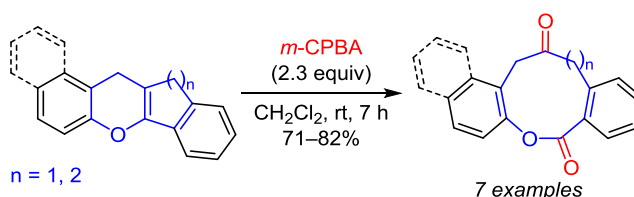


## Окислительное расщепление ареноконденсированных 4*H*-пиранов через фрагментацию Уортона–Гроба

Максим Р. Демидов<sup>1</sup>, Виталий А. Осянин<sup>1\*</sup>, Юрий Н. Климочкин<sup>1</sup>

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

Поступило 20.03.2024  
Принято 6.04.2024



При действии на бензаннелированные производные дигидроинденохромена и дигидроксантаена *m*-хлорпероксибензойной кислотой происходит окислительное расщепление пирановой связи С=С и образование конденсированных кетолактонов – производных оксонин-2,6-диона и оксецин-2,7-диона. Реакция протекает через эпексидирование пирановой двойной связи с последующим раскрытием эпексиды и фрагментацией Уортона–Гроба.

**Ключевые слова:** 12,13-дигидробензо[*l*]индено[1,2-*b*]хромены, 12,14-дигидро-13*H*-добензо[*a,h*]ксантены, кетолактоны, оксецин-2,7-дионы, оксонин-2,6-дионы, *m*-хлорпероксибензойная кислота, фрагментация Уортона–Гроба.

Интерес к производным хроменов не иссякает со времен начала активного развития органической химии,<sup>1</sup> что связано с их ключевой ролью во многих биохимических процессах, при создании новых функциональных материалов<sup>2</sup> и разнообразной биологической активностью.<sup>3</sup> Скелет 4*H*-хромена является важнейшим структурным фрагментом природных соединений,<sup>4</sup> в том числе флавоноидов, алкалоидов, терпеноидов. По своей природе 4*H*-хромены – это циклические аналоги виниловых эфиров, вследствие чего двойная связь в пирановом цикле является электронообогащенной, что делает ее восприимчивой к действию различных окислителей. Легкость, с которой 4*H*-хромены и их аналоги вступают в окислительно-восстановительные реакции, позволяет на их основе получать различные соединения, близкие по строению к природным продуктам, в первую очередь флавоноидам.<sup>5</sup>

В данной работе представлен синтез бензаннелированных оксонинных и оксецинных систем из дигидроинденохроменов и дигидроксантаенов. Полученные продукты окисления содержат 9- или 10-членные лактоновые фрагменты, которые присутствуют в составе некоторых природных макролидов. Так, из грибов *Cordyceps militaris* выделены оксецинные производные I–IV,<sup>6</sup> из *Sporormiella* – споростатин V,<sup>7</sup> из *Penicillium montanense* – ксестодекалактоны А, В и С (соединения VI, VII и VIII соответственно).<sup>7</sup> Известны немногочисленные макролиды, содержащие оксонинный цикл.

Например, из *Streptomyces* выделен джуглорубин IX,<sup>8</sup> а из плесневых грибов *Botrytis cinerea* – ботцинолид X<sup>9</sup> (рис. 1).

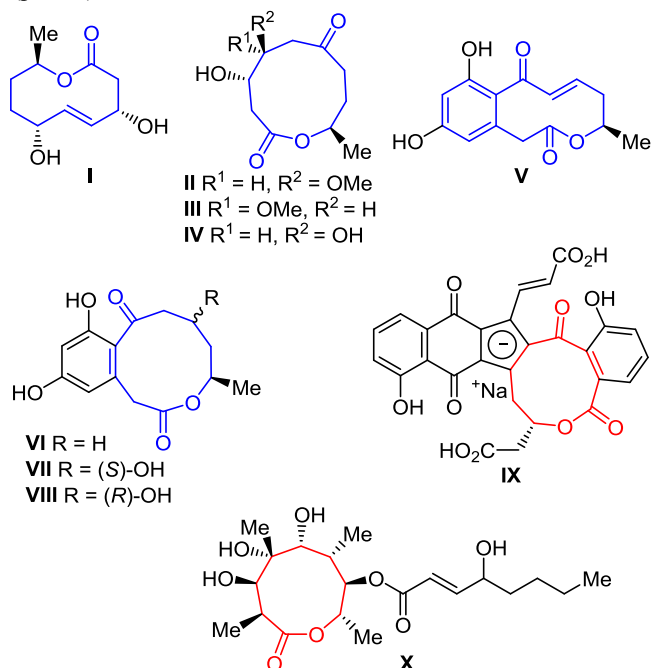
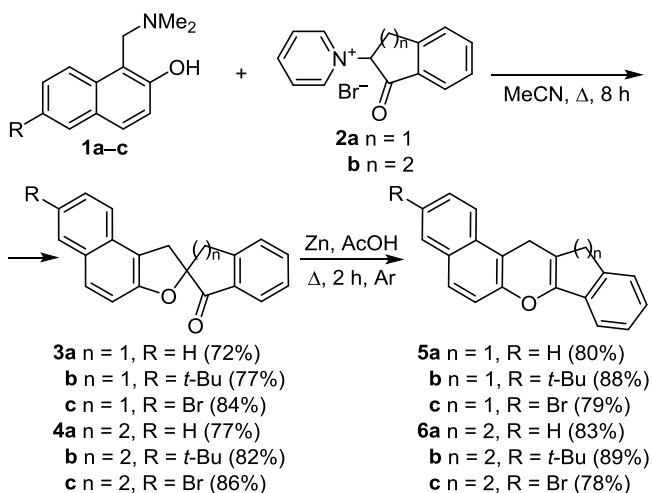


Рисунок 1. Природные 9- и 10-членные лактоны.

Образование циклов среднего размера часто является нетривиальной задачей из-за неблагоприятного энтропийного фактора, значительного трансаннулярного напряжения и необходимости проведения реакции циклизации в условиях высокого разбавления. Одним из подходов к решению данной проблемы может служить расщепление конденсированной полициклической системы, например с помощью реакций фрагментации.<sup>10</sup>

Необходимые для синтеза лактонов исходные 12,13-дигидробензо[*l*]индено[1,2-*b*]хромены **5a–c** и 12,14-дигидро-13*H*-добензо[*a,h*]ксантены **6a–c** получали двухстадийным превращением из соответствующих оснований Манниха **1a–c**, производных 2-нафтола, и солей пиридиния на основе 1-инданона **2a** и 1-тетралона **2b** аналогично известным методам.<sup>11,12</sup> При конденсации оснований Манниха **1a–c** с солями **2a** или **2b** в кипящем MeCN получены 1'*H*-спиро[инден-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1(3*H*)-оны **3a–c** (из соли **2a**) или 3,4-дигидро-1*H*,1'*H*-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1-оны **4a–c** (из соли **2b**). Дальнейшей восстановительной перегруппировкой спирокетонов **3, 4 a–c** под действием Zn в кипящей AcOH синтезированы аннелированные производные инденохромена **5a–c** и ксантена **6a–c** (схема 1).

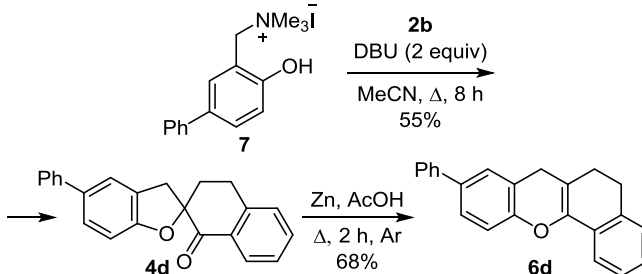
Схема 1



Из четвертичной соли фенольного основания Манниха **7** как прекурсора *o*-метилехинона<sup>13</sup> и соли пиридиния **2b** как предшественника соответствующего илзда был синтезирован также 5-фенил-3',4'-дигидро-1'*H*,3*H*-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-он (**4d**), дальнейшая перегруппировка которого под действием Zn в кипящей AcOH обеспечила доступ к 9-фенил-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*]ксантену **6d** (схема 2).

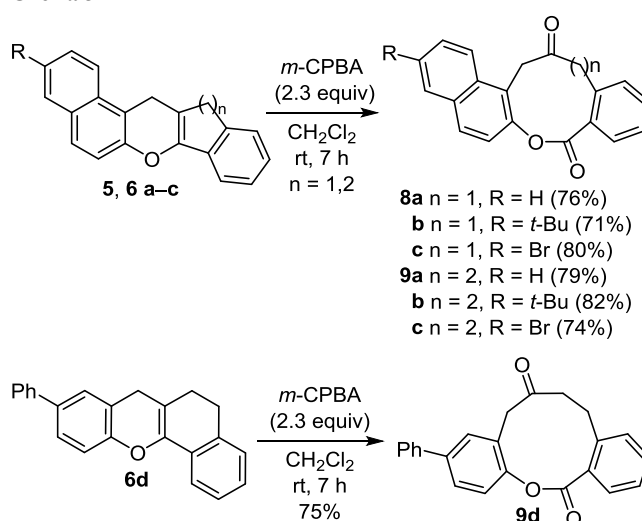
Окисление конденсированных хроменов **5, 6 a–c** избытком *m*-хлорпероксибензойной кислоты (*m*-CPBA) при комнатной температуре в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к разрыву связи C=C пиранового фрагмента с образованием бензо[*g*]нафто[2,1-*b*]оксонин-8,14(13*H*,15*H*)-дионов **8a–c** с выходами 71–80% и 15,16-дигидро-5*H*-бензо[*h*]нафто[2,1-*b*]оксецин-5,14(13*H*)-дионов **9a–c** с выходами 74–82% (схема 3). После упаривания CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Схема 2



продукты обычно легко отделяются от *m*-CPBA при добавлении MeOH. В реакцию окисления с успехом был введен и 9-фенил-5,7-дигидро-6*H*-бензо[*c*]ксантен (**6d**), что привело к получению 10-фенил-5,6-дигидро-14*H*-добензо[*b,h*]оксецин-7,14(8*H*)-диона (**9d**) (схема 3).

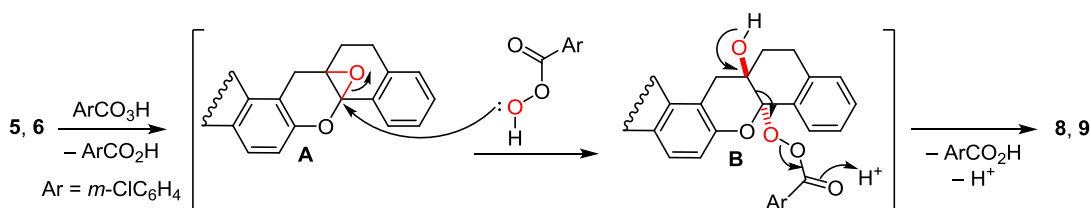
Схема 3



В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **8a–c** сигналы протонов метиленовых групп обнаруживаются в виде двух отдельных синглетов в области 4.24–4.31 м. д. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов **9a–d** присутствуют два мультиплетных и синглетный сигналы соответственно при 2.80–2.89, 3.64–3.73 и 3.90–4.24 м. д., отвечающие протонам трех метиленовых групп. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C кетолактонов **8, 9 a–c** карбонильные атомы углерода резонируют в области 164.8–165.7 и 207.3–210.5 м. д. В ИК спектрах полосы поглощения карбонильных групп обнаруживаются в области 1678–1736 см<sup>–1</sup>.

Вероятный механизм реакции включает эпоксидирование электронообогащенной пирановой двойной связи конденсированных хроменов **5, 6** по Прилежаеву, раскрытие оксирана **A** под действием 2-го экв. надкислоты и перегруппировку интермедиата **B** в конечные кетолактоны **8, 9** (схема 4).<sup>14</sup> При этом последнюю стадию процесса можно рассматривать как окислительный вариант фрагментации Уортона–Гроба,<sup>15</sup> родственной расщеплению двойной связи C(2)=C(3) индольного цикла по Виткопу.<sup>16</sup> При этом легкость раскрытия эпоксида **A** под действием такого слабого нуклеофила, как *m*-CPBA, по-видимому, объясняется

Схема 4



стабилизацией переходного состояния пирановым атомом кислорода.

Таким образом, нами предложен трехстадийный метод синтеза поликонденсированных гетероциклов, содержащих кетолактоновый фрагмент, из доступных исходных субстратов через окислительное расщепление пирановой двойной связи под действием *m*-хлорпероксибензойной кислоты.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенном приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 77.2 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). 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 пластинках Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюент CHCl<sub>3</sub>–CCl<sub>4</sub>, 2:1, проявление в УФ свете и парах I<sub>2</sub>.

**Получение спирокетонов 3, 4 а–с** (общая методика). Смесь 3 ммоль основания Манниха **1а–с** и 3 ммоль соли пиридиния **2а** (в случае спирокетонов **3а–с**) или **2б** (в случае спирокетонов **4а–с**) в 20 мл MeCN кипятят в течение 8 ч в атмосфере аргона. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из *i*-PrOH.

**1'*H*-Спиро[инден-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1(3*H*)-он (3а)**. Выход 620 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 157–159°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1721, 1634, 1603, 1462, 1373, 1294, 1254, 1206, 1161, 1138, 1061, 1015, 974, 937, 847, 804, 768, 743, 733, 718, 621. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.44–3.52 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.66 (1H, д, *J* = 17.2, CH<sub>2</sub>); 3.90 (1H, д, *J* = 15.4, CH<sub>2</sub>); 7.14 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.33 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.1, H Ar); 7.44–7.51 (3H, м, H Ar); 7.56–7.58 (1H, м, H Ar); 7.69 (1H, т. д, *J* = 7.3, *J* = 1.4, H Ar); 7.73 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.83 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.89 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 38.3 (CH<sub>2</sub>); 42.9 (CH<sub>2</sub>); 90.5 (C спиро); 112.1 (CH); 117.4; 122.8 (CH); 123.3 (CH); 125.3 (CH); 126.8 (CH); 127.0 (CH); 128.4 (CH); 128.9 (CH); 129.6 (CH); 129.7; 130.7; 134.3; 136.2 (CH); 150.9; 156.6; 202.2 (C=O). Найдено, %: C 83.84; H 4.90. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 83.90; H 4.93.

**7'-(*трет*-Бутил)-1'*H*-спиро[инден-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1(3*H*)-он (3б)**. Выход 790 мг (77%), бесцветные

кристаллы, т. пл. 127–128°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3067, 2947, 1721, 1605, 1585, 1574, 1508, 1462, 1350, 1254, 1207, 1161, 1065, 974, 939, 887, 878, 804, 737. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.41 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.42–3.50 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.64 (1H, д, *J* = 17.4, CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 15.6, CH<sub>2</sub>); 7.12 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.44–7.54 (3H, м, H Ar); 7.59 (1H, д. д, *J* = 8.7, *J* = 1.8, H Ar); 7.66–7.71 (2H, м, H Ar); 7.77 (1H, д, *J* = 1.6, H Ar); 7.88 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.4 (CH<sub>2</sub>); 42.8 (CH<sub>2</sub>); 90.5 (C спиро); 112.0 (CH); 117.1; 122.5 (CH); 123.9 (CH); 125.3 (CH); 125.9 (CH); 126.8 (CH); 128.3 (CH); 128.8; 129.4 (CH); 129.6; 134.4; 136.1 (CH); 145.9; 150.8; 156.2; 202.2 (C=O). Найдено, %: C 84.06; H 6.40. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 84.18; H 6.48.

**7'-Бром-1'*H*-спиро[инден-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1(3*H*)-он (3с)**. Выход 920 мг (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 122–123°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3069, 2955, 1728, 1585, 1574, 1506, 1460, 1350, 1256, 1231, 1207, 1161, 974, 939, 887, 878, 804, 739. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.45 (1H, д, *J* = 12.6, CH<sub>2</sub>); 3.49 (1H, д, *J* = 10.8, CH<sub>2</sub>); 3.66 (1H, д, *J* = 17.4, CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 15.6, CH<sub>2</sub>); 7.14 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.42–7.54 (4H, м, H Ar); 7.62 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.69 (1H, т. д, *J* = 7.4, *J* = 1.1, H Ar); 7.88 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.97 (1H, д, *J* = 1.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 38.0 (CH<sub>2</sub>); 42.8 (CH<sub>2</sub>); 90.6 (C спиро); 113.2 (CH); 116.8; 117.8; 124.5 (CH); 125.4 (CH); 126.8 (CH); 128.4 (CH); 128.7 (CH); 129.2; 130.2 (CH); 130.76; 130.78 (CH); 134.2; 136.3 (CH); 150.8; 156.9; 201.9 (C=O). Найдено, %: C 65.70; H 3.50. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 65.77; H 3.59.

**3,4-Дигидро-1*H*,1'*H*-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1-он (4а)**. Выход 695 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 148–150°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2924, 1697, 1632, 1601, 1520, 1462, 1315, 1258, 1227, 1161, 1049, 980, 941, 907, 806, 748. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.40–2.47 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.65–2.71 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 3.01–3.16 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 3.39 (1H, д, *J* = 15.6, CH<sub>2</sub>); 3.37–3.45 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 4.01 (1H, д, *J* = 15.6, CH<sub>2</sub>); 7.14 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.29–7.33 (2H, м, H Ar); 7.37 (1H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.44–7.48 (1H, м, H Ar); 7.53–7.59 (2H, м, H Ar); 7.70 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 8.11 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.1, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 25.9 (CH<sub>2</sub>); 34.7 (CH<sub>2</sub>); 35.3 (CH<sub>2</sub>); 89.0 (C спиро); 112.2 (CH); 117.1; 122.7 (CH); 123.1 (CH); 126.8 (CH); 127.2 (CH); 128.8 (3CH); 129.4 (CH); 129.6; 130.9 (2C); 134.0 (CH); 143.5; 156.0; 193.0 (C=O). Найдено, %: C 83.90; H 5.33. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 83.98; H 5.37.

**7'-(*трет*-Бутил)-3,4-дигидро-1*H*,1'*H*-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-*b*]фуран]-1-он (4б)**. Выход 877 мг (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 139–140°C. ИК спектр,

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3073, 2949, 1699, 1680, 1601, 1454, 1423, 1352, 1321, 1254, 1233, 1171, 1040, 976, 887, 802, 737. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.39 (9H, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.38–2.45 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.63–2.69 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.08–3.16 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.36–3.44 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.37 (1H, д,  $J = 15.4$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.98 (1H, д,  $J = 15.4$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.11 (1H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 7.32 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.36 (1H, т,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.52–7.58 (3H, м, H Ar); 7.66 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.73 (1H, д,  $J = 1.4$ , H Ar); 8.10 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.9$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.0 ( $\text{CH}_2$ ); 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.6 ( $\text{CH}_2$ ); 34.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.3 ( $\text{CH}_2$ ); 88.9 (C спиро); 112.0 (CH); 116.8; 122.5 (CH); 123.8 (CH); 125.8 (CH); 127.1 (CH); 128.8 (CH); 128.9 (CH); 128.9; 129.3 (CH); 129.5; 131.0; 133.9 (CH); 143.5; 145.7; 155.6; 193.1 (C=O). Найдено, %: C 84.17; H 6.75.  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 84.24; H 6.79.

**7'-Бром-3,4-дигидро-1H,1'H-спиро[нафталин-2,2'-нафто[2,1-b]фуран]-1-он (4c)**. Выход 980 мг (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 166–167°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3048, 2916, 1678, 1599, 1574, 1508, 1454, 1352, 1256, 1231, 1165, 1115, 1040, 972, 947, 926, 881, 835, 802, 743, 733, 629. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40–2.46 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.64–2.71 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.07–3.15 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.36 (1H, д,  $J = 15.6$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.38–3.45 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.00 (1H, д,  $J = 15.6$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.14 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.32 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.35–7.39 (1H, м, H Ar); 7.44 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.50–7.57 (2H, м, H Ar); 7.60 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.95 (1H, д,  $J = 1.8$ , H Ar); 8.10 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.9 ( $\text{CH}_2$ ); 34.7 ( $\text{CH}_2$ ); 35.2 ( $\text{CH}_2$ ); 89.1 (C спиро); 113.3 (CH); 116.7; 117.6; 124.5 (CH); 127.2 (CH); 128.6 (CH); 128.9 (2CH); 129.3; 130.1 (CH); 130.7; 130.8 (2CH); 134.1; 143.5; 156.4; 192.7 (C=O). Найдено, %: C 66.42; H 3.93.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: C 66.51; H 3.99.

**5-Фенил-3',4'-дигидро-1'H,3H-спиро[бензофуран-2,2'-нафталин]-1'-он (4d)**. К смеси 1.11 г (3 ммоль) четвертичной соли **7** и 0.91 г (3 ммоль) соли пиридиния **2b** в 20 мл MeCN добавляют 0.91 г (6 ммоль) DBU и реакционную смесь кипятят в течение 8 ч в атмосфере аргона. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CHCl}_3\text{--CCl}_4$ , 2:1) с последующей перекристаллизацией из *i*-PrOH. Выход 540 мг (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 149–151°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1684, 1597, 1477, 1454, 1321, 1304, 1229, 1155, 1116, 1047, 1036, 951, 895, 837, 824, 762, 741, 698, 633, 611. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.39 (1H, д, д,  $J = 13.6$ ,  $J = 7.7$ ,  $J = 5.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2.64 (1H, д, д,  $J = 13.7$ ,  $J = 7.2$ ,  $J = 5.1$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.07 (1H, д, д,  $J = 17.2$ ,  $J = 6.8$ ,  $J = 5.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.19 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.38 (1H, д, д,  $J = 17.2$ ,  $J = 7.6$ ,  $J = 5.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.78 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.89 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.27–7.31 (2H, м, H Ar); 7.35–7.42 (5H, м, H Ar); 7.50–7.56 (3H, м, H Ar); 8.11 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.0 ( $\text{CH}_2$ ); 34.5 ( $\text{CH}_2$ ); 36.4 ( $\text{CH}_2$ ); 88.5 (C спиро); 109.9 (CH); 124.0 (CH); 126.2; 126.7 (CH); 127.0 (2CH); 127.2 (CH); 127.6 (CH); 128.8 (3CH); 128.9 (CH); 130.8; 134.1 (CH); 134.8; 141.4; 143.5; 158.3; 193.2 (C=O). Найдено, %: C 84.55; H 5.51.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 84.64; H 5.56.

**Получение конденсированных хроменов 5a–с, 6a–d** (общая методика). К смеси 1.2 ммоль спирокетона **3a–с**, **4a–d** в 12 мл AcOH добавляют 0.39 г (6 ммоль) цинковой пыли. Реакционную смесь при интенсивном перемешивании кипятят в атмосфере аргона в течение 2 ч, выливают в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и продукт экстрагируют 50 мл EtOAc. Органическую фазу промывают  $\text{H}_2\text{O}$ , водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , насыщенным раствором NaCl и сушат над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают перекристаллизацией из смеси *i*-PrOH–EtOAc, 2:1. В случае продукта **6d** остаток после отгонки растворителя очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CHCl}_3\text{--CCl}_4$ , 1:1) с последующей перекристаллизацией из *i*-PrOH.

**12,13-Дигидробензо[флиндено[1,2-*b*]]хромен (5a)**. Выход 260 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 156–158°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3048, 2886, 1670, 1622, 1597, 1585, 1516, 1460, 1400, 1375, 1285, 1231, 1167, 1128, 1061, 1001, 920, 856, 812, 756, 739, 714, 627. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.41 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.09 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.24 (1H, т, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 0.7$ , H Ar); 7.35 (1H, д,  $J = 9.2$ , H Ar); 7.35 (1H, т,  $J = 7.1$ , H Ar); 7.45–7.48 (2H, м, H Ar); 7.52 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.58 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 7.3$ ,  $J = 0.9$ , H Ar); 7.76 (1H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 7.83–7.86 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.2 ( $\text{CH}_2$ ); 36.8 ( $\text{CH}_2$ ); 111.9; 112.5; 117.3 (CH); 118.6 (CH); 122.8 (CH); 124.0 (CH); 124.4 (CH); 125.2 (CH); 126.5 (CH); 126.7 (CH); 128.3 (CH); 128.4 (CH); 130.6; 132.7; 138.1; 141.2; 148.1; 149.3. Найдено, %: C 88.76; H 5.17.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено, %: C 88.86; H 5.22.

**3-(*tert*-Бутил)-12,13-дигидробензо[флиндено[1,2-*b*]]хромен (5b)**. Выход 345 мг (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 209–211°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3048, 2967, 1670, 1593, 1458, 1392, 1287, 1233, 1190, 1128, 1069, 1003, 932, 883, 810, 756, 718, 627. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.44 (9H, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.40 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.08 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.23 (1H, т, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 0.9$ , H Ar); 7.33 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.35 (1H, т,  $J = 7.4$ , H Ar); 7.45 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.51 (1H, д,  $J = 7.3$ , H Ar); 7.68 (1H, д,  $J = 8.9$ ,  $J = 1.8$ , H Ar); 7.73 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.78–7.81 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.1 ( $\text{CH}_2$ ); 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 36.8 ( $\text{CH}_2$ ); 111.6; 112.4; 117.2 (CH); 118.5 (CH); 122.6 (CH); 123.6 (CH); 124.0 (CH); 125.1 (CH); 125.5 (CH); 126.5 (CH); 128.3 (CH); 130.5; 130.7; 138.1; 141.2; 147.1; 148.2; 148.9. Найдено, %: C 88.24; H 6.75.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$ . Вычислено, %: C 88.31; H 6.79.

**3-Бром-12,13-дигидробензо[флиндено[1,2-*b*]]хромен (5c)**. Выход 330 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 195–197°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3065, 2882, 1686, 1584, 1499, 1460, 1395, 1356, 1302, 1281, 1234, 1194, 1126, 1065, 1001, 918, 866, 800, 750, 704, 623. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.37 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.02 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.24 (1H, т, д,  $J = 7.3$ ,  $J = 1.1$ , H Ar); 7.33–7.36 (2H, м, H Ar); 7.44 (1H, д,  $J = 7.3$ , H Ar); 7.49 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.60–7.68 (3H, м, H Ar); 7.97 (1H, д,  $J = 7.3$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.1 ( $\text{CH}_2$ ); 36.7 ( $\text{CH}_2$ ); 112.1; 112.2; 117.3 (CH); 118.3; 119.8 (CH); 124.0 (CH);

124.6 (CH); 125.3 (CH); 126.5 (CH); 127.4 (CH); 129.9 (CH); 130.3 (CH); 131.2; 131.8; 137.8; 141.1; 148.1; 149.5. Найдено, %: С 68.70; Н 3.69. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrO. Вычислено, %: С 68.79; Н 3.75.

**12,14-Дигидро-13Н-добензо[а,һ]ксантен (6а).** Выход 283 мг (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–133°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2827, 1667, 1624, 1601, 1512, 1467, 1400, 1242, 1177, 1134, 1084, 1011, 810, 767, 748. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.47 (2H, т, *J* = 8.2, CH<sub>2</sub>); 2.95 (2H, т, *J* = 8.2, CH<sub>2</sub>); 3.76 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.16–7.24 (2H, м, H Ar); 7.27–7.31 (2H, м, H Ar); 7.44 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 0.9, H Ar); 7.56 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.1, H Ar); 7.72 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.73 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.77 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.83 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.9 (CH<sub>2</sub>); 27.3 (CH<sub>2</sub>); 27.7 (CH<sub>2</sub>); 107.2; 111.4; 118.2 (CH); 120.9 (CH); 122.5 (CH); 124.1 (CH); 126.5 (CH); 126.6 (CH); 127.3 (CH); 127.4 (CH); 128.1 (CH); 128.4 (CH); 130.2; 130.3; 132.2; 135.7; 141.8; 148.9. Найдено, %: С 88.62; Н 5.72. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O. Вычислено, %: С 88.70; Н 5.67.

**3-(трет-Бутил)-12,14-дигидро-13Н-добензо[а,һ]ксантен (6б).** Выход 363 мг (89%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–172°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3061, 2959, 1682, 1601, 1477, 1455, 1429, 1364, 1323, 1258, 1233, 1165, 1042, 974, 949, 745, 881, 837, 800. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.45–2.49 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.93–2.97 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.76 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.15–7.19 (1H, м, H Ar); 7.20 (1H, т. д, *J* = 7.3, *J* = 1.4, H Ar); 7.26–7.30 (2H, м, H Ar); 7.65 (1H, д. д, *J* = 8.9, *J* = 2.0, H Ar); 7.69–7.76 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.8 (CH<sub>2</sub>); 27.3 (CH<sub>2</sub>); 27.7 (CH<sub>2</sub>); 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 107.1; 111.1; 118.0 (CH); 120.9 (CH); 122.3 (CH); 123.6 (CH); 125.3 (CH); 126.5 (CH); 127.3 (2CH); 128.0 (CH); 130.18; 130.2; 130.2; 135.7; 141.7; 146.8; 148.5. Найдено, %: С 88.12; Н 7.08. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O. Вычислено, %: С 88.20; Н 7.11.

**3-Бром-12,14-дигидро-13Н-добензо[а,һ]ксантен (6с).** Выход 340 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–184°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3053, 2905, 1682, 1618, 1587, 1499, 1491, 1395, 1325, 1274, 1240, 1165, 1134, 1074, 1063, 1011, 918, 883, 876, 812, 802, 764, 729, 677, 633. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.43–2.47 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.92–2.96 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.72 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.15–7.23 (2H, м, H Ar); 7.26–7.30 (2H, м, H Ar); 7.58–7.64 (3H, м, H Ar); 7.68 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.96 (1H, д, *J* = 1.4, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.8 (CH<sub>2</sub>); 27.2 (CH<sub>2</sub>); 27.6 (CH<sub>2</sub>); 107.0; 111.7; 118.0; 119.3 (CH); 120.9 (CH); 124.3 (CH); 126.5 (CH); 127.2 (CH); 127.4 (CH); 127.5 (CH); 129.8 (CH); 130.0; 130.3 (CH); 130.7; 131.4; 135.7; 141.7; 149.1. Найдено, %: С 69.35; Н 4.11. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BrO. Вычислено, %: С 69.44; Н 4.16.

**9-Фенил-5,7-дигидро-6Н-бензо[с]ксантен (6д).** Выход 253 мг (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–138°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1680, 1589, 1510, 1483, 1452, 1310, 1258, 1242, 1171, 1123, 1078, 1036, 874, 826, 758, 737, 696, 675, 604. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.29–2.33 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.80–2.84 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.53 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.13 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.17–7.26 (3H, м, H Ar); 7.30 (1H, т. т, *J* = 7.3, *J* = 1.2, H Ar); 7.39–7.45 (3H, м, H Ar);

7.48 (1H, д. д, *J* = 8.5, *J* = 2.3, H Ar); 7.52 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.59–7.62 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.7 (CH<sub>2</sub>); 27.3 (CH<sub>2</sub>); 28.8 (CH<sub>2</sub>); 108.4; 117.2 (CH); 120.5; 120.7 (CH); 126.5 (CH); 126.8 (2CH); 126.9 (CH); 127.6 (CH); 127.9 (2CH); 128.0 (CH); 129.4 (2CH); 129.9; 135.6; 135.9; 140.1; 141.5; 151.2. Найдено, %: С 88.93; Н 5.80. C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено, %: С 89.00; Н 5.85.

**Получение кетолактонов 8а–с, 9а–д** (общая методика). К раствору 0.6 ммоль хрома 5а–с или 6а–д в 7 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 0.24 г (1.38 ммоль) *m*-CPBA. Образовавшийся раствор перемешивают в течение 7 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок *m*-хлорбензойной кислоты отфильтровывают, фильтрат упаривают при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывают из EtOH. В случае продукта 9д остаток после отгонки растворителя очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl<sub>3</sub>–CCl<sub>4</sub>, 1:1) с последующей перекристаллизацией из MeOH.

**Бензо[g]нафто[2,1-*b*]оксонин-8,14(13Н,15Н)-дион (8а).** Выход 138 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 209–210°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3067, 2926, 1736, 1701, 1680, 1600, 1510, 1449, 1350, 1283, 1252, 1217, 1165, 1115, 1089, 1038, 974, 885, 806, 746, 729, 696. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.27 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.31 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.37 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.44 (1H, т, *J* = 7.4, H Ar); 7.50–7.60 (3H, м, H Ar); 7.81–7.92 (4H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 43.4 (CH<sub>2</sub>); 50.9 (CH<sub>2</sub>); 121.5 (CH); 122.8; 123.4 (CH); 125.8 (CH); 127.2 (CH); 127.8 (CH); 128.6 (CH); 128.8; 128.9 (CH); 131.7 (CH); 131.9; 132.4 (CH); 132.4; 133.3 (CH); 138.6; 145.8; 164.8 (СО); 207.3 (C=O). Найдено, %: С 79.39; Н 4.63. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 79.46; Н 4.67.

**3-(трет-Бутил)бензо[g]нафто[2,1-*b*]оксонин-8,14(13Н,15Н)-дион (8б).** Выход 153 мг (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–221°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3069, 2947, 1732, 1701, 1680, 1586, 1508, 1452, 1346, 1252, 1233, 1109, 1075, 1038, 974, 857, 806, 731. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.42 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.25 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.29 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.36 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.43 (1H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.56 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.4, H Ar); 7.67 (1H, д. д, *J* = 8.8, *J* = 1.9, H Ar); 7.77–7.86 (4H, м, H Ar); 8.04 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.1, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 43.4 (CH<sub>2</sub>); 50.8 (CH<sub>2</sub>); 121.3 (CH); 122.3; 123.1 (CH); 123.9 (CH); 126.1 (CH); 127.7 (CH); 128.5 (CH); 128.9; 130.5; 131.6 (CH); 131.9; 132.4 (CH); 133.2 (CH); 138.5; 145.4; 148.6; 164.9 (СО); 207.3 (C=O). Найдено, %: С 80.34; Н 6.14. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 80.42; Н 6.19.

**3-Бромбензо[g]нафто[2,1-*b*]оксонин-8,14(13Н,15Н)-дион (8с).** Выход 183 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 231–233°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1731, 1700, 1678, 1586, 1510, 1476, 1358, 1254, 1232, 1100, 1032, 976, 871, 815, 740. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.24 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.31 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.37 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.45 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 0.8, H Ar); 7.57 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.4, H Ar); 7.64 (1H, д. д, *J* = 9.0, *J* = 1.9, H Ar); 7.76–7.79 (2H, м, H Ar); 7.85 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.04–8.07 (2H, м, H Ar). Записать спектр ЯМР <sup>13</sup>C удовлетворительного качества не удалось из-за плохой растворимости

соединения в большинстве органических растворителей. Найдено, %: С 62.91; Н 3.38.  $C_{20}H_{13}BrO_3$ . Вычислено, %: С 63.01; Н 3.44.

**15,16-Дигидро-5Н-бензо[*h*]нафто[2,1-*b*]оксецин-5,14(13Н)-дион (9а).** Выход 150 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 187–189°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3055, 2951, 1732, 1697, 1442, 1288, 1249, 1207, 1114, 1076, 1037, 802, 752, 698, 667. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.86–2.89 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.70–3.73 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.24 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.32 (1H, д, *J* = 7.6, Н Ar); 7.40 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.1, Н Ar); 7.48–7.57 (3H, м, Н Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.85 (1H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.90 (1H, д, *J* = 7.6, Н Ar); 7.97 (1H, д, *J* = 8.2, Н Ar); 8.14 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.4, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.9 ( $CH_2$ ); 37.8 ( $CH_2$ ); 46.5 ( $CH_2$ ); 121.8 (CH); 123.3 (CH); 124.7; 125.7 (CH); 126.9 (CH); 127.5 (CH); 128.2 (CH); 128.7; 129.0 (CH); 132.0; 132.2 (CH); 132.9; 133.0 (CH); 133.6 (CH); 141.9; 146.3; 165.6 (OCO); 210.5 (C=O). Найдено, %: С 79.65; Н 5.05.  $C_{21}H_{16}O_3$ . Вычислено, %: С 79.73; Н 5.10.

**10-(трет-Бутил)-15,16-дигидро-5Н-бензо[*h*]нафто[2,1-*b*]оксецин-5,14(13Н)-дион (9б).** Выход 183 мг (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 215–217°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3071, 2922, 1732, 1705, 1680, 1599, 1456, 1431, 1354, 1248, 1213, 1194, 1156, 1115, 1076, 1040, 974, 880, 815, 804, 748, 704, 681. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.41 (9H, с,  $C(CH_3)_3$ ); 2.86–2.89 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.69–3.72 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.22 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.31 (1H, д, *J* = 7.6, Н Ar); 7.40 (1H, т. д, *J* = 7.8, *J* = 0.9, Н Ar); 7.51 (1H, т. д, *J* = 7.4, *J* = 1.4, Н Ar); 7.60 (1H, д, *J* = 8.6, Н Ar); 7.64 (1H, д. д, *J* = 8.9, *J* = 2.1, Н Ar); 7.80–7.82 (2H, м, Н Ar); 7.91 (1H, д, *J* = 9.2, Н Ar); 8.13 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.1, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.3 ( $C(CH_3)_3$ ); 33.8 ( $CH_2$ ); 34.8 ( $C(CH_3)_3$ ); 37.8 ( $CH_2$ ); 46.6 ( $CH_2$ ); 121.6 (CH); 123.1 (CH); 123.9 (CH); 124.3; 125.9 (CH); 127.5 (CH); 128.1 (CH); 128.9; 131.1; 132.0; 132.2 (CH); 133.0 (CH); 133.5 (CH); 141.9; 145.8; 148.4; 165.7 (OCO); 210.5 (C=O). Найдено, %: С 80.53; Н 6.45.  $C_{25}H_{24}O_3$ . Вычислено, %: С 80.62; Н 6.50.

**10-Бром-15,16-дигидро-5Н-бензо[*h*]нафто[2,1-*b*]оксецин-5,14(13Н)-дион (9с).** Выход 175 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 223–225°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1731, 1701, 1685, 1602, 1457, 1432, 1354, 1238, 1189, 1132, 1121, 1032, 958, 872, 816, 786, 725, 671. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.85–2.88 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.69–3.72 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.20 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.32 (1H, д. д, *J* = 7.7, *J* = 0.8, Н Ar); 7.41 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.1, Н Ar); 7.53 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 1.5, Н Ar); 7.60 (1H, д. д, *J* = 8.9, *J* = 2.1, Н Ar); 7.65 (1H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.75 (1H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.82 (1H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 8.04 (1H, д, *J* = 2.1, Н Ar); 8.14 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.4, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.9 ( $CH_2$ ); 37.8 ( $CH_2$ ); 46.5 ( $CH_2$ ); 119.7; 123.0 (CH); 125.0; 125.2 (CH); 127.3 (CH); 127.6 (CH); 128.5; 130.2 (CH); 130.8 (CH); 131.5; 132.3 (CH); 133.0; 133.1 (CH); 133.7 (CH); 141.9; 146.5; 165.4 (OCO); 210.1 (C=O). Найдено, %: С 63.72; Н 3.76.  $C_{21}H_{15}BrO_3$ . Вычислено, %: С 63.82; Н 3.83.

**10-Фенил-5,6-дигидро-14Н-добензо[*b,h*]оксецин-7,14(8Н)-дион (9д).** Выход 155 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–180°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3028, 2970, 1724, 1705, 1481, 1250, 1211, 1114, 1033, 875, 759, 748, 698.

Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.80–2.83 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.64–3.68 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.90 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.31 (1H, д, *J* = 7.6, Н Ar); 7.33–7.61 (10H, м, Н Ar); 8.12 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 1.1, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.6 ( $CH_2$ ); 43.0 ( $CH_2$ ); 46.6 ( $CH_2$ ); 123.0 (CH); 126.9 (CH); 127.3 (2CH); 127.5 (2CH); 128.8; 128.9 (2CH); 130.1; 130.2 (CH); 132.3 (CH); 133.1 (CH); 133.5 (CH); 139.4; 140.3; 141.9; 147.9; 165.3 (OCO); 210.1 (C=O). Найдено, %: С 80.60; Н 5.24.  $C_{23}H_{18}O_3$ . Вычислено, %: С 80.68; Н 5.30.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  всех синтезированных соединений, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственной программы исследований (грант 22-13-00253, <https://rscf.ru/project/22-13-00253/>) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

## Список литературы

- (a) Hussain, M. K.; Khan, M. F.; Khatoun, S.; Al-Sehemi, A. G.; Saquib, M. In *Plant-derived Bioactives*; Swamy, M. K., Ed.; Springer: Singapore, 2020, p. 185. (b) Wen, Z.; Yang, K.-C.; Deng, J.-F.; Chen, L. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 1290. (c) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 505. (d) Yang, Q.; Guo, R.; Wang, J. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1742. (e) Korzhenko, K. S.; Yushkova, A. S.; Osipov, D. V.; Rashchepkina, D. A.; Demidov, O. P.; Osyanin, V. A. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1310.
- (a) Cruz, L.; Basilio, N.; Mateus, N.; de Freitas, V.; Pina, F. *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 1416. (b) Ma, K.; Zhao, L.; Yue, Y.; Yin, C. *Chem. Phys. Rev.* **2022**, *3*, 011302.
- (a) Eshghi, H.; Pirani, F.; Khoshnevis, M. *Front. Nat. Prod. Chem.* **2021**, *8*, 239. (b) Katiyar, M. K.; Dhakad, G. K.; Shivani, Arora, S.; Bhagat, S.; Arora, T.; Kumar, R. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1263*, 133012. (c) Raj, V.; Lee, J. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 623. (d) Costa, M.; Dias, T. A.; Brito, A.; Proença, F. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *123*, 487.
- Pratap, R.; Ram, V. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10476.
- (a) Mokar, B. D.; Yi, C. S. *Organometallics* **2019**, *38*, 4625. (b) Chang, Z.; Yao, J.; Dou, X. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 3589. (c) Gorobets, E.; Parvez, M.; Keay, B. A. *Synlett* **2008**, 129. (d) Pawar, G. G.; Tiwari, V. K.; Jena, H. S.; Kapur, M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 9905. (e) Demidov, M. R.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin Yu. N. *Synthesis* **2021**, *53*, 2449. (f) Demidov, M. R.; Lapshina, M. Yu.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1053. (g) Osyanin, V. A.; Demidov, M. R.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 603. (h) Korzhenko, K. S.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Demidov, M. R.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 599. (i) Suzdalev, K. F.; Koblik, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *8*, 1042. (j) Terada, M.; Yamanaka, T.; Toda, Y. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 13658.
- Rukachaisirikul, V.; Pramjit, S.; Pakawatchai, C.; Isaka, M.; Supothina, S. *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1953.
- Yadav, J. S.; Thrimurtulu, N.; Uma Gayathri, K.; Subba Reddy, B. V.; Prasad, A. R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6617.
- Kamo, S.; Saito, T.; Kusakabe, Y.; Tomoshige, S.; Uchiyama, M.; Tsubaki, K.; Kuramochi, K. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13957.

9. Tani, H.; Koshino, H.; Sakuno, E.; Cutler, H. G.; Nakajima, H. *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 722.
10. (a) Drahl, M. A.; Manpadi, M.; Williams, L. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11222. (b) Donald, J. R.; Unsworth, W. P. *Chem.–Eur. J.* **2017**, 23, 8780.
11. Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5505.
12. 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.
13. (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.
14. (a) Mahajan, J. R.; Monteiro, M. B. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 1207. (b) Borowitz, I. J.; Williams, G. J.; Gross, L.; Rapp, R. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2013. (c) Milenkov, B.; Hesse, M. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1323. (d) Ikdea, M.; Ohno, K.; Takahashi, M.; Homma, K.-I.; Uchino, T.; Tamura, Y. *Heterocycles* **1983**, 20, 1005. (e) Borowitz, I. J.; Gonis, G.; Kelsey, R.; Rapp, R.; Williams, G. J. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3032. (f) Borowitz, I. J.; Gonis, G. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1151. (g) Mahajan, J. R.; Araújo, H. C. *Synthesis* **1976**, 111.
15. (a) Choi, J.-H.; Shin, I.-J.; Choi, E.-S.; Cho, C.-G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, 2091. (b) Caine, D. *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, 20, 1. (c) Grob, C. A.; Schiess, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, 6, 1. (d) Prantz, K.; Mulzer, J. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3741.
16. Mentel, M.; Breinbauer, R. *Curr. Org. Chem.* **2007**, 11, 159.