

А. В. Липеева¹, Э. Э. Шульц^{1*}, Е. А. Махнёва¹,
М. М. Шакиров¹, Г. А. Толстиков¹

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУМАРИНОВ
12*. СИНТЕЗ 2-(1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ)МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФУРОКУМАРИНОВ

Реакцией броморезелона с азидом натрия получен 2-азидорезелон, проявивший высокую активность в каталитической реакции Хьюзена с различными терминальными алкинами. В результате реакции синтезированы 4-замещённые 2-(триазол-1-ил)фурукумарины. Взаимодействие азида резелона с диметилацетилен-1,2-дикарбоксилатом приводит к 2-[(4,5-диметоксикарбонил)триазолил]орезелону. При взаимодействии 2-азидорезелона с 6-метоксикарбонил-7-этинилкумарином образуется 1,4-дикумаринозамещённый 1,2,3-триазол.

Ключевые слова: алкины, 2-броморезелон, дикумарины, триазолилфурукумарины.

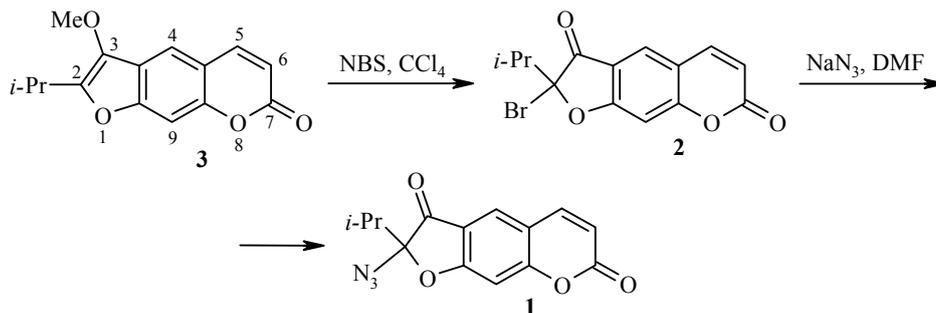
Линейные фурукумарины (псоралены) находят широкое применение в терапии кожных заболеваний (PUVA-терапии (Psoralens + UltraViolet A)) [2]. Образование аддуктов фотоциклоприсоединения псораленов в возбуждённом триплетном состоянии к тиминовым основаниям ДНК является основным фактором, определяющим терапевтический эффект этих соединений. При этом обнаружено возникновение ряда серьёзных побочных эффектов, прежде всего возможность образования кросс-сшивки одной молекулой псоралена двух молекул ДНК, что обуславливает генотоксичность и возможность развития кератозов, кожного рака и других онкологических заболеваний [2]. В настоящее время в ряду фурукумаринов проводятся активные исследования по синтезу новых производных и созданию фотосенсибилизаторов для PUVA-терапии, лишённых указанного недостатка. В частности, обнаружено, что аннелирование циклопентанового, циклогексанового, бензольного или пиридазинового кольца по фурановому фрагменту псораленового остова приводит к изменению фототоксичности, а также в ряде случаев (для пиридазино-аннелированных псораленов) – к значительному увеличению фотоантипролиферативной активности [3].

В связи с этими данными представляется целесообразным получение и исследование новых производных фурукумаринов, содержащих разнообразные азотистые заместители в фурановом цикле молекулы, в частности 1,2,3-триазольный фрагмент. Насколько нам известно, фурукумарины, содержащие 1,2,3-триазольный фрагмент в положении С-2, ранее не были синтезированы. Несмотря на то, что указанный структурный фрагмент не характерен для природных соединений, он широко представлен в структурах, обладающих разнообразной биологической активностью. Среди таких структур следует отметить гликоконъюгаты [4] и гликопептиды [5], содержащие триазольный линкер, 1,2,3-триазолилмодифицированные нуклеиновые кислоты [6],

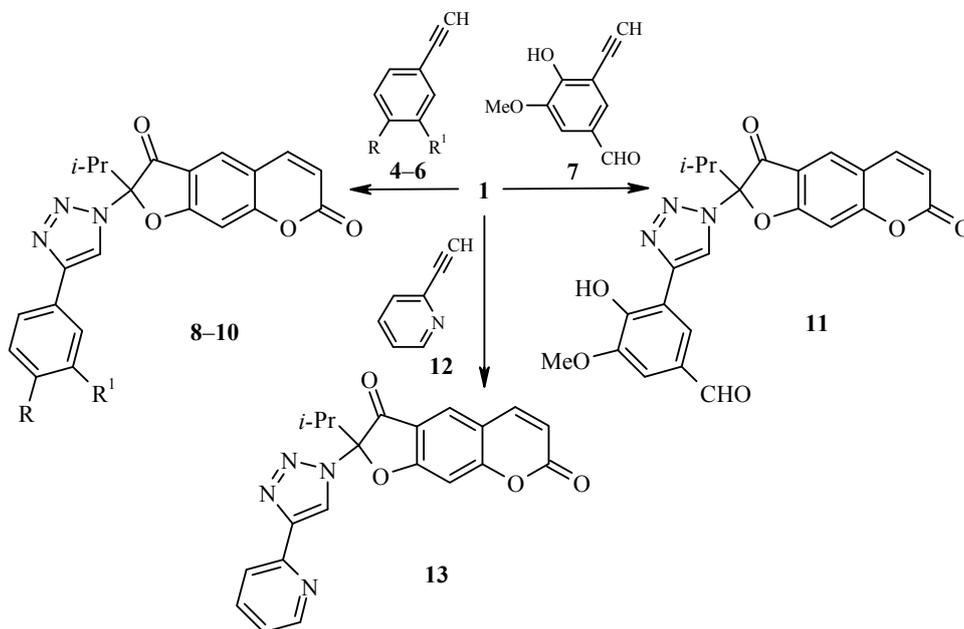
* Сообщение 11 см. [1].

аналоги нуклеозидов [7] и ряд антиВИЧ [8], антиэпилептических [9] и антимикробных [10] агентов. Различные 3- и 7-триазолилзамещенные кумарины используются в качестве флуоресцентных меток для маркировки биологически важных молекул и наночастиц [11–14].

Целью настоящей работы является синтез 2-(триазолил)фурукумаринов на основе доступного 2-азидореозелона **1**. Азид **1** получен при взаимодействии 2-бромореозелона **2** с азидом натрия. Бромореозелон **2** образуется в качестве единственного продукта при бромировании растительного фурукумарина пеucedанина **3** – основного метаболита горчичника Морисона *Peucedanum morisonii* [15].



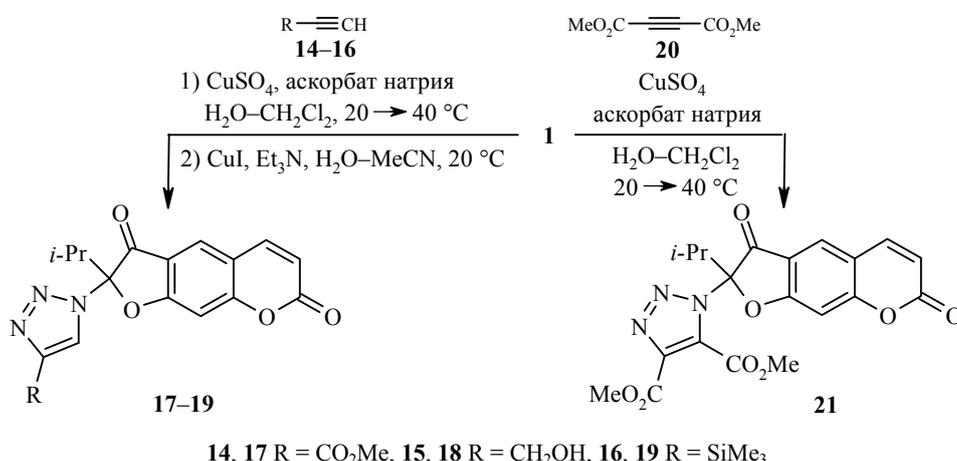
Эксперименты показали, что реакция 2-азидореозелона **1** с арилалкенилами **4–7** (1 экв.) в присутствии аскорбата натрия (15 моль. %) и CuSO_4 (5 моль. %) в системе CH_2Cl_2 –вода, 1:1, (в условиях работ [16, 17]) приводит к образованию 2-(4-арил-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)ореозелонов **8–11** (выходы 63–76%). Взаимодействие азида **1** с 2-этилпиридином **12** даёт фурукумарин **13** (выход 68%), содержащий пиридилтриазольный заместитель.



Условия реакций: CuSO_4 , аскорбат натрия, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 20–40 °C
4, 8 $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$; **5, 9** $\text{R} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{H}$; **6, 10** $\text{R} = \text{NHAc}$, $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{Me}$

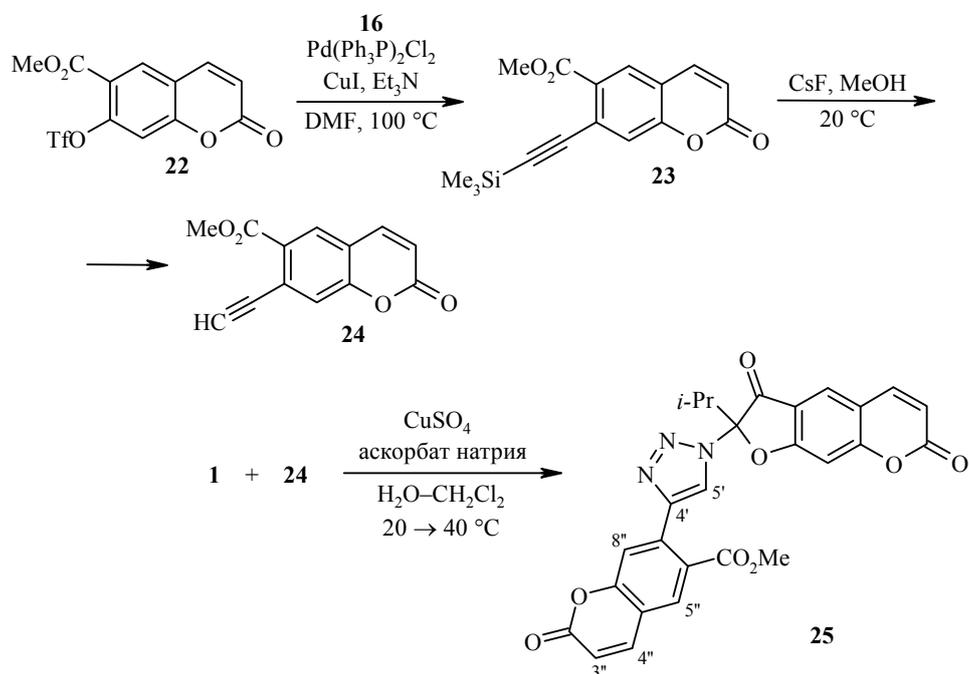
Нами исследовано взаимодействие 2-азидореозелона **1** с метилпропиолатом (**14**), пропаргиловым спиртом (**15**) и триметилсилилацетиленом (**16**).

Реакция азида **1** с терминальными ацетиленами **14**, **15** в присутствии аскорбата натрия (15 моль. %) и CuSO_4 (5 моль. %) в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$, 1:1, приводит к 4-замещённым триазолам **17**, **18** с выходами 68 и 42% соответственно. При взаимодействии азида **1** с пропаргиловым спиртом **15** в приведённых условиях конверсия была неполной: дополнительно выделяли непрореагировавший азид **1**. Увеличение избытка пропаргилового спирта и времени реакции позволило увеличить конверсию исходного азида до 88%. Проведение реакции в воде с добавкой ацетонитрила в присутствии каталитического количества CuI (10 моль. %) и основания [14, 18] привело к полной конверсии азида ореозелона **1**, выход целевого продукта составил 58%. Реакцию азида ореозелона **1** с избытком триметилсилилацетилена (**16**) проводили в воде с добавкой ацетонитрила в присутствии каталитического количества иодида меди и основания [14, 18] – в результате выделили триазол **19** (выход 43%). Взаимодействие азида **1** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (**20**) в присутствии аскорбата натрия и CuSO_4 привело к образованию 4,5-дизамещённого триазола **21** (выход 65%).



Учитывая ценные фармакологические свойства бискумаринов [19], а также значительный интерес, проявляемый к 7-триазолилзамещённым кумаринам [14], мы синтезировали бискумарин, содержащий в структуре фрагменты кумарина, линейного фурукумарина и 1,2,3-триазольный цикл в качестве линкера. 7-Алкинилкумарин **24** получали последовательностью реакции Соногаширы трифлата пеурутеницина **22** [1] с триметилсилилацетиленом (**16**) и десилилирования полученного 7-триметилсилилалкинилкумарина **23**. Реакцию Соногаширы проводили при нагревании смеси реагентов в присутствии $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ (4–10 моль. %), CuI (2–5 моль. %) и Et_3N (1.3–1.4 экв.) в бензоле или ДМФА в интервале температур 80–140 °С (выходы 27–56%). Взаимодействие трифлата **22** с алкином **16** при кипячении в бензоле протекало медленно, полной конверсии соединения **22** достичь не удалось. При использовании ДМФА в качестве растворителя и повышении температуры до 135–140 °С наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси. Более успешным оказалось проведение реакции в ДМФА при 100 °С в течение 10 ч в присутствии $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ (10 моль. %), CuI (5 моль. %) и Et_3N (1.3 экв.). Выход соединения **23** после колоночной хроматографии составил 56%. Десилилирование соединения **23** фторидом цезия в MeOH привело

к алкину **24** (выход 64%). При взаимодействии азида ореозелона **1** с 7-алкинилкумарином **24** в присутствии аскорбата натрия (15 моль. %) и CuSO_4 (7 моль. %) в системе CH_2Cl_2 –вода, 1:1, образуется бис(кумарино)триазол **25** (выход 68%).



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены результатами спектроскопии ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N , масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений содержат один набор характеристичных сигналов кумаринового остова и соответствующего заместителя. Образование азида ореозелона **1** подтверждается данными ИК спектра, в котором наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 2120 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям азидной группы. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H наблюдается значительный сильнополюсный сдвиг сигналов протонов изопропильного заместителя (в спектре азида **1**: 0.78, 0.80 ($2\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) и 2.20 м. д. ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); в спектре 2-бромореозелона **2** [20]: 0.95, 1.33 ($2\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) и 2.51 м. д. ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$)).

Образование 1,2,3-триазольного цикла в соединениях **8–11**, **13**, **17–19** и **25** подтверждается данными спектров ЯМР. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют синглетные сигналы протона Н-5' (7.77–8.26 м. д.). Сигналы углеродных атомов С-4',5' в спектрах ЯМР ^{13}C расположены в области 139.6–147.5 и 127.2–129.7 м. д. соответственно. Сигнал атома N-1' в спектрах ЯМР ^{15}N сдвигается в слабое поле на 5–15 м. д. (в зависимости от природы заместителя в положениях С-4',5') при переходе от 1-метил-1,2,3-триазола к N-1'-(2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дионо-2-ил)-1',2',3'-триазолам **8**, **13**, **21** [21]. Сигнал атома N-1' в спектрах ЯМР ^{15}N соединений **8**, **13** проявляется в виде дублета с КССВ 4.4–4.8 Гц с протоном Н-5', в спектре соединения **21** указанный сигнал проявляется в виде синглета. Эти данные подтверждают региоселективность рассматриваемой реакции.

Таким образом, Cu-катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклопри-соединения азида ореозелона с различными алкинами синтезированы разнообразными 2-(1,2,3-триазолил)фурокумарины, представляющие интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений. Реакция с несимметричными алкинами протекает региоселективно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 в таблетках KBr. УФ спектры поглощения – на спектрометре HP 8453 UV Vis в растворе EtOH. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker AV-300 (300 МГц, соединения **17**, **18**), AV-400 (400 МГц, соединения **1**, **8**, **9**, **11**, **13**, **19**, **21**, **23–25**) и AV-600 (600 МГц, соединение **10**). Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометрах Bruker AV-400 (100 МГц, соединения **24**, **25**) и AV-600 (150 МГц, остальные соединения). Растворитель – CDCl_3 , стандарт – TMS. Спектры ЯМР ^{15}N зарегистрированы на приборе Bruker AV-600 (60 МГц) в CDCl_3 , внешний стандарт MeNO_2 (δ_{N} 0.0 м. д.). Масс-спектры записаны на спектрометре DFS Thermo Scientific (температура испарителя 240 °С). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе, модель 1106 фирмы Carlo Erba. Температуры плавления определены на нагревательном столике Stuart SMF-38 и не исправлены. Аналитические и спектральные исследования выполнены в Химическом сервисном центре коллективного пользования СО РАН. Продукты реакции выделены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (фирмы Acros, 0.035–0.070 мм), элюент CHCl_3 . Протекание реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент CHCl_3 –EtOH, 25:1, проявитель пары иода или УФ облучение.

Растворители (DMFA, CH_2Cl_2 , бензол) и Et_3N очищали по стандартным методикам и перегоняли в токе аргона непосредственно перед проведением реакций. Метил-2-(ацетиламино)-5-(этинил)бензоат (**6**) и 2-гидрокси-3-метокси-5-формил-1-этинилбензол (**7**) получали по методикам, описанным в работах [22, 23].

2-Азидо-2-изопропил-2H-фуро[3,2-g]хромен-3,7-дион (1). К раствору 0.50 г (1.6 ммоль) 2-бромореозелона **2** [20] в 10 мл DMFA добавляют 0.11 г (1.7 ммоль) NaN_3 и перемешивают при 40 °С в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждают и разбавляют насыщенным водным раствором NaCl (10 мл), продукт экстрагируют CH_2Cl_2 (4 × 5 мл). Экстракт сушат над MgSO_4 , растворитель удаляют в вакууме, полученное масло подвергают лиофильной сушке в вакууме масляного насоса. Выход 0.37 г (81%), жёлтый порошок, т. пл. 86–87 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3049, 2974, 2941, 2120, 1742, 1726, 1626, 1574, 1481, 1389, 1352, 1288, 1263, 1225, 1204, 1153, 1138, 1121, 1103, 1074, 1022, 921, 829, 742, 688, 638. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 199 (4.38), 205 (4.12), 253 (4.08), 305 (3.79). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.78 (3H, д, J = 6.8, CH_3); 0.80 (3H, д, J = 6.8, CH_3); 2.14–2.23 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.28 (1H, д, J = 9.7, H-6); 7.02 (1H, с, H-9); 7.95 (1H, д, J = 9.7, H-5); 7.99 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.4 (CH_3); 15.8 (CH_3); 33.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 98.6 (C-2); 101.1 (C-9); 115.3 (C-4a); 116.5 (C-6); 126.5 (C-3a); 127.1 (C-4); 143.3 (C-5); 158.8 (C-9a); 159.7 (C-8a); 171.6 (C-7); 192.6 (C-3). Найдено, %: C 58.74; H 4.00; N 14.66. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 58.95; H 3.89; N 14.73.

2-Изопропил-2-(4-фенил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-2H-фуро[3,2-g]хромен-3,7-дион (8). Смешивают раствор 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** в 10 мл CH_2Cl_2 и раствор 50 мг (15 моль. %, 0.255 ммоль) аскорбата натрия и 20 мг (5 моль. %, 0.085 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл H_2O и при перемешивании добавляют 0.17 г (1.7 ммоль) фенилацетилена (**4**). Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре и в течение 1 ч при нагревании 40 °С. По охлаждении смесь разбавляют 10 мл H_2O , продукт экстрагируют CH_2Cl_2 (4 × 5 мл), объединённые экстракты сушат над MgSO_4 растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают колоночной хрома-

тографией; фракцию, содержащую продукт, перекристаллизовывают из эфира. Выход 0.43 г (66%), жёлтый порошок, т. пл. 123–124 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3084, 3062, 2974, 2925, 2854, 1735, 1666, 1627, 1581, 1481, 1411, 1388, 1353, 1286, 1257, 1139, 1122, 1093, 1026, 974, 947, 864, 825, 763, 696, 663. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 206 (4.42), 229 (4.09), 256 (4.48), 305 (3.81), 349 (3.91). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (3H, д, $J = 7.0$, CH_3); 0.96 (3H, д, $J = 6.8$, CH_3); 3.11–3.17 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.25 (1H, д, $J = 9.7$, H-6); 6.99 (1H, с, H-9); 7.15–7.20 (1H, м, H-4"); 7.21–7.24 (2H, м, H-3",5"); 7.65–7.68 (2H, м, H-2",6"); 7.68 (1H, д, $J = 9.7$, H-5); 7.81 (1H, с, H-5"); 7.96 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.3 (CH_3); 15.7 (CH_3); 33.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 98.4 (C-2); 101.0 (C-9); 115.2 (C-4a); 115.8 (C-6); 116.4 (C-3a); 117.9 (C-4); 125.6 (C-2",6"); 125.9 (C-1"); 128.4 (C-5"); 128.7 (C-3",5"); 129.7 (C-4"); 143.2 (C-5); 147.4 (C-4'); 158.7 (C-9a); 161.7 (C-8a); 171.6 (C-7); 191.7 (C-3). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д. (J , Гц): -137.3 (д, $^2J_{\text{N-1},\text{H-5}} = 4.8$, N-1"); -36.5 (д, $^3J = 2.0$, N-3"); -26.7 (N-2"). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 389 (0.6), 388 (2), 387 (7), 372 (1), 359 (13), 344 (32), 316 (42), 290 (33), 262 (14), 254 (18), 244 (21), 243 (95), 242 (15), 229 (17), 215 (12), 202 (26), 201 (16), 189 (47), 188 (94), 170 (20), 161 (14), 160 (29), 149 (29), 132 (10), 129 (19), 116 (92), 102 (100), 76 (21). Найдено, %: C 68.62; H 4.44; N 10.67. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.21; H 4.42; N 10.85.

2-Изопропил-2-[4-(4-метоксифенил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2H-фуоро[3,2-g]-хромен-3,7-дион (9). Получают аналогично из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.22 г (1.7 ммоль) 4-метоксифенилацетилена (**5**). Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 0.46 г (68%), жёлтый порошок, т. пл. 112–113 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3284, 3145, 3064, 2974, 2931, 2861, 2854, 2839, 1728, 1625, 1579, 1496, 1481, 1390, 1350, 1288, 1249, 1141, 1074, 1031, 974, 866, 835, 821, 736, 663. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 204 (4.53), 227 (4.08), 256 (4.65), 306 (3.96), 349 (4.03). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.03 (3H, д, $J = 7.0$, CH_3); 1.05 (3H, д, $J = 7.0$, CH_3); 3.20–3.26 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.73 (3H, с, OCH_3); 6.28 (1H, д, $J = 9.6$, H-6); 6.75 (2H, д, $J = 7.6$, H-3",5"); 7.03 (1H, с, H-9); 7.32 (2H, д, $J = 7.6$, H-2",6"); 7.70 (1H, д, $J = 9.6$, H-5); 7.83 (1H, с, H-5"); 8.04 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.2 (CH_3); 15.6 (CH_3); 33.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 55.0 (OCH_3); 98.2 (C-2); 100.8 (C-9); 115.1 (C-4a); 115.8 (C-3a); 116.3 (C-6); 122.2 (C-4); 125.3 (C-3",5"); 125.6 (C-1"); 126.8 (C-2",6"); 128.2 (C-5"); 143.1 (C-5); 147.5 (C-4'); 158.5 (C-9a); 159.5 (C-8a); 161.5 (C-4"); 171.4 (C-7); 191.5 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 419 (0.5), 418 (3), 417 (9), 389 (5), 354 (21), 346 (34), 343 (19), 320 (25), 189 (14), 188 (22), 160 (8), 147 (11), 146 (69), 132 (100), 117 (15), 89 (14). Найдено, %: C 66.39; H 4.38; N 10.15. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.18; H 4.59; N 10.07.

2-[4-(4-Ацетиламино-3-метоксикарбонилфенил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2-изо-пропил-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (10). Получают аналогично из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.37 г (1.7 ммоль) метил-2-(ацетиламино)-5-(этинил)бензоата (**6**). Продукт очищают колоночной хроматографией; фракцию, содержащую продукт, перекристаллизовывают из эфира. Выход 0.65 г (76%), жёлтый порошок, т. пл. 139–140 °С (Et_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3437, 3302, 3259, 3217, 3128, 2972, 2956, 1741, 1730, 1699, 1681, 1625, 1596, 1516, 1434, 1392, 1353, 1321, 1294, 1234, 1201, 1137, 1087, 1026, 954, 914, 846, 827, 794, 740, 713, 684. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 241 (3.89), 259 (3.94), 272 (4.01), 280 (4.01), 312 (3.41), 331 (3.50). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.02 (3H, д, $J = 7.0$) и 1.05 (3H, д, $J = 7.0$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.19 (3H, с, NCOCH_3); 2.28–2.33 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.88 (3H, с, COOCH_3); 6.33 (1H, д, $J = 9.6$, H-6); 6.99 (1H, с, H-9); 7.55 (1H, д, $J = 7.8$, $J = 1.6$, H-6"); 7.68 (1H, д, $J = 9.6$, H-5); 7.81 (1H, с, H-5"); 8.08 (1H, д, $J = 1.6$, H-2"); 8.46 (1H, с, H-4); 8.63 (1H, д, $J = 7.8$, H-5"); 10.5 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.4 (CH_3); 15.8 (CH_3); 25.5 (CH_3); 33.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52.4 (CH_3); 98.7 (C-2); 100.9 (C-9); 114.5 (C-3"); 115.2 (C-4a); 116.0 (C-6); 116.8 (C-3a); 120.0 (C-4); 125.3 (C-5"); 127.9 (C-5'); 129.5 (C-1"); 131.9 (C-2"); 134.5 (C-6"); 137.7 (C-4"); 141.7 (C-5); 143.1 (C-4'); 158.8 (C-9a); 161.8 (C-8a); 167.8 (C=O); 168.9 (C=O); 171.8 (C-7); 191.7 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 504 (1), 503 (4), 502 (12), 474 (10), 431 (50), 399 (17), 363 (65), 331 (16), 254 (44), 244 (25), 243

(39), 242 (15), 231 (60), 229 (42), 228 (26), 218 (32), 217 (26), 202 (50), 199 (31), 189 (47), 188 (46), 186 (37), 185 (35), 175 (100), 160 (22), 143 (75), 111 (17), 97 (25), 71 (28), 69 (28), 57 (44), 55 (34), 43 (49). Найдено, %: С 62.29; Н 4.23; N 11.15. $C_{26}H_{22}N_4O_7$. Вычислено, %: С 62.15; Н 4.41; N 11.15.

2-[4-(2-Гидрокси-3-метокси-5-формилфенил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2-изо-пропил-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (11). Получают аналогично из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.15 г (1.7 ммоль) 2-гидрокси-3-метокси-5-формил-1-этинилбензола (**7**). Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 0.49 г (63%), жёлтый порошок, т. пл. 109–110 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3467, 3350, 3082, 2974, 2937, 2879, 2850, 1730, 1689, 1624, 1579, 1481, 1436, 1390, 1352, 1286, 1255, 1188, 1136, 1120, 1097, 1076, 943, 921, 827, 742, 732, 668. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 235 (4.11), 238 (4.12), 257 (4.30), 294 (3.66), 305 (3.56), 340 (3.73), 348 (3.75). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.84 (3H, д, *J* = 7.0) и 1.05 (3H, д, *J* = 7.0, СН(СН₃)₂); 2.24–2.30 (1H, м, СН(СН₃)₂); 3.96 (3H, с, ОСН₃); 6.30 (1H, д, *J* = 9.7, Н-6); 6.78 (1H, с, Н-4"); 6.95 (1H, с, Н-9); 7.55 (1H, с, Н-6"); 7.68 (1H, д, *J* = 9.7, Н-5); 7.80 (1H, с, Н-5"); 7.97 (1H, с, Н-4); 9.89 (2H, с, СНО, ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.5 (СН₃); 15.7 (СН₃); 29.4 (СН(СН₃)₂); 56.0 (ОСН₃); 100.4 (С-2); 100.8 (С-9); 107.5 (С-4"); 114.5 (С-4a); 115.1 (С-6); 115.5 (С-3a); 119.3 (С-4); 125.2 (С-6"); 128.9 (С-5"); 129.5 (С-1"); 133.2 (С-5"); 143.1 (С-5); 146.4 (С-2"); 148.0 (С-4"); 152.9 (С-3"); 158.7 (С-9a); 161.5 (С-8a); 171.8 (С-7); 191.4 (С-3); 194.1 (СНО). Найдено, %: С 62.19; Н 4.18; N 9.55. $C_{24}H_{19}N_3O_7$. Вычислено, %: С 62.47; Н 4.15; N 9.11.

2-Изопропил-2-[4-(пиридин-2-ил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2H-фуоро[3,2-g]хро-мен-3,7-дион (13). Получают аналогично из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.18 г (1.7 ммоль) 2-этинилпиридина (**12**). Продукт очищают колоночной хроматографией; фракцию, содержащую продукт, перекристаллизовывают из эфира. Выход 0.46 г (68%), светло-коричневый порошок, т. пл. 93–94 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3269, 3057, 2974, 2927, 2879, 1735, 1625, 1581, 1472, 1436, 1408, 1388, 1353, 1286, 1142, 1123, 1093, 1026, 995, 949, 910, 864, 825, 783, 738, 667. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 202 (4.54), 228 (4.34), 239 (4.38), 255 (4.55), 273 (4.36), 305 (3.91), 349 (3.98). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.94 (3H, д, *J* = 7.0, СН₃); 0.97 (3H, д, *J* = 7.0, СН₃); 3.06–3.12 (1H, м, СН(СН₃)₂); 6.29 (1H, д, *J* = 9.7, Н-6); 6.98 (1H, с, Н-9); 7.32–7.34 (1H, м, Н-4"); 7.51–7.53 (1H, м, Н-5"); 7.68 (1H, д, *J* = 9.7, Н-5); 7.83 (1H, с, Н-4); 8.02 (1H, д, *J* = 7.6, *J* = 2.0, Н-6"); 8.26 (1H, с, Н-5"); 8.42 (1H, д, *J* = 8.2, *J* = 1.8, Н-3"). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.2 (СН₃); 15.5 (СН₃); 33.3 (СН(СН₃)₂); 98.3 (С-2); 100.9 (С-9); 115.2 (С-4a); 115.8 (С-6); 116.0 (С-3a); 120.1 (С-4"); 122.9 (С-4); 123.4 (С-6"); 125.7 (С-4'); 127.0 (С-5"); 135.7 (С-5"); 142.3 (С-5); 147.9 (С-3"); 149.8 (С-1"); 158.4 (С-9a); 161.4 (С-8a); 171.3 (С-7); 191.2 (С-3). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -130.1 (д, ²*J*_{N-1',H-5'} = 4.4, N-1'); -29.4 (уш. с, N-3"); -19.9 (N-2'). Найдено, %: С 64.54; Н 4.08; N 14.89. $C_{21}H_{16}N_4O_4$. Вычислено, %: С 64.94; Н 4.15; N 14.43.

2-Изопропил-2-(4-метоксикарбонил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-2H-фуоро[3,2-g]-хромен-3,7-дион (17). Получают аналогично из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.14 г (1.7 ммоль) метилпропиолата (**14**). Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 0.43 г (68%), жёлтый порошок, т. пл. 160–161 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3136, 3076, 2976, 1740, 1672, 1628, 1585, 1547, 1481, 1400, 1390, 1354, 1286, 1238, 1229, 1213, 1126, 1096, 1034, 1011, 952, 910, 866, 827, 800, 775, 737, 665. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 204 (4.27), 226 (3.21), 256 (4.35), 305 (3.71), 348 (3.86). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.83 (3H, д, *J* = 7.0, СН₃); 0.85 (3H, д, *J* = 7.0, СН₃); 3.00–3.06 (1H, м, СН(СН₃)₂); 3.70 (3H, с, СООСН₃); 6.23 (1H, д, *J* = 9.7, Н-6); 6.99 (1H, с, Н-9); 7.74 (1H, д, *J* = 9.7, Н-5); 7.85 (1H, с, Н-4); 8.25 (1H, с, Н-5"). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.8 (СН₃); 15.0 (СН₃); 33.3 (СН(СН₃)₂); 51.6 (ОСН₃); 98.0 (С-2); 100.8 (С-9); 115.0 (С-4a); 115.5 (С-3a); 115.8 (С-6); 125.9 (С-4); 127.7 (С-5"); 139.0 (С-4"); 143.0 (С-5); 158.2 (С-9a); 160.0 (С-8a); 161.4 (С=О); 171.0 (С-7); 190.6 (С-3). Найдено, %: С 58.09; Н 4.00; N 11.15. $C_{18}H_{15}N_3O_6$. Вычислено, %: С 58.54; Н 4.09; N 11.38.

2-[4-(Гидроксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2-изопропил-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (18). А. Из 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** и 0.10 г (1.7 ммоль) пропаргилового спирта (**15**) по описанной выше методике получают 0.24 г (42%) соединения **18** и 0.1 г (20%) непрореагировавшего соединения **1**.

Б. К раствору 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** в 10 мл смеси MeCN–H₂O (1:2) добавляют 0.15 г (2.7 ммоль) пропаргилового спирта (**15**), 3.8 мг (10 моль. %) CuI, 0.21 мл (1.1 экв.) Et₃N и перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч. По окончании реакции смесь промывают водой, экстрагируют CH₂Cl₂ (4 × 5 мл), сушат и упаривают. Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 0.34 г (58%), жёлтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3620, 3470, 3136, 3100, 3080, 2976, 2951, 2883, 1740, 1672, 1628, 1584, 1547, 1481, 1431, 1390, 1354, 1308, 1238, 1229, 1213, 1126, 1096, 1034, 1011, 953, 900, 866, 827, 775, 750, 736, 680. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 204 (4.23), 222 (4.02), 256 (4.32), 295 (3.27), 328 (3.96). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.99 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 1.03 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 2.62 (1H, уш. с, OH); 3.12–3.18 (1H, м, CH(CH₃)₂); 4.76 (2H, уш. с, CH₂OH); 6.38 (1H, д, *J* = 9.5, H-6); 7.09 (1H, с, H-9); 7.73 (1H, д, *J* = 9.5, H-5); 7.77 (1H, с, H-5'); 7.89 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 17.7 (CH₃); 18.4 (CH₃); 30.7 (CH(CH₃)₂); 52.2 (CH₂); 99.3 (C-2); 100.9 (C-9); 113.8 (C-4a); 114.1 (C-6); 114.6 (C-3a); 128.3 (C-4); 129.7 (C-5'); 144.7 (C-5); 146.2 (C-4'); 158.7 (C-9a); 159.4 (C-8a); 173.8 (C-7); 199.3 (C-3). Найдено, %: C 59.95; H 4.30; N 12.19. C₁₇H₁₅N₃O₅. Вычислено, %: C 59.82; H 4.43; N 12.31.

2-Изопропил-2-(4-триметилсилил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (19). К раствору 0.50 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** в 10 мл смеси MeCN–H₂O, 1:2, последовательно добавляют 0.26 г (2.7 ммоль) триметилсилилацетилена (**16**), 3.8 мг (10 моль. %) CuI и 0.21 мл (1.1 экв.) Et₃N. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч, добавляют 10 мл H₂O, продукт экстрагируют CH₂Cl₂ (4 × 5 мл), объединённые экстракты сушат над MgSO₄ и удаляют растворитель в вакууме. Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 0.30 г (43%), жёлтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3068, 3049, 2979, 2941, 1735, 1624, 1583, 1552, 1454, 1390, 1357, 1298, 1263, 1203, 1139, 1122, 1099, 1076, 1001, 960, 933, 869, 827, 734, 710, 650. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 234 (4.33), 238 (4.31), 257 (4.49), 305 (3.74), 339 (3.92), 348 (3.94). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.25 (9H, с, Si(CH₃)₃); 0.99 (3H, д, *J* = 7.0) и 1.02 (3H, д, *J* = 7.0, CH(CH₃)₂); 3.21–3.26 (1H, м, CH(CH₃)₂); 6.36 (1H, д, *J* = 9.5, H-6); 7.08 (1H, с, H-9); 7.60 (1H, д, *J* = 9.5, H-5); 7.89 (1H, с, H-4); 7.98 (1H, с, H-5'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.5 (Si(CH₃)₃); 14.9 (CH₃); 15.2 (CH₃); 33.1 (CH(CH₃)₂); 97.9 (C-2); 100.6 (C-9); 114.8 (C-4a); 115.4 (C-6); 116.0 (C-3a); 125.2 (C-4); 128.3 (C-5'); 142.7 (C-5); 146.9 (C-4'); 158.3 (C-9a); 161.2 (C-8a); 171.1 (C-7); 191.2 (C-3). Найдено, %: C 59.31; H 5.17; N 10.66; Si 7.15. C₁₉H₂₁N₃O₄Si. Вычислено, %: C 59.51; H 5.52; N 10.96; Si 7.32.

2-Изопропил-2-[4,5-бис(метоксикарбонил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (21). Смешивают раствор 0.5 г (1.7 ммоль) азида ореозелона **1** в 10 мл CH₂Cl₂ и раствор 50 мг (0.255 ммоль) аскорбата натрия и 20 мг (0.085 ммоль) CuSO₄·5H₂O в 10 мл H₂O и при перемешивании добавляют 0.26 г (1.7 ммоль) диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (**20**). Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре и в течение 1 ч при 40 °С. По окончании реакции смесь разбавляют 10 мл H₂O, продукт экстрагируют CH₂Cl₂ (4 × 5 мл), объединённые экстракты сушат над MgSO₄ и удаляют растворитель в вакууме. Продукт очищают колоночной хроматографией, фракцию, содержащую продукт, перекристаллизовывают из эфира. Выход 0.47 г (65%), светло-жёлтый порошок, т. пл. 169–170 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3146, 3064, 2974, 2932, 2881, 2854, 1728, 1626, 1580, 1560, 1497, 1481, 1391, 1350, 1288, 1250, 1220, 1173, 1142, 1105, 1074, 1032, 974, 908, 866, 835, 822, 758, 737, 680, 664. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 247 (3.84), 260 (4.02), 272 (4.09), 280 (4.09), 312 (3.49), 331 (3.58). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.94 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 0.99 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 3.31–3.35 (1H, м, CH(CH₃)₂); 3.88 (3H, с, COOCH₃); 3.91 (3H, с, COOCH₃); 6.43 (1H, д, *J* = 9.7, H-6);

7.03 (1H, с, H-9); 7.74 (1H, д, $J = 9.7$, H-5); 7.90 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.4 (CH_3); 15.5 (CH_3); 34.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52.6 (CH_3); 53.8 (CH_3); 100.3 (C-2); 100.9 (C-9); 115.9 (C-6); 116.1 (C-4a); 116.3 (C-3a); 125.8 (C-4); 132.5 (C-4'); 137.6 (C-5'); 142.9 (C-5); 158.5 (C-9a); 159.6 (C-8a); 159.8 (C=O); 161.6 (C=O); 171.1 (C-7); 190.1 (C-3). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: -139.3 (уш. с, N-1'); -30.6 (уш. с, N-3'); -24.81 (уш. с, N-2'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 428 (0.3), 427 (1.6), 412 (1), 396 (1.2), 384 (3), 369 (4), 340 (100), 282 (19), 244 (18), 243 (21), 229 (27), 202 (45), 189 (41), 188 (48), 160 (22), 154 (25), 153 (45), 123 (18), 95 (17), 69 (17), 57 (23), 43 (37). Найдено, %: C 56.41; H 4.13; N 9.55. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: C 56.21; H 4.01; N 9.83.

6-Метоксикарбонил-7-[(триметилсилил)этинил]-2H-хромен-2-он (23). А. К раствору 100 мг (0.3 ммоль) трифлата пеурутеницина **22** в 3 мл бензола в токе аргона последовательно добавляют 40 мг (0.4 ммоль) триметилсилилацетилен (16), 8 мг (4 моль. %) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 1 мг (2 моль. %) CuI и 85 мкл (1.4 экв.) Et_3N . Смесь перемешивают при температуре 80 °С в течение 10 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь выливают в чашку Петри для свободного испарения. Остаток хроматографируют на силикагеле. Фракцию, содержащую продукт реакции, перекристаллизовывают из Et_2O . Выделяют 30 мг (27%) соединения **23** (конверсия трифлата **22** составила 80%).

Б. При проведении описанной выше (метод А) реакции в 3 мл ДМФА в токе аргона при температуре 135–140 °С выделяют следовые количества продукта реакции, недостаточные для дальнейшего анализа, и большое количество продуктов осмоления.

В. К раствору 100 мг (0.30 ммоль) трифлата пеурутеницина **22** в 3 мл ДМФА в токе аргона добавляют 33 мг (0.34 ммоль) триметилсилилацетилен (16), 32 мг (10 моль. %) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4 мг (5 моль. %) CuI и 80 мкл (1.3 экв.) Et_3N . Смесь перемешивают при температуре 100 °С в течение 10 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упаривают в чашке Петри, остаток хроматографируют на силикагеле. Продукт перекристаллизовывают из Et_2O . Выход 65 мг (56%), светло-коричневый порошок, т. пл. 98–99 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.28 (9H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.93 (3H, с, OCH_3); 6.46 (1H, д, $J = 9.6$, H-3); 7.47 (1H, с, H-8); 7.69 (1H, д, $J = 9.6$, H-4); 8.08 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 52.4 (CH_3); 88.4 (C-1"); 96.4 (C-2"); 114.5 (C-3); 118.4 (C-5); 118.7 (C-4a); 122.4 (C-6); 126.8 (C-8); 143.5 (C-7); 154.5 (C-4); 159.8 (C-8a); 161.5 (C-2); 164.3 (C=O). Найдено, %: C 63.61; H 5.13. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: C 63.98; H 5.37.

6-Метоксикарбонил-7-этинил-2H-хромен-2-он (24). К раствору 40 мг (0.13 ммоль) соединения **23** в 3 мл MeOH добавляют 20 мг (0.65 ммоль) CsF . Смесь перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль ТСХ) растворитель упаривают, к остатку приливают 3 мл H_2O , продукт экстрагируют CH_2Cl_2 (4 × 5 мл), объединённые экстракты сушат над MgSO_4 и упаривают. Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 20 мг (64%), светло-коричневый порошок, т. пл. 101–102 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3429, 3076, 2955, 2924, 2855, 2239, 1753, 1628, 1425, 1379, 1240, 1217, 1136, 1099, 1072, 916, 870, 748, 698, 611. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 203 (4.30), 230 (4.24), 278 (4.14), 302 (4.29). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.48 (1H, с, $\text{C}\equiv\text{CH}$); 3.86 (3H, с, OCH_3); 6.44 (1H, д, $J = 9.6$, H-3); 7.47 (1H, с, H-8); 7.69 (1H, д, $J = 9.5$, H-4); 8.02 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.5 (CH_3); 77.9 (C-1"); 81.2 (C-2"); 114.0 (C-3); 118.5 (C-5); 118.7 (C-4a); 122.5 (C-6); 126.8 (C-8); 143.2 (C-7); 155.5 (C-4); 160.8 (C-8a); 161.5 (C-2); 163.3 (C=O). Найдено, %: C 68.84; H 3.86. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.42; H 3.53.

2-Изопропил-2-[4-(6-метоксикарбонил-2-оксо-2H-хромен-7-ил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2H-фуоро[3,2-g]хромен-3,7-дион (25). Смешивают раствор 35 мг (0.12 ммоль) азида ореозелона **1** в 10 мл CH_2Cl_2 и раствор 3.5 мг (15 моль. %) аскорбата натрия и 2 мг (7 моль. %) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл H_2O и при перемешивании добавляют 27 мг (0.17 ммоль) 7-этинилкумарина **24**. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре и в течение 1 ч при 40 °С. По

окончании реакции смесь разбавляют 10 мл H₂O, продукт экстрагируют CH₂Cl₂ (4 × 5 мл), объединённые экстракты сушат над MgSO₄ и удаляют растворитель в вакууме. Продукт очищают колоночной хроматографией. Выход 41 мг (68%), жёлтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3109, 3076, 2972, 2927, 2877, 2856, 1730, 1624, 1577, 1497, 1481, 1391, 1352, 1300, 1288, 1254, 1240, 1188, 1121, 1096, 1074, 1010, 972, 941, 922, 866, 827, 750, 744, 733, 710, 680, 650. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 202 (4.38), 226 (4.25), 256 (4.62), 267 (4.53), 307 (3.97), 349 (4.07). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 1.10 (3H, д, *J* = 7.0, CH₃); 2.18–2.31 (1H, м, CH(CH₃)₂); 3.95 (3H, с, OCH₃); 6.34 (1H, д, *J* = 9.6, H-3"); 6.44 (1H, д, *J* = 9.5, H-6); 6.80 (1H, с, H-9); 7.00 (1H, с, H-8"); 7.59 (1H, д, *J* = 9.5, H-5); 7.71 (1H, д, *J* = 9.6, H-4"); 7.84 (1H, с, H-4); 7.98 (1H, с, H-5"); 8.05 (1H, с, H-5'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.6 (CH₃); 15.8 (CH₃); 22.6 (CH(CH₃)₂); 62.1 (OCH₃); 100.6 (C-2); 100.9 (C-9); 112.0 (C-3"); 112.8 (C-5"); 114.8 (C-4a); 115.2 (C-6); 116.9 (C-3a); 124.1 (C-4a"); 125.3 (C-4); 126.8 (C-8"); 127.8 (C-5"); 129.9 (C-6"); 137.1 (C-7"); 141.7 (C-4"); 143.5 (C-5); 144.7 (C-4"); 158.8 (C-9a); 159.8 (C-8a); 161.7 (C-2"); 166.4 (C-8a"); 170.0 (C=O); 171.9 (C-7); 194.2 (C-3). Найдено, %: C 63.03; H 3.80; N 8.13. C₂₇H₁₉N₃O₈. Вычислено, %: C 63.16; H 3.73; N 8.18.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 12-03-92200-монг-а и 12-03-31096) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3986.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Махнёва, А. В. Липеева, Э. Э. Шульц, М. М. Шакиров, Г. А. Толстиков, *Журн. орган. химии*, **48**, 1097 (2012). [*Russ. J. Org. Chem.*, **48**, 1094 (2012).]
2. M. A. Lowes, A. M. Bowcock, J. G. Krueger, *Nature*, **445**, 866 (2007).
3. L. D. Via, J. C. González-Gómez, L. G. Pérez-Montoto, L. Santana, E. Uriarte, S. M. Magno, O. Gia, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **19**, 2874 (2009).
4. S. Chittaboina, F. Xie, Q. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2331 (2005).
5. B. H. M. Kuijpers, S. Groothuys, A. R. Keereweer, P. J. L. M. Quaedflieg, R. H. Blaauw, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, *Org. Lett.*, **6**, 3123 (2004).
6. R. L. Weller, S. R. Rajski, *Org. Lett.*, **7**, 2141 (2005).
7. N. A. Al-Masoudi, Y. A. Al-Soud, A. Abdul-Zahra, *Heteroat. Chem.*, **15**, 380 (2004).
8. M. Whiting, J. C. Tripp, Y.-C. Lin, W. Lindstrom, A. J. Olson, J. H. Elder, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Med. Chem.*, **49**, 7697 (2006).
9. S. Palhågen, R. Canger, O. Henriksen, J. A. van Parys, M.-E. Rivière, M. A. Karolchyk, *Epilepsy Res.*, **43**, 115 (2001).
10. M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Greda, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. C. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenco, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H. Yagi, *J. Med. Chem.* **43**, 953 (2000).
11. J. C. Morris, J. C. McMurtrie, S. E. Bottle, K. E. Fairfull-Smith, *J. Org. Chem.*, **76**, 4964 (2011).
12. Y. H. Lau, J. R. Price, M. H. Todd, P. J. Rutledge, *Chem.–Eur. J.*, **17**, 2850 (2011).
13. X.-P. He, Z. Song, Z.-Z. Wang, X.-X. Shi, K. Chen, G.-R. Chen, *Tetrahedron*, **67**, 3343 (2011).
14. M.-K. Jeon, M.-K. Kang, K. H. Park, *Tetrahedron*, **68**, 6038 (2012).
15. Э. Э. Шульц, Т. Н. Петрова, М. М. Шакиров, Е. И. Черняк, Л. М. Покровский, С. А. Нехорошев, Г. А. Толстиков, *Химия в интересах устойчивого развития*, **4**, 683 (2003).
16. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2596 (2002).
17. L.-T. Li, L.-F. Zhou, Y.-J. Li, J. Huang, R.-H. Liu, B. Wang, P. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **22**, 642 (2012).

18. F. Reck, F. Zhou, M. Girardot, G. Kern, C. J. Eyermann, N. J. Hales, R. R. Ramsay, M. B. Gravestock, *J. Med. Chem.*, **48**, 499 (2005).
19. H. Hussain, J. Hussain, A. Al-Harrasi, K. Krohn, *Tetrahedron*, **68**, 2553 (2012).
20. С. А. Осадчий, Э. Э. Шульц, М. М. Шакиров, Г. А. Толстиков, *Изв. АН., Сер. хим.*, 362 (2006). [*Russ. Chem. Bull.*, **55**, 375 (2006).]
21. R. M. Claramunt, D. Sanz, C. López, J. A. Jiménez, M. L. Jimeno, J. Elguero, A. Fruchier, *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 35 (1997).
22. С. А. Осадчий, Э. Э. Шульц, Е. В. Полухина, М. М. Шакиров, С. Ф. Василевский, А. А. Степанов, Г. А. Толстиков, *Изв. АН., Сер. хим.*, 1215 (2007). [*Russ. Chem. Bull.*, **56**, 1261 (2007).]
23. R. N. Nair, P. J. Lee, A. L. Rheingold, D. B. Grotjahn, *Chem.–Eur. J.*, **16**, 7992 (2010).

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

Поступило 25.09.2012