

## Синтез 1-функционально замещенных производных ди- и тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]- и [2,3-*h*]изохинолинов

Татьяна С. Вшивкова<sup>1</sup>, Алексей А. Горбунов<sup>1</sup>, Ольга А. Майорова<sup>1</sup>, Павел А. Слепухин<sup>2,3</sup>, Максим Л. Исенов<sup>2</sup>, Юрий В. Шкляев<sup>1\*</sup>

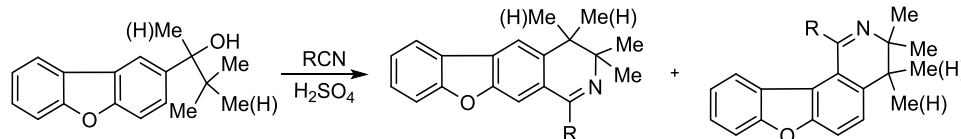
<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН,  
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия; e-mail: yushka@newmail.ru

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22/ ул. Академическая, 20, Екатеринбург 620219, Россия  
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия

Поступило 13.11.2015

Принято 14.12.2015



В условиях реакции Риттера получены 1-замещенные производные 3,3-ди- и 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуороизохинолина линейного и ангулярного строения. Обсуждены их стереохимические особенности.

**Ключевые слова:** 3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолины, 3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолины, реакция Риттера.

Аннелированные гетероциклические системы, содержащие два гетероцикла, давно привлекают внимание исследователей. Так, большую группу алкалоидов составляют производные  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -карболинов,<sup>1</sup> например изокриптолепин.<sup>2</sup> Хорошо известны производные пиридо[4,3-*b*]карбазола, например эллиптицин.<sup>3,4</sup> К примерам аннелированных гетероциклов, содержащих различные гетероатомы, можно отнести алкалоид с противораковым действием ламелларин.<sup>5</sup>

Ранее нами было показано, что при конденсации аренов, содержащих *орто*-расположенные донорные заместители, с  $\alpha$ -разветвленными альдегидами и нитрилами в концентрированной серной кислоте образуются производные 3,4-дигидроизохинолина.<sup>6–13</sup>

В настоящей работе была изучена возможность синтеза из дибензофурана в условиях реакции Риттера 1-*R*-3,3-диметил- и 1-*R*-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуороизохинолинов как представителей гетероциклической системы с двумя разными гетероатомами, расположенными в разных циклах. Можно было предполагать течение реакции по пути, аналогичному реакциям структурно сходных анизолы,<sup>14</sup> *о*-замещенных анизолов<sup>15,16</sup> и 2,6-диалкилфенолов<sup>17</sup> с  $\alpha$ -разветвленными альдегидами и нитрилами, который при-

водил бы к производным 2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-онов **1** (схема 1). Было установлено, что при взаимодействии дибензофурана, изомаляного альдегида и метилтиоцианата в среде концентрированной серной кислоты в следовых количествах образуется

Схема 1

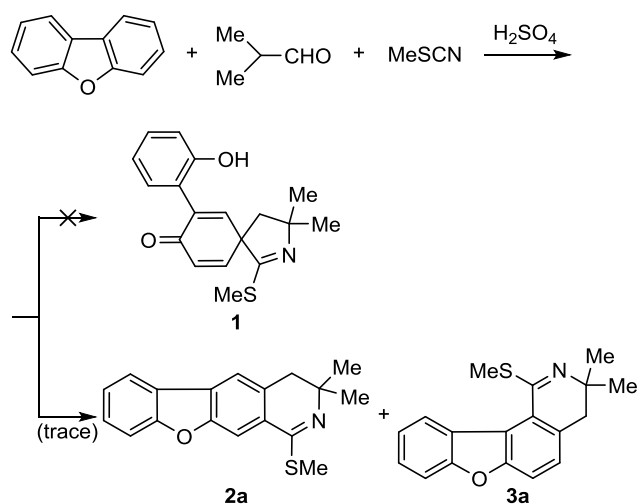
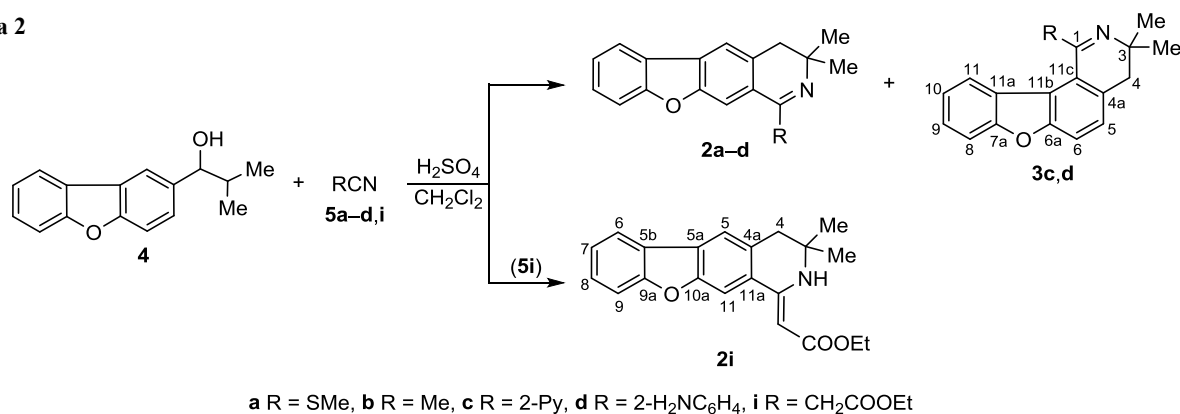


Схема 2



смесь региоизомерных 3,3-диметил-3,4-дигидробензофууроизохинолинов **2a** и **3a** (в соотношении 7:1 по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа реакционной смеси). Увеличение времени реакции с 1 до 4 ч не приводит к заметному изменению выхода соединений **2a** и **3a**, образования продуктов типа **1** не установлено.

Для увеличения выходов 3,3-диметил-3,4-дигидробензофууроизохинолинов **2** и **3** был проведен линейный синтез на основе 1-(добензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-ола (**4**) и нитрилов **5a–d,i** в концентрированной серной кислоте (схема 2). В литературе описаны способы получения бензофуоро[2,3-*g*]изохинолинов,<sup>18–20</sup> бензофуоро[2,3-*h*]изохинолинов,<sup>21</sup> бензофуоро[3,2-*g*]изохинолинов,<sup>22–24</sup> примеров получения 3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]- и [2,3-*h*]изохинолинов не найдено.

Образовавшиеся с суммарным выходом 31–80% продукты реакции были очищены кристаллизацией (соединения **2a,i**) или разделены колоночной хроматографией. Соотношение изомеров **2** и **3** зависит от характера нитрила: для алифатических нитрилов наблюдается региоселективное образование соединений типа **2**, а ароматические нитрилы дают смесь региоизомеров **2** и **3** в соотношении от 1:0 до 1:2. Строение соединений **2a–d,i** и **3c,d** установлено на основании ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс-спектров и данных элементного анализа. Строение соединений **2i** и **3c** дополнительно подтверждено с помощью спектров COSY, HSQC и

НМВС, что позволило выполнить в спектрах ЯМР полное отнесение сигналов атомов водорода и углерода. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a–d,i** и **3c** присутствует синглет группы CH<sub>3</sub> при атоме C-3 и синглет группы 4-CH<sub>2</sub>. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **3d** наблюдаются два синглета 3-CH<sub>3</sub> при 0.93 и 1.50 м. д., протоны 4-CH<sub>2</sub> представлены в виде двух дублетов при 2.66 и 2.88 м. д. с геминальной КССВ 15.0 Гц. Сигнал ароматического протона H-6 в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений линейного строения **2a–d,i** наблюдается в слабopольной области 7.74–7.92 м. д. (нумерация атомов приведена на схеме 2). Соответствующий же ему протон H-11 в спектрах соединений углулярного строения **3c,d** расположен в более сильном поле (5.84 и 6.29 м. д. соответственно), что свидетельствует о расположении ароматического цикла заместителя, находящегося в положении 1, вблизи протона H-11, в бензофурановом фрагменте, и подтверждает предложенное строение 3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолинов **3c,d**.

Предполагаемый механизм реакции включает образование карбиммониевого иона **A**<sup>6</sup> и атаку его электрофильного центра на то или другое *орто*-положение (пути a1, a2) или *инсо*-атаку с образованием спиро-с-комплекса **B0** (путь b) и последующим 1,2-сигма-тропным сдвигом по связи C(1)–арен,<sup>25</sup> который также может идти в двух направлениях (схема 3).

В работе Шкляева с сотр.<sup>25</sup> показано, что при взаимодействии содержащего четыре соседние метильные

Схема 3

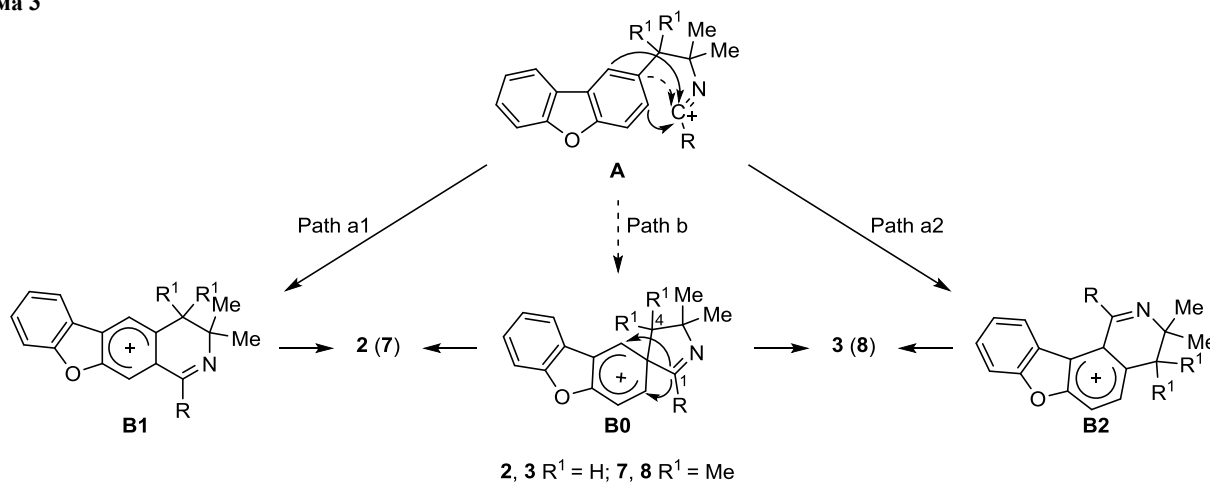
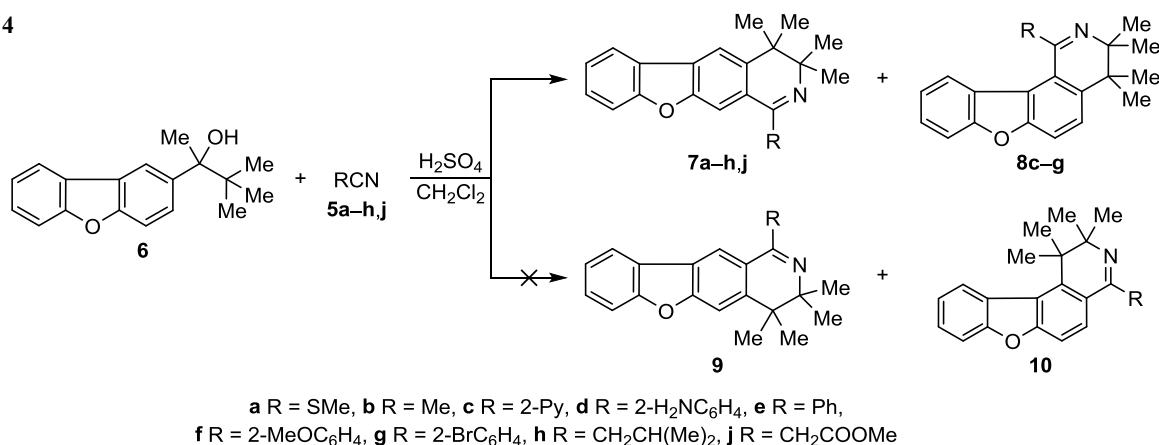
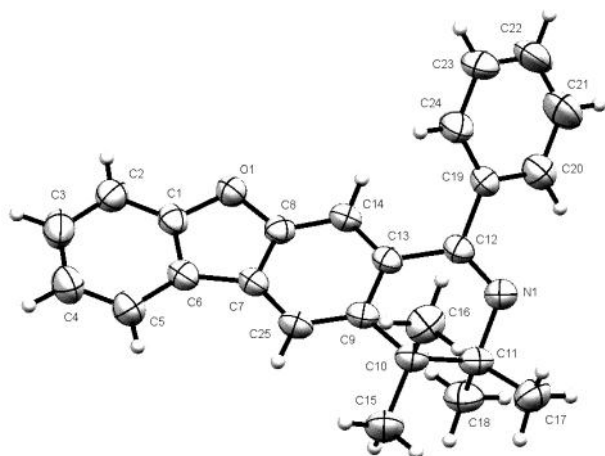


Схема 4

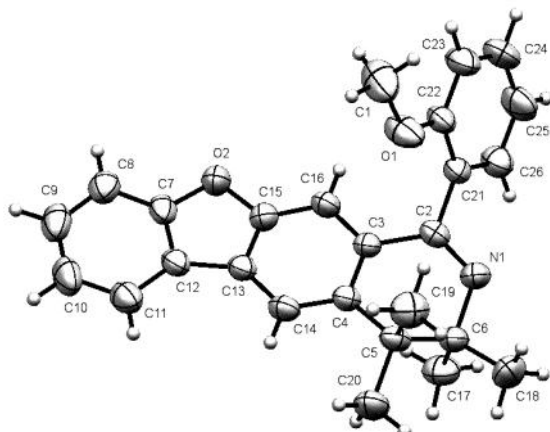


группы 3,3-диметил-2-(4-метоксифенил)бутан-2-ола с нитрилами происходит образование 1-R-3,3,4,4-тетраметил-6-метокси-3,4-дигидроизохинолинов, т. е. происходит изменение взаимного положения в цикле метоксигруппы и алкильной цепи, что связано, вероятно, с протеканием реакции по пути, аналогичному пути b, с последующим сигматропным сдвигом по связи C(4)–арен. Мы предприняли попытку и в случае дибензофурана изменить региоселективность

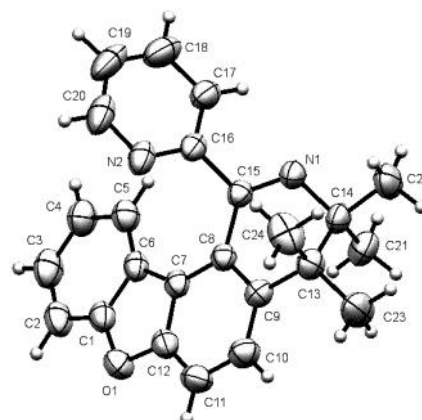
реакции гетероциклизации введением дополнительных метильных групп в карбинол. Было установлено, что при взаимодействии 2-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-3,3-диметилбутан-2-ола (**6**) с нитрилами **5a–h,j** в концентрированной серной кислоте образуется смесь региоизомеров **7** и **8** (схема 4), соединений типа **9** и **10** не обнаружено. В связи с этим более вероятным мы считаем протекание реакции по путям a1, a2. Моделирование хода реакции с помощью полумпирических расчетов (метод PM3) это подтверждает. Согласно расчету, интермедиаты **B1** и **B2** на 2–5 ккал/моль более устойчивы, чем **B0**.



**Рисунок 1.** Структура соединения **7e** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.



**Рисунок 2.** Структура соединения **7f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.



**Рисунок 3.** Структура соединения **8c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

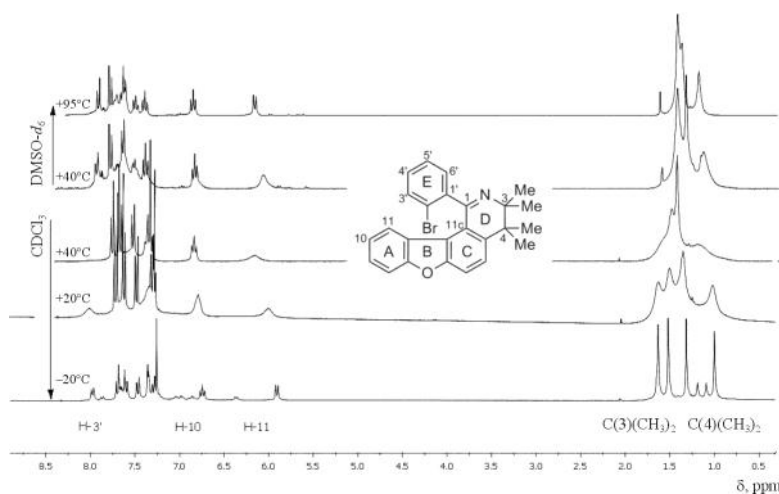


Рисунок 4. Эволюция сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **8g** при изменении температуры от  $-20$  до  $+95$  °С.

нению **8c**, а соединения **7** – соединениям **7e,f**. Вещества кристаллизуются в centrosymmetric пространственных группах. Отсутствие элементов симметрии в молекуле и, по-видимому, достаточно высокие барьеры инверсии дигидропиридинового цикла, что обсуждается ниже, позволяют говорить о совместной кристаллизации двух энантиомерных форм, т. е. кристаллы соединений **7e,f** и **8c** являются рацематами.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений угловатого строения **8c–g** наблюдается, как и в случае соединения **3c**, смещение в более сильное поле (5.89–6.75 м. д.) сигналов протонов H-11 и H-10, объясняющееся экранированием этих атомов ароматическим циклом E (рис. 4), что подтверждается данными РСА соединения **8c**. Так, измеренное расстояние от центра атомов пиридинового цикла до атома H-11 (в структурном эксперименте это протон при атоме C(5), рис. 3) составляет 2.75 Å, что сопоставимо с длинами водородной связи. Такое расстояние вполне допускает взаимодействие протона с  $\pi$ -системой ароматического цикла.

Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **7c–h,j** и **8c,e–g**, записанных при комнатной температуре, характерно

значительное уширение сигналов четырех метильных групп C(3)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и C(4)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а в спектрах соединений **8f,g** наблюдается также уширение сигналов H-11, H-10 и H-3' (нумерация атомов приведена на рис. 4). Мы связываем это с инверсией (переходом "полукресло"–"полукресло") кольца D, сопровождающейся маятниковым движением заместителя в положении 1. В случае соединений с замещенными арилами **7d,f**, **8f,g** и пиридилом **7c**, **8c** инверсия является невырожденной. При поиске для соединений **7**, **8** энергетического барьера инверсии как превышения над энергиями конформеров энергии переходного состояния между ними оказывается, что по полуэмпирическому расчету (PM3) у соединений **7** он составляет 6–7 ккал/моль, а у соединений **8** – 9–10 ккал/моль. Аналогичный расчет для 3,3-диметильных производных дает значительно меньшие значения: для соединений **2** – 1–2 ккал/моль, для соединений **3** – 3–4 ккал/моль. Изменение высоты барьера в три раза объясняет, на наш взгляд, качественную разницу между узкими сигналами диметильных производных и уширенными – тетраметильных: очевидно, скорость конформационного превращения

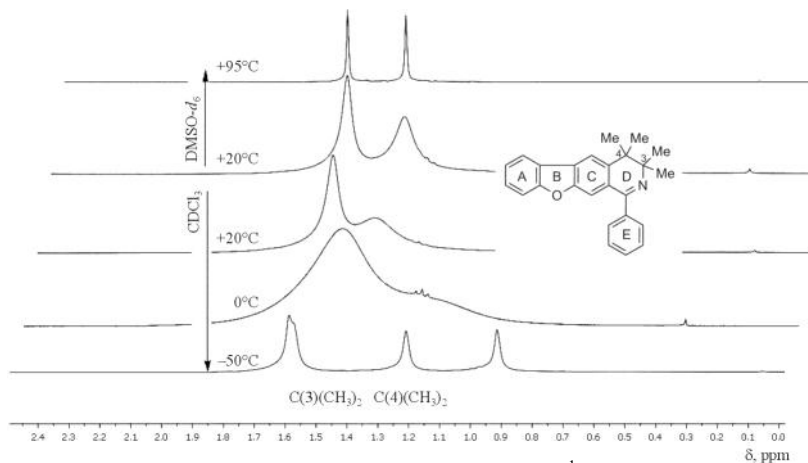


Рисунок 5. Эволюция сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **7e** при изменении температуры от  $-50$  до  $+95$  °С.

при комнатной температуре попадает, с точки зрения динамического ЯМР, в область быстрого обмена в первом случае и промежуточного – во втором.

На примере соединений **7d–g** изучена температурная эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений линейного строения **7**. На рис. 5 изображено изменение сильно-полюсной части спектра соединения **7e**. При  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  аксиальные и экваториальные метильные группы наблюдаются в виде четырех (несколько уширенных) синглетов, причем сближены сигналы викалиальных групп. Около  $0\text{ }^\circ\text{C}$  экваториальные и аксиальные сигналы сливаются, при  $95\text{ }^\circ\text{C}$  узкие синглеты представляют геминальные метилы. У соединений **7f, g** коалесценция наблюдается при более высоких температурах –  $30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ , что говорит о более медленной инверсии.

Температурная эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  угловых соединений **8** исследована на примере соединений **8c, d, g**. Соединение **8d** выделяется из ряда тем, что его метильные группы дают четыре узких сигнала при комнатной (а не отрицательной) температуре. Вероятно, замедление инверсии связано с существованием водородной связи между азотом цикла и орто-аминогруппой. Заметное уширение сигналов происходит только выше  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , коалесценция – примерно при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . У соединений **8c, g** коалесценция наблюдается примерно при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 приведено изменение спектра соединения **8g**. В слабополюсной области спектра наблюдаемые при  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  уширенные сигналы протонов Н-11, Н-3' и Н-10 эволюционируют при  $+95\text{ }^\circ\text{C}$  в два дублета и триплет соответственно. В этом же температурном интервале четыре уширенных сигнала метильных групп не полностью превращаются в два уширенных синглета. При понижении температуры до  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  хорошо виден менее интенсивный второй ряд сигналов другого конформера (соотношение по интегралам  $\sim 10:3$ ), который можно рассматривать и как поворотный изомер с противоположным положением атома брома (см. файл сопроводительной информации).

Возможность вращения арильного заместителя в положении 1 вокруг связи  $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(1')$  для угловых соединений **8d–g** приходится исключить, так как, согласно полуэмпирическому расчету по методу PM3, при варьировании торсионного угла  $\text{C}(11\text{c})\text{--}\text{C}(1)\text{--}\text{C}(1')\text{--}\text{C}(2)$  превышение энергии уплощенного конформера (угол около  $180^\circ$ ) над энергией устойчивого (угол близок прямому) конформера больше  $240\text{ ккал/моль}$  (при повороте через менее затрудненную сторону). Для соединений **7d–g** и **8c** это значение также существенно и составляет  $32\text{--}49\text{ ккал/моль}$ , а для соединения **7c** – только  $5\text{ ккал/моль}$ , что уже сопоставимо с расчетным барьером инверсии. В кристаллах линейного **7f** и углового **8c** соединений, по данным РСА, поворотные изомеры отсутствуют: видимо, заместители занимают только одно, энергетически более выгодное, положение (рис. 1 и 3).

Таким образом нами показано, что взаимодействие 1-(добензо[*b, d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-ола или 2-(добензо[*b, d*]фуран-2-ил)-3,3-диметилбутан-2-ола в

условиях реакции Риттера с алифатическими нитрилами протекает региоселективно с образованием 1-замещенных 3,3-ди- и 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофура[3,2-*g*]изохинолинов, а с ароматическими нитрилами приводит к получению смеси соответствующих 3,3-ди- и 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофура[3,2-*g*]- и [2,3-*h*]изохинолинов. Наличие четырех, а не двух метильных групп в аннелированном дигидропиридиновом цикле замедляет его инверсию (переход "полукресло"–"полукресло"), что проявляется уширением ряда сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Bruker IFS-66/S в тонкой пленке. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Varian Mercury plus 300 (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС (0.055 м. д.). Эксперименты динамического ЯМР  $^1\text{H}$  выполнены на приборе Varian Mercury plus 300 (300 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+40\text{ }^\circ\text{C}$ ) и в  $\text{DMSO-}d_6$  ( $20\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ ). Двумерные эксперименты ( $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$  COSY) для соединений **3c** и **2i** выполнены на спектрометре Bruker Avance III HD (400 МГц). Масс-спектры и хроматограммы записаны на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B (колонка HP-5ms,  $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$ ,  $0.25\text{ мкм}$ , газ-носитель – гелий, ионизация ЭУ, 70 эВ). При анализе соединений **2i** и **7j** зарегистрированы продукты декарбэтоксилирования, образовавшиеся в результате термолитического распада соединений в испарителе, хроматографически и масс-спектрально идентичные соединениям **2b** и **7b** соответственно. Элементный анализ выполнен на анализаторе Leco CHNS-932. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP40. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проведен методом ТСХ на пластинках Sorbfil (УФ-254), проявление УФ светом и 0.5% раствором *para*-хлоранила в толуоле. Для колоночной хроматографии использован силикагель (0.06–0.20 мм, Alfa Aesar). Компьютерное моделирование молекул выполнено при помощи программного обеспечения HyperChem 7.01 (trial version). Переходные состояния между инверсными формами найдены методом синхронного перехода.

#### 1-(Добензо[*b, d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-он.

К суспензии 16.0 г (120 ммоль)  $\text{AlCl}_3$  в 40 мл дихлорэтана при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 11 мл (105 ммоль) хлорангидрида изомасляной кислоты. Затем добавляют 16.8 г (100 ммоль) добензофурана в 40 мл дихлорэтана, поддерживая температуру  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Перемешивают 1 ч, оставляют при комнатной температуре на ночь. Выливают осторожно на 60 г измельченного льда. Добавляют 4 мл конц.  $\text{HCl}$ . Отделяют слои. Водный слой экстрагируют дихлорэтаном. Органический слой и экстракты промывают водой, затем 25 мл 2% раствора  $\text{NaOH}$ , снова водой. Сушат над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Дихлорэтан отгоняют.<sup>26a</sup> Очищают перегонкой при температуре  $248\text{--}249\text{ }^\circ\text{C}$  (18 мм рт. ст.). Выход 17.5 г (73%), белый

осадок, т. пл. 55–57 °С (MeOH) (т. пл. 57 °С<sup>27</sup>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3063, 2971, 1678, 1591, 1198. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.27 (6H, д,  $J = 6.6$ , 2CH<sub>3</sub>); 3.67 (1H, септ,  $J = 6.6$ , CH); 7.37 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.48 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.58 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.59 (1H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 7.99 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 8.10 (1H, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 1.8$ , H Ar); 8.58 (1H, д,  $J = 1.8$ , H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.2; 35.2; 111.3; 111.6; 120.7; 121.3; 123.1; 123.5; 124.3; 127.6; 127.7; 131.1; 156.5; 158.4; 203.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 238 [M]<sup>+</sup> (19), 195 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100), 167 [M–COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (23), 139 (34). Найдено, %: C 80.39; H 5.82. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 80.65; H 5.92.

**1-(Дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-ол (4).** К суспензии 3.0 г (80 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 40 мл EtOH при перемешивании и охлаждении добавляют 19.0 г (80 ммоль) 1-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-она в 100 мл EtOH. Перемешивают при температуре 30 °С в течение 2 ч, затем 1 ч при 20–25 °С. Отгоняют EtOH. Добавляют 30 мл 10% водного раствора NaOH. Экстрагируют Et<sub>2</sub>O. Сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отгоняют Et<sub>2</sub>O. Выход 13.1 г (68%), белый осадок, т. пл. 64–66 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3405, 3054, 2961, 2874, 1595, 1474, 1196. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.81 (3H, д,  $J = 6.6$ , CH<sub>3</sub>); 1.46 (3H, д,  $J = 6.6$ , CH<sub>3</sub>); 1.95 (1H, уш. с, OH); 1.98–2.09 (1H, м, (CH<sub>3</sub>)CH); 4.51 (1H, д,  $J = 7.2$ , СНОН); 7.24–7.57 (4H, м, H Ar); 7.90–7.95 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 18.3; 19.0; 35.5; 80.0; 111.0; 111.5; 118.4; 120.5; 122.5; 124.0; 124.1; 125.7; 127.0; 138.3; 155.5; 156.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 240 [M]<sup>+</sup> (12), 197 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100), 169 (79), 141 (16), 139 (19), 115 (11). Найдено, %: C 79.68; H 6.68. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 79.97; H 6.71.

**1-(Дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2,2-диметилпропан-1-он.** К суспензии 16.0 г (120 ммоль) AlCl<sub>3</sub> и 16.8 г (100 ммоль) дибензофурана в 60 мл дихлорэтана при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 12.5 мл (105 ммоль) хлорангидрида триметилуксусной кислоты. Далее по методике синтеза 1-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-она. Очищают перегонкой при температуре 192–193 °С (5 мм рт. ст.). Выход 15.3 г (61 %), белые кристаллы, т. пл. 60.5–61.0 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3064, 2972, 1673, 1593, 1469. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.43 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 7.37 (1H, т. д,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.49 (1H, т. д,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.56 (1H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.58 (1H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.91 (1H, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 1.8$ , H Ar); 7.98 (1H, д,  $J = 7.5$ ,  $J = 0.9$ , H Ar); 8.38 (1H, д,  $J = 1.8$ , H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 28.2; 28.4; 44.1; 111.0; 111.8; 120.8; 121.4; 123.1; 123.8; 124.0; 127.7; 128.1; 133.1; 156.7; 157.4; 207.7. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 252 [M]<sup>+</sup> (5), 195 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (100), 167 [M–COC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (15), 139 (29). Найдено, %: C 80.65; H 6.70. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 80.93; H 6.39.

**2-(Дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-3,3-диметилбутан-2-ол (6).** К 1.75 г (72 ммоль) Mg в 10 мл Et<sub>2</sub>O при охлаждении по каплям добавляют 5.2 мл (84 ммоль) MeI в 20 мл Et<sub>2</sub>O, затем нагревают на водяной бане 30 мин, далее при перемешивании по каплям добавляют 15.0 г

(60 ммоль) 1-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2,2-диметилпропанон-1-она в 20 мл Et<sub>2</sub>O. По окончании добавления нагревают на водяной бане 2 ч. Оставляют на ночь. Добавляют 7 г раздробленного льда. Промывают 30% водным раствором NH<sub>4</sub>Cl. Эфирный слой отделяют, водный – экстрагируют Et<sub>2</sub>O (3 × 20 мл). Объединенные эфирные слои промывают водой. Сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отгоняют Et<sub>2</sub>O.<sup>26b</sup> Очищают перегонкой при температуре 203 °С (5 мм рт. ст.). Выход 11.2 г (70%), белые кристаллы, т. пл. 82–83 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3574, 3480, 3057, 2969, 1594, 1470. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.95 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 1.67 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.76 (1H, с, OH); 7.29 (1H, т. д,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.2$ , H Ar); 7.36–7.44 (2H, м, H Ar); 7.51 (2H, т,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.92 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.02 (1H, д,  $J = 1.2$ , H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 25.7; 25.8; 38.1; 78.7; 109.8; 111.6; 119.1; 120.5; 122.5; 123.1; 124.5; 126.5; 126.9; 140.8; 154.9; 156.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268 [M]<sup>+</sup> (0.3), 211 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (68), 193 [M–H<sub>2</sub>O–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (15). Найдено, %: C 80.34; H 7.54. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 80.56; H 7.51.

**Взаимодействие 1-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-2-метилпропан-1-ола (4) или 2-(дибензо[*b,d*]фуран-2-ил)-3,3-диметилбутан-2-ола (6) с нитрилами 5a–j (общая методика).** Смесь 2.0 ммоль нитрила 5a–j и 2.0 ммоль соединения 4 или 6 в 1 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют по каплям при перемешивании к 1 мл 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, охлажденной до 5–10 °С. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при 20–25 °С, потом выливают на 15–20 г измельченного льда, перемешанного с 6 мл NH<sub>4</sub>OH. Экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 мл), объединенные экстракты промывают H<sub>2</sub>O, сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют. Остаток кристаллизуют или хроматографируют.

**3,3-Диметил-1-метилсульфанил-3,4-дигидробензофуро[3,2-*g*]изохинолин (2a)** получают из соединений 4 и 5a. Очищают кристаллизацией. Выход 340 мг (57%), светло-желтый кристаллический порошок, т. пл. 130–132 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660, 1596, 1566, 1514. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (6H, с, 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.46 (3H, с, SCH<sub>3</sub>); 2.83 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 7.31 (1H, т,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.45 (1H, т,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.54 (1H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 7.66 (1H, с, H-5); 7.87 (1H, с, H-11); 7.89 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 12.4; 28.2; 39.6; 56.1; 108.0; 111.7; 119.5; 120.8; 122.7; 123.4; 125.9; 127.2; 127.6; 130.6; 154.7; 157.0; 160.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 295 [M]<sup>+</sup> (38), 294 [M–H]<sup>+</sup> (23), 280 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 206 (31). Найдено, %: C 73.26; H 5.86; N 4.41; S 10.61. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NOS. Вычислено, %: C 73.19; H 5.80; N 4.74; S 10.85.

**1,3,3-Триметил-3,4-дигидробензофуро[3,2-*g*]изохинолин (2b)** получают из соединений 4 и 5b. Очищают хроматографией (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ацетон, 15:1). Выход 160 мг (31%), светло-желтый кристаллический порошок, т. пл. 105–107 °С (EtOAc–гексан). R<sub>f</sub> 0.25 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ацетон, 10:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2963, 2923, 1623, 1570, 1454. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.23 (6H, с, 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.46 (3H, с, 1-CH<sub>3</sub>); 2.83 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 7.34 (1H, т. д,  $J = 7.5$ ,  $J = 0.9$ , H Ar); 7.47 (1H, т.

д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.9$ , Н Ar); 7.57 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.68 (2H, с, Н-5,11); 7.93 (1H, д,  $J = 7.5$ , Н-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.6; 27.9; 39.3; 54.1; 108.7; 111.8; 119.7; 120.9; 122.9; 123.6; 127.6; 127.7; 131.1; 155.1; 157.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 263  $[\text{M}]^+$  (100), 262  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (20), 248  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (85), 222  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$  (13), 221  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$  (72), 220 (29), 207  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$  (15), 206 (16), 205 (28). Найдено, %: С 82.11; Н 6.75; N 5.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 82.10; Н 6.51; N 5.32.

**3,3-Диметил-1-(пиридин-2-ил)-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин (2с) и 3,3-диметил-1-(пиридин-2-ил)-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолин (3с)** получают из соединений **4** и **5с**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –ацетон, 20:1).

**Соединение 2с.** Выход 160 мг (25%), белый кристаллический порошок, т. пл. 109–111 °С (EtOAc–гексан).  $R_f$  0.23 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –ацетон, 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (6H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 2.92 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 7.24–7.33 (2H, м, Н Ar); 7.39 (1H, т. д,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.2$ , Н Ar); 7.46 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н Ar); 7.51 (1H, с, Н-5); 7.69 (1H, с, Н-11); 7.74–7.81 (2H, м, Н Ar); 7.88 (1H, д,  $J = 7.5$ , Н Ar); 8.62 (1H, д,  $J = 4.8$ , Н Py). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.4; 39.2; 55.2; 111.7 (2C); 119.7; 120.9; 122.7; 123.7 (2C); 124.0; 126.0 (2C); 127.7; 132.1; 137.0; 148.5; 154.7; 157.1; 157.5; 162.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 326  $[\text{M}]^+$  (32), 311  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (100), 270  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$  (39). Найдено, %: С 80.75; Н 5.49; N 8.46.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 80.96; Н 5.56; N 8.58.

**Соединение 3с.** Выход 360 мг (55%), белый кристаллический порошок, т. пл. 138–140 °С (EtOH).  $R_f$  0.40 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –ацетон, 10:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1585, 1564, 1464. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.37 (6H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 2.94 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 5.84 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н-11); 6.79 (1H, т. д,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.2$ , Н-10); 7.28 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.2$ , Н-9); 7.32–7.40 (2H, м, Н-5, Н-5 Py); 7.49 (1H, д,  $J = 8.1$ , Н-8); 7.65 (1H, д,  $J = 8.4$ , Н-6); 7.86 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.00 (1H, д,  $J = 7.5$ , Н-3 Py); 8.49 (1H, д,  $J = 4.2$ , Н-6 Py). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.6 ( $\text{CH}_3$ ); 39.4 (4- $\text{CH}_2$ ); 54.4 (C-3); 110.8 (C-8); 113.6 (C-6); 121.0 (C-11a(C-11b)); 121.5 (C-10); 122.3 (C-11b(C-11a)); 123.1 (C-3 Py); 123.3 (C-11); 123.6 (C-5 Py); 126.3 (C-9); 126.8 (C-5); 133.1 (C-4a,11c); 136.8 (C-4 Py); 149.1 (C-6 Py); 155.4 (C-6a); 156.2 (C-7a); 158.3 (C-2 Py); 162.7 (C-1). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 326  $[\text{M}]^+$  (36), 311  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (100), 270  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$  (44). Найдено, %: С 80.69; Н 5.58; N 8.51.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 80.96; Н 5.56; N 8.58.

**2-(3,3-Диметил-3,4-дигидробензофуоро-[3,2-*g*]изохинолин-1-ил)анилин (2d) и 2-(3,3-диметил-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолин-1-ил)анилин (3d)** получают из соединений **4** и **5d**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 6:1).

**Соединение 2d.** Выход 270 мг (40%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 127.5–128.5 °С (2-PrOH).  $R_f$  0.20 (гексан–EtOAc, 6:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3456, 3329, 2965, 2928, 1612, 1554, 1491. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.27 (6H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 2.87 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 4.92 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.67–6.74 (2H, м, Н Ar); 7.11–7.19 (2H, м, Н Ar); 7.28 (1H, т,  $J = 7.5$ , Н Ar); 7.37–7.48 (2H, м,

Н Ar); 7.42 (1H, с, Н-5); 7.68 (1H, с, Н-11); 7.89 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.8; 39.1; 54.9; 99.9; 111.8; 116.9; 117.1; 119.7; 120.9; 121.7; 122.8; 123.5; 126.0; 127.1; 127.8; 129.8; 130.8; 132.2; 146.6; 154.7; 157.1; 164.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 340  $[\text{M}]^+$  (30), 339  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (100), 323  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$  (8). Найдено, %: С 80.88; Н 5.91; N 8.17.  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 81.15; Н 5.92; N 8.23.

**Соединение 3d.** Выход 160 мг (23%), светло-желтый кристаллический порошок, т. пл. 179–181 °С (2-PrOH).  $R_f$  0.45 (гексан–EtOAc, 6:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3456, 3321, 2967, 2928, 1611, 1583, 1552, 1491. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.93 (3H, с) и 1.50 (3H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 2.66 (1H, д,  $J = 15.0$ ) и 2.88 (1H, д,  $J = 15.0$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 5.53 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.29–6.34 (2H, м, Н Ar); 6.74–6.79 (2H, м, Н Ar); 6.88 (1H, д,  $J = 6.9$ , Н Ar); 7.03 (1H, т,  $J = 6.9$ , Н Ar); 7.16–7.24 (2H, м, Н Ar); 7.36 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.53 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.2; 31.5; 40.0; 54.4; 100.0; 110.9; 113.7; 117.1; 117.8; 121.6; 122.1; 123.1; 125.6; 127.0; 127.1; 130.2; 130.9; 133.7; 155.8; 156.5; 164.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 340  $[\text{M}]^+$  (100), 339  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (73), 325  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (64), 324  $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$  (33), 323  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$  (15), 284  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$  (30), 283 (42). Найдено, %: С 80.87; Н 5.75; N 8.02.  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 81.15; Н 5.92; N 8.23.

**Этил(3,3-диметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин-1(2H)-илиден)ацетат (2i)** получают из соединений **4** и **5i**. Очищают кристаллизацией. Выход 360 мг (53%), светло-желтый кристаллический порошок. т. пл. 163–164 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3265, 2964, 1645, 1602, 1566, 1175. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (нумерация атомов приведена на схеме 2): 1.32 (6H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 1.37 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.97 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 4.22 (2H, к,  $J = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.25 (1H, с,  $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ); 7.34 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.9$ , Н-7); 7.49 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.9$ , Н-8); 7.57 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н-9); 7.68 (1H, с, Н-5); 7.88 (1H, с, Н-11); 7.92 (1H, д,  $J = 7.8$ , Н-6); 9.12 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 28.4 ( $\text{CH}_3$ ); 42.7 (4- $\text{CH}_2$ ); 49.0 (C-3); 58.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 78.2 ( $=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ); 108.3 (C-11); 112.0 (C-9); 120.4 (C-5); 120.9 (C-6); 122.4 (C-7); 123.0 (C-5a); 125.8 (C-4a); 127.4 (C-5b); 127.5 (C-8); 129.6 (C-11a); 154.7 (C-1(C-10a)); 155.0 (C-1(C-10a)); 156.7 (C-9a); 170.8 (C=O). Найдено, %: С 74.93; Н 6.27; N 4.09.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 75.20; Н 6.31; N 4.18.

**3,3,4,4-Тетраметил-1-(метилсульфанил)-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин (7a)** получают из соединений **6** и **5a**. Очищают кристаллизацией. Выход 370 мг (57%), белые кристаллы, т. пл. 77–78 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3060, 2975, 2925, 1601, 1456. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18 (6H, с, 3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 1.31 (6H, с, 4-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>); 2.46 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 7.33 (1H, т. д,  $J = 7.5$ ,  $J = 0.9$ , Н-7); 7.45 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.5$ , Н-8); 7.55 (1H, д,  $J = 8.1$ , Н-9); 7.86 (1H, с, Н-5); 7.89 (1H, с, Н-11); 7.95 (1H, уш. д,  $J = 7.8$ , Н-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.4; 23.7; 39.5; 61.7; 107.9; 111.8; 116.0; 120.8; 122.8; 123.9; 126.3; 126.7; 127.7; 141.1; 154.3; 157.2; 159.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 323  $[\text{M}]^+$  (13), 308  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$

(100), 251 (10), 219 (10), 218 (12). Найдено, %: С 74.03; Н 6.60; N 4.40; S 9.68.  $C_{20}H_{21}NOS$ . Вычислено, %: С 74.27; Н 6.54; N 4.33; S 9.91.

**1,3,3,4,4-Пентаметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]-изохинолин (7b)** получают из соединений **6** и **5 b**. Очищают кристаллизацией. Выход 190 мг (33%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 129–130 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3060 (уш. с), 2973, 2924, 1630, 1575, 1457. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.32 (6H, с, 3-CH<sub>3</sub>); 1.89 (6H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 2.49 (3H, с, 1-CH<sub>3</sub>); 7.35 (1H, т, *J* = 7.5, H-7); 7.47 (1H, т, *J* = 7.8, H-8); 7.57 (1H, д, *J* = 8.4, H-9); 7.66 (1H, с, H-5); 7.92 (1H, с, H-11); 7.97 (1H, д, *J* = 7.5, H-6). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.3; 23.6; 24.1; 38.9; 59.5; 108.5; 111.8; 116.0; 120.8; 122.9; 123.9; 126.2; 126.8; 127.6; 141.7; 154.4; 157.2; 160.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 291 [M]<sup>+</sup> (81), 290 [M-H]<sup>+</sup> (44), 276 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (41), 249 [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (27), 248 [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (37), 235 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (62), 234 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (100), 233 (18). Найдено, %: С 82.21; Н 7.33; N 4.55.  $C_{20}H_{21}NO$ . Вычислено, %: С 82.44; Н 7.26; N 4.81.

**3,3,4,4-Тетраметил-1-(пиридин-2-ил)-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]-изохинолин (7c)** и **3,3,4,4-тетраметил-1-(пиридин-2-ил)-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]-изохинолин (8c)** получают из соединений **6** и **5c**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 4:1).

**Соединение 7c**. Выход 35 мг (примесь соединения **8c** 20% по интегральной интенсивности сигналов в спектре ЯМР  $^1H$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (6H, уш. с, 3-CH<sub>3</sub>); 1.42 (6H, уш. с, 4-CH<sub>3</sub>); 7.31–7.40 (3H, м, H Ar); 7.45 (1H, т, д, *J* = 7.8, *J* = 1.2, H Ar); 7.51 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 7.53 (1H, с, H-5); 7.84 (1H, д, д, *J* = 6.6, *J* = 1.5, H Ar); 7.97 (1H, с, H-11); 7.98 (1H, д, *J* = 6.9, H Ar); 8.70 (1H, д, *J* = 4.5, H Py). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 354 [M]<sup>+</sup> (13), 339 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 298 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (19), 297 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (11), 296 (18).

**Соединение 8c**. Выход 326 мг (46%), бесцветные кристаллы, т. пл. 186–186.5 °С (EtOH).  $R_f$  0.31 (гексан–EtOAc, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3060, 2975, 1582, 1464. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.97 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.24 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.52 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.66 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 5.89 (1H, д, *J* = 8.1, H-11); 6.75 (1H, т, д, *J* = 8.1, *J* = 1.2, H-10); 7.23 (1H, д, д, д, *J* = 8.0, *J* = 7.5, *J* = 1.2, H-9); 7.31 (1H, д, д, д, *J* = 7.4, *J* = 4.8, *J* = 1.2, H-5 Py); 7.44 (1H, д, *J* = 7.8, H-5); 7.56 (1H, д, *J* = 8.7, H-8); 7.66 (1H, д, *J* = 8.4, H-6); 7.80 (1H, т, д, *J* = 7.7, *J* = 1.2, H-4 Py); 7.93 (1H, д, *J* = 7.8, H-3 Py); 8.46 (1H, д, *J* = 4.8, H-6 Py). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.5; 22.3; 24.2; 25.0; 39.5; 60.3; 111.1; 114.2; 120.9; 121.6; 121.8; 123.2; 123.3; 123.6 (2C); 123.8; 126.6; 137.0; 143.0; 149.4; 155.0; 156.5; 158.5; 162.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 354 [M]<sup>+</sup> (20), 339 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 298 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (19), 297 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (13), 296 (23). Найдено, %: С 81.01; Н 6.23; N 7.84.  $C_{24}H_{22}N_2O$ . Вычислено, %: С 81.33; Н 6.26; N 7.90.

**2-(3,3,4,4-Тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]-изохинолин-1-ил)анилин (7d)** и **2-(3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуоро-[2,3-*h*]-изохинолин-1-ил)анилин (8d)** получают из соединений **6** и **5d**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 5:1).

**Соединение 7d**. Выход 380 мг (51%), желтые кристаллы, т. пл. 203–205 °С (EtOAc).  $R_f$  0.34 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3441, 3342, 1607, 1452. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.28 (6H, уш. с, 3-CH<sub>3</sub>); 1.41 (6H, уш. с, 4-CH<sub>3</sub>); 4.89 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6.71–6.78 (2H, м, H Ar); 7.14–7.22 (2H, м, H Ar); 7.32 (1H, т, *J* = 7.4, H Ar); 7.42 (1H, с, H-5); 7.43 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.51 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.95 (1H, с, H-11); 7.97 (1H, д, *J* = 7.2, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.4; 38.5; 60.3; 111.6; 111.8; 115.3; 116.9; 117.2; 120.8; 122.1; 122.8; 123.8; 126.3; 126.4; 127.7; 129.8; 130.6; 142.5; 146.5; 154.1; 157.2; 164.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 368 [M]<sup>+</sup> (35), 367 [M-H]<sup>+</sup> (100), 353 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (13). Найдено, %: С 81.21; Н 6.56; N 7.53.  $C_{25}H_{24}N_2O$ . Вычислено, %: С 81.49; Н 6.57; N 7.60.

**Соединение 8d**. Выход 130 мг (17%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 163–165 °С (2-PrOH).  $R_f$  0.63 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3469, 3344, 1606, 1459. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.93 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.21 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.57 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.64 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6.34 (1H, т, *J* = 7.5, H-10); 6.49 (1H, д, *J* = 8.1, H-11); 6.82 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 6.84 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 6.88 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.08 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.23 (1H, т, *J* = 7.5, H Ar); 7.42 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.50 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.62 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.7 (CH<sub>3</sub>); 22.0 (CH<sub>3</sub>); 24.0 (CH<sub>3</sub>); 24.9 (CH<sub>3</sub>); 38.9; 59.1; 110.2; 113.0; 116.5; 117.2; 120.6; 121.5; 122.5; 122.7; 123.1; 125.1; 126.3; 129.5; 130.0; 142.7; 146.2; 154.6; 156.1; 163.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 368 [M]<sup>+</sup> (100), 367 [M-H]<sup>+</sup> (29), 353 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (69), 352 [M-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (81), 337 [M-CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (19), 336 [M-CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (15), 325 (35), 312 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (35), 311 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (42), 310 (36). Найдено, %: С 81.23; Н 6.62; N 7.56.  $C_{25}H_{24}N_2O$ . Вычислено, %: С 81.49; Н 6.57; N 7.60.

**3,3,4,4-Тетраметил-1-фенил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]-изохинолин (7e)** и **3,3,4,4-тетраметил-1-фенил-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]-изохинолин (8e)** получают из соединений **6** и **5e**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 5:1).

**Соединение 7e**. Выход 280 мг (40%), белые кристаллы, т. пл. 144–145 °С (EtOH).  $R_f$  0.64 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 2974, 1612, 1568. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.29 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.42 (9H, уш. с, 3CH<sub>3</sub>); 7.35 (1H, т, д, *J* = 7.4, *J* = 1.2, H Ar); 7.36 (1H, с, H-5); 7.43–7.49 (4H, м, H Ar); 7.52 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 7.57–7.61 (2H, м, H Ar); 7.98 (1H, с, H-11); 7.99 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.1 (2C); 24.1 (2C); 38.9; 60.4; 111.4; 111.8; 116.0; 120.9; 122.9; 123.9; 126.3; 127.7; 128.3 (2C); 128.8 (2C); 129.1; 139.5; 142.6; 154.1; 157.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 353 [M]<sup>+</sup> (100), 352 [M-H]<sup>+</sup> (100), 338 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (22), 337 (14), 322 (12), 310 [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (23), 298 (17), 297 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (80), 296 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (80), 295 (16), 282 (24), 281 (58). Найдено, %: С 85.06; Н 6.50; N 4.04.  $C_{25}H_{23}NO$ . Вычислено, %: С 84.95; Н 6.56; N 3.96.

**Соединение 8e**. Выход 30 мг (4%), белый кристаллический порошок, т. пл. 172.5–174 °С (2-PrOH).  $R_f$  0.75 (гексан–EtOAc, 5:1). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.



(*J*, Гц): 0.85 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.14 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.42 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.57 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 6.01 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 6.67 (1H, т. д, *J* = 7.7, *J* = 1.2, H Ar); 7.00–7.60 (2H Ar, не локализованы); 7.16 (1H, т. д, *J* = 7.8, *J* = 1.2, H Ar); 7.30–7.37 (3H, м, H Ar); 7.48 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.59 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.99 (1H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.8; 22.5; 24.6; 25.4; 39.8; 60.0; 111.0; 114.1; 115.4 (2C); 121.9; 123.4; 123.5; 125.2 (2C); 126.9; 128.2; 129.6; 129.8; 140.4; 143.6; 155.2; 156.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 353 [M]<sup>+</sup> (52), 352 [M–H]<sup>+</sup> (21), 310 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (19), 297 [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (54), 296 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (100), 295 (13), 282 (16), 281 (55). Найдено, %: C 84.66; H 6.67; N 3.69. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено, %: C 84.95; H 6.56; N 3.96.

**3,3,4,4-Тетраметил-1-(2-метоксифенил)-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин (7f)** и **3,3,4,4-тетраметил-1-(2-метоксифенил)-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолин (8f)** получают из соединений **6** и **5f**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 5:1).

**Соединение 7f.** Выход 290 мг (38%), бесцветные кристаллы, т. пл. 202.5–203.5 °C (EtOAc). *R*<sub>f</sub> 0.25 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 2979, 2967, 2937, 1612, 1600, 1571. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.16 (6H, уш. с, 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.46 (6H, уш. с, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.64 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.93 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.05 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 0.9, H Ar); 7.10 (1H, с, H-5); 7.30–7.50 (5H, м, H Ar); 7.95 (1H, с, H-11); 7.97 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 383 [M]<sup>+</sup> (45), 382 [M–H]<sup>+</sup> (36), 368 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (12), 353 [M–CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (29), 352 [M–CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> (100), 327 [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (13), 326 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (14), 312 (18). Найдено, %: C 81.32; H 6.42; N 3.74. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 81.43; H 6.57; N 3.65.

**Соединение 8f.** Выход 160 мг (21%), бесцветные кристаллы, т. пл. 154–155 °C (гексан). *R*<sub>f</sub> 0.43 (гексан–EtOAc, 5:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.98 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.26 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.49 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.61 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 3.03 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.10 (1H, уш. с, H-10); 6.65 (1H, уш. с, H-11); 6.73 (1H, т, *J* = 7.5, H Ar); 7.19–7.25 (2H, м, H Ar); 7.37–7.42 (2H, м, H Ar); 7.53 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.60 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.86 (1H, уш. с, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 383 [M]<sup>+</sup> (22), 353 [M–CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (28), 352 [M–CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> (100), 337 (13), 327 [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (11), 326 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (21), 311 (13). Найдено, %: C 81.23; H 6.47; N 3.72. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 81.43; H 6.57; N 3.65.

**1-(2-Бромфенил)-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин (7g)** и **1-(2-бромфенил)-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[2,3-*h*]изохинолин (8g)** получают из соединений **6** и **5g**. Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ацетон, 50:1).

**Соединение 7g.** Выход 380 мг (44%), белые кристаллы, т. пл. 216–218 °C (EtOAc). *R*<sub>f</sub> 0.10 (гексан–ацетон, 20:1). ИК спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 2973, 1608, 1568, 1449. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.18 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.44 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.50 (6H, уш. с, 2CH<sub>3</sub>); 7.01 (1H, с, H-5); 7.21–7.32 (2H, м, H Ar); 7.38–7.47 (4H, м, H Ar); 7.60 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.94 (1H, д, *J* = 7.8,

H Ar); 7.96 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 22.5; 23.5; 24.2; 38.8; 60.7; 110.3; 111.7; 116.2; 120.8; 122.1; 122.8; 123.8; 125.7; 126.6; 127.6; 127.7; 129.9; 130.7; 132.9; 140.3; 141.4; 154.2; 157.2; 163.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 431 [M]<sup>+</sup> (10), 375 [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (15), 374 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (10), 352 [M–Br]<sup>+</sup> (100), 337 [M–CH<sub>3</sub>–Br]<sup>+</sup> (41), 322 (16), 294 (13), 293 (12), 279 (16). Найдено, %: C 69.13; H 5.07; N 3.20. C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>BrNO. Вычислено, %: C 69.45; H 5.13; N 3.24.

**Соединение 8g.** Выход 170 мг (20%), бесцветные кристаллы, т. пл. 153.5–154.5 °C (EtOAc). *R*<sub>f</sub> 0.23 (гексан–ацетон, 20:1). ИК спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 2977, 2934, 1626, 1602, 1587, 1462. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.01 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.36 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.47 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 1.60 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 5.99 (1H, уш. с, H-11); 6.75 (1H, уш. с, H-10); 7.10–7.80 (1H Ar, не локализован); 7.20–7.26 (3H, м, H Ar); 7.43 (1H, д, *J* = 7.8, *J* = 0.6, H Ar); 7.55 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.64 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.93 (1H, уш. с, H-3'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.9; 23.1; 23.6; 25.2; 39.3; 60.0; 111.1; 114.3; 120.7; 122.0; 123.1; 123.8; 124.0; 126.9; 128.3; 130.4; 132.5; 133.8; 141.9; 155.2; 156.6; 163.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 431 [M]<sup>+</sup> (7), 374 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (10), 352 [M–Br]<sup>+</sup> (100), 337 [M–CH<sub>3</sub>–Br]<sup>+</sup> (34), 322 (13), 294 (10), 293 (9), 279 (16). Найдено, %: C 69.68; H 4.82; N 3.07. C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>BrNO. Вычислено, %: C 69.45; H 5.13; N 3.24.

**1-Изобутил-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин (7h)** получают из соединений **6** и **5h**. Очищают хроматографией (элюент гексан–EtOAc, 7:1). Выход 323 мг (49%), бесцветное вязкое масло. *R*<sub>f</sub> 0.40 (гексан–EtOAc, 7:1). ИК спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 2969, 2932, 2868, 1624, 1573. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, д, *J* = 6.6, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.18 (6H, уш. с, 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.32 (6H, уш. с, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.06–2.19 (1H, м, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.68 (2H, д, *J* = 6.6, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.33 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 0.9, H-7); 7.45 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 1.5, H-8); 7.55 (1H, д, *J* = 8.4, H-9); 7.64 (1H, с, H-5); 7.92 (1H, с, H-11); 7.95 (1H, д, *J* = 7.8, H-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 333 [M]<sup>+</sup> (64), 332 [M–H]<sup>+</sup> (44), 318 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 291 [M–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (70), 290 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (60), 277 [M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (14), 276 [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (53), 262 (14); 261 (19), 260 (13), 249 (21), 248 (12), 235 (39), 234 (89), 233 (32), 231 (19), 220 (25), 219 (35), 217 (72). Найдено, %: C 82.96; H 8.42; N 4.12. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO. Вычислено, %: C 82.84; H 8.16; N 4.20.

**Метил-2-(3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидробензофуоро[3,2-*g*]изохинолин-1(2*H*)-илиден)ацетат (7j)** получают из соединений **6** и **5j**. Очищают кристаллизацией. Выход 400 мг (57%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 146–147 °C (EtOH). ИК спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3281, 2977, 1648, 1602, 1447. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.34 (12H, уш. с, 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.71 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.17 (1H, с, =CHCO<sub>2</sub>Me); 7.31 (1H, т. д, *J* = 7.5, *J* = 1.2, H-7); 7.43 (1H, т. д, *J* = 7.4, *J* = 1.2, H-8); 7.52 (1H, д, *J* = 8.1, H-9); 7.80 (1H, с, H-5); 7.90 (1H, с, H-11); 7.92 (1H, д, *J* = 7.5, H-6); 9.03 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 24.4; 41.0; 50.1; 54.7; 76.8; 108.2; 111.7; 116.3; 120.7; 122.8; 123.6; 126.5; 127.5; 127.8; 140.3; 154.5; 155.3; 157.1; 171.5. Найдено, %: C 75.27; H 6.60; N 3.67. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 75.62; H 6.63; N 4.01.

**Рентгеноструктурный анализ соединений 7e,f и 8c.** Монокристаллы соединений **7e,f** и **8c** получены кристаллизацией из ацетона. Рентгеноструктурные эксперименты выполнены при 295(2) К на дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структуры соединений расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97.<sup>28</sup> Уточнение параметров проведено с помощью программы SHELXL-97 в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Кристаллографические данные для соединений **8c**, **7f** и **7e** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1434242, CCDC 1434243 и CCDC 1434244 соответственно).

Файл сопроводительной информации, содержащий изображения конформеров соединения **8g**, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00184).

#### Список литературы

- Smirnova, O. B.; Golovko, T. V.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.*, **2011**, 44, 654. [*Хим.-фарм. журн.* **2010**, 44(12), 6.]
- Cimanga, K.; De Bruyne, T.; Pieters, L.; Vlietinck, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1703.
- Ramkumar, N.; Raghavendra, M. S.; Nagarajan R. *Synlett* **2014**, 25, 2791.
- Meesala, R.; Ezzat, M. O.; Mordī, M. N.; Mansor, Sh. M. *Synlett* **2014**, 25, 2176.
- Nakao, Y.; Fusetani, N. *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 689.
- Shklyayev, Yu. V.; Nifontov, Yu. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, 51, 844. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2002**, 780.]
- Glushkov, V. A.; Rozhkova, Yu. S.; Vakhriin, M. I.; Shklyayev, Yu. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 1022. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 1198.]
- Shklyayev, Yu. V.; Ismagilov, R. R.; Rozhkova, Yu. S.; Fatykhov, A. A.; Abdrakhmanov, I. B.; Tolstikov, A. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53, 906. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, 869.]
- Shklyayev, Yu. V.; Gilev, M. Yu.; Maiorova, O. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 1843. [*Журн. орган. химии* **2009**, 1845.]
- Kharitonova, A. V.; Gorbunov, A. A.; Shklyayev, Yu. V. *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, 1489. [*Журн. прикл. химии* **2010**, 1383.]
- Shklyayev, Yu. V.; Vshivkova, T. S.; Maiorova, O. A.; Gorbunov, A. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 257. [*Журн. орган. химии* **2012**, 267.]
- Shklyayev, Yu. V.; Yeltsov, M. A.; Rozhkova, Yu. S.; Tolstikov, A. G.; Dembitsky, V. M. *Heteroat. Chem.* **2004**, 15, 486.
- Shklyayev, Yu. V.; Gorbunov, A. A.; Rozhkova, Yu. S.; Vshivkova, T. S.; Vazhenin, V. V.; Maiorova, O. A.; Tolstikov, A. G.; Dembitsky, V. M. *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 192.
- Glushkov, V. A.; Ausheva, O. G.; Shurov, S. N.; Shklyayev, Yu. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, 51, 894. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2002**, 822.]
- Nifontov, Yu. V.; Glushkov, V. A.; Ausheva, O. G.; Shklyayev, Yu. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1387. [*Журн. орган. химии* **2002**, 1437.]
- Plekhanova, I. V.; Stryapunina, O. G.; Glushkov, V. A.; Karmanov, V. I.; Maiorova, O. A.; Shklyayev, Yu. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 360. [*Журн. орган. химии* **2009**, 372.]
- Rozhkova, Yu. S.; Khmelevskaja, K. A.; Shklyayev, Yu. V.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 69. [*Журн. орган. химии* **2012**, 75.]
- Campaigne, E.; Ashby, J. J. *Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 875.
- Elmes, B. C.; Swan, J. M. *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 1963.
- Umeda, R.; Nishida, H.; Otono, M.; Nishiyama, Yu. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5494.
- Hayama, T.; Kawamura, M.; Mizuki, Yu.; Ito, H.; Haketa, T. WO Patent 2014199637 A1.
- Fujiwara, A. N.; Acton, E. M. Goodman, L. J. *Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 379.
- Ma, B.; Fiordelsiso, J.; Wu, Y.; Kwong, R. US Patent 20110266526 A1
- Langendoen, A.; Koomen, G.-J.; Pandit, U. K. EU Patent 0257701.
- Shklyayev, Yu. V.; Rozhkova, Yu. S.; Perevoshchikova, A. N.; Gorbunov, A. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, 63, 2087. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2014**, 2087.]
- (a) *Обиций практикум по органической химии*; Кост, А. Н., Ред.; Мир: Москва, 1965, с. 308. (b) Там же, с. 491.
- Buu-Hoi, Ng. Ph.; Royer, R. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1948**, 67, 175.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.