

Синтетические трансформации сесквитерпеновых лактонов

9.* Синтез 13-(пиридинил)эвдесманолоидов

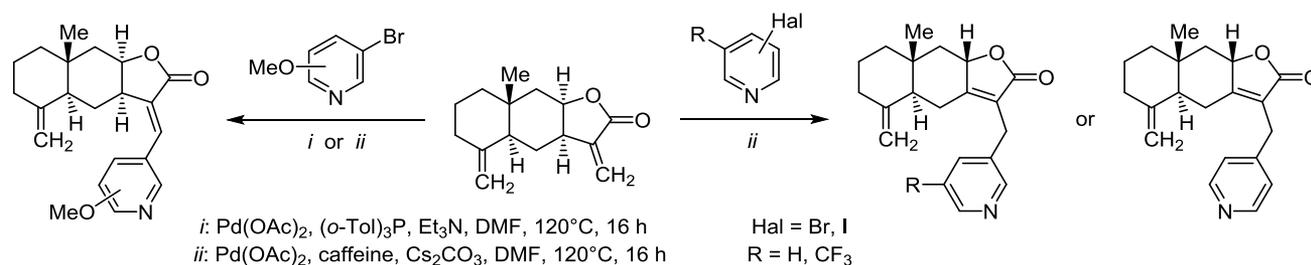
Сергей С. Патрушев^{1,2}, Махмут М. Шакиров¹, Эльвира Э. Шульц^{1,2*}

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: schultz@nioch.nsc.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, Новосибирск 630090, Россия

Поступило 3.03.2016

Принято 30.03.2016



При взаимодействии изоалантолактона – сесквитерпенового α -метилен- γ -лактона – с бром(иод)пиридинами в условиях реакции Хека образуются 3-(пиридилметилен)-8 α -метилдекагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(3*H*)-оны и 3-(пиридилметил)-8 α -метил-октагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(4*H*)-оны – продукты сдвига двойной связи. Выход и соотношение продуктов зависит от условий реакции и природы галогенпиридина. Показана эффективность каталитической системы Pd(OAc)₂–кофеин в указанной реакции.

Ключевые слова: бромпиридины, изоалантолактон, иодпиридины, реакция Хека.

Сесквитерпеновые α -метилен- γ -лактоны составляют важную группу биологически активных соединений, что обуславливает значительный интерес к исследованию их синтетических модификаций.^{1,2} К числу доступных метиленлактонов эвдесманового типа относится изоалантолактон (**1**), обладающий антибактериальной, фунгицидной и антипролиферативной активностью.³ Изучаемые нами реакции Хека метиленлактона **1** с арилгалогенидами^{4,5} и бромурацилами⁶ предоставляют возможность модификации структуры лактона с введением ароматических или гетероароматических заместителей в положение С-13 и сохранением α -метилен- γ -лактонного фрагмента в молекуле. Такая модификация сесквитерпеноидов представляется перспективной, поскольку установлено, что наличие экзо-метиленовой двойной связи в лактонном цикле обуславливает ценные фармакологические свойства сесквитерпеновых лактонов и их производных.⁷

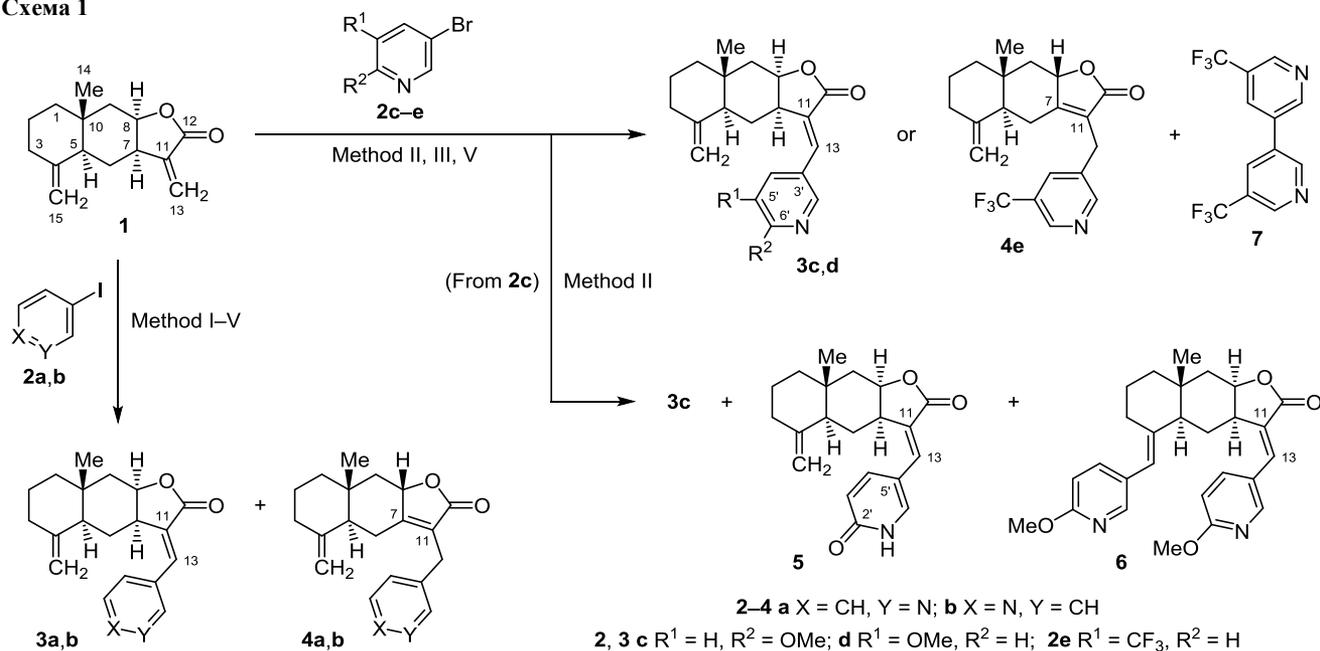
Целью настоящей работы является исследование возможности введения дополнительного пиридинового заместителя в структуру метиленлактона **1** посредством реакции кросс-сочетания с бром- или иод-

пиридином. Следует отметить, что соединения, содержащие в структуре пиридиновый фрагмент, занимают важное место в органической и медицинской химии.⁸

Ранее мы показали, что взаимодействие изоалантолактона (**1**) с иодбензолами, катализируемое системой Pd(OAc)₂–(*o*-Tol)₃P (4:16 моль. %) в присутствии Et₃N в качестве основания при нагревании в ДМФА (120 °С, 16 ч) протекает с образованием соответствующих смесей (*E*)-13-арилэвдесма-4(15),11(13)-диен-8 β ,12-олидов (выходы 50–85%) и 13-нор-11-арилметилэвдесма-4(15),7(11)-диен-8 α ,12-олидов (выходы 3–25%).⁴ Проведение реакции изоалантолактона (**1**) с 3-иодпиридином (**2a**) в указанных условиях (метод I, схема 1) приводит к смеси (*E*)-13-(пиридин-3-ил)эвдесма-4(15),11(13)-диен-8 β ,12-олида (**3a**) и 13-нор-11-[(пиридин-3-ил)метил]эвдесма-4(15),7(11)-диен-8 α ,12-олида (**4a**), выделенных с выходами 46 и 22% соответственно (схема 1). По данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси, конверсия исходного соединения составила 70%, соотношение продуктов **3a**:**4a** = 2:1. Такое же соотношение продуктов при конверсии 65% было получено при проведении Pd-катализируемой реакции в отсутствие лиганда (метод II) (соотношение определено по данным спектра ЯМР ¹H реакционной

* Сообщение 8 см.¹

Схема 1



смеси, продукты препаративно не выделяли). В специальных опытах было установлено, что при выдерживании 13-арилэвдесманолоида **3a** в условиях реакции по методу I ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(o\text{-Tol})_3\text{P}$, Et_3N , ДМФА, 120 °С, 16 ч) изомеризации в соединение **4a** не происходит. Как видно, реакция изоалантолактона (**1**) с 3-йодпиридином (**2a**) отличается меньшей селективностью образования соединений с экзоциклической метилиденовой двойной связью. Известно, что селективность реакции Хека возрастает при использовании в качестве основания карбонатов щелочных металлов.^{9,10} Взаимодействие лактона **1** с 3-йодпиридином (**2a**) в присутствии карбоната цезия (метод III) приводило к образованию соединений **3a** и **4a** в соотношении 5:1 (конверсия 80%). При использовании более дешевого основания – карбоната калия – при равных условиях эксперимента (метод IV) отмечалось увеличение конверсии до 88%, однако соотношение изомеров **3a:4a** составило 3:1 (выделены с выходами 63 и 21% соответственно). Как видно, варьирование основания позволяет изменить селективность реакции лактона **1** с 3-йодпиридином (**2a**).

В последнее время в качестве эффективных лигандов Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания, в том числе реакции Хека, рассматриваются производные ксантинов – кофеина и теофиллина.^{11–13} Так, реакция Хека 4-бромацетофенона с метилакрилатом успешно осуществлена в присутствии диоксида бис-(1,3,7,9-тетраметилксантин-8-илиден)палладия.¹² Некоторые ксантины оказались также эффективными лигандами в реакции Сузуки–Мияуры галогенпиридинов с фенилборной кислотой.¹³

Мы предположили, что замена лиганда трис(*орто*-толил)фосфина на кофеин позволит увеличить конверсию и селективность реакции Хека метилиденлактона **1** с галогенпиридинами. Действительно, взаимодействие лактона **1** с 3-йодпиридином (**2a**), катализируемое

системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –кофеин в присутствии Cs_2CO_3 в ДМФА при 120 °С в течение 16 ч (метод V), проходило с полной конверсией и преимущественным образованием экзоциклического продукта (соотношение изомеров **3a:4a** – 10:1), выделенного колоночной хроматографией с выходом 64%.

Таким образом, природа основания и лиганда оказывают существенное влияние на селективность реакции изоалантолактона (**1**) с 3-йодпиридином (**2a**). Увеличение селективности образования экзоциклического аддукта **3a** наблюдается при использовании карбоната цезия в качестве основания и кофеина в качестве лиганда.

Взаимодействие изоалантолактона (**1**) с 4-йодпиридином (**2b**) в условиях катализа системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –трис(*орто*-толил)фосфин (4:16 моль. %) в ДМФА в присутствии триэтиламина (метод I) протекало с еще меньшей селективностью: конверсия лактона **1** составила 70%, соотношение изомеров **3b:4b** ~ 1:1 (схема 1). Увеличения степени превращения лактона **1** удалось достичь при проведении реакции с добавлением бромида тетрабутиламмония (ТВАВ) (метод II).^{6,14–16} По данным работы,^{14a} указанная добавка способствует стабилизации образующихся *in situ* металлических коллоидов и предотвращает их агрегацию в более крупные неактивные частицы. В другой работе обсуждается также эффект тетраалкиламмониевых солей как катализаторов фазового переноса.¹⁶ Реакция протекала с полной конверсией исходного лактона и образованием соединений **3b** и **4b** в соотношении 1:1 (выходы соединений после колоночной хроматографии составили 47 и 46% соответственно). Интересно, что взаимодействие изоалантолактона (**1**) с 4-йодпиридином (**2b**) в присутствии карбоната цезия (метод III) приводило к образованию соединений **3b** и **4b** в соотношении 1:2 (конверсия 89%). В этих условиях отмечалось значительное образование 4,4'-бипиридина (до ~30% по

Таблица 1. Условия и выходы продуктов реакций изоалантолактона (1) с галогенпиридинами 2а–е*

Галоген-пиридин	Метод	Лиганд (моль. %)	Основание (экв.)	ТВАВ, экв.	ДМФА, мл	Конверсия, %	Продукт	Выход, %
2a	I	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Et ₃ N (1.5)	–	10	70	3a	46
							4a	22
	III	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	80	3a	62
							4a	13
	IV	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	K ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	88	3a	63
						4a	21	
	V	Кофеин (8)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	100	3a	64
2b	I	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Et ₃ N (1.5)	–	10	70	3b	41
							4b	33
	II	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Et ₃ N (1.5)	1.0	10	100	3b	47
							4b	46
	III	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	89	3b	29
						4b	56	
	V	Кофеин (8)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	100	4b	53
2c	III	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	23	3c	21
							3c	51
	V	Кофеин (8)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	60	3c	51
							3c	44
	II	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Et ₃ N (1.5)	1.0	10	100	3c	44
						5	16	
						6	10	
						3d	14	
2d	III	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	15	3d	14
	V	Кофеин (8)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	93	3d	89
2e	III	(<i>o</i> -Tol) ₃ P (16)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	–	7	17
	V	Кофеин (8)	Cs ₂ CO ₃ (1.0)	–	3	100	4e	72

* Общие условия: 2.0 ммоль (методы I, II) или 0.5 ммоль (методы III–V) лактона 1, 1.2 экв. галогенпиридина 2, 4 моль. % Pd(OAc)₂, 120 °С, 16 ч.

данным хромато-масс-спектрометрии). Проведение реакции при катализе ацетатом палладия в присутствии кофеина и карбоната цезия (метод V) позволило осуществить полное превращение исходного лактона. Выход продукта сдвига двойной связи **4b** составил 53% (после колоночной хроматографии). Как видно, соотношение изомерных продуктов **3**, **4** существенно зависит от структуры иодпиридина. Реакции лактона **1** с 4-иодпиридином (**2b**) отличается высоким выходом продукта изомеризации двойной связи **4b** по сравнению с аналогичными реакциями с 3-иодпиридином (**2a**).

Реакцию изоалантолактона (**1**) с 5-бром-2-метокси-пиридином (**2c**), 3-бром-5-метоксипиридином (**2d**) или 3-бром-5-(трифторметил)пиридином (**2e**) проводили при катализе системой Pd(OAc)₂–(*o*-Tol)₃P (метод III) или Pd(OAc)₂–кофеин (метод V) в ДМФА в присутствии Cs₂CO₃ (табл. 1). Взаимодействие лактона **1** с бромпиридинами **2c,d** по методу III протекало с низкой конверсией и образованием экзоциклических продуктов **3c,d** *E*-конфигурации (схема 1, табл. 1). 3-Бром-5-(трифторметил)пиридин (**2e**) в условиях метода III с изоалантолактоном (**1**) не реагировал, в качестве продукта реакции выделили продукт гомосочетания – 5,5'-бис(трифторметил)-3,3'-бипиридин (**7**) (выход 17%).

Взаимодействие лактона **1** с замещенными 3-бром-пиридинами, катализируемое системой Pd(OAc)₂–кофеин в присутствии Cs₂CO₃ (метод V), протекало более успешно. В результате реакции были получены соответствующие 13-(пиридин-3-ил)эвдесманолиты **3c,d** или **4e** с выходами 51–89%. Характерно, что взаимодействие изоалантолактона (**1**) с метокси-замещенными бромпиридинами **2c,d** протекало с образованием 13-(*E*)-(метоксипиридил)эвдесманолитов **3c,d**

с выходами 51 или 89%, при этом образования соединений эндоциклического строения не наблюдалось. При взаимодействии изоалантолактона (**1**) с трифтор-метилзамещенным бромпиридином получили изомер эндоциклического строения **4e**. В реакции метилиден-лактона **1** с бромидом **2c**, катализируемой системой Pd(OAc)₂–(*o*-Tol)₃P в присутствии Et₃N и ТВАВ (120 °С, 20 ч), в качестве основного продукта выделили соединение **3c** (метод II, табл. 1), дополнительно получили 13(*E*)-(1*H*-2-оксопиридинон-5-ил)эвдесманолит (**5**) и 13,15-бис(пиридин-3-ил)эвдесманолит (**6**) – продукт реакции кросс-сочетания по обоим двойным связям изоалантолактона (**1**). Очевидно, соединение **5** образуется в результате превращения 2-метоксипиридинового цикла соединения **3c** в пиридин-2(1*H*)-оновый в условиях реакции. Можно предположить, что *O*-деметилированию способствует присутствие в системе бромид-аниона (в виде бромида тетрабутиламмония), который дает соль 2-метоксипиридиния. Последующее S_N2 замещение с отщеплением метилбромида в условиях гидролиза приводит к соответствующему пиридин-2(1*H*)-ону. В литературе описаны примеры превращения 2-метоксипиридинов в пиридин-2(1*H*)-оны под действием таких реагентов как TMSI–H₂O, а также водных HI^{17a} или HBr.^{17b}

Строение синтезированных соединений установлено на основании совокупности данных элементного анализа и спектральных характеристик. (*E*)-Конфигурация двойной связи C(11)=C(13) лактонов **3a–d**, **5**, **6** следует из наличия в спектре ЯМР ¹³C (режим монорезонанса) углерод–протонной *цис*-КССВ между олефиновым протоном и карбонильным углеродом лактона (³*J* ≈ 6.6 Гц). Характерной особенностью

спектров ЯМР ^1H (*E*)-изомеров **3a–d**, **5** является слабополюсный сдвиг протона Н-7 (3.34–3.43 м. д.) по сравнению с расположением соответствующего протона в спектре изоалантолактона (**1**) (2.93 м. д.). Сигнал протона Н-13 в спектрах ЯМР ^1H (*E*)-изомеров **3a–d**, **5**, **6** расположен в области 7.11–7.38 м. д. Образование 1*H*-пиридин-2-онового цикла в структуре **5** подтверждается отсутствием сигнала метоксигруппы в спектре ЯМР ^1H и наличием сигнала карбонильной группы (С-2') при 163.7 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C .

Особенностью спектров ЯМР ^1H соединений **4a,b,e** является наличие сигналов протонов метиленовой группы 13- CH_2 (например, для соединения **4a** – в виде двух дублетов при 3.50 и 3.56 м. д. ($J = 15.0$ Гц)), а также значительное увеличение разницы химических сдвигов протонов 9- CH_2 ($\Delta\delta$ 1.2 м. д.). Один из протонов группы 9- CH_2 , проявляющийся в более сильном поле (1.07 м. д. для соединения **4a**), имеет аксиально–аксиальную константу с протоном 8- CH ($J = 11.8$ Гц). 8(*S*)-Конфигурация соединений **4a,b,e** подтверждается данными экспериментов NOESY соединения **4a**, в котором наблюдается кросс-пик между сигналами протонов метильной группы 14- CH_3 и 8- CH .

Таким образом, катализируемой комплексами палладия реакцией кросс-сочетания изоалантолактона с галогенпиридинами впервые синтезированы производные эвдесманолидов, содержащие пиридиновые заместители в положении С-13. Варьирование состава каталитической системы позволяет изменить селективность реакции кросс-сочетания с увеличением выхода соединений с экзоциклической метилиденовой двойной связью – (*E*)-13-(пиридинил)эвдесма-4(15),11(13)-диен-8 β ,12-олидов, или эндоциклических изомеров – 13-нор-11-(пиридилметил)эвдесма-4(15),7(11)-диен-8 α ,12-олидов. Существенное влияние на выход и состав продуктов реакции оказывает структура галогенпиридина. Так, в реакции изоалантолактона с 3-иодпиридином, а также 3-бромпиридинами, содержащими электронодонорный заместитель в положениях 5 или 6, в основном образуются соединения экзоциклического строения. В свою очередь, в реакции изоалантолактона с 4-иодпиридином или 3-бром-5-(трифторметил)пиридином основными продуктами являются соединения эндоциклического строения.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Vector-22 в таблетках КВг. УФ спектры поглощения записаны на спектрометре HP 8453 UV-Vis для растворов в EtOH (10^{-4} моль/л). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F соединения **4e** зарегистрированы на спектрометре Bruker AV-300 (300, 75 и 280 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **6** зарегистрированы на спектрометре Bruker AV-400 (400 и 100 МГц соответственно), спектры остальных соединений – на спектрометре Bruker AV-600 (600 и 150 МГц соответственно). Растворители: $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ (1:1) (соединение **5**) или CDCl_3 (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C

определена по стандартным методикам записи спектра в режиме монорезонанса. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использованы различные типы протон–протонной и углерод–протонной корреляционной спектроскопии ^1H – ^1H и ^1H – ^{13}C (COSY, COLOC, COXH, NOESY – время смешения 1 с, задержка между импульсами 2 с). При записи спектров ЯМР ^1H и ^{13}C использована нумерация атомов остова и заместителей, приведенная на схеме. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре DFS Thermo Scientific (температура испарителя 50–250 °С, ионизация электрораспылением). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на нагревательном столике Stuart SMF-38 и не исправлены. Значения удельного вращения измерены на поляриметре PolAAG 3005, значения вращения выражены в (град·мл)/(г·дм), а концентрация – в г на 100 мл раствора. Продукты реакций выделены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (Acros, 0.035–0.240 мм), элюенты CHCl_3 – EtOH , 100:0→100:10; PhH – EtOAc , 10:1→1:10, ТСХ проведена на пластинках Silufol UV-254 (элюенты CHCl_3 – EtOH , 9:1; PhH – EtOAc , 3:1), проявление в парах иода или УФ свете.

Растворители (PhH , ДМФА, CHCl_3 , EtOAc), а также Et_3N очищены по стандартным методикам и перегнаны в атмосфере аргона непосредственно перед проведением реакций. Используемые в работе 3-иодпиридин (**2a**), 4-иодпиридин (**2b**), 3-бром-6-метоксипиридин (**2c**), 3-бром-5-метоксипиридин (**2d**), 3-бром-5-(трифторметил)пиридин (**2e**), *o*- Tol $_3\text{P}$, кофеин, Cs_2CO_3 и ТВАВ приобретены у фирмы Alfa Aesar. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ синтезирован по литературной методике.¹⁸ В работе использован изоалантолактон (**1**), выделенный экстракцией из *Inula helenium* L. с последующим разделением через морфолиновые аддукты по литературной методике.¹⁹

Реакция Хека изоалантолактона (1**) с галогенпиридинами **2a–e** (общая методика).** В стеклянную ампулу в токе аргона при охлаждении до 0–5 °С последовательно загружают молекулярные сита 3 Å (10 мг), 117 мг (0.5 ммоль) изоалантолактона (**1**), 0.6 ммоль галогенпиридина **2a–e**, 4.5 мг (4 моль. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, лиганд, основание и 3 мл ДМФА (при необходимости 1 экв. бромида тетрабутиламмония). Ампулу запаивают и нагревают при 120 °С в течение 16 ч. По окончании реакции ампулу охлаждают, вскрывают, отфильтровывают, фильтрат выливают в насыщенный раствор NaCl (30 мл) и экстрагируют EtOAc (3 × 30 мл). Объединенные органические экстракты промывают насыщенным раствором NaCl (1 × 30 мл), водой (2 × 30 мл), сушат над MgSO_4 и упаривают в вакууме водоструйного насоса. Маслообразный остаток растворяют в минимальном количестве CHCl_3 и хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент CHCl_3 – EtOH , градиент 100:1→100:4). Последовательно выделяют исходный лактон (**1**) (при неполной конверсии), продукты реакции: соединения **3**, затем соединения **4**, и продукты гомосочетания: 3,3'-бипиридин,²⁰ 4,4'-бипиридин,²¹ 3,3'-бис(5-метоксипиридин) (**7**).²²

(3aR,4aS,8aR,9aR,E)-8a-Метил-5-метилен-3-[(пиридин-3-ил)метилен]декагидронафто[2,3-b]фуран-2(3H)-он (3a). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 207–209 °С (EtOH). $[\alpha]_{589}^{27} +291^\circ$ (*c* 1.23, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 712, 889, 1000, 1172, 1215, 1423, 1657, 1737, 2830, 2911, 2929. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 274 (4.20). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 (3H, с, CH₃); 1.26 (1H, д. д. д, *J* = 13.0, *J* = 12.7, *J* = 3.0, 1-CH_A); 1.42 (1H, д. д. д, *J* = 13.9, *J* = 12.4) и 1.95 (1H, д. д. д, *J* = 13.9, *J* = 6.6, *J* = 2.1, 6-CH₂); 1.54 (1H, д. д. д, *J* = 15.8, *J* = 4.8) и 2.25 (1H, д. д. д, *J* = 15.8, *J* = 1.6, 9-CH₂); 1.55–1.62 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.91 (1H, д, *J* = 12.4, 5-CH); 2.01 (1H, д. д. д, *J* = 13.3, *J* = 13.1, *J* = 5.9) и 2.33 (1H, д, *J* = 13.3, 3-CH_B); 3.40 (1H, д. д. д, *J* = 12.4, *J* = 6.2, *J* = 5.1, 7-CH); 4.38 (1H, д, *J* = 1.3) и 4.75 (1H, д, *J* = 1.3, 15-CH_B); 4.51 (1H, д. д. д, *J* = 5.1, *J* = 4.8, *J* = 1.6, 8-CH); 7.36 (1H, д. д, *J* = 8.0, *J* = 4.8, H-5'); 7.38 (1H, с, 13-CH); 7.80 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 1.9, *J* = 1.8, H-4'); 8.58 (1H, д. д, *J* = 4.8, *J* = 1.6, H-6'); 8.78 (1H, д, *J* = 1.8, H-2'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 17.6 (CH₃); 22.6 (C-2); 24.6 (C-6); 34.4 (C-10); 36.7 (C-3); 39.6 (C-7); 41.2 (C-9); 42.1 (C-1); 46.3 (C-5); 76.9 (C-8); 106.7 (C-15); 123.8 (C-5'); 130.2 (C-11); 131.0 (C-13); 135.0 (C-3'); 136.2 (C-4'); 148.7 (C-4); 150.1 (C-6'); 150.3 (C-2'); 171.5 (C-12). Найдено, %: С 77.67; Н 7.44; N 4.53. C₂₀H₂₃NO₂. Вычислено, %: С 77.64; Н 7.49; N 4.53.

(4aS,8aR,9aS)-8a-Метил-5-метилен-3-[(пиридин-3-ил)метил]-4а,5,6,7,8,8а,9,9а-октагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(4H)-он (4a). Маслообразное вещество. $[\alpha]_{589}^{26} +132^\circ$ (*c* 0.40, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 714, 891, 1016, 1026, 1045, 1057, 1067, 1101, 1128, 1340, 1425, 1441, 1477, 1647, 1680, 1751, 2851, 2864, 2932. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 222 (4.14), 257 (3.57), 263 (3.60), 269 (3.52). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.82 (3H, с, CH₃); 1.07 (1H, д. д, *J* = 12.1, *J* = 11.8) и 2.25 (1H, д. д, *J* = 12.1, *J* = 6.3, 9-CH₂); 1.24 (1H, д. д. д, *J* = 14.7, *J* = 13.7, *J* = 4.4, 1-CH_A); 1.50–1.59 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.76 (1H, д, *J* = 13.0, 5-CH); 1.88 (1H, д. д. д, *J* = 14.5, *J* = 13.5, *J* = 4.6, 3-CH_A); 2.27–2.31 (2H, м, 3-CH_B, 6-CH_A); 2.71 (1H, д. д, *J* = 14.0, *J* = 3.6, 6-CH_B); 3.50 (1H, д, *J* = 15.0) и 3.56 (1H, д, *J* = 15.0, 13-CH₂); 4.50 (1H, д, *J* = 1.5) и 4.79 (1H, д, *J* = 1.5, 15-CH₂); 4.81 (1H, д. д, *J* = 11.8, *J* = 6.3, 8-CH); 7.15 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 4.5, H-5'); 7.55 (1H, д, *J* = 7.8, H-4'); 8.38 (1H, д, *J* = 4.5, H-6'); 8.39 (1H, с, H-2'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 16.2 (CH₃); 22.0 (C-2); 25.6 (C-6); 26.3 (C-13); 35.9 (C-3); 36.7 (C-10); 40.4 (C-1); 47.3 (C-9); 49.8 (C-5); 77.9 (C-8); 106.8 (C-15); 122.4 (C-11); 123.4 (C-5'); 133.7 (C-3'); 135.9 (C-4'); 147.6 (C-6'); 147.8 (C-4); 149.3 (C-2'); 164.2 (C-7); 173.4 (C-12). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 310 (24), 309 [M]⁺ (100), 308 (31), 294 (23), 264 (11), 130 (11), 93 (14), 92 (10), 91 (10), 77 (10). Найдено, *m/z*: 309.1722 [M]⁺. C₂₀H₂₃NO₂. Вычислено, *m/z*: 309.1723.

(3aR,4aS,8aR,9aR,E)-8a-Метил-5-метилен-3-[(пиридин-4-ил)метилен]декагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(3H)-он (3b). Белые кристаллы. Т. пл. 164–166 °С (EtOH). $[\alpha]_{589}^{31} +356^\circ$ (*c* 0.50, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 540, 812, 889, 1001, 1171, 1223, 1416, 1591, 1746, 2930. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 269 (4.32). Спектр ЯМР ¹H,

δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 (3H, с, CH₃); 1.26 (1H, д. д. д, *J* = 13.2, *J* = 12.6, *J* = 3.0, 1-CH_A); 1.42 (1H, д. д, *J* = 14.0, *J* = 12.7) и 1.93 (1H, д. д. д, *J* = 14.0, *J* = 6.0, *J* = 2.5, 6-CH₂); 1.54 (1H, д. д, *J* = 15.8, *J* = 4.6) и 2.25 (1H, д. д, *J* = 15.8, *J* = 1.4, 9-CH₂); 1.54–1.61 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.92 (1H, д, *J* = 12.7, 5-CH); 2.01 (1H, д. д. д, *J* = 13.7, *J* = 13.2, *J* = 5.9) и 2.33 (1H, д, *J* = 13.0, 3-CH₂); 3.43 (1H, д. д. д, *J* = 12.7, *J* = 6.0, *J* = 5.1, 7-CH); 4.39 (1H, д, *J* = 1.1) и 4.76 (1H, д, *J* = 1.1, 15-CH₂); 4.52 (1H, д. д. д, *J* = 5.1, *J* = 4.6, *J* = 1.4, 8-CH); 7.32 (1H, с, 13-CH); 7.34 (2H, д. д, *J* = 6.0, *J* = 1.3, H-3',5'); 8.66 (1H, д. д, *J* = 6.0, *J* = 1.3, H-2',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 17.6 (CH₃); 22.6 (C-2); 24.6 (C-6); 34.3 (C-10); 36.7 (C-3); 39.6 (C-7); 41.1 (C-9); 42.0 (C-1); 46.2 (C-5); 77.0 (C-8); 106.8 (C-15); 123.1 (C-3',5'); 131.8 (C-13); 137.4 (C-11); 141.4 (C-4'); 148.7 (C-4); 150.6 (C-2',6'); 171.2 (C-12). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 310 (22), 309 [M]⁺ (100), 294 (26), 267 (60), 174 (19), 173 (19), 121 (19), 117 (20), 93 (18), 79 (20). Найдено, *m/z*: 309.1721 [M]⁺. C₂₀H₂₃NO₂. Вычислено, *m/z*: 309.1723.

(4aS,8aR,9aS)-8a-Метил-5-метилен-3-[(пиридин-4-ил)метил]-4а,5,6,7,8,8а,9,9а-октагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(4H)-он (4b). Маслообразное вещество. $[\alpha]_{589}^{28} +126^\circ$ (*c* 0.35, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 474, 791, 891, 1015, 1045, 1057, 1070, 1099, 1416, 1599, 1647, 1686, 1732, 1749, 2851, 2934. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 222 (4.23), 257 (3.48), 263 (3.41). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, с, CH₃); 1.13 (1H, д. д, *J* = 12.1, *J* = 11.9, 9-CH_A); 1.30 (1H, д. д. д, *J* = 14.2, *J* = 13.8, *J* = 4.9, 1-CH_A); 1.56–1.65 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.79 (1H, д, *J* = 12.8, 5-CH); 1.94 (1H, д. д. д, *J* = 13.9, *J* = 13.3, *J* = 5.3, 3-CH_A); 2.30–2.36 (3H, м, 3-CH_B, 6-CH_A, 9-CH_B); 2.71 (1H, д. д, *J* = 13.9, *J* = 3.7, 6-CH_B); 3.54 (1H, д, *J* = 15.0) и 3.61 (1H, д, *J* = 15.0, 13-CH₂); 4.54 (1H, д, *J* = 0.9) и 4.85 (1H, д, *J* = 0.9, 15-CH₂); 4.88 (1H, д. д, *J* = 11.6, *J* = 6.4, 8-CH); 7.14 (2H, д, *J* = 6.0, H-3',5'); 8.48 (2H, д, *J* = 6.0, H-2',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 16.3 (CH₃); 22.1 (C-2); 25.9 (C-6); 28.5 (C-13); 36.1 (C-3); 36.8 (C-10); 40.6 (C-1); 47.5 (C-9); 50.0 (C-5); 78.1 (C-8); 107.0 (C-15); 121.9 (C-11); 123.6 (C-3',5'); 147.3 (C-4'); 148.0 (C-4); 149.8 (C-2',6'); 165.0 (C-7); 173.5 (C-12). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 310 (23), 309 [M]⁺ (100), 201 (10), 130 (18), 94 (15), 93 (11), 91 (15), 79 (15), 77 (16). Найдено, *m/z*: 309.1725 [M]⁺. C₂₀H₂₃NO₂. Вычислено, *m/z*: 309.1723.

(3aR,4aS,8aR,9aR,E)-8a-Метил-5-метилен-3-[(6-метоксипиридин-3-ил)метилен]декагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(3H)-он (3c). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 161–162 °С (EtOH). $[\alpha]_{589}^{27} +450^\circ$ (*c* 0.33, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 829, 893, 937, 959, 1001, 1016, 1089, 1128, 1171, 1206, 1261, 1294, 1315, 1331, 1358, 1395, 1441, 1497, 1562, 1599, 1651, 1738, 1747, 2839, 2930. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 288 (4.29), 307 (4.32). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 (3H, с, 14-CH₃); 1.25 (1H, д. д. д, *J* = 13.2, *J* = 12.5, *J* = 3.0, 1-CH_A); 1.38 (1H, д. д, *J* = 14.0, *J* = 12.4) и 1.96 (1H, д. д. д, *J* = 14.0, *J* = 6.6, *J* = 2.5, 6-CH₂); 1.52 (1H, д. д, *J* = 15.7, *J* = 4.8) и 2.24 (1H, д. д, *J* = 15.7, *J* = 1.4, 9-CH₂); 1.53–1.61 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.89 (1H, д, *J* = 12.7, 5-CH); 2.00 (1H,

д. д. д, $J = 13.5$, $J = 13.2$, $J = 5.7$) и 2.32 (1H, д, $J = 13.5$, 3-CH₂); 3.34 (1H, д. д. д, $J = 12.4$, $J = 6.6$, $J = 5.3$, 7-CH); 3.95 (3H, с, OCH₃); 4.38 (1H, д, $J = 1.1$) и 4.74 (1H, д, $J = 1.1$, 15-CH₂); 4.48 (1H, д. д. д, $J = 5.3$, $J = 4.8$, $J = 1.4$, 8-CH); 6.78 (1H, д, $J = 8.7$, H-5'); 7.33 (1H, с, 13-CH); 7.71 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, H-4'); 8.34 (1H, д, $J = 2.5$, H-2'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.6 (14-CH₃); 22.6 (C-2); 24.5 (C-6); 34.4 (C-10); 36.7 (C-3); 39.5 (C-7); 41.2 (C-9); 42.1 (C-1); 46.3 (C-5); 53.7 (OCH₃); 76.8 (C-8); 106.7 (C-15); 111.5 (C-5'); 123.6 (C-3'); 131.3 (C-13); 131.4 (C-11); 138.6 (C-4'); 148.8 (C-4); 149.1 (C-2'); 164.5 (C-6'); 172.1 (C-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (28), 339 [M]⁺ (100), 338 (11), 204 (5), 203 (33), 175 (5), 146 (14), 91 (4), 81 (4), 79 (5). Найдено, m/z : 339.1831 [M]⁺. C₂₁H₂₅NO₃. Вычислено, m/z : 339.1829.

5-(E)-[(3aR,4aS,8aR,9aR)-8a-Метил-5-метилен-2-оксодекагидронафто[2,3-*b*]фуран-3(2H)-илиден]метил-пиридин-2(1H)-он (5). Аморфное вещество сероватого цвета. $[\alpha]_{589}^{31} +556^\circ$ (c 0.43, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 469, 528, 897, 999, 1128, 1175, 1207, 1223, 1240, 1317, 1433, 1543, 1584, 1609, 1655, 1744, 2839, 2866, 2909, 2928, 2965, 2984, 3069, 3142, 3169. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 225 (3.91), 308 (4.35). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.82 (3H, с, CH₃); 1.24 (1H, д. д. д, $J = 13.4$, $J = 12.8$, $J = 2.8$, 1-CH_A); 1.35 (1H, д. д, $J = 13.8$, $J = 12.5$) и 1.85 (1H, д. д. д, $J = 14.1$, $J = 6.6$, $J = 2.4$, 6-CH₂); 1.51 (1H, д. д, $J = 15.7$, $J = 4.6$) и 2.22 (1H, д. д, $J = 15.7$, $J = 1.3$, 9-CH₂); 1.52–1.60 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.89 (1H, д, $J = 12.8$, 5-CH); 1.98 (1H, д. д. д, $J = 13.8$, $J = 12.9$, $J = 5.1$) и 2.31 (1H, д, $J = 13.6$, 3-CH₂); 3.28 (1H, д. д. д, $J = 12.5$, $J = 6.6$, $J = 5.3$, 7-CH); 4.37 (1H, д, $J = 0.9$) и 4.74 (1H, д, $J = 0.9$, 15-CH₂); 4.47 (1H, д. д. д, $J = 5.3$, $J = 4.6$, $J = 1.3$, 8-CH); 6.62 (1H, д, $J = 8.5$, H-3'); 7.11 (1H, с, 13-CH); 7.58 (1H, д, $J = 2.5$, H-6'); 7.68 (1H, д. д, $J = 8.5$, $J = 2.5$, H-4'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.5 (CH₃); 22.5 (C-2); 24.9 (C-6); 34.3 (C-10); 36.7 (C-3); 39.1 (C-7); 41.1 (C-9); 42.0 (C-1); 46.1 (C-5); 76.6 (C-8); 106.6 (C-15); 115.0 (C-5'); 120.9 (C-3'); 129.9 (C-13); 130.0 (C-11); 137.9 (C-4'); 140.3 (C-6'); 148.8 (C-4); 163.7 (C-2'); 172.2 (C-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (22), 325 [M]⁺ (100), 189 (73), 161 (26), 132 (35), 108 (17), 91 (26), 83 (17), 79 (17). Найдено, m/z : 325.1669 [M]⁺. C₂₀H₂₃NO₃. Вычислено, m/z : 325.1673.

(3E,3aR,4aR,5E,8aR,9aR)-8a-Метил-3,5-бис[(6-метокси-пиридин-3-ил)метилен]декагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(3H)-он (6). Маслообразное вещество. $[\alpha]_{589}^{28} +419^\circ$ (c 0.54, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 752, 831, 993, 1026, 1099, 1128, 1144, 1161, 1184, 1200, 1217, 1254, 1265, 1288, 1346, 1360, 1371, 1394, 1444, 1460, 1493, 1564, 1599, 1655, 1751, 2929, 2941. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 247 (4.13), 288 (4.21), 303 (4.18). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.91 (3H, с, 14-CH₃); 1.32 (1H, д. д. д, $J = 13.8$, $J = 13.5$, $J = 5.5$, 1-CH_A); 1.48–1.63 (5H, м, 1-CH_B, 2-CH₂, 6-CH_A, 9-CH_A); 1.76 (1H, д. д. д, $J = 14.0$, $J = 13.0$, $J = 3.9$) и 2.84 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH₂); 2.01–2.07 (2H, м, 5-CH, 6-CH_B); 2.28 (1H, д. д, $J = 15.7$, $J = 1.2$, 9-CH_B); 3.39 (1H, д. д. д, $J = 12.2$, $J = 6.4$, $J = 5.5$, 7-CH); 3.88 (3H, с, OCH₃); 3.94 (3H, с, OCH₃); 4.50 (1H, д. д. д, $J = 5.3$, $J = 4.8$, $J = 1.2$, 8-CH); 5.82 (1H, с,

15-CH); 6.65 (1H, д, $J = 8.5$, H-5'); 6.79 (1H, д, $J = 8.7$, H-5'); 7.32 (1H, д. д, $J = 8.6$, $J = 2.4$, H-4'); 7.34 (1H, с, 13-CH); 7.73 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 2.4$, H-4'); 7.93 (1H, д, $J = 2.3$, H-2'); 8.37 (1H, д, $J = 2.3$, H-2'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.6 (14-CH₃); 22.3 (C-2); 24.3 (C-6); 30.1 (C-10); 34.9 (C-3); 39.4 (C-7); 41.1 (C-9); 42.0 (C-1); 46.9 (C-5); 53.0 (OCH₃); 53.5 (OCH₃); 77.7 (C-8); 109.8 (C-5'); 111.3 (C-5'); 117.4 (C-15); 123.3 (C-3'); 126.5 (C-3'); 131.0 (C-11); 131.2 (C-13); 138.5 (C-4'); 138.9 (C-4'); 143.0 (C-4); 146.0 (C-2'); 148.9 (C-2'); 162.0 (C-6'); 164.2 (C-6'); 171.9 (C-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 447 (24), 446 [M]⁺ (79), 162 (37), 161 (9), 160 (6), 146 (9), 122 (17), 85 (36), 83 (100), 47 (8). Найдено, m/z : 446.2204 [M]⁺. C₂₇H₃₀N₂O₄. Вычислено, m/z : 446.2200.

(3aR,4aS,8aR,9aR,E)-8a-Метил-5-метилен-3-[(5-метоксипиридин-3-ил)метилен]декагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(3H)-он (3d). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 168–170 °С (EtOH). $[\alpha]_{589}^{27} +380^\circ$ (c 0.20, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 890, 1001, 1041, 1171, 1190, 1213, 1300, 1427, 1446, 1583, 1656, 1741, 2902, 2926. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 219 (4.13), 246 (4.12), 272 (4.11), 312 (3.97). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.84 (3H, с, 14-CH₃); 1.25 (1H, д. д. д, $J = 13.1$, $J = 12.8$, $J = 4.7$, 1-CH_A); 1.40 (1H, д. д, $J = 13.3$, $J = 12.5$) и 1.94 (1H, д. д. д, $J = 14.1$, $J = 6.6$, $J = 2.6$, 6-CH₂); 1.52 (1H, д. д, $J = 15.7$, $J = 4.8$) и 2.24 (1H, д. д, $J = 15.7$, $J = 1.6$, 9-CH₂); 1.53–1.61 (3H, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.89 (1H, д, $J = 12.8$, 5-CH); 2.00 (1H, д. д. д, $J = 13.5$, $J = 13.2$, $J = 5.9$) и 2.32 (1H, д, $J = 13.5$, 3-CH₂); 3.39 (1H, д. д. д, $J = 12.1$, $J = 6.7$, $J = 5.3$, 7-CH); 3.87 (3H, с, OCH₃); 4.37 (1H, д, $J = 1.3$) и 4.74 (1H, д, $J = 1.3$, 15-CH₂); 4.50 (1H, д. д. д, $J = 6.0$, $J = 4.6$, $J = 1.3$, 8-CH); 7.24 (1H, д. д, $J = 2.8$, $J = 2.2$, H-4'); 7.35 (1H, с, 13-CH); 8.28 (1H, д, $J = 2.8$, H-6'); 8.40 (1H, д, $J = 1.6$, H-2'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.6 (14-CH₃); 22.5 (C-2); 24.6 (C-6); 34.3 (C-10); 36.7 (C-3); 39.6 (C-7); 41.1 (C-9); 42.0 (C-1); 46.2 (C-5); 55.6 (OCH₃); 76.9 (C-8); 106.7 (C-15); 120.9 (C-4'); 130.6 (C-11); 131.1 (C-13); 135.1 (C-3'); 137.7 (C-6'); 142.4 (C-2'); 148.6 (C-4); 155.5 (C-5'); 171.5 (C-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (24), 339 [M]⁺ (100), 324 (13), 298 (13), 204 (16), 203 (30), 175 (11), 147 (10), 146 (9), 79 (9). Найдено, m/z : 339.1832 [M]⁺. C₂₁H₂₅NO₃. Вычислено, m/z : 339.1829.

(4aS,8aR,9aS)-8a-Метил-5-метилен-3-[(5-(трифторметил)пиридин-3-ил)метил]-4a,5,6,7,8,8a,9,9a-октагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(4H)-он (4e). Маслообразное вещество. $[\alpha]_{589}^{28} +94^\circ$ (c 0.50, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 715, 895, 1016, 1028, 1047, 1057, 1068, 1090, 1134, 1165, 1215, 1338, 1441, 1680, 1753, 2933. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 221 (4.13), 262 (3.42). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, с, CH₃); 1.13 (1H, д. д, $J = 12.7$, $J = 12.0$) и 2.32 (1H, д. д, $J = 12.5$, $J = 6.5$, 9-CH₂); 1.29 (1H, д. д. д, $J = 13.5$, $J = 12.6$, $J = 4.8$, 1-CH_A); 1.53–1.56 (3H, м, 1-CH_B, 2-CH₂); 1.81 (1H, д, $J = 12.7$, 5-CH); 1.94 (1H, д. д. д, $J = 13.8$, $J = 13.3$, $J = 5.8$, 3-CH_A); 2.33–2.40 (2H, м, 3-CH_B, 6-CH_A); 2.72 (1H, д, $J = 13.8$, $J = 3.6$, 6-CH_B); 3.62 (1H, д, $J = 15.2$) и 3.68 (1H, д, $J = 15.2$, 13-CH₂); 4.54 (1H, д, $J = 0.8$) и 4.85 (1H, д, $J = 1.5$, 15-CH₂); 4.88 (1H, д. д, $J = 11.4$, $J = 6.3$, 8-CH); 7.80 (1H,

с, Н-4'); 8.64 (1H, д, $J = 1.5$, Н-2'); 8.71 (1H, д, $J = 1.0$, Н-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.3 (CH₃); 22.1 (C-2); 25.9 (C-6); 26.3 (C-13); 36.0 (C-3); 36.8 (C-10); 40.6 (C-1); 47.5 (C-9); 50.0 (C-5); 78.2 (C-8); 107.0 (C-15); 121.6 (C-11); 123.3 (CF₃); 126.5 (C-5'); 132.9 (C-4'); 134.0 (C-3'); 144.7 (C-6'); 147.8 (C-4); 152.7 (C-2'); 165.1 (C-7); 173.2 (C-12). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 99.3 (CF₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 [M]⁺ (100), 376 (11), 362 (12), 339 (7), 278 (21), 161 (9), 93 (8), 91 (8), 79 (8), 41 (7). Найдено, m/z : 377.1589 [M]⁺. C₂₁H₂₂F₃NO₂. Вычислено, m/z : 377.1597.

5,5'-Бис(трифторметил)-3,3'-бипиридин (7). Бесцветные кристаллы, т. пл. 167–169 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.12 (2H, с, Н-4,4'); 8.94 (2H, с, Н-2,2'); 9.01 (2H, д, $J = 1.7$, Н-6,6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 123.3 (CF₃); 126.5 (C-5'); 132.9 (C-4'); 134.0 (C-3'); 144.7 (C-6'); 152.7 (C-2'). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 99.2 (CF₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 292 [M]⁺ (100), 293 (14), 273 (15), 223 (20), 217 (7), 196 (5), 176 (4), 171 (4), 157 (8), 75 (6). Найдено, m/z : 292.0432. C₁₂H₆F₆N₂. Вычислено, m/z : 292.0430.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственной программы фундаментальных исследований (проект № 14-13-00822) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00830).

Аналитические и спектральные исследования были выполнены в Химическом сервисном центре коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Patrushev, S. S.; Shakirov, M. M.; Rybalova, T. V.; Shul'ts, E. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1063. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1155.]
2. Kitson, R. R. A.; Millemaggi, A.; Taylor, R. J. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9426.
3. (a) Qiu, J.; Luo, M.; Wang, J.; Dong, J.; Li, H.; Leng, B.; Zhang, Q.; Dia, X.; Zhang, Y.; Niu, X.; Deng X. *FEMS Microbiol. Lett.* **2011**, 324, 147. (b) Kataria, D.; Chahal, K. K.; *J. Chem. Sci.* **2013**, 125, 187. (c) Rasul, A.; Khan, M.; Yu, B.; Ali, M.; Bo, Y. J.; Yang, H.; Ma, T. *Arch. Pharm. Res.* **2013**, 36, 1262.
4. Belovodskii, A. V.; Shul'ts, E. E.; Shakirov, M. M.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Tolstikov, G. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1719 [Журн. орган. химии **2010**, 46, 1710.]
5. (a) Belovodskii, A. V.; Shul'ts, E. E.; Shakirov, M. M.; Romanov, V. E.; Elmuradov, B. Zh.; Shakhidoyatov, Kh. M.;

- Tolstikov, G. A. *Chem. Nat. Compd.* **2010**, 46, 880. [Химия природ. соединений **2010**, 747.] (b) Shul'ts, E. E.; Belovodskii, A. V.; Shakirov, M. M.; Tolstikov, G. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 1975. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 1959.]
6. Patrushev, S. S.; Shakirov, M. M.; Rybalova, T. V.; Shul'ts, E. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 1783. [Журн. орган. химии **2013**, 49, 1802.]
7. (a) Zhang, S.; Wong, Y. K.; Ong, C. N.; Shen, H. M. *Curr. Med. Chem.: Anti-Cancer Agents* **2005**, 5, 239. (b) Roy, A.; Manikkam, R. *Phytother. Res.* **2015**, 29, 1532.
8. Kishbaugh, T. L. S. In *Progress in Heterocyclic Chemistry*; Gordon, W. G.; John, A. J., Eds.; Elsevier, 2014, vol. 26, p. 349.
9. (a) Elford, T. G.; Ulaczyk-Lesanko, A.; De Pascale, G.; Wright, G. D.; Hall D. G.; Gasteiger, J. *J. Comb. Chem.* **2009**, 11, 155. (b) Han, C.; Barrios, F. J.; Riofski, M. V.; Colby, D. A. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7176. (c) Kim, S. H.; Kim, K. H.; Lee, H. J.; Kim, J. N. *Tetrahedron. Lett.* **2013**, 54, 329.
10. Shul'ts, E. E.; Belovodskii, A. V.; Shakirov, M. M.; Gatilov, Yu. V.; Pokrovskii, A. G.; Pokrovskii, M. A.; Tolstikov, G. A. *Chem. Nat. Compd.* **2012**, 48, 238. [Химия природ. соединений **2012**, 215.]
11. Schaper, L.-A.; Hock, S. J.; Herrmann, W. A.; Kühn F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 270.
12. Luo, F.-T.; Lo H.-K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1262.
13. Conelly-Espinosa, P.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5841.
14. (a) Bonnemann, H.; Brinkmann, R.; Koppler, R.; Neiteler, P.; Richter, J. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 804. (b) Klingelhofer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestereich, S.; Forster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10116. (c) Dai, W.-M.; Guo, D.-S.; Sun, L.-P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 52, 5275.
15. Esenbaeva, A. E.; Shul'ts, E. E.; Gatilov, Yu. V.; Shakirov, M. M.; Patrushev, S. S.; Atazhanova, G. A.; Kenesheva, A. B.; Adekenov, S. M. *Chem. Nat. Compd.* **2013**, 49, 875. [Химия природ. соединений **2013**, 752.]
16. Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P. *Organometallics* **2003**, 224, 193.
17. (a) Josien, H.; Ko, S.-B.; Bom, D.; Curran, D. P. *Chem.–Eur. J.* **1998**, 4, 67. (b) Hibi, S.; Ueno, K.; Nagato, S.; Kawano, K.; Ito, K.; Norimine, Y.; Takenaka, O.; Hanada, T.; Yonaga, M. *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 10584.
18. Джемилев, У. М.; Поподько, Н. Р.; Козлова, Е. В. *Металлокомплексный катализ в органическом синтезе*; Химия: Москва, 1999, с. 104.
19. Srivastava, S. C.; Mehra, M. M.; Trivedi, G. K.; Bhattacharyya, S. C. *Indian J. Chem.* **1971**, 9, 512.
20. Iranpoor, N.; Panahi, F. *Org. Lett.* **2015**, 17, 214.
21. Puthiaraj, P.; Sureshab, P.; Pitchumani, K. *Green Chem.* **2014**, 16, 2865.
22. Dehmlow, E.V.; Slegers, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 953.