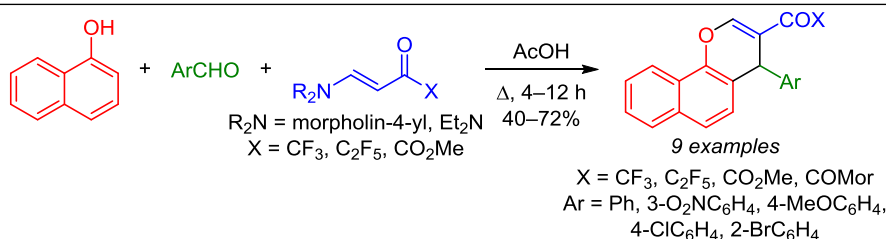


## Синтез карбонилзамещенных 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хроменов на основе трехкомпонентной конденсации $\alpha$ -нафтола, ароматических альдегидов и $\beta$ -енаминов

Ирина А. Семенова<sup>1</sup>, Виталий А. Осянин<sup>1\*</sup>,  
Дмитрий В. Осипов<sup>1\*</sup>, Юрий Н. Климович<sup>1</sup>

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

Поступило 22.07.2022  
Принято после доработки 11.10.2022



Трехкомпонентная конденсация  $\alpha$ -нафтола, ароматических альдегидов и  $\beta$ -енаминов в кипящей уксусной кислоте приводит к  $\beta$ -карбонилзамещенным (по отношению к пирановому атому кислорода) 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хроменам. Реакция представляет собой каскадный процесс, включающий генерирование 1,2-нафтохинон-2-метида, реакцию Дильса–Альдера с участием пуш-пульного  $\beta$ -енамина и последующее элиминирование вторичного амина.

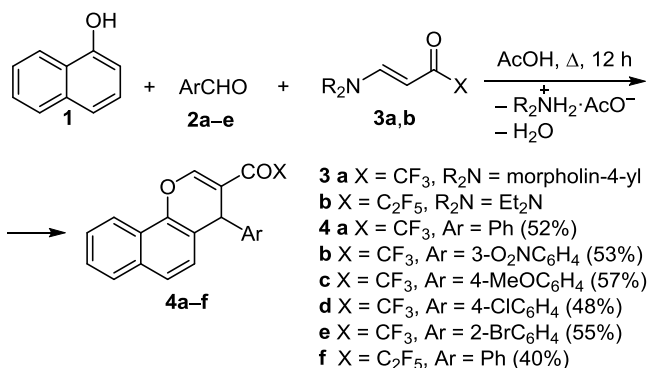
**Ключевые слова:** 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хромены, ароматические альдегиды,  $\alpha$ -нафтол, 1,2-нафтохинон-2-метида, пуш-пульные олефины, реакция Дильса–Альдера, трехкомпонентные реакции.

Разработка новых многокомпонентных реакций для синтеза 4*H*-хроменов и их бензаналогов привлекает внимание исследователей,<sup>1</sup> поскольку среди данного класса гетероциклов выявлено большое число соединений с разнообразным физиологическим действием,<sup>2</sup> ценными фотофизическими свойствами,<sup>3</sup> а ряд замещенных производных являются природными соединениями.<sup>4</sup> Особый интерес представляет синтез электронно-дефицитных 4*H*-хроменов, содержащих в  $\beta$ -положении (по отношению к пирановому атому кислорода) акцепторную группу. Наличие высокополяризованной пуш-пульной кратной связи определяет их синтетический потенциал в процессах гетероциклизации, в основе которых лежат реакции циклоприсоединения.<sup>5</sup>

В настоящей работе предложен трехкомпонентный способ получения 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хроменов **4** из  $\alpha$ -нафтола (**1**), ароматических альдегидов **2a–e** и пуш-пульных олефинов **3a–c**, в структуре которых в качестве акцепторного заместителя содержится перфторацильная или метоксалильная группа. Все реакции проводили при кипячении эквимольных количеств исходных реагентов в AcOH в течение 12 ч. При

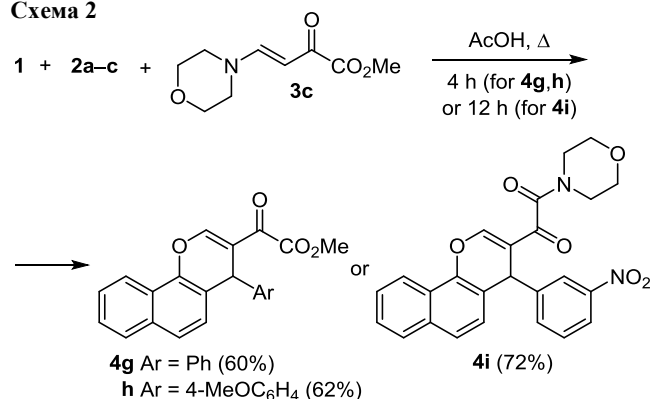
использовании 4-(морфолин-4-ил)-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-она (**3a**) и 1-(диэтиламино)-4,4,5,5,5-пентафторпент-1-ен-3-она (**3b**) были получены соответствующие 3-перфторациль-4*H*-бензо[*h*]хромены **4a–f** с выходами 40–57% (схема 1). В конденсации могут быть с успехом использованы ароматические альдегиды, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители, в том числе *орто*-замещенные бензальдегиды.

Схема 1



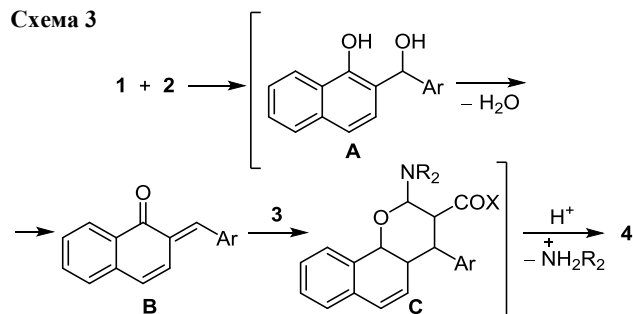
При введении в реакцию метил-4-(морфолин-4-ил)-2-оксобут-3-еноата (**3c**) время реакции сокращается до 4 ч и в результате образуются метил-2-(4-арил-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил)2-оксоацетаты **4g,h** с выходами 60–62% (схема 2). Интересно отметить, что при использовании 3-нитробензальдегида (**2b**) реакция не останавливается на образовании метилового эфира, и единственным продуктом, который удалось выделить с выходом 72% после кипячения в AcOH в течение 12 ч, оказался морфолид **4i**, образующийся из соответствующего эфира и морфолина, выделяющегося в ходе реакции. При сокращении времени до 2 ч в реакционной смеси также обнаруживается морфолид **4i** наряду с исходными реагентами (схема 2).

Схема 2



Механизм данного превращения, по-видимому, включает гидроксibenзилирование  $\alpha$ -нафтола (**1**) под действием ароматических альдегидов **2** с образованием неустойчивых спиртов **A**, которые при кислотно-катализируемой дегидратации превращаются в *o*-нафтохинонметиды **B**, выступающие далее в роли гетеродиенов в реакции Дильса–Альдера с пуш-пульными олефинами **3**. Образующиеся циклоаддукты **C** в кислой среде оказываются неустойчивыми и стабилизируются в 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хромены **4** в результате элиминирования вторичного амина (схема 3).<sup>6</sup>

Схема 3

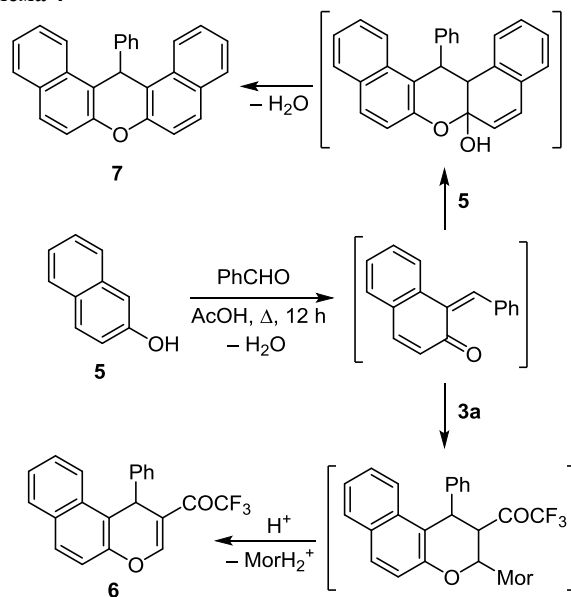


В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 4-арилбензо[*h*]хроменов **4a–i** наблюдаются характерные синглетные сигналы протонов в положении С-4 при 5.11–5.80 м. д. Протоны при атоме С-2 обнаруживаются в области 8.14–8.46 м. д. в виде квартетных (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1–1.4 Гц, соединения **4a–e**) или синглетных сигналов (соединения **4f–i**). В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **4a–i** атом углерода С-4 прояв-

ляется при 37.8–39.1 м. д. Сигналы атомов С-2 и С=О в спектрах соединений **4a–e** наблюдаются в виде квартетов в областях 155.4–156.3 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 5.8 Гц) и 178.6–178.9 м. д. (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.5–36.4 Гц) соответственно, а сигналы трифторметильного атома углерода – в виде квартетов при 116.3–116.5 м. д. (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 290.4 Гц). В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F соединений **4a–e** присутствуют характерные синглетные сигналы при –70.3÷–70.2 м. д. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C метиловых эфиров **4g,h** и морфолида **4i** сигналы атомов углерода С-2, С=О и СО<sub>2</sub> или СОN проявляются соответственно в областях 156.4–156.8, 182.8–189.4 и 162.7–164.2 м. д. Следует отметить, что из-за сопряжения морфолинового фрагмента с карбонильной группой в спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения **4i** метиленовые атомы углерода попарно оказываются химически неэквивалентными и проявляются в виде отдельных сигналов при 41.9, 46.3 м. д. (CH<sub>2</sub>N) и 66.7, 66.8 м. д. (CH<sub>2</sub>O).

Следует отметить, что использование в качестве пуш-пульных олефинов 3-(*N,N*-диэтиламино)акролеина и 3-(*N,N*-диэтиламино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она (X = H или Ph в структуре **3**) приводило к сложной смеси неидентифицированных продуктов. Попытки ввести в трехкомпонентную конденсацию с бензальдегидом **2a** и 4-(морфолин-4-ил)-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-оном (**3a**)  $\beta$ -нафтол (**5**) также давали менее удовлетворительные результаты. Была получена смесь двух продуктов (в соотношении 1:1), которую не удалось разделить. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H смеси, помимо сигналов описанного в литературе целевого 2-трифторацетил-1-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромена (**6**),<sup>7</sup> присутствовали сигналы 14-фенил-14*H*-дibenzo[*a,j*]ксантена (**7**).<sup>8</sup> Образование последнего происходит, по-видимому, в результате сопряженного присоединения  $\beta$ -нафтола (**5**) к промежуточно генерируемому 1,2-нафтохинон-2-метиду с последующей циклодегидратацией, что часто наблюдается при проведении реакций с предшественниками 1,2-нафтохинон-2-метидов в кислой среде (схема 4).<sup>8,9</sup>

Схема 4



Таким образом, нами разработан новый трехкомпонентный синтез карбонилзамещенных 4-арил-4*H*-бензо[*h*]хроменов, присутствие в структуре которых высокополяризованной кратной связи делает их ценными исходными соединениями для получения других гетероциклических систем и производных  $\alpha$ -нафтола.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенном приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  (400, 100 и 376 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в  $\text{CDCl}_3$ , внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителя (7.26 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.2 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ) и  $\text{CFCl}_3$  (0.0 м. д. для ядер  $^{19}\text{F}$ ). 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 F<sub>254</sub>, элюент  $\text{CHCl}_3$ , проявление в УФ свете и парах иода. Для колоночной хроматографии использован силикагель, фракция 0.04–0.063 мм (Merck).

**Метил-(*E*)-4-(морфолин-4-ил)-2-оксобут-3-еноат (3с).** Раствор 38.0 г (0.24 моль) метил-2-оксо-4-этоксипут-3-еноата<sup>10</sup> в 250 мл циклогексана охлаждают до 5°C, добавляют при перемешивании 62 мл (62.6 г, 0.72 моль) морфолина с такой скоростью, чтобы температура не превышала 10°C, и полученную смесь перемешивают при 5–10°C в течение 5 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20 мл PhMe и перекристаллизовывают из PhMe. Выход 32 г (67%), светлые-желтые кристаллы, т. пл. 141–142°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2982, 2934, 2870, 1713, 1655, 1582, 1539, 1450, 1439, 1425, 1348, 1263, 1101, 1065, 1028, 1007, 980, 887, 770, 741, 623. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.39 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.46 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.73 (4H, уш. с,  $2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.81 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.89 (1H, уш. с,  $\text{CHCO}$ ); 7.76 (1H, д, *J* = 12.8, CHN). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 46.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 53.7 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 65.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 66.9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 91.5 (уш. с,  $\text{CHCO}$ ); 154.6 (уш. с, CHN); 164.6 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 178.4 (уш. с, CO). Найдено, %: C 54.20; H 6.55; N 6.95.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: C 54.26; H 6.58; N 7.03.

**Получение 1-(4-арил-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил)этан-1-онов 4а–f** (общая методика). Смесь 0.144 г (1 ммоль)  $\alpha$ -нафтола (**1**), 1 ммоль ароматического альдегида **2а–е** и 1 ммоль енаминона **3а, b** кипятят в 3 мл  $\text{AcOH}$  в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь при перемешивании выливают в насыщенный раствор соли, выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) с последующей перекристаллизацией из смеси  $\text{MeOH}$ – $\text{CHCl}_3$ , 10:1.

**1-(4-Фенил-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил)-2,2,2-трифторэтан-1-он (4а).** Выход 184 мг (52%), бесцветные кристаллы, т. пл. 142–143°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1751, 1717,

1690, 1651, 1620, 1597, 1578, 1508, 1454, 1350, 1296, 1231, 1192, 1138, 1018, 991, 961, 849, 806, 768, 748, 718. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.16 (1H, с, 4-CH); 7.12 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.15–7.19 (1H, м, H Ar); 7.23–7.31 (4H, м, H Ar); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.55 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.60 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.78 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 8.20 (1H, к,  $^5J_{\text{HF}} = 1.4$ , 2-CH); 8.25 (1H, д. д, *J* = 8.5, *J* = 0.7, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 39.0 (4-CH); 114.9; 116.5 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 290.4$ ,  $\text{CF}_3$ ); 118.6; 121.1 (CH); 123.6; 125.9 (CH); 126.6 (CH); 126.9 (CH); 127.1 (CH); 127.3 (CH); 127.8 (CH); 128.4 (2CH Ph); 128.8 (2CH Ph); 133.4; 143.2; 144.3; 155.6 (к,  $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ , 2-CH); 178.8 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 35.5$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –70.2 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: C 71.26; H 3.66.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 71.19; H 3.70.

**1-[4-(3-Нитрофенил)-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил]-2,2,2-трифторэтан-1-он (4b).** Выход 211 мг (53%), бесцветные кристаллы, т. пл. 147–148°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1682, 1647, 1616, 1601, 1570, 1528 ( $\text{NO}_2$ ), 1377, 1346 ( $\text{NO}_2$ ), 1234, 1192, 1165, 1142, 999, 961, 872, 814, 806, 764, 752, 733, 710, 683. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.30 (1H, с, 4-CH); 7.06 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.45 (1H, т, *J* = 8.0, H Ar); 7.55–7.68 (4H, м, H Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.06 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 2.3, *J* = 0.9, H Ar); 8.14 (1H, т, *J* = 1.9, H Ar); 8.25–8.28 (2H, м, H Ar, 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 38.9 (4-CH); 113.9; 116.3 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 290.4$ ,  $\text{CF}_3$ ); 116.9; 121.2 (CH); 122.5 (CH); 123.3 (CH); 123.6; 126.0 (CH); 126.4 (CH); 127.4 (CH); 127.5 (CH); 127.9 (CH); 129.7 (CH); 133.6 (CH); 134.5; 143.4; 146.2; 148.7; 156.3 (к,  $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ , 2-CH); 178.8 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 36.4$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –70.3 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: C 63.11; H 2.98; N 3.41.  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_4$ . Вычислено, %: C 63.16; H 3.03; N 3.51.

**1-[4-(4-Метоксифенил)-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил]-2,2,2-трифторэтан-1-он (4с).** Выход 219 мг (57%), бесцветные кристаллы, т. пл. 150–151°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1686, 1651, 1620, 1570, 1512, 1462, 1377, 1300, 1261, 1227, 1192, 1169, 1138, 1026, 991, 964, 837, 814, 764, 706. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.73 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.11 (1H, с, 4-CH); 6.77 (2H, д, *J* = 8.7, H метоксифенил); 7.11 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.20 (2H, д, *J* = 8.7, H метоксифенил); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.55 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.60 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.78 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 8.17 (1H, к,  $^5J_{\text{HF}} = 1.4$ , 2-CH); 8.24 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 0.6, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 38.1 (4-CH); 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ); 114.1 (2CH метоксифенил); 115.1; 116.5 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 290.4$ ,  $\text{CF}_3$ ); 118.8; 121.0 (CH); 123.6; 125.8 (CH); 126.6 (CH); 126.9 (CH); 127.0 (CH); 127.8 (CH); 129.4 (2CH метоксифенил); 133.3; 136.8; 143.2; 155.4 (к,  $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ , 2-CH); 158.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 178.9 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 34.5$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –70.2 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: C 68.82; H 3.88.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 68.75; H 3.93.

**2,2,2-Трифтор-[4-(4-хлорфенил)-4*H*-бензо[*h*]хромен-3-ил]этан-1-он (4d).** Выход 186 мг (48%), бесцветные кристаллы, т. пл. 116–118°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1751, 1686, 1651, 1616, 1601, 1574, 1485, 1408, 1377, 1350,

1296, 1231, 1192, 1173, 1138, 1088, 1015, 991, 964, 849, 829, 802, 756, 729, 710. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.14 (1H, с, 4-CH); 7.07 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.22 (4H, уш. с, H хлорфенил); 7.54 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.56 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.61 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.79 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.19 (1H, к,  $^5J_{\text{HF}} = 1.3$ , 2-CH); 8.23 (1H, д. д,  $J = 8.7$ ,  $J = 0.9$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 38.4 (4-CH); 114.6; 116.4 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 290.4$ ,  $\text{CF}_3$ ); 118.0; 121.0 (CH); 123.6; 126.0 (CH); 126.3 (CH); 127.1 (CH); 127.2 (CH); 127.9 (CH); 128.9 (2CH); 129.8 (2CH); 133.1; 133.5; 142.8; 143.2; 155.7 (к,  $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ , 2-CH); 178.8 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 36.4$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -70.3 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: C 64.79; H 3.07.  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 64.88; H 3.11.

**1-[4-(2-Бромфенил)-4H-бензо[h]хромен-3-ил]-2,2,2-трифторэтан-1-он (4e)**. Выход 237 мг (55%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 137–138°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1694, 1651, 1620, 1601, 1570, 1470, 1435, 1377, 1350, 1227, 1192, 1173, 1134, 1022, 991, 964, 849, 810, 764, 748, 729, 706. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.80 (1H, с, 4-CH); 7.02 (1H, д. д. д,  $J = 8.0$ ,  $J = 6.4$ ,  $J = 1.8$ , H Ar); 7.14–7.19 (2H, м, H Ar); 7.28 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.50–7.54 (2H, м, H Ar); 7.56–7.61 (2H, м, H Ar); 7.77 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.22 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 8.26 (1H, к,  $^5J_{\text{HF}} = 1.1$ , 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 37.8 (4-CH); 114.4; 116.4 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 290.4$ ,  $\text{CF}_3$ ); 118.1; 121.1 (CH); 123.5; 123.6; 125.9 (2CH); 127.0 (CH); 127.1 (CH); 127.8 (CH); 128.3 (CH); 128.7 (CH); 130.5 (CH); 133.2 (CH); 133.5; 142.7; 143.9; 156.1 (к,  $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ , 2-CH); 178.6 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 35.5$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -70.3 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: C 58.16; H 2.70.  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{BrF}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 58.22; H 2.79.

**1-(4-Фенил-4H-бензо[h]хромен-3-ил)-2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-он (4f)**. Выход 162 мг (40%), бесцветные кристаллы, т. пл. 135–136°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1674, 1651, 1616, 1601, 1570, 1493, 1454, 1400, 1377, 1362, 1319, 1223, 1207, 1153, 1126, 1072, 1057, 1042, 980, 937, 822, 806, 768, 745, 706, 664. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.17 (1H, с, 4-CH); 7.13 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.15–7.19 (1H, м, H Ar); 7.23–7.30 (4H, м, H Ar); 7.53 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.55 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.60 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.78 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.25 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 8.30 (1H, с, 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 39.1 (4-CH); 108.6 (т. к,  $^1J_{\text{CF}} = 268.3$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 37.4$ ,  $\text{CF}_2$ ); 116.4; 117.9 (к. т,  $^1J_{\text{CF}} = 285.1$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 36.2$ ,  $\text{CF}_3$ ); 118.7; 121.0; 123.6; 125.9 (CH); 126.5 (CH); 126.9 (CH); 127.1 (CH); 127.2 (CH); 127.8 (CH); 128.3 (2CH); 128.8 (2CH); 133.4; 143.1; 144.3; 155.9 (т,  $^4J_{\text{CF}} = 10.0$ , 2-CH); 181.0 (т,  $^2J_{\text{CF}} = 26.3$ , C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -81.7 (с,  $\text{CF}_3$ ); -114.7 (м,  $\text{CF}_2$ ). Найдено, %: C 65.39; H 3.19.  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 65.35; H 3.24.

**Получение метил-2-(4-арил-4H-бензо[h]хромен-3-ил)-2-оксоацетатов 4g–i** (общая методика). Смесь 0.144 г (1 ммоль)  $\alpha$ -нафтола (**1**), 1 ммоль ароматического альдегида **2a–c** и 0.2 г (1 ммоль) метил-4-(морфолин-4-ил)-2-оксобут-3-еноата (**3c**) кипятят в 3 мл AcOH в течение 4 ч (12 ч в случае продукта **4i**). После охлаждения до

комнатной температуры реакционную смесь при перемешивании выливают в насыщенный раствор соли, выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и перекристаллизовывают из смеси MeOH– $\text{CHCl}_3$ , 10:1.

**Метил-2-оксо-2-(4-фенил-4H-бензо[h]хромен-3-ил)-ацетат (4g)**. Выход 206 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 139–140°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1736, 1647, 1616, 1601, 1570, 1454, 1435, 1377, 1331, 1288, 1223, 1207, 1165, 1003, 980, 810, 795, 745, 698. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.86 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.19 (1H, с, 4-CH); 7.11–7.17 (2H, м, H Ar); 7.21–7.25 (2H, м, H Ar); 7.28–7.31 (2H, м, H Ar); 7.50–7.54 (2H, м, H Ar); 7.58 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.77 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.25 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 8.46 (1H, с, 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 38.8 (4-CH); 52.9 ( $\text{CH}_3$ ); 117.7; 118.8; 121.2 (CH); 123.7; 125.5 (CH); 126.8 (2CH); 126.9 (CH); 127.0 (CH); 127.8 (CH); 128.6 (4CH); 133.3; 143.6; 144.7; 156.7 (2-CH); 162.7 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 182.8 (C=O). Найдено, %: C 76.69; H 4.72.  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 76.73; H 4.68.

**Метил-2-[4-(4-метоксифенил)-4H-бензо[h]хромен-3-ил]-2-оксоацетат (4h)**. Выход 232 мг (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161–162°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1721, 1663, 1651, 1605, 1570, 1508, 1466, 1435, 1373, 1258, 1215, 1165, 1115, 1030, 1007, 922, 849, 806, 752, 710. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.72 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.86 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 5.15 (1H, с, 4-CH); 6.76 (2H, д,  $J = 8.9$ , H метоксифенил); 7.11 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.20 (2H, д,  $J = 8.9$ , H метоксифенил); 7.49–7.54 (2H, м, H Ar); 7.58 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.77 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.24 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 8.42 (1H, с, 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 37.9 (4-CH); 52.9 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 55.3 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 114.0 (2CH); 117.9; 119.1; 121.1 (CH); 123.7; 125.5 (CH); 126.7 (CH); 126.9 (2CH); 127.8 (CH); 129.6 (2CH); 133.3; 137.1; 143.5; 156.4 (2-CH); 158.5; 162.8 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 182.9 (C=O). Найдено, %: C 73.85; H 4.79.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 73.79; H 4.85.

**1-(Морфолин-4-ил)-2-[4-(3-нитрофенил)-4H-бензо[h]хромен-3-ил]этан-1,2-дион (4i)**. Выход 300 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 194–195°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1659, 1643, 1620, 1601, 1570, 1531, 1466, 1443, 1377, 1350, 1319, 1304, 1219, 1180, 1115, 1084, 1065, 995, 934, 829, 810, 768, 756, 718. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.11 (1H, д. д. д,  $J = 13.5$ ,  $J = 6.1$ ,  $J = 3.5$ ,  $\text{CH}_2$  морфолин); 3.19 (1H, д. д. д,  $J = 13.5$ ,  $J = 6.1$ ,  $J = 3.5$ ,  $\text{CH}_2$  морфолин); 3.51–3.73 (6H, м,  $\text{CH}_2$  морфолин); 5.33 (1H, с, 4-CH); 7.07 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.44 (1H, т,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.53–7.57 (2H, м, H Ar); 7.61 (1H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.4$ , H Ar); 7.69 (1H, д. т,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.3$ , H Ar); 7.79 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.04 (1H, д. д. д,  $J = 8.1$ ,  $J = 2.3$ ,  $J = 1.1$ , H Ar); 8.14 (1H, с, 2-CH); 8.16 (1H, т,  $J = 1.9$ , H Ar); 8.25 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 38.4 (4-CH); 41.9 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 46.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 66.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 66.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 116.6; 117.1; 121.3 (CH); 122.3 (CH); 123.2 (CH); 123.8; 126.0 (CH); 126.2 (CH); 127.3 (2CH); 127.8 (CH); 129.7 (CH); 133.6; 134.6 (CH); 143.8; 146.7; 148.6; 156.8 (2-CH); 164.2 (CON); 189.4 (C=O). Найдено, %: C 67.62; H 4.49; N 6.22.  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 67.56; H 4.54; N 6.30.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  всех синтезированных соединений, 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) Laskar, S.; Brahmachari, G. *Signpost Open Access J. Org. Biomol. Chem.* **2014**, 2, 1. (b) Yang, Q.; Guo, R.; Wang, J. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, 8, 1742. (c) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 505.
- (a) Raj, V.; Lee, J. *Front Chem.* **2020**, 8, 623. (b) Kushwaha, R. K.; Singh, K.; Kumar, P.; Chandra, D. *Res. J. Pharm. Technol.* **2019**, 12, 5566.
- Cruz, L.; Basilio, N.; Mateus, N.; de Freitas, V.; Pina, F. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1416.
- Pratap, R.; Ram, V. J. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10476.
- (a) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Targets Heterocycl. Syst.* **2018**, 22, 436. (b) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 27. (c) Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Rashchepkina, D. A.; Artemenko, A. A.; Demidov, O. P.; Shiryayev, V. A.; Osyanin, V. A. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 10156.
- (a) Osyanin, V. A.; Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, 90, 324. (b) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. Chem. Rev.* **2017**, 86, 625.
- Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1517.
- Osyanin, V. A.; Demidov, M. R.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 989.
- Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 588.
- Shkooor, M.; Fatunsin, O.; Riahi, A.; Lubbe, M.; Reim, S.; Sher, M.; Villinger, A.; Fischer, C.; Langer, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3732.