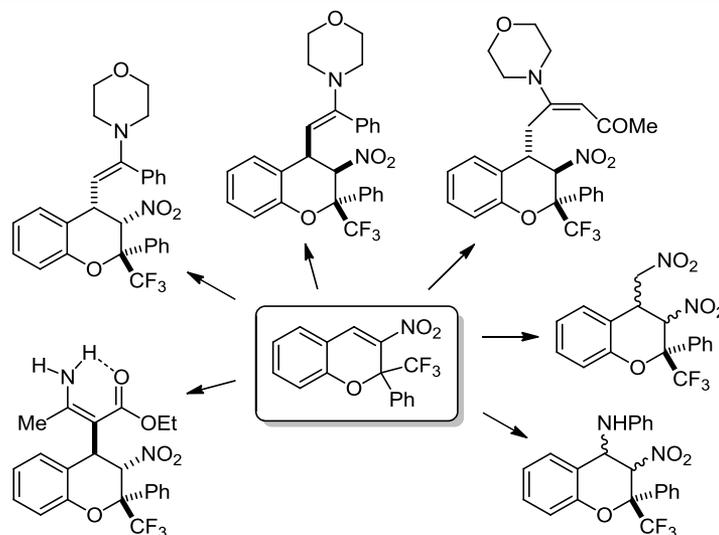


3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромены: синтез и реакции с нуклеофилами

Алексей Ю. Барков¹, Владислав Ю. Коротаев^{1*}, Иван В. Котович¹,
Николай С. Зимницкий¹, Игорь Б. Кутяшев¹, Вячеслав Я. Сосновских¹

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия; e-mail: korotaev.vladislav@urfu.ru

Поступило 26.08.2016
Принято 20.09.2016



Предложен метод синтеза 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хроменов тандемной конденсацией салициловых альдегидов с (*E*)-1-нитро-2-фенил-3,3,3-трифторпроп-1-еном в присутствии триэтиламина. На примере 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромена представлены характерные для данного класса соединений реакции сопряженного присоединения енаминов, нитрометана и анилина. Пространственное строение полученных продуктов подтверждено методом РСА.

Ключевые слова: 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромены, 1-нитро-2-фенил-3,3,3-трифторпроп-1-ен, салициловые альдегиды, 2,2,3,4-тетразамещенные хромены, диастереоселективность, нуклеофильное присоединение.

3-Нитро-2H-хромены являются важным классом органических соединений, свойства которых интенсивно изучаются в последнее время.¹ Интерес, проявляемый к этим гетероциклам как исходным субстратам для получения более сложных биоактивных молекул, обусловлен их доступностью и высокой реакционной способностью, а также тем фактом, что многие производные хромена и хромана (3,4-дигидро-2H-1-бензопирана) широко распространены в растительном мире и зарекомендовали себя в качестве пестицидов и перспективных медицинских препаратов.²

Реакционная способность 3-нитро-2H-хроменов определяется главным образом нитроалкеновым фрагментом, однако и заместитель в положении 2 также

способен оказывать существенное влияние на скорость и направление некоторых реакций, несмотря на то, что он связан с *sp*³-гибридизованным углеродным атомом. Так, недавно изученные нами 3-нитро-2-(трифторметил)-2H-хромены **1** (рис. 1), благодаря наличию группы CF₃, дополнительно активирующей двойную связь пиранового цикла за счет ярко выраженного отрицательного индуктивного эффекта, значительно превосходят по своей активности ранее известные 3-нитро-2-фенил-2H-хромены **2** в реакциях с нуклеофильными реагентами.¹ Кроме того, реакции присоединения с участием 2-(трифторметил)хроменов **1** оказались более стереоселективными по сравнению с аналогичными реакциями 2-фенилхроменов **2**, что позволило нам получить широкий ряд новых 2,3,4-три-

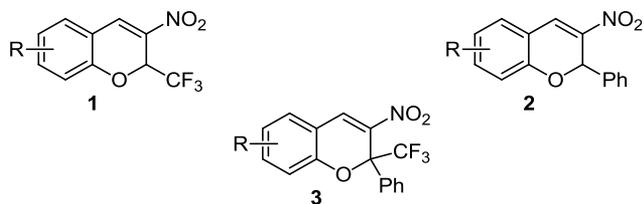


Рисунок 1. 2-Замещенные 3-нитро-2H-хромены 1–3.

замещенных хроменов в виде индивидуальных диастереомеров, пространственное строение которых было надежно установлено с помощью метода РСА.³

Введение в хромены **1** объемного фенильного заместителя в положение **2**, при котором уже находится группа CF_3 , имеет несомненный интерес, так как позволяет перейти к 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хроменам **3**, представляющим собой гибрид хроменов **1** и **2** (рис. 1). Особенности строения соединений **3** могут не только повысить стереоселективность реакций присоединения с их участием и расширить ассортимент индивидуальных в стереохимическом плане 2,2,3,4-тетразамещенных хроменов, но и привести к появлению новых полезных свойств как у самих хроменов, так и у полученных на их основе продуктов.

Среди существующих способов получения 3-нитро-2H-хроменов наиболее распространен метод, основанный на взаимодействии салициловых альдегидов с сопряженными нитроалкенами в присутствии основания, что связано с доступностью исходных соединений.¹ Процесс представляет собой нуклеофильное присоединение соответствующего фенолят-аниона к молекуле нитроалкена с последующей внутримолекулярной реакцией Генри и ведет к образованию 4-гидрокси-3-нитрохромена, дегидратация которого дает целевой продукт (схема 1). Данный подход может быть использован для синтеза широкого ряда нитрохроменов, содержащих различные заместители как в положении 2 пиранового фрагмента, так и в ароматическом цикле.

Продолжая наши исследования по синтезу⁴ и изучению химических свойств⁵ 3-нитро-2-(трифторметил)-2H-хроменов **1**, в настоящей работе предложен метод получения ранее неизвестных 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хроменов **3** и приведены репрезентативные реакции незамещенного по бензольному циклу представителя этого класса соединений с N- и C-нуклеофилами.

Нитрохромены **3a–g** были синтезированы из соответствующих салициловых альдегидов и (E)-1-нитро-2-фенил-3,3,3-трифторпроп-1-ена, полученного реакцией Генри из трифторацетофенона и нитрометана с последующей дегидратацией образующегося нитроспирта тионилхлоридом в присутствии пиридина.⁶ Синтез хроменов **3a,d–g** проводили в дихлорметане при комнатной температуре в течение 3 ч с использованием триэтиламина в качестве основания. Образование промежуточных 4-гидрокси-3-нитрохроменов при этом не наблюдалось, а выходы хроменов **3a,d–g**

Схема 1

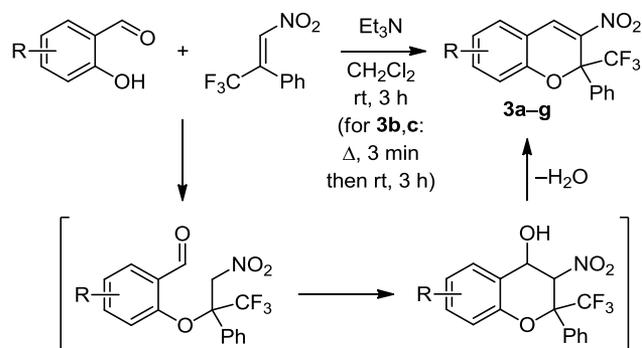


Таблица 1. Выходы нитрохроменов 3a–g

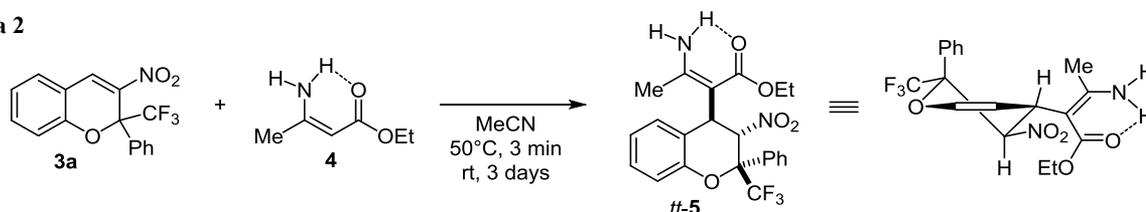
Хромен	R	Выход, %
3a	H	96
3b	6-Cl	64
3c	6-Br	69
3d	6,8-Br ₂	95
3e	6-Me	80
3f	6-OMe	95
3g	8-OEt	89

составили 80–96% (схема 1, табл. 1). Для получения хроменов **3b,c** из 5-хлор- и 5-бромсалициловых альдегидов требовалось дополнительное кипячение в течение 3 мин, а их выходы оказались ниже (64–69%).

Хромены **3a–g** представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений присутствует характерный синглет протона 4-СН в интервале 8.07–8.24 м. д. Метиленовые протоны в 8-этоксихромене **3g** диастереотопны и проявляются в виде двух дублетов квартетов при 4.07 и 4.11 м. д., что указывает на наличие в молекуле асимметрического атома углерода. В спектрах ЯМР ¹⁹F хроменов **3a–g** трифторметильная группа, связанная с *sp*³-углеродным атомом, проявляется в виде синглета при 88.8–89.5 м. д., который смещен в слабое поле, по сравнению с хроменами **1** (83.9–84.3 м. д.),^{3a–c,4a,5b} вследствие дезэкранирующего влияния 2-фенильного заместителя. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3a–g** наблюдаются квартеты группы CF_3 и атома С-2 в области 123.2–123.7 и 82.4–83.7 м. д. соответственно с $\text{KCCB } ^1J_{\text{CF}} = 289.4\text{--}290.6$ и $^2J_{\text{CF}} = 30.8\text{--}31.3$ Гц, а также квартет или уширенный синглет атома C_{ipso} фенильного заместителя при 127.2–127.4 м. д. ($^3J_{\text{CF}} = 1.0\text{--}1.5$ Гц). В ИК спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения валентных колебаний двойной связи при 1631–1641 cm^{-1} и олефиновой нитрогруппы при 1519–1528 и 1289–1342 cm^{-1} . Структура нитрохромена **3a** подтверждена методом РСА (рис. 2).

Далее мы исследовали взаимодействие 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромена (**3a**) с первичными и третичными пуш-пульными енаминами, синтезированными на основе ацетоуксусного эфира и ацетил-

Схема 2



аcetона. Оказалось, что (*Z*)-этил-3-аминокротонат (**4**), как и в случае 3-нитро-2-(трифторметил)-2*H*-хроменов **1**, присоединяется по активированному нитрогруппой положению 4 хромена **3a** своим наиболее нуклеофильным атомом α -C, образуя 2,2,3,4-тетразамещенный хроман **5** с выходом 74% в виде индивидуального *транс,транс*-диастереомера *tt*-**5** с (*Z*)-конфигурацией енаминоэфирного фрагмента, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью (ВМВС). Реакцию проводили в абсолютном ацетонитриле при кратковременном нагревании и последующем выдерживании при комнатной температуре в течение 3 сут (схема 2).

На *транс*-диэкваториальное расположение нитрогруппы и енаминоэфирного фрагмента указывает большое значение КССВ между протонами 3-СН и 4-СН ($J_{3,4} = 11.7$ Гц), наблюдаемое в спектре ЯМР ^1H соединения **5** в растворе CDCl_3 . О наличии ВМВС как в растворе, так и в твердом состоянии, а следовательно о (*Z*)-конфигурации двойной связи, можно судить по уширенному синглету протона NH в слабом поле (8.94 м. д.) и по наличию полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ 3490 см^{-1} в ИК спектре хромена **5**. В спектре ЯМР ^{19}F этого соединения группа CF_3 проявляется в виде синглета при 85.6 м. д.

С целью подтверждения правильности выводов о строении соединения **5**, сделанных на основании спектральных данных, а также для установления относительной конфигурации заместителей при атоме C-2 было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов этого хромена и установлена его *транс,транс*-конфигурация при атомах C-2, C-3 и C-4 (*tt*-изомер). Как следует из рис. 3, все три объемные группы в гетероцикле (CF_3 , NO_2 и енаминоэфирный фрагмент) находятся в экваториальных положениях, а плоский фенильный заместитель при атоме C-2 и атомы водорода 3,4-СН занимают аксиальные позиции. Из-за неблагоприятных стерических взаимодействий между объемными заместителями пирановый цикл принимает конформацию искаженное "полукресло". Планарность енаминоэфирного фрагмента обусловлена наличием ВМВС между атомом водорода аминогруппы и карбонильным атомом кислорода с расстояниями $\text{N}(2)\cdots\text{H}(2\text{A})$ $0.90(2)$, $\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(5)$ $1.96(2)$, $\text{N}(2)\cdots\text{O}(5)$ $2.660(3)$ Å и углом $\text{N}(2)\text{H}(2\text{A})\text{O}(5)$ $133(2)^\circ$. Плоскость енаминоэфирного фрагмента почти ортогональна плоскости ароматического цикла (двугранный угол между этими плоскостями составляет $85.8(2)^\circ$).

Отметим, что хроман *tt*-**5** как в кристалле (рис. 3), так и в растворе (судя по наличию одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F) существует в виде энергетически более выгодного атропоизомера с *анти*-

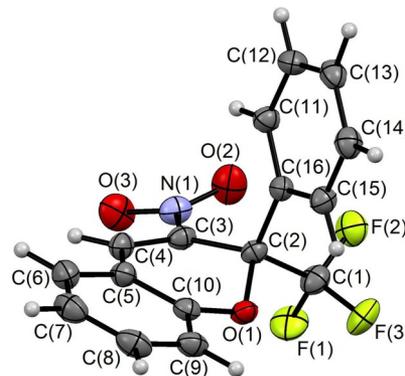


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

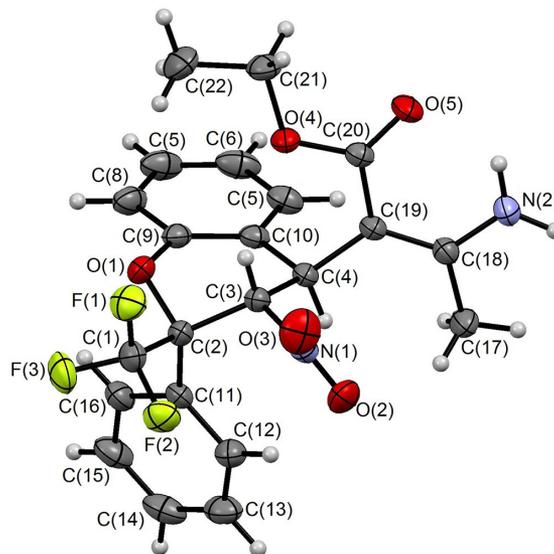
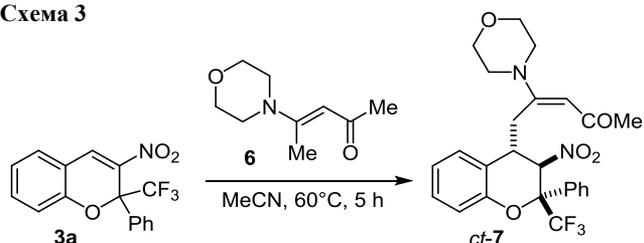


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения *tt*-**5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

расположением атома 4-СН и группы CO_2Et вследствие заторможенного вращения вокруг связи $\text{C}(4)\text{--}\text{C}(2')$ (схема 2).⁷

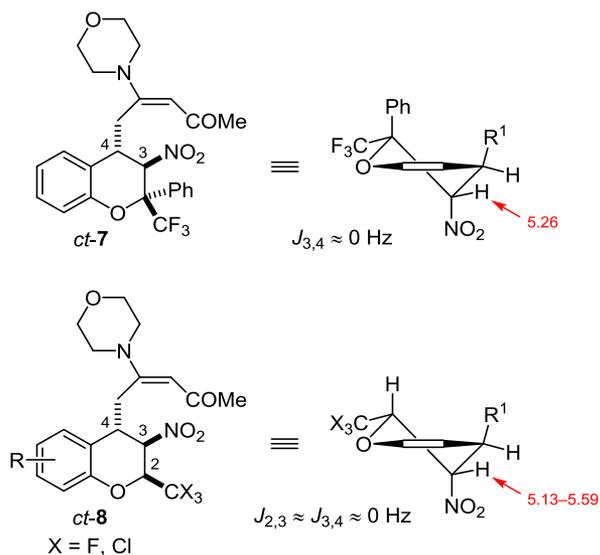
В отличие от первичного (*Z*)-енаминоэфира **4**, взаимодействие хромена **3a** с трегичным (*E*)-енаминокетонем **6** в аналогичных условиях протекает с участием винилогичной β -метильной группы и приводит к образованию *цис,транс*-хромена **7** с выходом 49%. Время реакции может быть сокращено до 5 ч, если процесс вести при 60°C (схема 3). Хромены **1** реагируют с енаминокетонем **6** аналогичным образом.^{3c}

Схема 3



В спектре ЯМР ^1H соединения **7** присутствуют два дублета дублетов диастереотопных метиленовых протонов при 3.19 и 3.71 м. д. с КССВ $^2J = 13.1$ Гц и $^3J = 3.0$ и 2.5 Гц соответственно, синглет протона =CH (6.00 м. д.) и уширенный синглет протона 3-СН (5.26 м. д.); сигнал протона 4-СН перекрывается с сигналами морфолиновых протонов CH_2OCH_2 . Близкие химические сдвиги протона 3-СН и КССВ $J_{3,4} \approx 0$ Гц ранее наблюдались у *цис, транс*-2,3,4-тризамещенных 2- CX_3 -хроманов **8** ($X = \text{F}, \text{Cl}$), пространственное строение которых строго доказано методом РСА.^{3c} Исходя из этого, можно предположить, что такая же *цис, транс*-конфигурация и предпочтительная конформация с *цис*-расположением экваториальной группы CF_3 и *транс*-расположением псевдоаксиального аминокенонового фрагмента относительно аксиальной нитрогруппы и у хромана *ct-7* с той лишь разницей, что вместо протона 2-СН аксиальную позицию в нем занимает фенильный заместитель (схема 4). Группа CF_3 в спектре ЯМР ^{19}F соединения *ct-7* проявляется в виде синглета при 85.1 м. д.

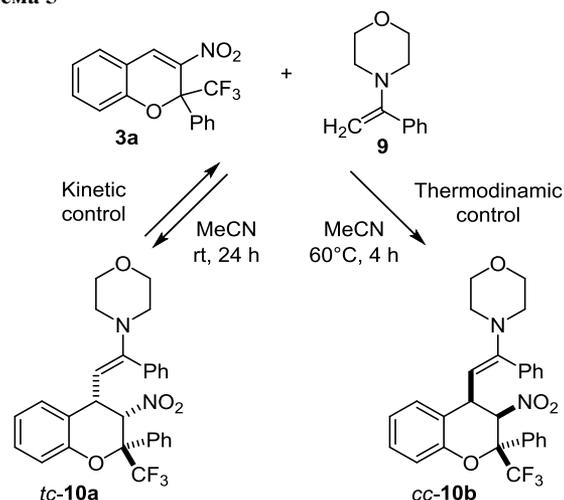
Схема 4



В ацетонитриле хромен **3a** гладко реагирует с α -морфолиностиролом (**9**), образуя с высоким выходом соответствующий 2,2,3,4-тетразамещенный хромен **10**. Интересно, что пространственное строение этого продукта кардинальным образом зависит от температурного режима. Так, если реакцию проводить при комнатной температуре в течение 1 сут, то с

выходом 96% образуется смесь стереоизомерных хроманов **10a** и **10b** в соотношении 3:1, из которой основной изомер **10a** удается выделить в чистом виде простой перекристаллизацией из системы дихлорметан–гексан (2:1). В то же время хромен **10b** образуется с выходом 71% при нагревании смеси хромана **3a** и енамина **9** в ацетонитриле при 60 °С в течение 4 ч (схема 5). Логично предположить, что изомер **10a** является продуктом кинетического контроля, который при нагревании переходит в термодинамически более стабильный изомер **10b** в результате ретро-реакции Михаэля. Подобное превращение было обнаружено и изучено нами ранее в ряду 3-нитро-2-(тригалогенметил)-2*H*-хроманов.^{3c}

Схема 5



Пространственное строение соединений **10a,b** установлена методом РСА. Структура диастереомера *tc-10a* представлена на рис. 4, по которому видно, что наиболее объемный енаминный фрагмент молекулы занимает экваториальную позицию, а группы CF_3 и NO_2 расположены *транс*-диаксиально (*транс, цис*-изомер). У пиранового цикла, как и в хромане *tt-5*, конформация искаженное "полукресло". Сходная конформация гетероцикла обнаружена и в хромане *cc-10b*, причем в этом случае обе объемные группы (CF_3 и енаминный фрагмент) занимают экваториальные позиции (*цис, цис*-изомер) (рис. 5). Фенильный заместитель в енаминном фрагменте отклонен от плоскости двойной связи на $80.7(3)^\circ$ в изомере *tc-10a* и на $-67.7(3)^\circ$ в изомере *cc-10b*, тогда как атом азота морфолинового цикла в обеих молекулах лишь незначительно выведен из этой плоскости, на что указывают значения торсионных углов $\text{N}(2)\text{--C}(18)\text{--C}(17)\text{--H}(17)$ $3(1)^\circ$ в хромане **10a** и $\text{N}(1)\text{--C}(18)\text{--C}(17)\text{--H}(18)$ $-7(2)^\circ$ в хромане **10b**. Плоскости бензольного цикла хромановой системы и енаминного фрагмента в соединениях **10a,b** отклонены друг от друга на $-74.3(3)$ и $78.5(3)^\circ$ соответственно.

Диастереомеры *tc-10a* и *cc-10b* характеризуются близкими значениями химического сдвига протона 3-СН (5.40 и 5.32 м. д. соответственно) и КССВ $J_{3,4}$ (5.6 и

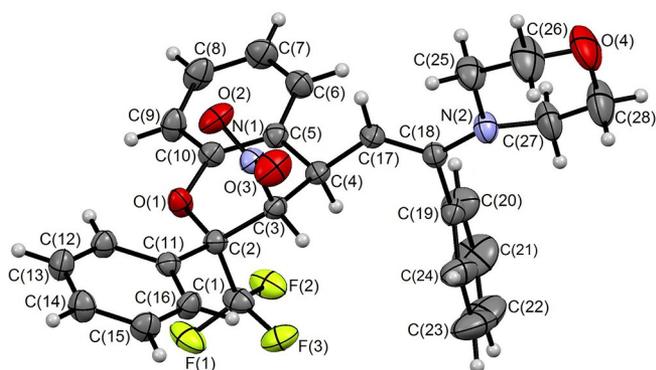


Рисунок 4. Молекулярная структура соединения *tc-10a* в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

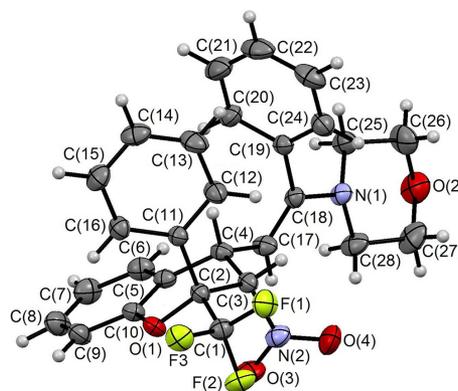


Рисунок 5. Молекулярная структура соединения *cc-10b* в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

5.4 Гц соответственно), в то время как сигнал протона 4-СН в спектре хромана *tc-10a* проявляется в более слабом поле (4.07 м. д.), чем в спектре хромана *cc-10b* (3.39 м. д.). Этот факт можно объяснить тем, что соединение *tc-10a* как в твердом виде (рис. 4), так и в растворе существует преимущественно в виде конформера с аксиальной группой CF₃, в то время как в изомере *cc-10b* она предпочтительнее занимает экваториальную позицию и в кристалле (рис. 5), и в растворе. По этой причине псевдоаксиальный протон 4-СН в изомере *cc-10b* оказывается в области экранирования аксиального фенильного заместителя, в результате чего его сигнал смещается в сильное поле. Сигналы группы CF₃ в спектрах ЯМР ¹⁹F стереоизомерных продуктов *tc-10a* и *cc-10b* представляют собой синглеты при 87.2 и 84.2 м. д. соответственно (схема 6, табл. 2).

В отличие от описанных выше диастереоселективных реакций с участием енаминов, взаимодействие нитрохромана **3a** с нитрометаном в присутствии K₂CO₃ при комнатной температуре без растворителя в течение 2 сут привело к образованию смеси трех из четырех возможных стереоизомеров 3-нитро-4-(нитрометил)-2-(трифторметил)-2-фенилхромана (**11**) в соотношении *ct-11a* : *cc-11b* : *tc-11c* = 44:38:18 (выход 77%). Аналогичная по диастереомерному составу, но с другим изомерным соотношением смесь 2,2,3,4-тетразамещенных хроманов *ct-12a* : *cc-12b* : *tc-12c* = 9:36:55 с общим

выходом 37% была выделена при взаимодействии хромана **3a** с анилином при 100 °С в течение 2 ч (схема 7).

Относительные конфигурации продуктов **11a–c** и **12a–c** удалось установить методом спектроскопии ЯМР, основываясь на результатах, полученных для индивидуальных стереоизомеров *ct-7*, *tc-10a* и *cc-10b*. Так, в спектрах ЯМР ¹H *ct*-изомеров **11a** и **12a** протон 3-СН проявляется в виде лишь слегка уширенного синглета (5.94 м. д., $J_{3,4} \approx 0$). Пары *tc-11c*, *tc-12c* и *cc-11b*, *cc-12b* характеризуются близкими значениями КССВ ($J_{3,4} = 4.9–5.6$ Гц), но разными химическими сдвигами группы CF₃ в спектрах ЯМР ¹⁹F (87.8–88.0 м. д. в *tc*-изомерах и 84.2–84.6 м. д. в *cc*-изомерах) (табл. 2).

Следует отметить, что химические сдвиги протонов 3,4-СН и группы CF₃ наряду с вицинальной КССВ $J_{3,4}$ имеют диагностическое значение и могут быть полезны при установлении относительной конфигурации стереоизомерных хроманов с помощью спектроскопии ЯМР. В хроманах **11** и **12** протон 4-СН в *cc*-изомерах экранирован фенильным заместителем и его сигнал смещен в сильное поле относительно аналогичного сигнала *tc*-изомера ($\Delta\delta = 0.73–0.77$ м. д.). Как и следовало ожидать, наибольшая КССВ $J_{3,4} = 11.7$ Гц

Схема 6

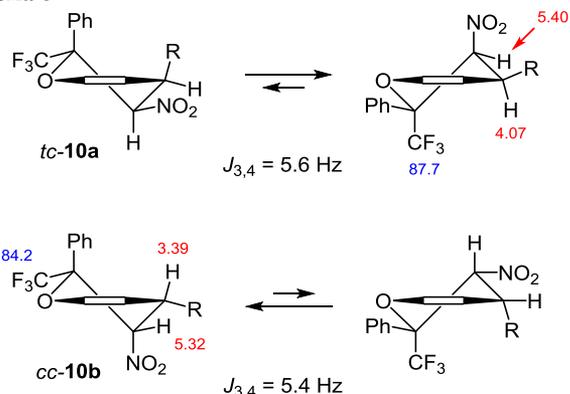
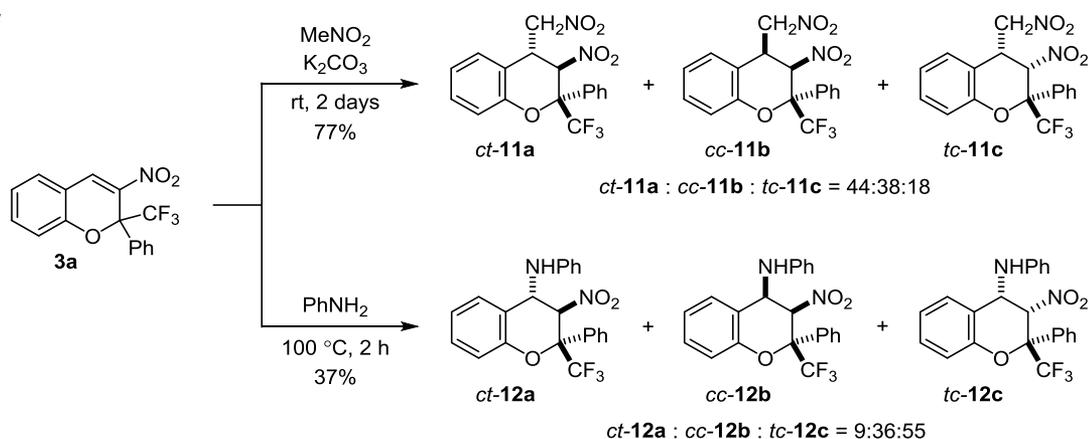


Таблица 2. Характерные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹⁹F соединений **5**, **7**, **10a,b**, **11a–c**, **12a–c**

Хроман	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д.			Спектр ЯМР ¹⁹ F, δ , м. д.
	3-СН	4-СН	$J_{3,4}$, Гц	CF ₃
<i>tt-5</i>	6.18	4.12	11.7	85.6
<i>ct-7</i>	5.26	—*	≈ 0	85.1
<i>tc-10a</i>	5.40	4.07	5.6	87.2
<i>cc-10b</i>	5.32	3.39	5.4	84.2
<i>ct-11a</i>	5.94	4.12	≈ 0	85.0
<i>cc-11b</i>	6.06	3.85	4.9	84.6
<i>tc-11c</i>	6.04	4.58	5.1	88.0
<i>ct-12a</i>	5.94	4.69	≈ 0	84.6
<i>cc-12b</i>	6.08	4.72	5.2	84.2
<i>tc-12c</i>	6.12	5.49	5.6	87.8

* Сигнал не обнаружен из-за наложения.

Схема 7



была выявлена у хромана *tt*-5 с *транс*-диаксиально расположенными протонами 3-СН и 4-СН. Средние значения $J_{3,4} = 4.9\text{--}5.6$ Гц характерны для *tc*- и *cc*-изомеров с аксиально-экваториальными водородными атомами, в то время как в *ct*-изомерах, в которых протоны 3-СН и 4-СН расположены *транс*-диэкваториально, $J_{3,4} \approx 0$ Гц. Фенильный заместитель дезэкранирует аксиальную группу CF_3 в *tc*-изомере, в результате чего ее сигнал в спектре ЯМР ^{19}F смещается в более слабое поле на 2.8–3.8 м. д. по сравнению с другими изомерами. Эта особенность позволяет быстро установить наличие *tc*-изомера в реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР ^{19}F . В *cc*-изомерах ситуация меняется на обратную, и экваториальная группа CF_3 попадает в область экранирования фенильного заместителя. В этом случае ее сигнал незначительно (на 0.4 м. д.) смещается в сильное поле относительно сигнала *ct*-изомера (табл. 2).

Таким образом, 3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2*H*-хромены являются доступными и высоко-реакционноспособными субстратами. На ряде реакций с С- и N-нуклеофилами мы показали, что они представляют несомненный интерес для диастереоселективного синтеза новых 2,2,3,4-тетразамещенных хроменов.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (кристалл ZnSe). Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F и записаны на спектрометрах Bruker DRX-400 (400 и 376 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренние стандарты – ТМС и C_6F_6 . Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-500 (126 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PE 2400. Температуры плавления определены на приборе SMP40.

Исходный (*E*)-1-нитро-2-фенил-3,3,3-трифторпроп-1-ен синтезирован по известной методике.⁶

Синтез нитрохроменов 3а–г (общая методика). К раствору 1.0 ммоль соответствующего салицилового альдегида и 0.24 г (1.1 ммоль) (*E*)-1-нитро-2-фенил-3,3,3-трифторпроп-1-ена в 3 мл абс. CH_2Cl_2 добавляют 0.014 мл (0.1 ммоль) сухого Et_3N и выдерживают смесь

при комнатной температуре в течение 3 ч. В случае 5-хлор- и 5-бромсалициловых альдегидов после добавления Et_3N смесь сперва кипятят в течение 3 мин, а затем оставляют на 3 ч при комнатной температуре. По окончании реакции растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из MeOH (соединение 3д) или из EtOH (остальные соединения) и получают целевые соединения в виде желтых порошков.

3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2*H*-хромен (3а).

Выход 0.31 г (96%), т. пл. 141–142 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640, 1608, 1570, 1519, 1483, 1455, 1330, 1314. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.99 (1H, уш. д, $J = 8.2$, H-8); 7.09 (1H, т. д, $J = 7.5$, $J = 1.0$, H-6); 7.37 (1H, д. д, $J = 7.6$, $J = 1.6$, H-5); 7.40–7.43 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.44 (1H, д. д. д, $J = 8.2$, $J = 7.4$, $J = 1.6$, H-7); 7.60–7.67 (2H, м, H-2,6 Ph); 8.24 (1H, с, 4-СН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 82.4 (к, $J = 30.9$, C-2); 116.2; 116.3; 123.4; 123.7 (к, $J = 290.6$, CF_3); 127.2 (к, $J = 1.4$); 128.5; 129.6; 130.5; 133.7; 135.2; 135.3; 138.8; 152.6. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 88.8 (с, CF_3). Найдено, %: С 59.80; Н 3.12; N 4.30. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 59.82; Н 3.14; N 4.36.

3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-6-хлор-2*H*-хромен (3б).

Выход 0.23 г (64%), т. пл. 77–78 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634, 1566, 1525, 1474, 1451, 1420, 1332. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.95 (1H, д, $J = 8.3$, H-8); 7.35 (1H, д, $J = 2.3$, H-5); 7.38 (1H, д. д, $J = 8.3$, $J = 2.3$, H-7); 7.40–7.46 (3H, м, H Ph); 7.57–7.64 (2H, м, H Ph); 8.14 (1H, с, 4-СН). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 89.0 (с, CF_3). Найдено, %: С 54.08; Н 2.37; N 3.96. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 54.03; Н 2.55; N 3.94.

6-Бром-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2*H*-хромен (3с).

Выход 0.28 г (69%), т. пл. 74–75 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1632, 1560, 1525, 1472, 1415, 1331. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.90 (1H, д, $J = 8.6$, H-8); 7.38–7.46 (3H, м, H Ph); 7.49 (1H, д, $J = 2.4$, H-5); 7.52 (1H, д. д, $J = 8.6$, $J = 2.4$, H-7); 7.56–7.65 (2H, м, H Ph); 8.14 (1H, с, 4-СН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 82.6 (к, $J = 30.8$, C-2); 115.4; 118.0; 118.2; 123.5 (к, $J = 290.2$, CF_3); 127.2 (к, $J = 1.5$); 128.6; 129.9; 132.1; 132.4; 134.6; 137.6; 139.8; 151.5. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 89.0 (с, CF_3). Найдено, %: С 48.09; Н 2.14; N 3.48. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 48.03; Н 2.27; N 3.50.

6,8-Дибром-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромен (3d). Выход 0.46 г (95%), т. пл. 151–152 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635, 1550, 1527, 1407, 1289. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.26 (1H, д, $J = 2.1$, H-5(7)); 7.36–7.48 (3H, м, H Ph); 7.57–7.66 (2H, м, H Ph); 7.76 (1H, д, $J = 2.1$, H-7(5)); 8.07 (1H, с, 4-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 83.7 (к, $J = 31.3$, C-2); 111.6; 115.6; 119.4; 123.2 (к, $J = 289.4$, CF_3); 127.3 (уш. с); 128.6; 130.2; 131.3; 131.4; 133.6; 139.9; 141.1; 148.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 89.5 (с, CF_3). Найдено, %: C 40.20; H 1.64; N 2.89. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{F}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 40.12; H 1.68; N 2.92.

6-Метил-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромен (3e). Выход 0.27 г (80%), т. пл. 96–97 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1634, 1575, 1522, 1487, 1422, 1332. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.32 (3H, с, CH_3); 6.88 (1H, д, $J = 8.3$, H-8); 7.14 (1H, уш. д, $J = 1.6$, H-5); 7.23 (1H, д, $J = 8.3$, $J = 1.6$, H-7); 7.34–7.46 (3H, м, H Ph); 7.55–7.69 (2H, м, H Ph); 8.19 (1H, с, 4-CH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 88.9 (с, CF_3). Найдено, %: C 61.23; H 3.55; N 4.18. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.90; H 3.61; N 4.18.

6-Метокси-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-2H-хромен (3f). Выход 0.33 г (95%), т. пл. 101–102 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1641, 1576, 1525, 1487, 1454, 1429, 1332, 1308. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.81 (3H, с, OCH_3); 6.84 (1H, д, $J = 2.9$, H-5); 6.93 (1H, д, $J = 8.9$, H-8); 6.99 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.9$, H-7); 7.37–7.45 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.58–7.66 (2H, м, H-2,6 Ph); 8.18 (1H, с, 4-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 55.8; 82.4 (к, $J = 30.9$, C-2); 113.7; 116.8; 117.1; 121.4; 123.7 (к, $J = 290.6$, CF_3); 127.2 (уш. с); 128.4; 129.6; 133.7; 135.1; 139.6; 146.6; 155.3. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 89.1 (с, CF_3). Найдено, %: C 57.91; H 3.59; N 3.93. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 58.13; H 3.44; N 3.99.

3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенил-8-этокси-2H-хромен (3g). Выход 0.33 г (89%), т. пл. 90–91 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1631, 1606, 1574, 1528, 1473, 1396, 1342, 1323. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 4.07 (1H, д, к, $J = 9.8$, $J = 7.0$) и 4.11 (1H, д, к, $J = 9.8$, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 6.94 (1H, д, д, $J = 7.5$, $J = 1.6$, H-7); 6.99 (1H, т, $J = 7.8$, H-6); 7.05 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.6$, H-5); 7.36–7.44 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.61–7.69 (2H, м, H-2,6 Ph); 8.17 (1H, с, 4-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.7; 65.5; 82.7 (к, $J = 31.0$, C-2); 117.7; 120.4; 122.2; 123.4; 123.6 (к, $J = 289.7$, CF_3); 127.4 (к, $J = 1.0$); 128.4; 129.6; 133.7; 134.8; 139.7; 142.3; 147.3. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 89.2 (с, CF_3). Найдено, %: C 59.34; H 3.86; N 3.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 59.18; H 3.86; N 3.83.

(Z)-Этил-3-амино-2-[(2S*,3S*,4S*)-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенилхромен-4-ил]бут-2-еноат (tt-5). Смесь 0.32 г (1.0 ммоль) хромена **3a** и 0.13 г (1.0 ммоль) (Z)-этил-3-аминокротоната (**4**) нагревают до растворения при 50 °С в 1 мл абс. MeCN (3 мин) и выдерживают при комнатной температуре в течение 3 сут. Образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из системы CH_2Cl_2 –гексан, 1:2. Выход 0.33 г (74%), белый порошок, т. пл. 165–166 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3490, 3319, 1659, 1613, 1585,

1556, 1512, 1485, 1454, 1369. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 1.91 (3H, с, CH_3); 3.85 (1H, д, к, $J = 10.7$, $J = 7.1$) и 3.96 (1H, д, к, $J = 10.7$, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.12 (1H, д, $J = 11.7$, 4-CH); 4.78 (1H, уш. с, NH); 6.18 (1H, д, $J = 11.7$, 3-CH); 6.91–6.98 (2H, м, H-6,8); 7.11 (1H, д, $J = 8.1$, H-5); 7.21–7.23 (1H, м, H-7); 7.34 (2H, т, $J = 7.6$, H-3,5 Ph); 7.40 (1H, т, $J = 7.3$, $J = 1.2$, H-4 Ph); 7.50 (2H, д, $J = 7.9$, H-2,6 Ph); 8.94 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 13.7; 21.3; 37.6; 59.0; 81.4 (к, $J = 29.7$, C-2); 85.5; 87.7; 116.2; 122.6; 123.5 (к, $J = 286.1$, CF_3); 124.2; 127.0; 127.7 (к, $J = 1.6$); 128.3; 129.8; 130.9; 151.0; 162.1; 168.7 (один атом C не обнаруживается). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 85.6 (с, CF_3). Найдено, %: C 58.66; H 4.60; N 6.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 58.67; H 4.70; N 6.22.

(E)-4-Морфолино-5-[(2S*,3R*,4S*)-3-нитро-2-(трифторметил)-2-фенилхромен-4-ил]пент-3-ен-2-он (ct-7). Смесь 0.32 г (1.0 ммоль) хромена **3a**, 0.17 г (1.0 ммоль) (E)-4-морфолинопент-3-ен-2-она (**6**) и 0.5 мл абс. MeCN выдерживают при 60 °С в течение 5 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, растворитель удаляют при пониженном давлении, к остатку добавляют 5 мл абс. Et₂O. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают гексаном (3 × 0.5 мл). Выход 0.24 г (49%), белый порошок, т. пл. 202–203 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1658, 1636, 1563, 1535, 1490, 1446, 1367, 1321. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.10 (3H, с, CH_3); 2.62 (4H, уш. с, CH_2NCH_2); 3.19 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 3.0$) и 3.71 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 2.5$, CH_2CH); 3.23–3.40 (5H, м, 4-CH, CH_2OCH_2); 5.26 (1H, уш. с, 3-CH); 6.00 (1H, с, =CH–COMe); 6.89 (1H, д, $J = 7.7$, H-8); 6.94 (1H, т, $J = 7.7$, H-6); 7.25 (1H, д, $J = 7.9$, H-5); 7.32 (1H, т, $J = 7.6$, H-7); 7.37–7.45 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.61 (2H, д, $J = 7.6$, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 31.8; 35.0; 38.2; 46.5; 65.6; 79.6 (к, $J = 30.7$, C-2); 84.2; 96.5; 117.2; 119.9; 122.1; 122.7 (к, $J = 286.0$, CF_3); 127.4; 129.1; 129.2; 129.6; 130.2; 132.7; 150.3; 161.8; 194.7. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 85.1 (с, CF_3). Найдено, %: C 61.06; H 5.27; N 5.63. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 61.22; H 5.14; N 5.71.

4-[(E)-2-(2S*,3S*,4S*)-[3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенилхромен-4-ил]-1-фенилвинил]морфолин (tc-10a). Смесь 0.32 г (1.0 ммоль) хромена **3a** и 0.19 г (1.0 ммоль) α -морфолиностирола (**9**) растворяют в 0.5 мл абс. MeCN и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 сут. Образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и промывают гексаном, получая хромен **tc-10a** в виде смеси с изомером **cc-10b** в соотношении 3:1. Выход смеси изомеров 0.47 г (96%), бежевый порошок, т. пл. 202–203 °С (с разл.). Перекристаллизация из системы CH_2Cl_2 –гексан, 2:1, дает индивидуальный изомер **tc-10a**. Выход 0.33 г (67%), светло-желтый порошок, т. пл. 204–205 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1616, 1584, 1485, 1453, 1382, 1360. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.77–2.90 (4H, м, CH_2NCH_2); 3.66–3.75 (4H, м, CH_2OCH_2); 4.07 (1H, д, д, $J = 9.4$, $J = 5.6$, 4-CH); 4.20 (1H, д, $J = 9.4$, =CH–CPh); 5.40 (1H, д, $J = 5.6$, 3-CH); 7.06 (1H, т, д, $J = 7.5$, $J = 1.1$, H-6); 7.14 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.1$, H-8); 7.28 (1H, д, д, д, $J = 8.2$, $J = 7.8$,

$J = 1.5$, $J = 1.0$, Н-7); 7.31–8.01 (1Н, м, Н-5, Н Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 35.6 (к, $J = 1.7$); 49.0; 66.7; 78.7 (к, $J = 28.8$, С-2); 85.8; 96.9; 116.0; 120.5; 122.2; 123.4 (к, $J = 290.1$, CF_3); 127.7; 128.5; 128.7; 128.8; 128.9; 129.7; 132.4; 136.1; 152.0; 156.2 (два атома С не обнаруживаются). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 87.2 (с, CF_3). Найдено, %: С 65.97; Н 4.89; N 5.45. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.88; Н 4.94; N 5.49.

4-{(E)-2-(2S*,3R*,4R*)-[3-Нитро-2-(трифторметил)-2-фенилхроман-4-ил]-1-фенилвинил}морфолин (сс-10b). Смесь 0.32 г (1.0 ммоль) хромена **3a** и 0.19 г (1.0 ммоль) α -морфолиностирола (**9**) в 1.0 мл абс. МеСN выдерживают при 60 °С в течение 4 ч. Образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и перекристаллизуют из системы CH_2Cl_2 –гексан, 1:3. Выход 0.36 г (71%), белый порошок, т. пл. 265–266 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1616, 1587, 1486, 1455, 1361. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.69–2.87 (4Н, м, CH_2NCH_2); 3.39 (1Н, д, $J = 8.9$, $J = 5.4$, 4-СН); 3.63–3.73 (4Н, м, CH_2OCH_2); 4.27 (1Н, д, $J = 8.9$, =СН–СPh); 5.32 (1Н, д, $J = 5.4$, 3-СН); 7.00 (1Н, т, д, $J = 7.7$, $J = 1.0$, Н-6); 7.01–7.44 (13Н, м, Н-5,7,8, Н Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 35.5; 48.8; 66.7; 80.0 (к, $J = 30.8$, С-2); 83.5; 96.8; 116.6; 122.1; 122.4 (к, $J = 285.3$, CF_3); 122.6; 128.0; 128.5; 128.6; 128.8; 128.9; 129.0; 129.4; 132.5; 136.3; 151.0; 156.3 (один атом С не обнаруживается). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 84.2 (с, CF_3). Найдено, %: С 65.72; Н 4.80; N 5.56. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.88; Н 4.94; N 5.49.

3-Нитро-4-нитрометил-2-(трифторметил)-2-фенилхроман (11). Раствор хромена **3a** (0.32 г, 1.0 ммоль) в 1 мл CH_3NO_2 в присутствии K_2CO_3 (15 мг, 0.1 ммоль) перемешивают в течение 2 сут при комнатной температуре. Затем добавляют 5 мл 10% HCl , экстрагируют CH_2Cl_2 (2 \times 1 мл) и органическую фазу сушат над Na_2SO_4 . После удаления растворителя и перекристаллизации из системы CH_2Cl_2 –гексан, 1:3, получают смесь изомеров *ct*-**11a**, *cc*-**11b** и *tc*-**11c** = 44:38:18. Выход 0.29 г (77%), белый порошок, т. пл. 125–126 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1557, 1493, 1453, 1373. **Изомер ct-11a**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.16 (1Н, д, д, $J = 14.7$, $J = 10.8$) и 4.08 (1Н, д, д, $J = 14.7$, $J = 4.8$, CH_2); 4.12 (1Н, д, д, $J = 10.8$, $J = 4.8$, 4-СН); 5.94 (1Н, с, 3-СН); 7.05 (1Н, уш. д, $J = 8.1$, Н-8); 7.11 (1Н, т, д, $J = 7.9$, $J = 1.1$, Н-6); 7.33 (1Н, д, д, $J = 8.3$, $J = 0.7$, Н-5); 7.38 (1Н, уш. т, $J = 7.9$, Н-7); 7.41–7.52 (5Н, м, Н Ph). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 85.0 (с, CF_3). **Изомер cc-11b**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.85 (1Н, д, т, $J = 9.7$, $J = 4.7$, 4-СН); 4.42 (1Н, д, д, $J = 15.4$, $J = 9.7$) и 4.99 (1Н, д, д, $J = 15.4$, $J = 4.5$, CH_2); 6.06 (1Н, д, $J = 4.9$, 3-СН); 6.92 (1Н, уш. д, $J = 8.0$, Н-8); 7.04 (1Н, т, д, $J = 7.9$, $J = 1.1$, Н-6); 7.30 (1Н, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.0$, Н-5); 7.41–7.52 (5Н, м, Н Ph); сигнал протона Н-7 перекрывается с соответствующим сигналом мажорного изомера. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 84.6 (с, CF_3). **Изомер tc-11c**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.48 (1Н, д, д, $J = 15.4$, $J = 9.0$) и 5.14 (1Н, д, д, $J = 15.4$, $J = 5.0$, CH_2); 4.58 (1Н, д, т, $J = 9.0$, $J = 5.1$, 4-СН); 6.04 (1Н, д, $J = 5.1$, 3-СН); 7.07 (1Н, уш. д, $J = 7.9$, Н-8); 7.11 (1Н, уш. т, $J = 7.9$, Н-6); 7.29 (1Н, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.0$, Н-5); 7.41–7.52 (5Н, м, Н Ph);

сигнал протона Н-7 перекрывается с соответствующим сигналом мажорного изомера. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 88.0 (с, CF_3). Найдено, %: С 53.39; Н 3.52; N 7.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 53.41; Н 3.43; N 7.33.

(2S*,3R*,4R*)-3-Нитро-2-(трифторметил)-N,2-дифенилхроман-4-амин (12). Смесь 0.32 г (1.0 ммоль) хромена **3a** и 0.47 г (5.0 ммоль) анилина выдерживают при 100 °С в течение 2 ч, затем охлаждают до комнатной температуры. Избыток анилина удаляют при пониженном давлении, остаток промывают водой (2 \times 5 мл) и высушивают. Перекристаллизация из системы CH_2Cl_2 –гексан, 1:3, дает смесь изомеров *ct*-**12a**, *cc*-**12b** и *tc*-**12c** = 9:36:55. Выход 0.15 г (37%), белый порошок, т. пл. 129–130 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3388, 1604, 1591, 1562, 1513, 1491, 1453, 1364, 1330. **Изомер ct-12a**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.69 (1Н, д, $J = 10.4$, 4-СН); 4.95 (1Н, д, $J = 10.4$, NH); 5.94 (1Н, с, 3-СН); 6.31 (2Н, д, $J = 8.0$, Н-2,6 Ph анилин); сигналы ароматических протонов перекрываются с соответствующими сигналами мажорного изомера. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 84.6 (с, CF_3). **Изомер cc-12b**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.82 (1Н, д, $J = 9.9$, NH); 4.72 (1Н, д, д, $J = 9.9$, $J = 5.2$, 4-СН); 6.08 (1Н, д, $J = 5.2$, 3-СН); 6.54 (2Н, д, $J = 8.0$, Н-2,6 Ph анилин); 6.85 (1Н, т, $J = 7.4$, Н-6); 7.04 (1Н, т, $J = 7.4$, Н-7); 7.20–7.27 (3Н, м, Н-5,8, Н-4 Ph анилин); 7.36 (2Н, д, $J = 7.6$, Н-2,6 Ph); 7.45–7.60 (5Н, м, Н-3,4,5 Ph, Н-3,5 Ph анилин). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 84.2 (с, CF_3). **Изомер tc-12c**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.83 (1Н, д, $J = 9.9$, NH); 5.49 (1Н, д, д, $J = 9.9$, $J = 5.6$, 4-СН); 6.12 (1Н, д, $J = 5.6$, 3-СН); 6.78 (2Н, д, $J = 7.9$, Н-2,6 Ph анилин); 6.91 (1Н, т, $J = 7.4$, Н-6); 7.11 (1Н, т, $J = 7.4$, Н-7); 7.24–7.34 (3Н, м, Н-5,8, Н-4 анилин); 7.38 (2Н, д, $J = 7.6$, Н-2,6 Ph); 7.39–7.90 (5Н, м, Н-3,4,5 Ph, Н-3,5 Ph анилин). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 87.8 (с, CF_3). Найдено, %: С 63.56; Н 3.98; N 6.88. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 63.77; Н 4.14; N 6.76.

Рентгеноструктурное исследование соединений 3a, 5 и 10a,b. Кристаллы, пригодные для РСА, получены путем медленного упаривания растворов соединений **3a**, **5** и **10a,b** в МеСN. Рентгеноструктурное исследование проведено на дифрактометре Xcalibur Eos с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 56.44°) при температуре 22 °С. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELX97.⁸ Положения неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении независимо, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **3a**, **5** и **10a,b** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1499968, CCDC 1499970, CCDC 1499971 и CCDC 1499969 соответственно).

Работа поддержана Правительством РФ (программа 211, соглашение № 02.А03.21.0006).

Список литературы

1. Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Barkov, A. Yu. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 1081. [*Успехи химии* **2013**, 82, 1081.]
2. (a) Schweizer, E. E.; Meeder-Nycz, D. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromenes, Chromanones, and Chromones*; Ellis, G. P., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1977, vol. 31, p. 11. (b) *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromans and Tocopherols*; Ellis, G. P.; Lockhart, I. M., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1981, vol. 36. (c) Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 893. (d) Costa, M.; Dias, T. A.; Brito, A.; Proença, F. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 123, 487.
3. (a) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Kutyashev, I. B.; Kodess, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, 55, 317. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2006**, 309.] (b) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Kutyashev, I. B.; Kodess, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, 55, 2020. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2006**, 1945.] (c) Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Kotovich, I. V.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *Tetrahedron* **2015**, 71, 2658. (d) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 440. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 440.] (e) Korotaev, V. Yu.; Kotovich, I. V.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Kodess, M. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *Tetrahedron* **2016**, 72, 216.
4. (a) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Sosnovskikh, V. Ya. *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 492. (b) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Matochkina, E. G.; Kodess, M. I. *Tetrahedron* **2008**, 64, 5055. (c) Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 674. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2012**, 671.]
5. (a) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Kutyashev, I. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 2054. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 1985.] (b) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Barabanov, M. A.; Yasnova, E. S.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I.; Slepukhin, P. A. *Tetrahedron* **2010**, 66, 1404. (c) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Barkov, A. Yu.; Slepukhin, P. A.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I.; Shklyayev, Yu. V. *Tetrahedron* **2011**, 67, 8685. (d) Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Tetrahedron* **2013**, 69, 9642. (e) Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Moshkin, V. S.; Matochkina, E. G.; Kodess, M. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *Tetrahedron* **2013**, 69, 8602.
6. Gao, J.-R.; Wu, H.; Xiang, B.; Yu, W.-B.; Han, L.; Jia, Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2983.
7. Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 531. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 531.]
8. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.