

В. А. Осянин<sup>1\*</sup>, А. В. Лукашенко<sup>1</sup>,  
Д. В. Осипов<sup>1</sup>, Ю. Н. Климочкин<sup>1</sup>

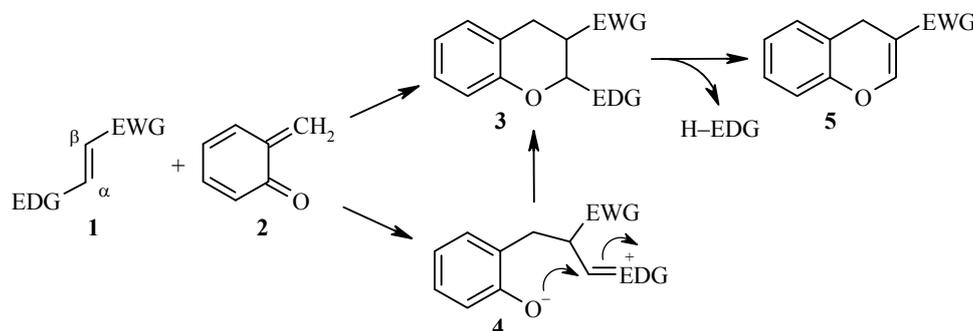
### СИНТЕЗ 2-НИТРО-1*H*-БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ

При взаимодействии оснований Манниха – производных 2-нафтола, с 4-(2-нитровинил)морфолином или *N,N*-диметил(2-нитровинил)амином в уксусном ангидриде получены 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены. Формально реакцию можно представить как сочетание пуш-пульного олефина, выступающего в роли 1,2-амбифила, с *o*-хинон-метидом нафталинового ряда, выполняющего функцию 1,4-амбифильного реагента.

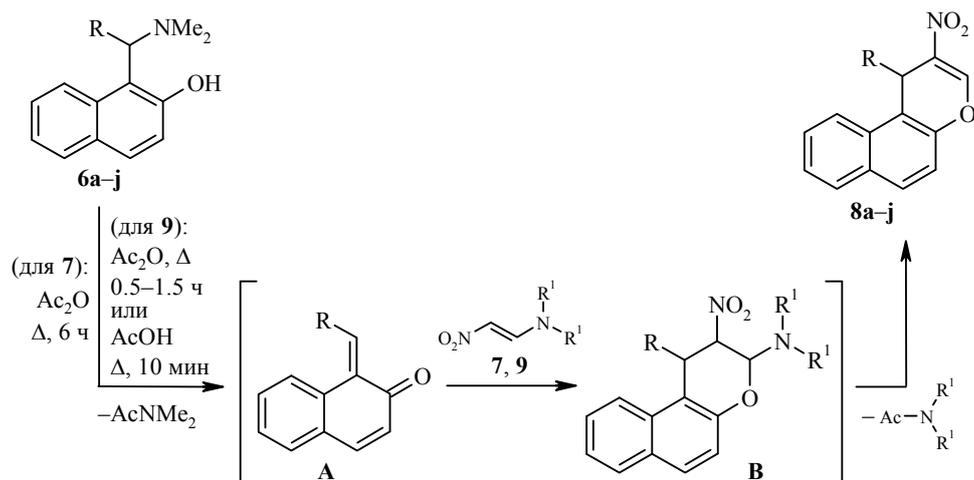
**Ключевые слова:** *N,N*-диметил(2-нитровинил)амин, 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены, 4-(2-нитровинил)морфолин, основания Манниха, пуш-пульные олефины, *o*-хинон-метиды, амбифильные реагенты, каскадные реакции, реакция Дильса–Альдера.

Пуш-пульные олефины **1** – соединения, содержащие электронодонорные (EDG) и электроноакцепторные (EWG) заместители на разных концах двойной связи, – привлекают значительное внимание исследователей из-за необычных физико-химических свойств, обусловленных в первую очередь значительным переносом заряда от донорного к акцепторному заместителю [1]. Сильная поляризация связи C=C делает подобные олефины восприимчивыми как к нуклеофильной, так и электрофильной атаке и позволяет рассматривать их как 1,2-амбифильные реагенты [2, 3]. При этом β-углеродный атом (связанный с акцепторным заместителем) проявляет значительную нуклеофильность, а α-углеродный атом – электрофильные свойства. Повышенная стабильность пуш-пульных алкенов, связанная с делокализацией электронной плотности, обуславливает их большую тенденцию вступать в реакции замещения, а не присоединения, характерного для большинства олефинов.

Мы предположили, что *o*-хинонметиды **2**, которые, как и пуш-пульные олефины, являются амбифильными реагентами, будут реагировать с последними по механизму присоединения–отщепления [4]. Причём первая реакция может протекать либо как асинхронная, но согласованная реакция Дильса–Альдера, либо постадийно через образование цвиттер-ионного интермедиата **4**, который в результате 6-экзо-триг-циклизации и элиминирования молекулы H-EDG будет превращаться в производное бензопирана **5**.



При нагревании в уксусном ангидриде 4-(2-нитровинил)морфолина (**7**) и производных 2-нафтола – оснований Манниха **6a–i** – с выходами 32–85% были получены 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены **8a–i**.



**6, 8 a** R = H, **b** R = Ph, **c** R = 2-тиенил, **d** R = 3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **e** R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **f** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**g** R = 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **h** R = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, **i** R = 1,3-бензодиоксол-5-ил, **j** R = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**7** R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **9** R<sup>1</sup> = Me

Предположительно, при термоллизе оснований Манниха происходит генерирование *o*-хинонметидов **A**, которые реагируют с производным морфолина **7** с образованием неустойчивых циклоаддуктов бензохромановой структуры **B** [5]. Последующее отщепление морфолина, который в условиях реакции подвергается ацилированию, приводит к бензохроменам **8a-i**. Данное превращение позволяет получать как незамещённые по положению 1 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены, так и содержащие арильный заместитель с донорными или акцепторными группами. Наименьший выход наблюдается для соединения **8d**, содержащего в арильном заместителе сильную акцепторную нитрогруппу, что обусловлено, по-видимому, трудностью в генерировании соответствующего *o*-хинонметида **A**.

Для получения 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов **8a,b,j** также может быть использован *N,N*-диметил(2-нитровинил)амин (**9**), что более выгодно с точки зрения атомной экономии. Реакцию проводили при нагревании в уксусном ангидриде или уксусной кислоте, при этом время реакции оказалось меньше, чем при использовании морфолинового производного **7**.

Следует отметить, что при попытке проведения реакций пуш-пульных алкенов **7** и **9** с предшественниками *o*-хинонметидов в кипящем ацетонитриле или этаноле через 2 ч были выделены только исходные соединения, в кипящем ДМФА, трифторуксусной кислоте или трифторуксусном ангидриде происходило быстрое осмоление реакционной смеси.

В ИК спектрах соединений **8a-j** присутствует интенсивная полоса поглощения двойной связи C=C пиранового фрагмента в области 1659–1672 см<sup>-1</sup>. Интенсивные полосы поглощения в области 1491–1530 и 1327–1348 см<sup>-1</sup> соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям нитрогруппы. Протоны 1-CH и H-3 в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H проявляются в виде синглетных сигналов в области 5.90–6.31 и 8.31–8.45 м. д. соответственно. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C атом C-1 резонирует в области 32.8–38.2 м. д. (соединения **8b-j**) Сигнал в области 147.6–149.0 м. д. приписан атому C-3. В спектрах DEPT число протонов, непосредственно связанных с атомами углерода, согласуется с приведенными структурами.

Таким образом, нами разработан простой одностадийный метод получения 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов, основанный на каскаде реакций Дильса-Альдера и элиминирования. Подобный метод, включающий сочетание двух комплементарных амбифильных синтонов, представляется многообещающим для получения циклических структур [6–8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе ПТП-М. Тонкослойная хроматография проведена на пластинах Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парах иода. Известные основания Манниха **6a–f, i** [9–12], 4-(2-нитровинил)морфолин (**7**) [13] и *N,N*-диметил(2-нитровинил)амин (**9**) [14] получены по литературным методикам.

**1-[(Диметиламино)(3,4-диметоксифенил)метил]-2-нафтол (6g)**. Смесь 20 г (0.139 моль) 2-нафтола, 23 г (0.139 моль) 3,4-диметоксибензальдегида и 30 мл (0.2 моль) 33% водного раствора  $\text{Me}_2\text{NH}$  в 60 мл  $\text{EtOH}$  выдерживают при комнатной температуре в течение 4 сут, а затем 3 ч при  $-20^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают охлажденным до  $0^\circ\text{C}$   $\text{MeOH}$  и перекристаллизовывают из  $\text{EtOH}$ . Выход 31.4 г (67%). Бесцветные кристаллы. Т. пл.  $147\text{--}149^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100–2400 (ОН), 1624, 1601, 1591, 1514, 1475, 1460, 1449, 1417, 1375, 1350, 1254, 1238, 1180, 1153, 1140, 1026, 941, 822, 770, 752. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.34 (6H, уш. с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.80 (6H, уш. с,  $2\text{OCH}_3$ ); 4.91 (1H, с,  $\text{CHNMe}_2$ ); 6.74 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.09 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.14–7.25 (3H, м, H Ar); 7.37 (1H, т,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.66 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.70 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.85 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 13.81 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 44.5 (уш. с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ); 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ); 72.7 ( $\text{CHNMe}_2$ ); 110.8 (CH); 111.2 (уш. с, CH); 116.5 (C); 120.0 (CH); 121.1 (CH); 121.6 (CH); 122.5 (CH); 126.4 (CH); 128.8 (C); 129.0 (CH); 129.5 (CH); 132.2 (C); 133.0 (C); 148.8 (C); 149.3 (C); 155.4 (C). Найдено, %: C 74.89; H 6.78; N 4.21.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 74.75; H 6.87; N 4.15.

**1-[(Диметиламино)(3,4,5-триметоксифенил)метил]-2-нафтол (6h)**. К раствору 10.1 г (0.07 моль) 2-нафтола в 40 мл  $\text{MeOH}$ , добавляют 15 мл (0.1 моль) 33% водного раствора  $\text{Me}_2\text{NH}$  и затем 13.7 г (0.07 моль) 3,4,5-триметоксибензальдегида. Полученный раствор выдерживают при комнатной температуре в течение недели, растворитель и избыток  $\text{Me}_2\text{NH}$  отгоняют в вакууме, остаток дважды упаривают с 50 мл  $\text{PhMe}$  и получают медленно кристаллизующееся масло, которое очищают перекристаллизацией из  $\text{EtOH}$ . Выход 18 г (70%). Бесцветные кристаллы. Т. пл.  $115\text{--}117^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100–2400 (ОН), 1624, 1589, 1512, 1458, 1419, 1396, 1354, 1230, 1178, 1153, 1126, 1026, 948, 817, 736. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.34 (6H, уш. с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.74 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.87 (6H, с,  $2\text{OCH}_3$ ); 4.88 (1H, с,  $\text{CHNMe}_2$ ); 6.83 (2H, с, H-2',6'); 7.15 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.21–7.25 (1H, м, H Ar); 7.37–7.41 (1H, м, H Ar); 7.66 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.71 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.77 (1H, д,  $J = 8.8$ , H Ar); 13.68 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.0 (уш. с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ); 60.8 ( $\text{OCH}_3$ ); 73.2 ( $\text{CHNMe}_2$ ); 105.8 (CH); 116.9 (C); 120.1 (CH); 121.1 (CH); 122.5 (CH); 126.4 (CH); 128.8 (C); 129.0 (CH); 129.6 (CH); 132.3 (C); 136.1 (C); 137.8 (C); 153.4 (C); 155.5 (C). Найдено, %: C 71.81; H 6.79; N 3.88.  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: C 71.91; H 6.86; N 3.81.

**Получение 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов 8a–i** (общая методика). А. Смесь 0.3 г (1.9 ммоль) 4-(2-нитровинил)морфолина (**7**) и 1.9 ммоль основания Манниха **6a–i** в 4 мл  $\text{As}_2\text{O}$  кипятят в течение 6 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в  $\text{EtOH}$ , полученный раствор выдерживают при  $-20^\circ\text{C}$  в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным  $\text{MeOH}$  и очищают перекристаллизацией.

Б. Смесь 0.22 г (1.9 ммоль) *N,N*-диметил(2-нитровинил)амин (9) и 1.9 ммоль основания Манниха **6a,b** в 4 мл  $\text{Ac}_2\text{O}$  кипятят в течение 1.5 ч (для соединения **6a**) или 0.5 ч (для соединения **6b**). Дальнейшую обработку реакционной смеси проводят аналогично методу А.

В. Смесь 0.22 г (1.9 ммоль) *N,N*-диметил(2-нитровинил)амин (9) и 1.9 ммоль основания Манниха **6a,b,j** в 4 мл  $\text{AcOH}$  кипятят в течение 10 мин. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают ледяным  $\text{MeOH}$  и очищают перекристаллизацией.

**2-Нитро-1*H*-бензо[*f*]хромен (8a).** Выход 60% (метод А), 76% (метод Б), 43% (метод В). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 164–165 °С ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3111 ( $\text{CH}_{\text{пирани}}$ ), 1672 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{пирани}}$ ), 1622, 1601, 1499 ( $\text{NO}_2$ ), 1354, 1335 ( $\text{NO}_2$ ), 1260, 1229, 1184, 972, 862, 814, 770, 750, 741. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.16 (2H, с, 1- $\text{CH}_2$ ); 7.22 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.54 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 1.1, H Ar); 7.65 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.1, H Ar); 7.78 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.83–7.88 (2H, м, H Ar); 8.31 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.1 (1- $\text{CH}_2$ ); 111.7 (C); 117.0 (CH); 122.8 (CH); 125.9 (CH); 127.7 (CH); 128.6 (CH); 129.5 (CH); 131.2 (2C); 131.5 (C); 146.1 (C); 149.0 (3-CH). Найдено, %: C 68.82; H 3.93; N 6.02.  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 68.72; H 3.99; N 6.16.

**2-Нитро-1-фенил-1*H*-бензо[*f*]хромен (8b).** Выход 75% (метод А), 71% (метод Б), 42% (метод В). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 215–217 °С ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3117 ( $\text{CH}_{\text{пирани}}$ ), 3026 (CH Ar), 1663 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{пирани}}$ ), 1620, 1597, 1491 ( $\text{NO}_2$ ), 1462, 1452, 1437, 1329 ( $\text{NO}_2$ ), 1229, 1194, 1159, 1144, 986, 914, 831, 814, 743, 729, 698. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.95 (1H, с, 1-CH); 7.11–7.16 (1H, м, H Ar); 7.21–7.25 (2H, м, H Ar); 7.35–7.49 (5H, м, H Ar); 7.80–7.83 (2H, м, H Ar); 7.92 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 8.38 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 38.1 (1-CH); 116.0 (C); 116.9 (CH); 123.6 (CH); 125.7 (CH); 127.5 (CH); 127.6 (CH); 128.7 (3CH); 129.0 (2CH); 130.1 (CH); 130.9 (C); 132.0 (C); 135.7 (C); 141.8 (C); 146.9 (C); 147.9 (3-CH). Найдено, %: C 75.17; H 4.29; N 4.56.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 75.24; H 4.32; N 4.62.

**2-Нитро-1-(2-тиенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8c).** Выход 85% (метод А). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 143–145 °С ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3117 ( $\text{CH}_{\text{пирани}}$ ), 2909, 1663 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{пирани}}$ ), 1620, 1595, 1491 ( $\text{NO}_2$ ), 1462, 1452, 1437, 1350, 1327 ( $\text{NO}_2$ ), 1254, 1236, 1192, 1161, 1144, 1053, 980, 914, 816, 785, 745, 702, 687. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.31 (1H, с, 1-CH); 6.82 (1H, д, д, *J* = 5.0, *J* = 3.6, H-4 тиофен); 6.94 (1H, д, *J* = 3.6, H-3 тиофен); 7.09 (1H, д, *J* = 5.0, H-5 тиофен); 7.36 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.45–7.54 (2H, м, H Ar); 7.84 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.96 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 8.35 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 32.8 (1-CH); 115.4 (C); 116.9 (CH); 123.3 (CH); 125.5 (CH); 125.9 (CH); 126.75 (CH); 126.78 (CH); 127.8 (CH); 128.8 (CH); 130.4 (CH); 130.9 (C); 131.9 (C); 134.7 (C); 145.2 (C); 146.8 (C); 148.2 (3-CH). Найдено, %: C 65.92; H 3.57; N 4.63.  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 66.01; H 3.58; N 4.53.

**2-Нитро-1-(3-нитрофенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8d).** Выход 32% (метод А). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 214–216 °С ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3107, 3076, 1661 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{пирани}}$ ), 1618, 1597, 1530 ( $\text{NO}_2$ ), 1516 ( $\text{NO}_2$ ), 1476, 1462, 1439, 1400, 1348 ( $\text{NO}_2$ ), 1329 ( $\text{NO}_2$ ), 1246, 1234, 1198, 1165, 986, 932, 814, 752, 729, 683. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.09 (1H, с, 1-CH); 7.42–7.51 (4H, м, H Ar); 7.79 (2H, т, *J* = 8.6, H Ar); 7.85 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.88 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.02 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.4, H Ar); 8.17 (1H, т, *J* = 1.8, H-2'); 8.45 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 38.0 (1-CH); 114.5 (C); 117.1 (CH); 122.8 (CH); 123.0 (CH); 123.8 (CH); 126.1 (CH); 128.0 (CH); 129.1 (CH); 129.6 (CH); 130.4 (C); 130.9 (CH); 132.1 (C); 134.5 (C); 135.1 (CH); 143.8 (C); 147.0 (C); 148.6 (C, 3-CH). Найдено, %: C 65.64; H 3.44; N 7.97.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 65.52; H 3.47; N 8.04.

**2-Нитро-1-(4-хлорфенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен (8e).** Выход 61% (метод А). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 217–218 °С ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3057, 1661 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{пирани}}$ ), 1620, 1595, 1504 ( $\text{NO}_2$ ), 1487, 1460, 1350, 1331 ( $\text{NO}_2$ ), 1225, 1236, 1196, 1090, 1015, 986, 833, 812, 777, 743, 708, 627. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.93 (1H, с, 1-CH); 7.19–7.48 (7H, м, H Ar); 7.80–7.85 (3H, м, H Ar); 8.37 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 37.6

(1-CH); 115.4 (C); 116.9 (CH); 123.4 (CH); 125.8 (CH); 127.7 (CH); 128.8 (CH); 128.9 (2CH); 130.3 (2CH); 130.4 (CH); 130.7 (C); 132.0 (C); 133.4 (C); 135.2 (C); 140.3 (C); 146.9 (C); 148.0 (3-CH). Найдено, %: С 67.60; Н 3.51; N 4.22. C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.57; Н 3.58; N 4.15.

**1-(4-Метоксифенил)-2-нитро-1H-бензо[f]хромен (8f).** Выход 80% (метод А). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 165–167 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3069, 3034, 3005, 2967, 2930, 2897, 2832, 1665 (C=C<sub>пирани</sub>), 1608, 1593, 1508 (NO<sub>2</sub>), 1462, 1437, 1398, 1331 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1234, 1194, 1177, 1153, 1038, 988, 825, 748. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.70 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.90 (1H, с, 1-CH); 6.75 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'); 7.26 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'); 7.36 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.39–7.48 (2H, м, H Ar); 7.79–7.82 (2H, м, H Ar); 7.91 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 8.35 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 37.3 (1-CH); 55.3 (OCH<sub>3</sub>); 114.0 (2CH); 116.1 (C); 116.9 (CH); 123.6 (CH); 125.7 (CH); 127.6 (CH); 128.7 (CH); 130.0 (3CH); 130.9 (C); 132.0 (C); 134.1 (C); 135.8 (C); 146.8 (C); 147.6 (3-CH); 158.8 (C–OMe). Найдено, %: С 71.98; Н 4.49; N 4.30. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 72.06; Н 4.54; N 4.20.

**1-(3,4-Диметоксифенил)-2-нитро-1H-бензо[f]хромен (8g).** Выход 60% (метод А). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 148–150 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2951, 2924, 2833, 1670 (C=C<sub>пирани</sub>), 1595, 1512 (NO<sub>2</sub>), 1462, 1443, 1329 (NO<sub>2</sub>), 1240, 1231, 1194, 1136, 1022, 820, 746. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.76 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.81 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.91 (1H, с, 1-CH); 6.69 (1H, д, *J* = 8.2, H-5'); 6.81 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 2.1, H-6'); 6.90 (1H, д, *J* = 2.1, H-2'); 7.37 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.41–7.49 (2H, м, H-8,9); 7.81 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.92 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.35 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 37.6 (1-CH); 55.9 (OCH<sub>3</sub>); 56.1 (OCH<sub>3</sub>); 111.2 (CH); 112.3 (CH); 116.0 (C); 116.9 (CH); 121.4 (CH); 123.6 (CH); 125.7 (CH); 127.6 (CH); 128.7 (CH); 130.0 (CH); 131.0 (C); 132.0 (C); 134.4 (C); 135.7 (C); 146.9 (C); 147.6 (3-CH); 148.3 (C); 149.0 (C). Найдено, %: С 69.50; Н 4.66; N 3.79. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.41; Н 4.72; N 3.85.

**2-Нитро-1-(3,4,5-триметоксифенил)-1H-бензо[f]хромен (8h).** Выход 45% (метод А). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 155–156 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2992, 2938, 2837, 1667 (C=C<sub>пирани</sub>), 1591, 1504 (NO<sub>2</sub>), 1464, 1423, 1331 (NO<sub>2</sub>), 1233, 1190, 1128, 1007, 816, 779, 760, 748. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.74 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.75 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 5.91 (1H, с, 1-CH); 6.53 (2H, с, H-2',6'); 7.38 (1H, д, *J* = 9.0, H-5); 7.43–7.52 (2H, м, H-8,9); 7.83 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.93 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 8.36 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 38.2 (1-CH); 56.3 (2OCH<sub>3</sub>); 60.8 (OCH<sub>3</sub>); 106.3 (2',6'-CH); 115.7 (C); 116.9 (CH); 123.6 (CH); 125.8 (CH); 127.7 (CH); 128.8 (CH); 130.2 (CH); 131.0 (C); 132.0 (C); 135.6 (C); 137.3 (C); 137.5 (C); 146.9 (C); 147.7 (3-CH); 153.4 (C-3',5'). Найдено, %: С 67.11; Н 4.89; N 3.42. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 67.17; Н 4.87; N 3.56.

**1-(1,3-Бензодиоксол-5-ил)-2-нитро-1H-бензо[f]хромен (8i).** Выход 46% (метод А). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 198–200 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3117, 2880, 1659 (C=C<sub>пирани</sub>), 1620, 1597, 1501 (NO<sub>2</sub>), 1487, 1464, 1439, 1362, 1333 (NO<sub>2</sub>), 1256, 1242, 1194, 1038, 988, 937, 926, 818, 745. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.83 (1H, д, *J* = 1.4) и 5.86 (1H, д, *J* = 1.4, OCH<sub>2</sub>O); 5.87 (1H, с, 1-CH); 6.66 (1H, д, *J* = 8.0, H-5'); 6.76 (1H, д, *J* = 1.8, H-2'); 6.87 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.8, H-6'); 7.35 (1H, д, *J* = 8.9, H-5); 7.44 (1H, д, д, д, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 1.1) и 7.49 (1H, д, д, д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-8,9); 7.80–7.83 (2H, м, H Ar); 7.92 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 8.34 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 37.7 (1-CH); 101.2 (OCH<sub>2</sub>O); 108.2 (CH); 109.3 (CH); 115.9 (C); 117.0 (CH); 122.6 (CH); 123.6 (CH); 125.7 (CH); 127.6 (CH); 128.8 (CH); 130.1 (CH); 130.9 (C); 132.0 (C); 135.6 (C); 135.7 (C); 146.8 (C); 146.9 (C); 147.7 (3-CH); 148.0 (C). Найдено, %: С 69.06; Н 3.73; N 3.95. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.16; Н 3.77; N 4.03.

**2-Нитро-1-(2-хлорфенил)-1H-бензо[f]хромен (8j).** Выход 26% (метод В). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 177–178 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3115, 3024, 1663 (C=C<sub>пирани</sub>), 1595, 1493 (NO<sub>2</sub>), 1327 (NO<sub>2</sub>), 1242, 1228, 1194, 956, 814, 743, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.34 (1H, с, 1-CH); 7.05–7.12 (2H, м, H Ar); 7.18–7.20 (1H, м, H Ar); 7.30–7.36 (2H, м, H Ar); 7.44 (1H, д, д, д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-8); 7.52 (1H, д, д, д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-9); 7.81 (2H, д, *J* = 9.4, H Ar); 8.15 (1H, д, *J* = 8.5,

H Ar); 8.46 (1H, c, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 35.4 (1-CH); 116.1 (C); 117.0 (CH); 123.7(CH); 125.8 (CH); 127.5 (CH); 127.8 (CH); 128.7 (CH); 128.8 (CH); 130.2 (CH); 130.3 (CH); 131.2 (C); 131.6 (CH); 131.8 (C); 133.5 (C); 134.8 (C); 139.4 (C); 147.0 (C); 148.6 (3-CH). Найдено, %: C 67.63; H 3.49; N 4.23.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ . Вычислено, %: C 67.57; H 3.58; N 4.15.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания на научно-исследовательскую работу № 2014/199 с использованием научного оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВПО "СамГТУ" "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 459 (1976).
2. E. V. Babaev, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **29**, 796 (1993). [*Химия гетероцикл. соединений*, 937 (1993).]
3. Z. He, A. Zajdlik, A. K. Yudin, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1029 (2014).
4. V. A. Osyanin, E. A. Ivleva, Yu. N. Klimochkin, *Synth. Commun.*, **42**, 1832 (2012).
5. L. René, *Synthesis*, 69 (1989).
6. V. A. Osyanin, D. V. Osipov, M. R. Demidov, Yu. N. Klimochkin, *J. Org. Chem.*, **79**, 1192 (2014).
7. V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Yu. N. Klimochkin, *J. Org. Chem.*, **78**, 5505 (2013).
8. T. B. Samarakoon, M. Y. Hur, R. D. Kurtz, P. R. Hanson, *Org. Lett.*, **12**, 2182 (2010).
9. D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin, *Russ. J. Org. Chem.*, **49**, 398 (2013). [*Журн. орган. химии*, **49**, 412 (2013).]
10. J. B. Littman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1655 (1930).
11. H. R. Snyder, J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4230 (1948).
12. W. R. Brode, J. B. Littman, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1531 (1931).
13. M. Faulques, L. René, R. Royer, *Synthesis*, 260 (1982).
14. T. Severin, B. Brück, *Chem. Ber.*, **98**, 3847 (1965).

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

Поступило 12.07.2014  
После доработки 10.09.2014