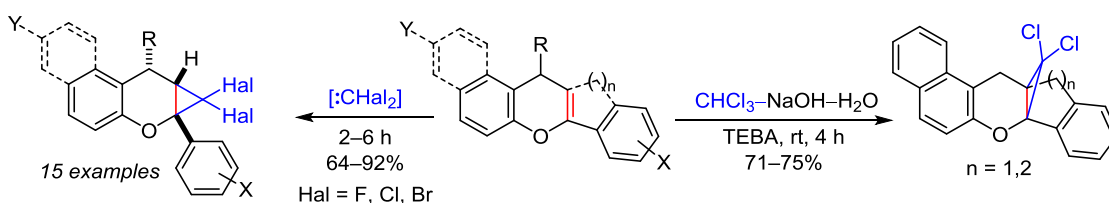


Циклопропанирование ареноконденсированных 4*H*-пиранов дигалогенкарбенами

Ирина А. Семенова¹, Виталий А. Осянин^{1*}, Максим Р. Демидов¹,
Дмитрий В. Осипов¹, Юрий Н. Климошкин¹

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

Поступило 28.09.2020
Принято 26.10.2020



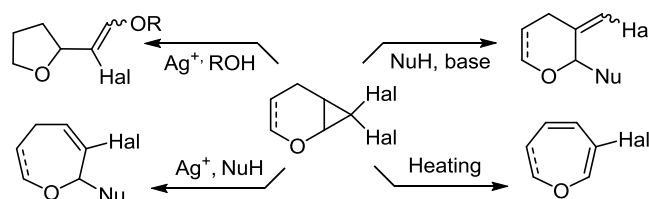
Присоединением дигалогенкарбенов к 1*H*-бензо[*f*]хроменам и 4*H*-хроменам получен ряд дигалогентетрагидро(бензо)циклопропа[*b*]хроменов, содержащих донорные и акцепторные заместители в различных положениях. Установлено, что в случае 1,3-дизамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов реакция протекает диастереоселективно с образованием *транс*-изомеров. Получены представители новых гетероциклических систем 12*H*,13*H*-7а,12а-метанобензо[*f*]индено[1,2-*b*]хромена и 12,13-дигидро-14*H*-7а,13а-метанодиндензо[*a,h*]ксантена.

Ключевые слова: 1*H*-бензо[*f*]хромены, дигалогенкарбены, *гем*-дигалогенциклопропаны, тетрагидроцикло(бензо)пропа[*b*]хромены, [2+1]-циклоприсоединение.

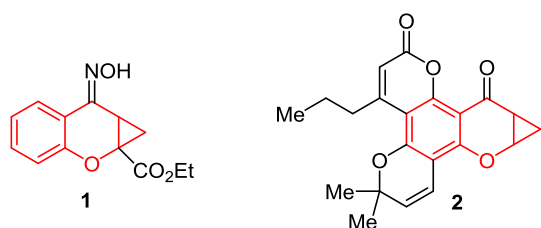
Геминальные дигалогенциклопропаны, аннелированные с дигидро- или тетрагидропирановым фрагментом, являются ценными интермедиатами в органическом синтезе благодаря возможности замещения атомов галогенов на различные функциональные группы и легкому раскрытию напряженного трехчленного цикла.¹ При этом дальнейшие превращения могут сопровождаться как расширением шестичленного гетероцикла, так и его сужением или сохранением. В присутствии нуклеофилов и солей Ag(I) или оснований,² а также при термоллизе³ часто наблюдается образование производных оксепина либо гидрированных β-(галогенметилен)пиранов.^{2а,д} При этом присоединение нуклеофилов, как правило, протекает региоселективно по α-положению относительно эндочленного атома кислорода благодаря его стабилизирующему влиянию на катионные интермедиаты. В некоторых случаях были выделены производные тетрагидрофурана (схема 1).⁴

Обычно *гем*-дихлорциклопропанирование 3,4-дигидро-2*H*-пиранов осуществляют в условиях межфазного катализа под действием CHCl₃ и щелочи,^{2е,5} при сонохимической активации в присутствии Mg и CCl₄⁶ либо действием дихлоркарбена, генерируемого в безводных условиях из Cl₂CCO₂Et и алколюлятов.⁷ При

Схема 1



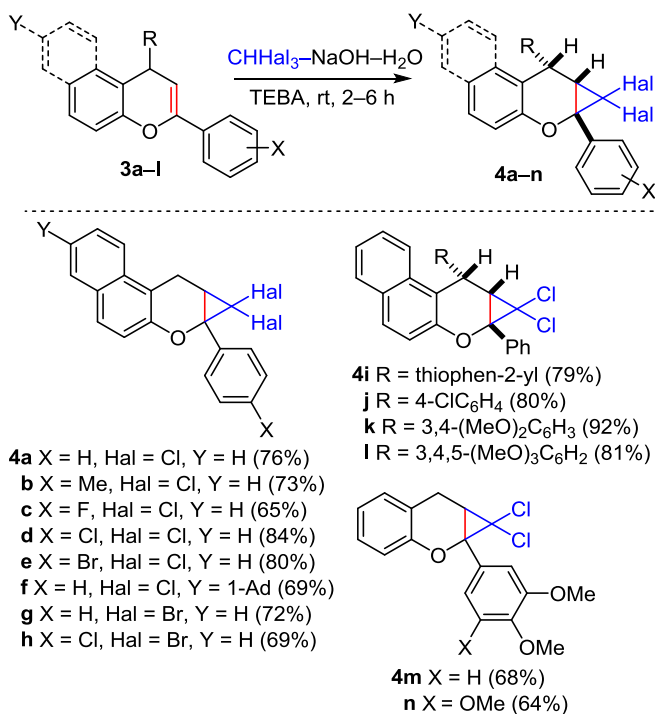
этом аннелирование циклопропанового фрагмента к ареноконденсированным пиранам изучено значительно меньше.^{7б,8} В частности, в литературе описан лишь один пример получения гетероциклической системы бензо[*f*]циклопропа[*b*]хромена из соответствующего бензохромена.⁹ В то же время хромановый фрагмент является ключевым в структуре многих природных флавоноидов и биологически активных веществ,¹⁰ а среди циклопропа[*b*]хроменов обнаружены антагонисты глутаматных рецепторов **1**¹¹ и ингибитор репликации ВИЧ-1 **2**,¹² являющийся производным каланолида А (calanolide A) (рис. 1). Кроме того, ранее среди бензоконденсированных пиранов нами были обнаружены ингибиторы α-глюкозидазы, которые могут быть эффективными при лечении диабета II типа,¹³ в связи с чем получение новых синтетических аналогов флаво-

Рисунок 1. Биологически активные циклопропа[*b*]хромены.

ноидов на основе 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов (бензофлавонов) представляет значительный интерес.

Дихлорциклопропанирование 3-моно- и 1,3-дизамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов **3a–n** было осуществлено в двухфазной системе, состоящей из CHCl_3 и 50% водного раствора NaOH, в присутствии ТЭБАХ в качестве катализатора межфазного переноса. Соответствующие 8,8-дихлор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромены **4a–f, i–l** выделены с выходами 65–92% в виде индивидуальных соединений после однократной перекристаллизации без использования колонной хроматографии (схема 2). В случае 3-арилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов **3a–f** реакция завершалась за 2 ч, тогда как для 1,3-дизамещенных производных **3g–j** время реакции увеличивалось до 4–6 ч, причем анализы реакционных смесей показали, что соединения **4i–l** образуются в виде одного диастереомера. В реакцию с дихлоркарбеном также были введены 2-арилзамещенные 4*H*-хромены, что привело к образованию 1,1-дихлор-1,1а,7,7а-тетрагидроциклопропа[*b*]хроменов **4m, n** с выходами 68 и 64% соответственно. В аналогичных условиях под действием избытка CHBr_3 , который выступает в роли реагента и растворителя, было осуществлено дибромциклопропанирование 1*H*-бензо[*f*]хроменов **3a, d** с выходами продуктов **4g, h** 69–72% (схема 2).

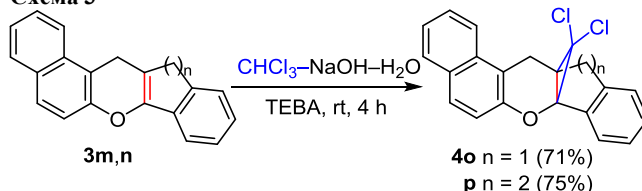
Схема 2



Наличие донорных или акцепторных заместителей в арильных фрагментах явным образом не влияет на выходы продуктов реакций. Следует также отметить, что ни в одном случае образования продуктов внедрения дигалогенкарбенов по связям C–H не наблюдалось.

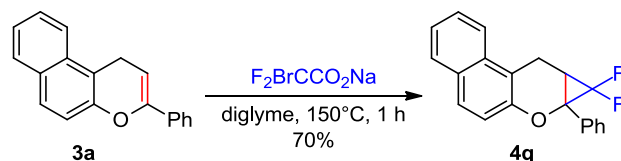
В реакцию [2+1]-циклоприсоединения с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа могут быть успешно введены также пространственно нагруженные поликонденсированные хромены. При дихлорциклопропанировании 12,13-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]хромена (**3m**) и 12,14-дигидро-13*H*-дibenzo[*a, h*]ксантена (**3n**) соответствующие циклоаддукты **4o** и **4p** были выделены с выходами 71 и 75% (схема 3).

Схема 3



gem-Дифторциклопропанирование дигидропиранов ранее проводилось только под действием CBr_2F_2 ,^{14a} TMSCF_3 ^{14b} и 10,10-дифторбицикло[4.3.1]дека-1,3,5-триена.^{14c} Мы показали, что в случае 1*H*-бензо[*f*]хромена **3a** этот процесс может быть осуществлен под действием доступного бромдифторацетата натрия, выступающего в качестве источника дифторкарбена, при нагревании в диглиме при 150 °C (схема 4). Выход дифторпроизводного **4q** составил 70%.

Схема 4



В ИК спектрах продуктов **4a–q** в области 1675–1690 cm^{-1} отсутствует полоса поглощения, отвечающая колебаниям связи C=C пиранового фрагмента исходных хроменов **3a–n**.¹⁵ В спектрах ЯМР ¹H соединений **4a–h** характеристичными являются сигналы диастереотопных метиленовых протонов, которые проявляются в виде дублетов (²J = 17.9–18.1 Гц) при 3.24–3.34 м. д. и дублетов дублетов (²J = 17.9–18.1, ³J = 8.7–9.0 Гц) в области 3.64–3.72 м. д. за счет геминального расщепления и расщепления сигналов метиновых протонов циклопропановых циклов. Сигналы метиновых протонов, в свою очередь, обнаруживаются при 2.75–2.90 м. д. в виде дублетов с аналогичными КССВ. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **4a–h** метиленовый и метиновый атомы углерода трехчленного цикла резонируют соответственно в областях 16.9–19.4 и 28.6–29.9 м. д. Сигнал атома углерода, связанного с галогенами, закономерно сдвигается в слабое поле при переходе от дибромидов к дифториду и проявляется при 40.3–40.8 (соединения **4g, h**), 64.6–65.1 (соединения **4a–f**) и 111.8 м. д. (соединение **4q**). В спектрах ЯМР ¹H 9-замещенных бензо[*f*]циклопропа[*b*]хроменов **4i–l** метино-

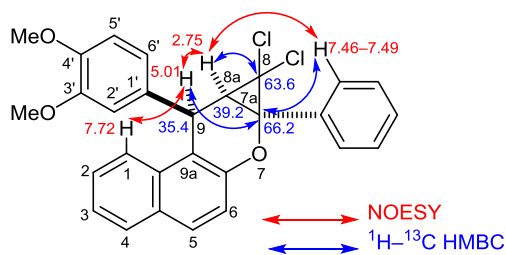


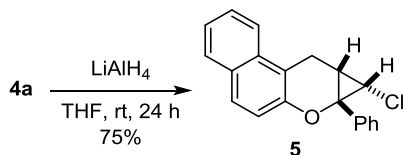
Рисунок 2. Отдельные корреляционные взаимодействия в спектрах ^1H - ^{13}C HMBC и NOESY соединения **4k** (δ , м. д.).

вые протоны в положениях 8а и 9 обнаруживаются при 2.75–3.11 и 4.97–5.68 м. д. в виде синглетных сигналов, а связанные с ними атомы углерода (в спектрах ЯМР ^{13}C) в области 38.1–39.1 и 30.2–36.2 м. д. соответственно. Атомы углерода в положениях 7а и 8 (CCl_2) резонируют при 66.1–66.2 и 63.6–64.5 м. д. Наличие двух атомов фтора в соединении **4q** подтверждается как спектром ЯМР ^{19}F , так и характерным для геминальных дифторпроизводных расщеплением сигналов атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C . В спектрах DEPT число атомов углерода, непосредственно связанных с протонами, согласуется с приведенными структурами.

Для однозначного установления конфигурации продуктов **4i–l** были записаны спектры ^1H - ^{13}C HMBC и NOESY. Наиболее важные корреляционные взаимодействия на примере соединения **4k** представлены на рис. 2. В спектре ^1H - ^{13}C HMBC наблюдаются взаимодействия протона 8а-СН с атомом углерода С-8 и тремя ароматическими атомами углерода, не связанными с атомами водорода (С-9а, С Ph и С-1'; на рис. 2 не показаны). Протон 9-СН имеет кросс-пики с атомами С-7а, 8, 8а, а также еще с шестью ароматическими атомами углерода. Благодаря наличию в спектре NOESY корреляционных пиков, отвечающих взаимодействию метинового протона циклопропанового фрагмента (8а-СН) с протоном 9-СН и с *орто*-водородными атомами фенильного цикла, было установлено *транс*-расположение относительно друг друга арильных заместителей в положениях 7а и 9.

Полученные тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромены **4** могут быть далее модифицированы. Так, например, при действии на соединение **4a** избытка LiAlH_4 в ТГФ при комнатной температуре происходит диастереоселективное замещение одного атома хлора на атом водорода с образованием монохлорпроизводного **5** с выходом 75% (схема 5). Значение КССВ для протонов 8-СН и 8а-СН составляет 8.5 Гц, что свидетельствует об их *цис*-расположении.¹⁶

Схема 5



Таким образом, нами осуществлено дигалогенциклопропанирование ряда бензоконденсированных пиранов, которое в случае 1,3-дизамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов протекает диастереоселективно с образованием *транс*-изомеров. Полученные тетрагидроциклопропа[*b*]хромены

представляют собой ценные промежуточные соединения для синтеза различных производных флавоноидов.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1, оснащенной приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F (400, 100 и 376 МГц соответственно), а также DEPT-135, ^1H - ^{13}C HMBC и NOESY зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl_3 или $\text{DMSO}-d_6$ (соединение **4j**), внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей ($\text{DMSO}-d_6$: 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C ; CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C) или CFCl_3 – 0.0 м. д. для ядер ^{19}F . Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Тонкослойная хроматография проведена на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем (Merck M60 F_{254}), проявление в УФ свете и парах иода.

Исходные соединения **3a–n** получены по описанному ранее методу.^{13,15,17}

Получение циклопропа[*b*]хроменов 4a–p (общая методика). К раствору 1 ммоль хромена **3a–n** в 5 мл CHCl_3 или CHBr_3 добавляют 2 мл 50% водного раствора NaOH и 4 мг ТЭБАХ, полученную смесь энергично перемешивают при комнатной температуре в течение 2–6 ч. Органический слой отделяют, водный экстрагируют CH_2Cl_2 , объединенные органические фазы промывают H_2O до нейтральной среды, сушат Na_2SO_4 и упаривают досуха. Остаток очищают перекристаллизацией.

7а-Фенил-8,8-дихлор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4a). Время реакции 2 ч. Выход 260 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 191–192 °С (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1601, 1514, 1497, 1464, 1447, 1433, 1404, 1233, 1219, 1177, 1086, 1038, 1028, 989, 941, 849, 833, 817, 760, 748, 696, 633. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.81 (1H, д, *J* = 9.0, 8а-СН); 3.34 (1H, д, *J* = 17.9, CH_2); 3.66 (1H, д, д, *J* = 17.9, *J* = 9.0, CH_2); 7.13 (1H, д, *J* = 8.9, Н-6); 7.37–7.48 (4H, м, Н Ar); 7.55 (1H, д, д, д, *J* = 8.5, *J* = 7.1, *J* = 1.2, Н Ar); 7.61–7.65 (3H, м, Н Ar); 7.77 (1H, д, *J* = 8.0, Н Ar); 7.85 (1H, д, *J* = 8.5, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.0 (CH_2); 28.7 (8а-СН); 65.1 (CCl_2); 66.7 (С-7а); 109.3; 118.6 (СН); 121.7 (СН); 124.0 (СН); 126.8 (СН); 128.2 (СН); 128.3 (2СН); 128.5 (2СН); 128.7 (СН); 129.0 (СН); 129.6; 132.0; 135.3; 149.0 (С-6а). Найдено, %: С 70.29; Н 4.20. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 70.40; Н 4.14.

7а-(*n*-Толлил)-8,8-дихлор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4b). Время реакции 2 ч. Выход 260 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1601, 1514, 1464, 1433, 1404, 1233, 1217, 1177, 1125, 1080, 1038, 988, 937, 851, 839, 810, 789, 766, 746, 718, 687, 656. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.39 (3H, с, CH_3); 2.76 (1H, д, *J* = 8.9, 8а-СН); 3.33 (1H, д, *J* = 17.9, CH_2); 3.65 (1H, д, д, *J* = 17.9, *J* = 8.9, CH_2); 7.11 (1H, д, *J* = 8.9, Н-6); 7.26 (2H, д, *J* = 8.0, Н 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.36–7.40 (1H, м, Н Ar); 7.50 (2H, д, *J* = 8.0, Н 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.52–7.56

(1H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.76 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.0 (CH₂); 21.4 (CH₃); 28.6 (8a-CH); 65.1 (CCl₂); 66.8 (C-7a); 109.3; 118.6 (CH); 121.7 (CH); 123.9 (CH); 126.8 (CH); 128.2 (CH); 128.3 (2CH); 128.7 (CH); 129.2 (2CH); 129.5; 132.0; 132.4; 139.1; 149.1 (C-6a). Найдено, %: C 70.92; H 4.47. C₂₁H₁₆Cl₂O. Вычислено, %: C 71.00; H 4.54.

7a-(4-Фторфенил)-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4c). Время реакции 2 ч. Выход 235 мг (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 128–129 °C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1603, 1510, 1464, 1435, 1404, 1233, 1165, 1101, 1080, 1039, 989, 934, 843, 810, 795, 766, 748, 751, 687, 652. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.75 (1H, д, $J = 8.9$, 8a-CH); 3.34 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 3.65 (1H, д, д, $J = 17.9$, $J = 8.9$, CH₂); 7.10–7.16 (3H, м, H Ar); 7.38–7.42 (1H, м, H Ar); 7.53–7.65 (4H, м, H Ar); 7.78 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 16.9 (CH₂); 28.9 (8a-CH); 64.6 (CCl₂); 66.5 (C-7a); 109.2; 115.5 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21.9$, 2CH); 118.4 (CH); 121.7 (CH); 124.1 (CH); 126.9 (CH); 128.3 (CH); 128.7 (CH); 129.6; 130.2 (д, $^3J_{\text{CF}} = 7.6$, 2CH); 131.3 (д, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$, C); 131.9; 148.9 (C-6a); 163.0 (д, $^1J_{\text{CF}} = 247.9$, C-F). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -112.1 (с, F). Найдено, %: C 66.81; H 3.70. C₂₀H₁₃Cl₂FO. Вычислено, %: C 66.87; H 3.65.

8,8-Дихлор-7a-(4-хлорфенил)-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4d). Время реакции 2 ч. Выход 315 мг (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 173–174 °C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1601, 1514, 1492, 1463, 1435, 1402, 1359, 1231, 1217, 1178, 1098, 1078, 1040, 1015, 989, 939, 851, 814, 795, 766, 750, 727, 685, 646. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.76 (1H, д, $J = 8.9$, 8a-CH); 3.33 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 3.65 (1H, д, д, $J = 17.9$, $J = 8.9$, CH₂); 7.12 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.38–7.44 (3H, м, H Ar); 7.53–7.58 (3H, м, H Ar); 7.63 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.78 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.9 (CH₂); 28.8 (8a-CH); 64.6 (CCl₂); 66.5 (C-7a); 109.3; 118.4 (CH); 121.7 (CH); 124.1 (CH); 126.9 (CH); 128.4 (CH); 128.7 (CH); 128.8 (2CH); 129.6 (2CH, C); 131.9; 133.9; 135.0; 148.9 (C-6a). Найдено, %: C 63.98; H 3.45. C₂₀H₁₃Cl₂O. Вычислено, %: C 63.94; H 3.49.

7a-(4-Бромфенил)-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4e). Время реакции 2 ч. Выход 335 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183 °C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1601, 1514, 1492, 1462, 1400, 1359, 1230, 1217, 1177, 1074, 1040, 1011, 989, 937, 851, 843, 814, 808, 793, 766, 750, 721, 642. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.75 (1H, д, $J = 8.7$, 8a-CH); 3.33 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 3.65 (1H, д, д, $J = 17.9$, $J = 8.7$, CH₂); 7.11 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.37–7.42 (1H, м, H Ar); 7.49 (2H, д, $J = 8.2$, C₆H₄Br); 7.53–7.57 (1H, м, H Ar); 7.58 (2H, д, $J = 8.2$, C₆H₄Br); 7.64 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.77 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.9 (CH₂); 28.8 (8a-CH); 64.6 (CCl₂); 66.4 (C-7a); 109.2; 118.4 (CH); 121.7 (CH); 123.3; 124.1 (CH); 126.9 (CH); 128.3 (CH); 128.7 (CH); 129.6; 129.9 (2CH); 131.7 (2CH); 131.9; 134.4; 148.8 (C-6a). Найдено, %: C 57.07; H 3.05. C₂₀H₁₃BrCl₂O. Вычислено, %: C 57.18; H 3.12.

3-(Адамантан-1-ил)-7a-фенил-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4f). Время

реакции 2 ч. Выход 330 мг (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–179 °C (EtOH–ДМФА, 6:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2907, 2843 (CH Ad), 1605, 1499, 1473, 1448, 1415, 1400, 1363, 1342, 1319, 1233, 1190, 1126, 1088, 1041, 1028, 991, 927, 883, 843, 800, 758, 696, 635. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.77–1.84 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.00 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.14 (3H, уш. с, CH Ad); 2.78 (1H, д, $J = 8.9$, 8a-CH); 3.33 (1H, д, $J = 17.6$, CH₂); 3.64 (1H, д, д, $J = 17.6$, $J = 8.9$, CH₂); 7.09 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.38–7.47 (3H, м, H Ar); 7.58–7.64 (4H, м, H Ar); 7.66 (1H, с, H-4); 7.81 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.9 (CH₂); 28.7 (8a-CH); 29.0 (3CH Ad); 36.2 (C Ad); 36.9 (3CH₂ Ad); 43.2 (3CH₂ Ad); 65.1 (CCl₂); 66.8 (C-7a); 109.0; 118.3 (CH); 121.4 (CH); 123.8 (CH); 125.0 (CH); 128.3 (3CH); 128.5 (2CH); 129.0 (CH); 129.6; 130.1; 135.4; 146.9 (C-3); 148.6 (C-6a). Найдено, %: C 75.72; H 5.96. C₃₀H₂₈Cl₂O. Вычислено, %: C 75.79; H 5.94.

8,8-Дибром-7a-фенил-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4g). Время реакции 2 ч. Выход 310 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–189 °C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1622, 1601, 1514, 1464, 1446, 1433, 1402, 1221, 1179, 1121, 1084, 1072, 1018, 986, 814, 804, 795, 762, 745, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.90 (1H, д, $J = 8.9$, 8a-CH); 3.34 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 3.66 (1H, д, д, $J = 17.9$, $J = 8.9$, CH₂); 7.11 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.37–7.48 (4H, м, H Ar); 7.54 (1H, д, д, д, $J = 8.0$, $J = 6.9$, $J = 1.2$, H Ar); 7.61–7.64 (3H, м, H Ar); 7.76 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.86 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.4 (CH₂); 29.7 (8a-CH); 40.8 (CBr₂); 64.7 (C-7a); 109.5; 118.6 (CH); 121.7 (CH); 124.0 (CH); 126.8 (CH); 128.2 (CH); 128.3 (2CH); 128.4 (2CH); 128.7 (CH); 129.0 (CH); 129.6; 131.9; 136.6; 149.2 (C-6a). Найдено, %: C 55.92; H 3.24. C₂₀H₁₄Br₂O. Вычислено, %: C 55.85; H 3.28.

8,8-Дибром-7a-(4-хлорфенил)-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4h). Время реакции 2 ч. Выход 320 мг (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 176–177 °C (1,2-дихлорэтан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.86 (1H, д, $J = 8.9$, 8a-CH); 3.24 (1H, д, $J = 18.1$, CH₂); 3.72 (1H, д, д, $J = 18.1$, $J = 8.9$, CH₂); 7.10 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.38–7.44 (3H, м, H Ar); 7.53–7.58 (3H, м, H Ar); 7.63 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.77 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.3 (CH₂); 29.9 (8a-CH); 40.3 (CBr₂); 64.2 (C-7a); 109.4; 118.4 (CH); 121.7 (CH); 124.1 (CH); 126.9 (CH); 128.4 (CH); 128.7 (3CH); 129.6 (2CH, C); 131.9; 135.0; 135.1; 149.0 (C-6a). Найдено, %: C 51.67; H 2.85. C₂₀H₁₃Br₂ClO. Вычислено, %: C 51.71; H 2.82.

(7aR*,8aR*,9R*)-9-(Тиофен-2-ил)-7a-фенил-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4i). Время реакции 4 ч. Выход 335 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 230–231 °C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1626, 1602, 1519, 1466, 1446, 1433, 1408, 1346, 1274, 1231, 1221, 1176, 1130, 1087, 1055, 1037, 1029, 977, 923, 877, 810, 783, 745, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.11 (1H, с, 8a-CH); 5.68 (1H, с, 9-CH); 6.92–6.95 (1H, м, H тиофен); 7.17 (1H, д, $J = 8.7$, H-6); 7.24–7.52 (9H, м, H Ar, H тиофен); 7.75–7.81 (2H, м, H Ar); 7.89 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.2 (9-CH); 39.1 (8a-CH); 64.0 (CCl₂); 66.1 (C-7a); 113.3; 118.3 (CH); 123.2 (CH); 124.4 (CH); 125.7

(CH); 126.5 (CH); 127.4 (CH); 127.6 (CH); 128.8 (2CH); 129.0 (CH); 129.2 (2CH); 129.9 (CH); 130.1; 130.2 (CH); 131.6; 134.8; 148.3; 148.5. Найдено, %: С 68.12; Н 3.79; S 7.44. C₂₄H₁₆Cl₂O₈. Вычислено, %: С 68.09; Н 3.81; S 7.57.

(7aR*,8aR*,9R*)-7a-Фенил-8,8-дихлор-9-(4-хлорофенил)-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4j). Время реакции 4 ч. Выход 360 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 184–185 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1601, 1516, 1487, 1464, 1408, 1227, 1174, 1144, 1128, 1090, 1057, 1026, 980, 929, 878, 818, 748, 698. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.01 (1H, с, 8a-CH); 5.32 (1H, с, 9-CH); 7.21 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.26–7.31 (1H, м, H Ar); 7.32–7.38 (5H, м, H Ar); 7.41–7.46 (5H, м, H Ar); 7.73 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.76–7.79 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 34.2 (9-CH); 38.2 (8a-CH); 64.5 (CCl₂); 66.2 (C-7a); 112.9; 118.2 (CH); 123.3 (CH); 124.4 (CH); 127.4 (CH); 128.7 (2CH); 129.0 (CH); 129.3 (2CH); 129.6 (2CH); 129.9 (CH); 130.0 (2CH); 130.1 (CH); 130.2; 131.3; 132.0; 134.8; 143.9; 149.2 (C-6a). Найдено, %: С 69.01; Н 3.72. C₂₆H₁₇Cl₃O. Вычислено, %: С 69.12; Н 3.79.

(7aR*,8aR*,9R*)-9-(3,4-Диметоксифенил)-7a-фенил-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4k). Время реакции 6 ч. Выход 440 мг (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 205–206 °С (EtOH–DMFA, 6:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1626, 1601, 1595, 1516, 1460, 1406, 1348, 1273, 1257, 1225, 1155, 1134, 1095, 1059, 1022, 979, 880, 852, 808, 762, 698. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.75 (1H, с, 8a-CH); 3.72 (3H, с, 3'-OCH₃); 3.84 (3H, с, 4'-OCH₃); 5.01 (1H, с, 9-CH); 6.78 (1H, д, *J* = 8.0, H-5'); 6.79 (1H, с, H-2'); 6.84 (1H, д, *J* = 8.0, H-6'); 7.16 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.27–7.36 (2H, м, H-2,3); 7.40–7.44 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.46–7.49 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.68 (1H, д, *J* = 8.9, H-5); 7.70–7.73 (2H, м, H-1,4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 35.4 (9-CH); 39.2 (8a-CH); 55.9 (2OCH₃); 63.6 (CCl₂); 66.2 (C-7a); 110.6 (CH); 111.7 (CH); 112.2 (C-9a); 118.1 (CH-6); 119.8 (CH); 123.1 (CH); 123.8 (CH); 126.7 (CH); 128.6 (CH); 128.7 (2CH Ph); 128.9 (2CH Ph); 129.4 (CH); 129.5 (CH); 130.1; 131.6; 135.2 (C Ph); 137.2 (C-1'); 148.0 (C-4'); 149.5 (C-6a); 149.6 (C-3'). Найдено, %: С 70.39; Н 4.70. C₂₈H₂₂Cl₂O₃. Вычислено, %: С 70.45; Н 4.65.

(7aR*,8aR*,9R*)-9-(3,4,5-Триметоксифенил)-7a-фенил-8,8-дихлор-7a,8,8a,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (4l). Время реакции 6 ч. Выход 410 мг (81%), бесцветные кристаллы, т. пл. 212–213 °С (EtOH–DMFA, 6:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1589, 1508, 1456, 1417, 1400, 1331, 1244, 1221, 1179, 1123, 1088, 1003, 984, 862, 843, 810, 795, 781, 750, 704, 665. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.76 (1H, с, 8a-CH); 3.72 (6H, с, 2OCH₃); 3.81 (3H, с, OCH₃); 4.97 (1H, с, 9-CH); 6.52 (2H, с, H-2',6'); 7.16 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.29–7.33 (1H, м, H Ar); 7.36–7.45 (4H, м, H Ar); 7.48–7.52 (2H, м, H Ar); 7.69 (1H, д, *J* = 9.1, H Ar); 7.72–7.76 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 36.2 (9-CH); 39.1 (8a-CH); 56.2 (2OCH₃); 60.9 (OCH₃); 63.6 (CCl₂); 66.2 (C-7a); 104.6 (CH-2',6'); 111.9; 118.2 (CH); 123.0 (CH); 123.8 (CH); 126.8 (CH); 128.6 (CH); 128.7 (2CH); 128.9 (2CH); 129.4 (CH); 129.6 (CH); 130.0; 131.7; 135.2; 136.9; 140.5; 149.5; 153.9 (C-3',5'). Найдено, %: С 68.58; Н 4.72. C₂₉H₂₄Cl₂O₄. Вычислено, %: С 68.65; Н 4.77.

1a-(3,4-Диметоксифенил)-1,1-дихлор-1,1a,7,7a-тетрагидроциклопропа[*b*]хромен (4m). Время реакции 2 ч. Выход 240 мг (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 118–119 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1609, 1585, 1520, 1485, 1466, 1449, 1416, 1341, 1254, 1238, 1217, 1173, 1134, 1113, 1026, 1018, 889, 860, 839, 810, 758. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.58 (1H, д, *J* = 9.1, 7a-CH); 3.08 (1H, д, *J* = 17.6, CH₂); 3.35 (1H, д, д, *J* = 17.6, *J* = 9.1, CH₂); 3.88 (3H, с, OCH₃); 3.95 (3H, с, OCH₃); 6.84 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 6.89–6.94 (2H, м, H Ar); 6.96 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.07–7.14 (2H, м, H Ar); 7.16 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 20.0 (CH₂); 29.7 (7a-CH); 56.0 (OCH₃); 56.2 (OCH₃); 66.1 (C-1a); 67.4 (CCl₂); 110.5 (CH); 111.7 (CH); 117.3 (CH); 119.2; 120.6 (CH); 122.0 (CH); 127.8 (2CH); 128.8 (CH); 149.0 (C–O); 149.6 (C–O); 152.1 (C–O). Найдено, %: С 61.62; Н 4.50. C₁₈H₁₆Cl₂O₃. Вычислено, %: С 61.56; Н 4.59.

1a-(3,4,5-Триметоксифенил)-1,1-дихлор-1,1a,7,7a-тетрагидроциклопропа[*b*]хромен (4n). Время реакции 2 ч. Выход 245 мг (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 147–148 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.57 (1H, д, д, *J* = 9.2, *J* = 2.0, 7a-CH); 3.08 (1H, д, *J* = 17.7, CH₂); 3.35 (1H, д, д, *J* = 17.7, *J* = 9.2, CH₂); 3.86 (3H, с, OCH₃); 3.89 (6H, с, 2OCH₃); 6.74 (2H, с, H-2',6'); 6.90–6.94 (2H, м, H Ar); 7.08–7.14 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 19.9 (CH₂); 29.8 (7a-CH); 56.4 (2CH₃O); 60.9 (CH₃O); 66.3 (C-1a); 67.2 (CCl₂); 105.7 (CH-2',6'); 117.3 (CH); 119.1 (C-6a); 122.1 (CH); 127.8 (CH); 128.9 (CH); 130.7 (C-1'); 138.7 (C-4'); 152.0 (C-2a); 153.2 (C-3',5'). Найдено, %: С 59.91; Н 4.74. C₁₉H₁₈Cl₂O₄. Вычислено, %: С 59.86; Н 4.76.

14,14-Дихлор-12H,13H-7a,12a-метанобензо[*f*]индено[1,2-*b*]хромен (4o). Время реакции 4 ч. Выход 250 мг (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155–156 °С (MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.39 (1H, д, *J* = 17.5, CH₂); 3.48 (1H, д, *J* = 17.2, CH₂); 3.65 (1H, д, *J* = 17.5, CH₂); 3.67 (1H, д, *J* = 17.2, CH₂); 7.18–7.36 (4H, м, H Ar); 7.37–7.41 (1H, м, H Ar); 7.51–7.56 (1H, м, H Ar); 7.66 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.73–7.78 (2H, м, H Ar); 7.83 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 24.3 (13-CH₂); 34.7 (C-12a); 42.5 (12-CH₂); 71.7 (CCl₂(C-7a)); 71.8 (C-7a(CCl₂)); 110.0; 118.6 (CH); 121.7 (CH); 124.0 (CH); 124.1 (CH); 124.3 (CH); 126.9 (CH); 127.1 (CH); 128.4 (CH); 128.7 (CH); 129.0 (CH); 129.7; 132.1; 138.8; 142.6; 149.3 (C-6a). Найдено, %: С 71.36; Н 4.04. C₂₁H₁₄Cl₂O. Вычислено, %: С 71.40; Н 3.99.

15,15-Дихлор-12,13-дигидро-14H-7a,13a-метано-добензо[*a,h*]ксантен (4p). Время реакции 4 ч. Выход 275 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–159 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624, 1601, 1516, 1489, 1464, 1454, 1433, 1404, 1248, 1231, 1182, 1153, 1134, 1086, 1045, 1024, 988, 874, 862, 816, 762, 746, 737, 644. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.43 (1H, д, т, *J* = 14.2, *J* = 5.7, 13-CH₂); 2.58 (1H, д, д, д, *J* = 14.2, *J* = 9.8, *J* = 5.7, 13-CH₂); 2.77 (1H, д, т, *J* = 15.8, *J* = 5.7, 12-CH₂); 2.86 (1H, д, д, д, *J* = 15.8, *J* = 9.8, *J* = 5.7, 12-CH₂); 3.38 (1H, д, *J* = 17.7, 14-CH₂); 3.67 (1H, д, *J* = 17.7, 14-CH₂); 7.13 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.16 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 7.27–7.31 (1H, м, H Ar); 7.36–7.41 (2H, м, H Ar); 7.52–7.56 (1H, м, H Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.77 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.84 (1H, д, *J* = 8.5,

H Ar); 7.96 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.3 (CH_2); 26.8 (CH_2); 30.2 (C-13a); 31.5 (CH_2); 61.7 (CCl_2); 72.4 (C-7a); 110.4; 118.3 (CH); 121.6 (CH); 123.9 (CH); 126.8 (CH); 127.1 (CH); 128.2 (2CH); 128.4 (CH); 128.6 (CH); 128.7 (CH); 129.4; 130.9; 131.7; 137.2; 149.2 (C-6a). Найдено, %: C 71.88; H 4.33. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 71.95; H 4.39.

7а-Фенил-8,8-дифтор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]-циклопропа[*b*]хромен (4q). К раствору 200 мг (0.77 ммоль) бензохромена **3а** в 1 мл диглима при 150 °С при перемешивании прикапывают раствор 615 мг (3.1 ммоль) бромдифторацетата натрия в 2 мл диглима в атмосфере аргона в течение 20 мин. Смесь перемешивают при этой же температуре в течение 1 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 10 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и очищают перекристаллизацией из MeOH. Выход 165 мг (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 183–184 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1601, 1514, 1501, 1466, 1443, 1433, 1425, 1396, 1294, 1225, 1188, 1132, 1105, 1076, 951, 827, 812, 768, 750, 731, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.61 (1H, д. д. д. д., $J_{\text{HF}} = 15.1$, $J = 8.9$, $J_{\text{HF}} = 3.9$, $J = 1.8$, 8a-CH); 3.34 (1H, д. д., $J = 17.2$, $J = 1.8$, CH_2); 3.50 (1H, д. д., $J = 17.2$, $J = 8.9$, CH_2); 7.20 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.38–7.46 (4H, м, H Ar); 7.52–7.59 (3H, м, H Ar); 7.66 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.79 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 13.6 (д, $^2J_{\text{CF}} = 2.9$, CH_2); 23.8 (т, $^2J_{\text{CF}} = 10.5$, 8a-CH); 61.3 (д. д., $^2J_{\text{CF}} = 13.4$, $^2J_{\text{CF}} = 8.6$, C-7a); 109.7; 111.8 (д. д., $^1J_{\text{CF}} = 300.3$, $^1J_{\text{CF}} = 296.5$, CF_2); 118.8 (CH); 121.7 (2CH); 124.0 (CH); 126.8 (CH); 127.3 (2CH); 128.2 (CH); 128.7 (3CH); 129.7; 132.1; 134.3; 149.1 (C-6a). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): –135.3 (д. д., $^2J_{\text{FF}} = 161.8$, $^3J_{\text{HF}} = 15.1$, F); –148.3 (д., $^2J_{\text{FF}} = 161.8$, F). Найдено, %: C 77.83; H 4.45. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 77.91; H 4.58.

(7aR*,8R*,8aR*)-7а-Фенил-8-хлор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромен (5). К раствору 150 мг (0.44 ммоль) 8,8-дихлор-7а,8,8а,9-тетрагидробензо[*f*]циклопропа[*b*]хромена **4а** в 10 мл ТГФ порциями добавляют 30 мг (0.79 ммоль) LiAlH_4 и перемешивают в течение 24 ч в атмосфере аргона. Избыток LiAlH_4 разлагают добавлением 0.5 мл H_2O , полученную суспензию фильтруют, промывают на фильтре 5 мл EtOAc. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из MeOH. Выход 101 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–133 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.26 (1H, д. д., $J = 9.0$, $J = 8.5$, 8a-CH); 3.17 (1H, д, $J = 17.4$, CH_2); 3.63 (1H, д. д., $J = 17.4$, $J = 9.0$, CH_2); 3.69 (1H, д, $J = 8.5$, 8-CH); 7.28–7.33 (2H, м, H Ar); 7.38–7.46 (5H, м, H Ar); 7.53 (1H, т, $J = 7.3$, H Ar); 7.67 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.79 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.87 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.2 (CH_2); 21.2 (8a-CH); 42.8 (CHCl); 59.3 (C-7a); 111.0; 118.6 (CH); 121.8 (CH); 123.8 (CH); 124.9 (2CH); 126.6 (CH); 127.7 (CH); 128.0 (CH); 128.6 (CH); 128.7 (2CH); 129.5; 132.1; 140.0; 150.1 (C-6a). Найдено, %: C 78.21; H 4.98. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClO}$. Вычислено, %: C 78.30; H 4.93.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00421).

Список литературы

- (a) Thankachan, A. P.; Sindhu, K. S.; Krishnan, K. K.; Anilkumar, G. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8780. (b) Cousins, G. S.; Hoberg, J. O. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 165. (c) Fedorynski, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1099. (d) Doblner, W. R.; Battiste, M. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1071. (e) Harvey, J. E.; Hewitt, R. J.; Moore, P. W.; Somarathne, K. K. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1377.
- (a) Hewitt, R. J.; Harvey, J. E. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 955. (b) Ganesh, N. V.; Jayaraman, N. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 739. (c) Ganesh, N. V.; Jayaraman, N. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5500. (d) Moore, P. W.; Schuster, L. K.; Hewitt, R. J.; Stone, M. R. L.; Teesdale-Spittle, P. H.; Harvey, J. E. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7032. (e) Ramana, C. V.; Murali, R.; Nagarajan, M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7694. (f) Dey, S.; Jayaraman, N. *Carbohydr. Res.* **2014**, *399*, 49. (g) Dey, S.; Jayaraman, N. *Carbohydr. Res.* **2014**, *389*, 66.
- (a) Schweizer, E. E.; Parham, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4085. (b) Parham, W. E.; Huestis, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 813. (c) Koblik, A. V.; Suzdalev, K. F.; Loktionov, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 155. [Химия гетероцикл. соединений **1987**, 188.]
- Hewitt, R. J.; Harvey, J. E. *Chem. Commun.* **2011**, 421.
- Murali, R.; Ramana, C. V.; Nagarajan, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 217.
- Lin, H.; Yang, M.; Huang, P.; Cao, W. *Molecules* **2003**, *8*, 608.
- (a) Duggan, A. J.; Hall, S. S. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2234. (b) Parham, W. E.; Huestis, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 813.
- (a) Sacquet, M.-C.; Graffe, B.; Maitte, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2557. (b) Koblik, A. V.; Suzdalev, K. F.; Dorofeeenko, G. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 124. [Химия гетероцикл. соединений **1982**, 163.] (c) Костиков Р. Р.; Молчанов, А. П.; Суздалев, К. Ф.; Коблик, А. В. *Журн. орган. химии* **1990**, *26*, 355.
- Rotzoll, S.; Appel, B.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4057.
- Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*; Andersen, Ø. M., Markham, K. R., Eds.; Taylor & Francis, 2006, p. 1197.
- El-Kouhen, O.; Lehto, S. G.; Pan, J. B.; Chang, R.; Baker, S. J.; Zhong, C.; Hollingsworth, P. R.; Mikusa, J. P.; Cronin, E. A.; Chu, K. L.; McGaraghty, S. P.; Uchic, M. E.; Miller, L. N.; Rodell, N. M.; Patel, M.; Bhatia, P.; Mezler, M.; Kolasa, T.; Zheng, G. Z.; Fox, G. B.; Stewart, A. O.; Decker, M. W.; Moreland, R. B.; Brioni, J. D.; Honore, P. *Br. J. Pharmacol.* **2006**, *149*, 761.
- Xue, H.; Lu, X.; Zheng, P.; Liu, L.; Han, C.; Hu, J.; Liu, Z.; Ma, T.; Li, Y.; Wang, L.; Chen, Z.; Liu, G. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 1397.
- Spasov, A. A.; Babkov, D. A.; Osipov, D. V.; Klochkov, V. G.; Prilepskaya, D. R.; Demidov, M. R.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2019**, *29*, 119.
- (a) Bessard, Y.; Müller, U.; Schlosser, M. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5213. (b) Bychek, R. M.; Levterov, V. V.; Sadkova, I. V.; Tolmachev, A. A.; Mykhailiuk, P. K. *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*, 12291. (c) Saito, A.; Okada, M.; Nakamura, Y.; Kitagawa, O.; Horikawa, H.; Taguchi, T. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *119*, 75.
- Демидов, М. Р. Дис. канд. хим. наук; Самара, 2019.
- (a) Corsaro, A.; Chiacchio, U.; Adamo, R.; Pistarà, V.; Rescifina, A.; Romeo, R.; Catelani, G.; D'Andrea, F.; Mariani, M.; Attolino, E. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3787. (b) Banwell, M. G.; Lambert, J. N.; Gulbis, J. M.; Mackay, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1450. (c) Billups, W. E.; Reed, L. E.; Casserly, E. W.; Lin, L. P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1326. (d) Kim, H. Y.; Salvi, L.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 954.
- Осянин, В. А.; Демидов, М. Р.; Осипов, Д. В.; Климошкин, Ю. Н. Патент РФ 2597363.