 2a и нафтола 1c. Выход 302 мг (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 312–313 °C (ДМФА–MeOH, 1:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3321 (OH), 1686 (C=O), 1632, 1574, 1512, 1501, 1439, 1342, 1319, 1288, 1265, 1246, 1215, 1177, 1080, 1069, 1053, 991, 818, 737. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 °C),  $\delta$ , м. д.

(*J*, Гц): 4.30 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.26 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.29 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.39 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, H Ar); 7.54 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.62–7.69 (2H, м, H Ar); 7.76 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.85–7.88 (2H, м, H Ar, H-1); 8.01 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.19 (1H, с, H Ar); 9.50 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 °C), δ, м. д.: 26.1 (CH<sub>2</sub>); 113.6 (C); 115.8 (C); 118.3 (CH); 119.1 (CH); 119.4 (C); 123.0 (CH); 123.3 (CH); 123.9 (CH); 127.0 (CH); 127.5 (C); 128.7 (C); 128.9 (CH); 129.1 (C); 129.2 (CH); 131.2 (CH); 131.4 (CH); 131.5 (CH); 131.8 (C); 133.9 (CH); 134.0 (C); 152.5 (C–O); 153.9 (C–O); 161.3 (C=O). Найдено, %: C 66.91; H 3.47. C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 66.84; H 3.51.

**2-[(6-Бром-2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3d)** получают из хромена **2b** и нафтола **1a**. Выход 310 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 256–257 °C (ДМФА–MeOH, 1:5). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3225 (OH), 1682 (C=O), 1624, 1589, 1570, 1497, 1439, 1420, 1342, 1304, 1273, 1207, 1188, 1169, 1092, 1053, 984, 872, 814, 752. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.55 (1H, уш. с, общий пик воды в ДМСО и OH); 4.21 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.41–7.51 (5H, м, H Ar); 7.68–7.73 (2H, м, H Ar); 7.75 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.85 (1H, с, H-1); 7.92 (1H, д, *J* = 6.9, H Ar); 8.01–8.04 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.0 (CH<sub>2</sub>); 113.2 (C); 115.4 (C); 115.6 (C); 117.0 (CH); 120.6 (CH); 121.5 (CH); 125.7 (CH); 126.4 (CH); 127.9 (C); 128.3 (CH); 128.5 (C); 128.7 (CH); 129.4 (CH); 129.6 (CH); 129.7 (C); 130.3 (C); 130.6 (CH); 132.5 (CH); 132.6 (C); 134.2 (CH); 152.2 (C–O); 155.8 (C–O); 161.6 (C=O). Найдено, %: C 66.77; H 3.46. C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 66.84; H 3.51.

**8-Бром-2-[(6-бром-2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3e)** получают из хромена **2b** и нафтола **1c**. Выход 342 мг (67%), бесцветные кристаллы, т. пл. 315–316 °C (ДМФА–MeOH, 1:5). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3337 (OH), 1686 (C=O), 1632, 1574, 1501, 1358, 1342, 1288, 1211, 1177, 1088, 1072, 1053, 995, 887, 872, 818. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.22 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.31 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.46 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.58 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.64 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.69 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.77–7.81 (3H, м, H Ar, H-1); 8.03 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.07 (1H, с, H Ar); 8.23 (1H, с, H Ar); 10.06 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.2 (CH<sub>2</sub>); 113.4 (C); 115.5 (C); 115.9 (C); 118.4 (CH); 119.5 (C); 120.0 (CH); 124.1 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (C); 128.4 (C); 128.6 (CH); 129.8 (CH); 130.1 (C); 130.7 (CH); 131.2 (CH); 131.5 (CH); 131.6 (CH); 131.7 (C); 132.5 (C); 133.8 (CH); 152.3 (C–O); 154.5 (C–O); 161.3 (C=O). Найдено, %: C 56.41; H 2.71. C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 56.50; H 2.77.

**8-Бром-2-[(6-(трет-бутил)-2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3f)** получают из хромена **2c** и нафтола **1c**. Выход 336 мг (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 300–302 °C (ДМФА–MeOH, 1:5). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3229 (OH), 2953, 2918, 2903, 2851, 1724, 1678 (C=O), 1599, 1435, 1288, 1209, 1180, 1092, 1055, 980, 808. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (120 °C), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.29 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.25 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.48 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.52 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.61 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.68–7.72 (3H, м, H Ar); 7.81 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.93 (1H, с, H-1); 7.98 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.16 (1H, с, H Ar); 9.27 (1H, уш. с, OH).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (120 °C), δ, м. д.: 26.1 (CH<sub>2</sub>); 31.6 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 34.6 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 113.7 (C); 115.7 (C); 118.3 (CH); 119.0 (CH); 119.4 (C); 123.2 (CH); 123.9 (2CH); 125.5 (CH); 127.6 (C); 128.8 (C); 129.1 (CH); 129.2 (C); 131.2 (CH); 131.4 (CH); 131.5 (CH); 131.9 (C); 132.1 (C); 134.0 (CH); 145.5 (C); 152.5 (C–O); 153.4 (C–O); 161.3 (C=O). Найдено, %: C 69.10; H 4.69. C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.00; H 4.76.

**2-[(6-Бром-2-гидрокси-1-нафтил)метил]-8-(трет-бутил)-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3g)** получают из хромена **2b** и нафтола **1d**. Выход 365 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 313–314 °C (ДМФА–MeOH, 1:5). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3248 (OH), 2959, 1686 (C=O), 1574, 1501, 1358, 1342, 1292, 1269, 1211, 1188, 1080, 1053, 980, 887, 810. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.28 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.33 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.43–7.48 (2H, м, H Ar); 7.64 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.70 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.75 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.82–7.86 (2H, м, H Ar); 7.89 (1H, с, H-1); 8.00 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.03 (1H, с, H Ar); 9.59 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.1 (CH<sub>2</sub>); 31.5 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 35.0 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 113.2 (C); 116.0 (C); 116.5 (C); 116.6 (CH); 120.3 (CH); 121.4 (CH); 124.5 (CH); 125.8 (CH); 126.9 (C); 127.2 (CH); 127.7 (C); 128.3 (CH); 129.7 (CH); 130.4 (C); 130.5 (C); 130.6 (CH); 132.6 (CH); 132.7 (C); 134.5 (CH); 149.1 (C); 152.1 (C–O); 154.5 (C–O); 161.6 (C=O). Найдено, %: C 69.11; H 4.71. C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.00; H 4.76.

**2-[[3,6-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-1-нафтил]метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3h)** получают из хромена **2d** и нафтола **1a**. Время реакции 12 ч. Выход 144 мг (31%), бесцветные кристаллы, т. пл. 259–260 °C (MeCN). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3102 (OH), 2955, 2909, 2870, 1674 (C=O), 1632, 1574, 1516, 1481, 1439, 1416, 1396, 1366, 1215, 1088, 907, 814. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (120 °C), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.54 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.88 (1H, уш. с, общий пик воды в ДМСО и OH); 4.36 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.45–7.58 (4H, м, H Ar); 7.71 (1H, с, H-3'(5')); 7.73 (1H, с, H-5'(3')); 7.80 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.86 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.94 (1H, д, *J* = 7.4, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 8.10 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (120 °C), δ, м. д.: 27.0 (CH<sub>2</sub>); 30.6 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 31.6 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 34.7 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 35.7 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 113.6 (C); 116.9 (CH); 117.7 (C); 121.5 (CH); 122.6 (CH); 124.2 (CH); 124.9 (CH); 125.5 (CH); 126.4 (CH); 127.6 (C); 128.6 (CH); 128.9 (C); 129.3 (CH); 129.4 (C); 130.5 (C); 130.6 (C); 132.6 (CH); 135.0 (CH); 140.7 (C); 145.9 (C); 152.4 (C–O); 152.9 (C–O); 162.4 (C=O). Найдено, %: C 82.81; H 6.91. C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 82.73; H 6.94.

**2-[[6-(1-Адамантил)-2-гидрокси-1-нафтил]метил]-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-он (3i)** получают из хромена **2e** и нафтола **1a**. Выход 380 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 312–313 °C (MeCN). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3202 (OH), 2899, 2847 (CH Ad), 1682 (C=O), 1570, 1510, 1315, 1300, 1213, 986, 883, 810, 781, 748, 588, 540, 472. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.67 (6H, уш. с, α-CH<sub>2</sub> Ad); 1.85 (6H, уш. с, β-CH<sub>2</sub> Ad); 1.99 (3H, уш. с, CH Ad); 4.22 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.25 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.42–7.53 (4H, м, H Ar); 7.63–7.68 (2H, м, H Ar); 7.74 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.86 (1H, с, H-1); 7.92 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 8.02 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 9.80 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (120 °C), δ, м. д.: 26.0 (CH<sub>2</sub>); 29.1 (3CH Ad); 36.2 (C Ad);

37.0 (3  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Ad); 43.4 (3  $\beta$ -CH<sub>2</sub> Ad); 113.5 (C); 115.8 (C); 116.9 (CH); 119.0 (CH); 121.5 (CH); 123.1 (CH); 123.8 (CH); 124.8 (CH); 126.2 (CH); 128.2 (C); 128.5 (CH); 128.9 (C); 129.1 (CH); 129.2 (C); 129.4 (CH); 130.5 (C); 132.3 (C); 132.4 (CH); 134.4 (CH); 145.5 (C); 152.4 (C–O); 153.5 (C–O); 161.6 (C=O). Найдено, %: С 83.83; Н 6.26. С<sub>34</sub>Н<sub>30</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 83.92; Н 6.21.

**8-Бром-2-(2-гидрокси-4,5-диметилбензил)-3Н-бензо[*f*]хромен-3-он (3j)** получают из хромена **2f** и нафтола **1c**. Выход 241 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 286–288 °С (MeCN). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3372 (ОН), 2963, 2928, 1694 (C=O), 1632, 1612, 1570, 1504, 1454, 1408, 1339, 1281, 1200, 1177, 1157, 995, 926, 891, 864, 810. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (120 °С),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.08 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.12 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.80 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.64 (1H, с, H-3'(6'')); 6.89 (1H, с, H-6'(3'')); 7.52 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.75 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.15 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 8.23 (1H, с, H-1(7)); 8.36 (1H, с, H-7(1)); 8.60 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (120 °С),  $\delta$ , м. д.: 18.6 (CH<sub>3</sub>); 19.4 (CH<sub>3</sub>); 31.0 (CH<sub>2</sub>); 113.9 (C); 117.7 (C); 118.2 (CH); 119.5 (C); 122.2 (C); 124.5 (CH); 126.9 (C); 127.9 (C); 128.8 (C); 131.1 (CH); 131.3 (CH); 131.4 (CH); 131.9 (CH, C); 135.3 (CH); 135.7 (C); 152.7 (C–O); 153.6 (C–O); 161.1 (C=O). Найдено, %: С 64.48; Н 4.11. С<sub>22</sub>Н<sub>17</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 64.56; Н 4.19.

**1Н-Бензо[*f*]хромен-2-карбоновая кислота (4a)**. Смесь 0.20 г (0.72 ммоль) бензохромена **2a** и 0.06 г (1.50 ммоль) тонкоизмельченного NaOH в 5 мл ДМСО выдерживают при перемешивании при 100 °С в течение 2 ч. Реакционную смесь выливают в 15 мл H<sub>2</sub>O, подкисляют AcOH до pH 5. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–EtOH, 1:5. Выход 151 мг (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–160 °С (ДМФА–EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3385 (ОН), 2926, 2855, 1724 (C=O), 1676 (C=C), 1599, 1437, 1312, 1217, 1180, 1092, 1087, 1009, 814, 770, 748, 721. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.72 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.22 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.49 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.60 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 7.73 (1H, с, H-3); 7.80–7.84 (2H, м, H Ar); 7.91 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 12.47 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 20.8 (CH<sub>2</sub>); 106.7 (C); 112.5 (C); 117.7 (CH); 123.3 (CH); 125.6 (CH); 127.8 (CH); 128.8 (CH); 129.2 (CH); 131.0 (C); 131.9 (C); 147.0 (C–O); 149.9 (CH-3); 168.3 (C=O). Найдено, %: С 74.28; Н 4.45. С<sub>14</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 74.33; Н 4.46.

**8-(1-Адамантил)-1Н-бензо[*f*]хромен-2-карбоновая кислота (4b)** получают аналогично методике получения соединения **4a** из бензохромена **2e**. Выход 213 мг (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 223–225 °С (ДМФА–EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3391 (ОН), 2900, 2849, 1724 (C=O), 1676 (C=C), 1599, 1447, 1288, 1215, 1275, 1094, 908, 808, 752. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.73 (6H, уш. с, CH<sub>2</sub> Ad); 1.91 (6H, уш. с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.05 (3H, уш. с, CH Ad); 3.68 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.15 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.66–7.79 (5H, м, H Ar, H-3); 12.48 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 20.8 (CH<sub>2</sub>); 28.8 (3CH); 36.3 (C Ad); 36.7 (3CH<sub>2</sub> Ad); 43.0 (3CH<sub>2</sub> Ad); 106.6 (C); 112.1 (C); 117.3 (CH); 123.0 (CH); 123.7 (CH); 125.7 (CH);

129.2 (CH); 130.1 (C); 131.1 (C); 146.5 (C); 148.0 (C); 149.9 (3-CH); 168.4 (C=O). Найдено, %: С 80.07; Н 6.65. С<sub>24</sub>Н<sub>24</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 79.97; Н 6.71.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания на научно-исследовательскую работу (4.1597.2014/К) и Совета по грантам Президента РФ (программа господдержки молодых российских ученых, грант МД-5833.2016.3).

### Список литературы

- (a) Mahadevan, K. M.; Narayana, H. H. *Synthesis, Fluorescence and Liquid Crystal Properties of Coumarins*; LAP Lambert Academic Publishing, 2012. (b) Kim, D.; Xuan, Q. P.; Moon, H.; Jun, Y. W.; Ahn, K. H. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 1089. (c) Al-Masoudi, N. A.; Al-Salihi, N. J.; Marich, Y. A.; Markus, T. J. *Fluoresc.* **2015**, *25*, 1847. (d) Tablet, C.; Jelea, A.; Hillebrand, M. J. *Photochem. Photobiol., A* **2006**, *183*, 89.
- (a) Xiao, J.-M.; Feng, L.; Zhou, L.-S.; Gao, H.-Z.; Zhang, Y.-L.; Yang, K.-W. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *59*, 150. (b) Abd-El-Aziz, A. S.; Mohamed, H. M.; Mohammed, S.; Zahid, S.; Ata, A.; Bedair, A. H.; El-Agrody, A. M.; Harvey, P. D. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 1287.
- Di Braccio, M.; Grossi, G.; Roma, G.; Marzano, C.; Baccichetti, F.; Simonato, M.; Bordin, F. *Farmaco* **2003**, *58*, 1083.
- Naik, R. J.; Kulkarni, M. V.; Pai, K. S. R.; Nayak, P. G. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, *80*, 516.
- Ghate, M.; Manohar, D.; Kulkarni, V.; Shobha, R.; Kattimani, S. Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 297.
- Behrensworth, A.; Volz, N.; Tor ang, J.; Hinz, S.; Br ase, S.; M uller, C. E. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 2842.
- Secci, D.; Carradori, S.; Bolasco, A.; Chimentini, P.; Y anez, M.; Ortuso, F.; Alcaro, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4846.
- DellaGreca, M.; Fiorentino, A.; Isidori, M.; Previtera, L.; Temussi, F.; Zarrelli, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4821.
- Tang, G.-H.; Zhang, Y.; Gu, Y.-C.; Li, S.-F.; Di, Y.-T.; Wang, Y.-H.; Yang, C.-X.; Zuo, G.-Y.; Li, S.-L.; He, H.-P.; Hao, X.-J. *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 996.
- (a) Gerfaud, T.; Wei, H.-L.; Neuvillle, L.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6172. (b) Diaba, F.; Montiel, J. A.; Serban, G.; Bojoch, J. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3860.
- (a) Sobenina, L. N.; Sergeeva, M. P.; Mikhaleva, A. I.; Sigalov, M. V.; Korostova, S. E.; Golovanova, N. I.; Salaurov, V. N.; Bakhareva, E. V.; Vasil'eva, N. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26*, 516. [Химия гетероцикл. соединений **1990**, 612.] (b) Pariollaud, M.; Cockrell, J.; Selenski, C. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2484. (c) Delgado, A.; Clardy, J. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2789.
- Scheuring, J.; Cushman, M.; Bacher, A. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 243.
- (a) Osyanin, V. A.; Popova, Yu. V.; Sakhnenko, D. V.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 559. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 559.] (b) Popova, Yu. V.; Sakhnenko, D. V.; Arbuzova, I. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 803. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 803.] (c) Osyanin, V. A.; Popova, Yu. V.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 809. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 809.]