

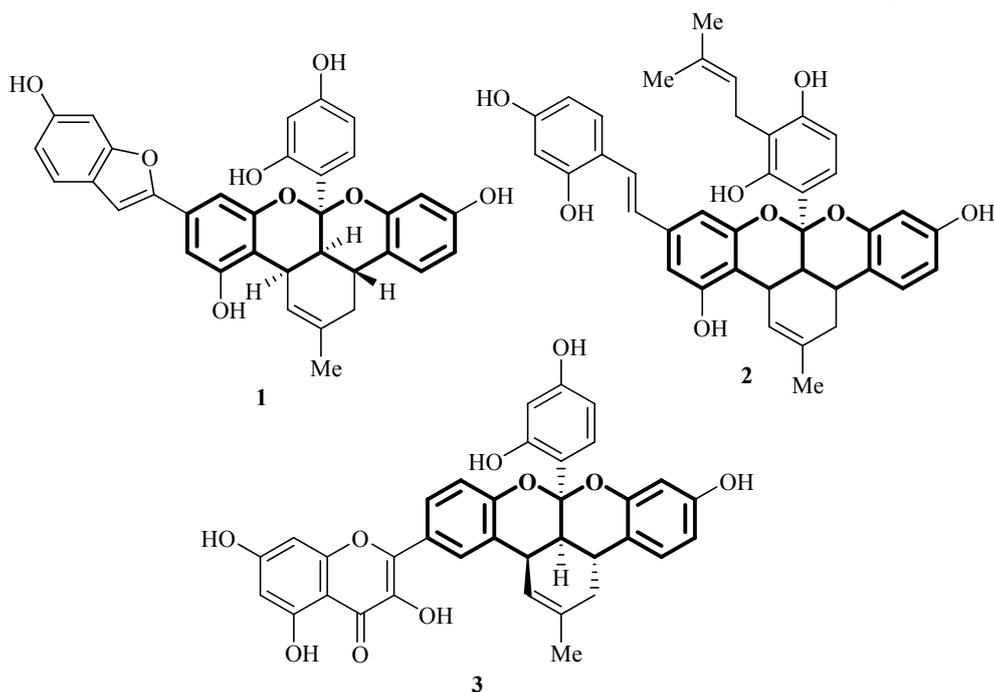
В. А. Осянин^{1*}, Д. В. Осипов¹, Д. Д. Борисов¹, Ю. Н. Климочкин¹

**СИНТЕЗ ХРОМЕНО[2,3-*b*]ХРОМЕНОВ
ИЗ 2-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕНОЛОВ И МАЛОНОНИТРИЛА**

Из малононитрила и *o*-хинонметидов, генерируемых *in situ* при термоллизе фенольных оснований Манниха, в присутствии 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена синтезированы 5а-амино-5а*H*,11*H*-хромено[2,3-*b*]хромен-11а(12*H*)-карбонитрилы. Показано также, что данная гетероциклическая система может быть получена из 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилов и предшественников *o*-хинонметидов.

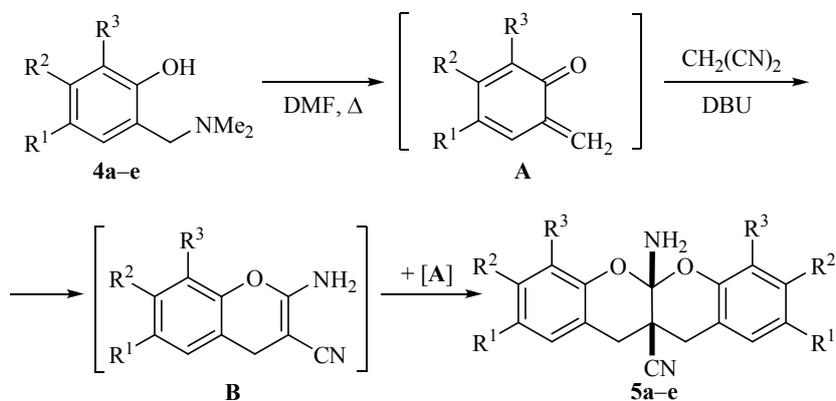
Ключевые слова: 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилы, основания Манниха, *o*-хинонметиды, хромено[2,3-*b*]хромены, каскадные реакции, (4+2)-циклоприсоединение.

Гетероциклическая система хромено[2,3-*b*]хромена встречается в ряде природных соединений. В качестве примеров можно привести альбанол А (1) [1, 2], сороценол Е (2) [3] и аустрализин А (3) [4], обладающие гипотензивной и противораковой активностью. Кроме того, у некоторых хромено[2,3-*b*]хроменов выявлена противомаларийная и антимикробная активность [5].



Существует ограниченное число методов построения данной гетероциклической системы. Среди них: кислотно-катализируемая димеризация флавонов [5–7], циклоприсоединение α -хлоракрилонитрила [8] или кетенаминалей [9] к *o*-хинонметидам нафталинового ряда, циклоконденсация 2-нафтола с диметилкетонами [10], реакция салициловых альдегидов с кетонами в присутствии триметилсилилиодида [11], а также многостадийный синтез из бензо[*f*]-

хромен-2-карбальдегида [12]. Мы предлагаем новый метод синтеза замещённых хромено[2,3-*b*]хроменов, содержащих в положениях 5а и 11а аминную и нитрильную группы соответственно.



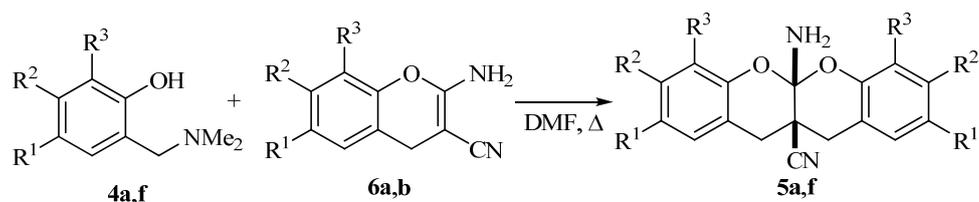
4, 5 a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, **b** $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, **c** $\text{R}^1 = 1\text{-Ad}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$,
d $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = 1\text{-Ad}$, **e** $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$

При нагревании в кипящем ДМФА 2-диметиламинометилфенолов **4a–e**, полученных аминотилрованием соответствующих фенолов, малононитрила и 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ, DBU) в соотношении 2:1:1, с выходами 37–49% были выделены 5а-амино-5аН,11Н-хромено[2,3-*b*]хромен-11а(12Н)-карбонитрилы **5a–e**.

Реакция является каскадной и включает следующие основные стадии: термическое генерирование из фенольного основания Манниха *o*-хинонметида **A**, 1,4-присоединение к нему аниона малононитрила с последующей циклизацией через стадию имина в 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрил **B**. Последующее циклоприсоединение к аминонитрилу **B**, выступающему в роли гетеродиена, второго эквивалента *o*-хинонметида **A** приводит к хромено[2,3-*b*]хроменам **5a–e** в виде индивидуальных *цис*-диастереомеров. Образование *транс*-изомеров отмечено не было. Заключительную стадию гетероциклизации можно рассматривать как реакцию Дильса–Альдера с обращёнными электронными требованиями. Данная реакция является первым примером, когда β-енаминонитрилы выступают в роли диенофилов.

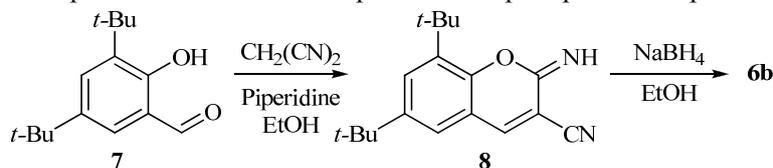
Невысокие выходы хромено[2,3-*b*]хроменов объясняются образованием побочных 2,4-диамино-5Н-хромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилов путём присоединения второй молекулы малононитрила к 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилам **B** [13, 14].

Следует отметить, что нагревание эквимольной смеси основания Манниха **4a** или **4f** и предварительно полученного 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрила **6a** или **6b** в кипящем ДМФА без катализатора также приводит к соответствующим хромено[2,3-*b*]хроменам **5a,f**.



4–6 a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; **4f, 5f, 6b** $\text{R}^1 = \text{R}^3 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$

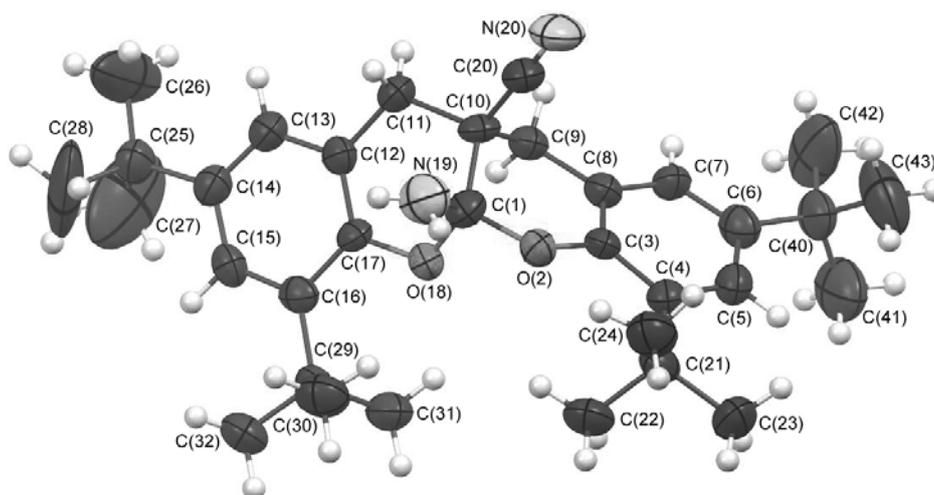
Соединение **6b** было синтезировано в две стадии действием малононитрила на 3,5-ди-*tert*-бутилсалициловый альдегид **7** с последующим восстановлением образовавшегося иминохромена **8** боргидридом натрия.



Данные рентгеноструктурного анализа монокристалла соединения **5f** подтверждают предполагаемое *цис*-расположение аминной и нитрильной групп относительно связи C(5a)–C(11a) (рисунок). Это свидетельствует в пользу асимметрически согласованного характера присоединения аминохромена **6b** к соответствующему *o*-хинонметиду. В то же время непериферический путь протекания реакции через образование цвиттер-ионного интермедиата также нельзя полностью отвергать.

В ИК спектрах соединений **5a–f** в области 3410–3379 и 3337–3310 см⁻¹ присутствуют две полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям группы NH₂. Полоса поглощения нитрильной группы имеет низкую интенсивность и проявляется при 2243–2249 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H двупротонный сигнал аминогруппы находится в области 2.64–2.75 м. д., а сигналы метиленовых протонов при атомах C-11 и C-12 проявляются в виде двух АВ-систем в интервале 2.99–3.11 и 3.29–3.46 м. д. с ²J = 16.5–17.1 Гц. В спектрах ЯМР ¹³C атомы углерода нитрильной группы резонируют при 119.6–120.9 м. д., а четвертичные атомы углерода C-11a и C-5a – при 36.0–36.6 и 102.2–102.7 м. д. соответственно. Сигналы атомов C-11 и C-12 находятся в области 33.3–34.3 м. д. В спектрах DEPT число атомов ¹³C, непосредственно связанных с протонами, согласуется с приведёнными структурами.

Таким образом, мы разработали новый метод синтеза хромено[2,3-*b*]хроменов, основанный на циклоприсоединении генерируемых *in situ* *o*-хинонметидов к промежуточно образующимся из фенольных оснований Манниха и малононитрила 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилам. Метод применим к субстратам, содержащим как электронодонорные, так и электроноакцепторные, а также стерически объёмные заместители.



Молекулярная структура соединения **5f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также ДЕПТ зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX-400 в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе ПТП-М.

2-(1-Адамантил)-4-трет-бутил-6-[(диметиламино)метил]фенол (4d). К раствору 10.0 г (35 ммоль) 2-(1-адамантил)-4-трет-бутилфенола [15] в 30 мл метанола добавляют 4.7 г (35 ммоль) 33% водного раствора диметиламина и 3.5 г (35 ммоль) 30% водного раствора формальдегида. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2 сут, затем в течение 2 ч при -20°C . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным метанолом и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 8.65 г (72%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. $102\text{--}104^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300–2600 (OH), 2949, 2903, 2851, 2826, 2781 (CH алиф.), 1479, 1460, 1362, 1300, 1258, 1242, 1217, 1018, 978, 878, 843. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.74–1.82 (6H, м, 3CH_2 Ad); 2.07 (3H, уш. с, 3CH Ad); 2.15–2.18 (6H, м, 3CH_2 Ad); 2.30 (6H, с, N); 3.60 (2H, с, CH_2N); 6.80 (1H, д, $^4J = 2.3$) и 7.15 (1H, д, $^4J = 2.3$, H-3,5); 11.20 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.3; 31.8; 34.3; 37.1; 37.3; 40.5; 44.4; 63.8 (CH_2N); 121.4; 122.8; 123.1; 130.6; 140.5; 154.8 (C-1). Найдено, %: C 80.94; H 10.24; N 4.14. $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.88; H 10.33; N 4.10.

5a-Амино-2,3,8,9-тетраметил-5aH,11H-хромено[2,3-b]хромен-11a(12H)-карбонитрил (5a). А. К кипящей смеси 2.00 г (11.2 ммоль) основания Манниха **4a** [16] и 0.84 мл (5.6 ммоль) ДБУ в 15 мл ДМФА в течение 15 мин добавляют по каплям 0.37 г (5.6 ммоль) малонитрила в 2 мл ДМФА и кипятят в течение 1 ч в атмосфере аргона; смесь охлаждают, выливают в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и очищают колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ. Выход 0.82 г (44%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. $159\text{--}160^\circ\text{C}$ (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3394 (NH_2), 3329 (NH_2), 2920, 2241 (CN), 1628, 1582, 1504, 1458, 1238, 1211, 1177, 1119, 1069, 1011, 964, 868. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.16 (6H, с, 2CH_3); 2.18 (6H, с, 2CH_3); 2.64 (2H, уш. с, NH_2); 2.99 (2H, д, $^2J = 16.5$) и 3.29 (2H, д, $^2J = 16.5$, 11,12- CH_2); 6.69 (2H, с) и 6.81 (2H, с, H-1,4,7,10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.9 (2CH_3); 19.6 (2CH_3); 33.3 (2CH_2); 36.6 (C-11a); 102.4 (C-5a); 114.3 (2C); 118.1 (2CH); 120.7 (CN); 129.7 (2CH); 130.7 (2C); 137.2 (2C); 148.8 (C-4a,6a). Найдено, %: C 75.51; H 6.57; N 8.43. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.42; H 6.63; N 8.38.

Б. Смесь 0.76 г (3.8 ммоль) аминокромена **6a** [13] и 0.68 г (3.8 ммоль) основания Манниха **4a** в 8 мл ДМФА кипятят в течение 8 ч в атмосфере аргона, охлаждают, выливают в 20 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и очищают колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – этилацетат–циклогексан, 1:9. После перекристаллизации из метанола получают 0.65 г (51%) продукта, идентичного по т. пл. и спектральным характеристикам соединению **5a**, полученному по методу А.

5a-Амино-2,9-диметокси-5aH,11H-хромено[2,3-b]хромен-11a(12H)-карбонитрил (5b) получают аналогично соединению **5a** из 2.00 г (11 ммоль) основания Манниха **4b** [17], 0.35 г (5.5 ммоль) малонитрила и 0.83 мл (5.5 ммоль) ДБУ. Выход 0.68 г (37%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. $193\text{--}195^\circ\text{C}$ (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3379 (NH_2), 3310 (NH_2), 2249 (CN), 1616, 1501, 1470, 1427, 1254, 1223, 1192, 1157, 1123, 1099, 1072, 1049, 1030, 972, 837. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.65 (2H, уш. с, NH_2); 3.06 (2H, д, $^2J = 16.5$) и 3.35 (2H, д, $^2J = 16.5$, 11,12- CH_2); 3.74 (6H, с, 2CH_3); 6.60 (2H, д, $^4J = 2.8$, H-1,10); 6.76 (2H, д, $^3J = 9.2$, $^4J = 2.8$, H-3,8); 6.83 (2H, д, $^3J = 9.2$, H-4,7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 33.9 (2CH_2); 36.3 (C-11a); 55.8 (2CH_3); 102.5 (C-5a); 113.5 (2CH); 114.7 (2CH); 117.9 (2C); 118.1 (2CH); 120.4 (CN); 144.8 (2C); 154.9 (2C). Найдено, %: C 67.54; H 5.29; N 8.30. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.44; H 5.36; N 8.28.

2,9-Ди(1-адамантил)-5а-амино-5аН,11Н-хромено[2,3-*b*]хромен-11а(12Н)-карбонитрил (5с) получают аналогично соединению **5а** из 2.00 г (7 ммоль) основания Манниха **4с** [18], 0.23 г (3.5 ммоль) малонитрила и 0.53 мл (3.5 ммоль) ДБУ. Выход 0.88 г (46%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 274–275 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410 (NH_2), 3337 (NH_2), 2901 (CH Ad), 2847 (CH Ad), 2243 (CN), 1591, 1499, 1450, 1342, 1256, 1225, 1196, 1128, 1101, 1070, 1051, 1032, 970, 827, 808. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.70–1.78 (12H, м, H Ad); 1.83–1.86 (12H, м, H Ad); 2.06 (6H, уш. с, H Ad); 2.67 (2H, уш. с, NH_2); 3.09 (2H, д, $^2J = 16.5$) и 3.37 (2H, д, $^2J = 16.5$, 11,12- CH_2); 6.83 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-4,7); 7.00 (2H, д, $^4J = 2.1$, H-1,10), 7.19 (2H, д, д, $^3J = 8.5$, $^4J = 2.1$, H-3,8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.0 (6CH); 33.9 (11,12- CH_2); 35.7 (2C); 36.6 (C-11a); 36.8 (6 CH_2); 43.4 (6 CH_2); 102.5 (C-5a); 116.5 (2C); 116.8 (2CH); 120.7 (CN); 125.3 (2CH); 145.7 (2C); 148.6 (2C). Найдено, %: C 81.35; H 7.69; N 5.06. $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 81.28; H 7.74; N 5.12.

4,7-Ди(1-адамантил)-5а-амино-2,9-ди(трет-бутил)-5аН,11Н-хромено[2,3-*b*]хромен-11а(12Н)-карбонитрил (5d) получают аналогично соединению **5а** из 2.00 г (5.8 ммоль) основания Манниха **4d**, 0.19 г (2.9 ммоль) малонитрила и 0.44 мл (2.9 ммоль) ДБУ. Выход 0.94 г (49%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 261–262 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3406 (NH_2), 3318 (NH_2), 2955, 2905, 2849 (CH алиф.), 2243 (CN), 1607, 1454, 1364, 1344, 1315, 1225, 1190, 1125, 1072, 1049, 974. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.27 (18H, с, 2C(CH_3)₃); 1.74 (12H, уш. с, H Ad); 2.03 (6H, уш. с, H Ad); 2.10 (12H, уш. с, H Ad); 2.70 (2H, уш. с, NH_2); 3.11 (2H, д, $^2J = 16.5$) и 3.35 (2H, д, $^2J = 16.5$, 11,12- CH_2); 6.87 (2H, д, $^4J = 2.3$) и 7.14 (2H, д, $^4J = 2.3$, H-1,3,6,8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.1 (6CH); 31.6 (6 CH_3); 34.3 (11,12- CH_2); 34.4 (2C); 36.0 (C-11a); 37.1 (6 CH_2); 37.3 (2C); 40.9 (6 CH_2); 102.2 (C-5a); 116.5 (2C); 120.9 (CN); 123.0 (2CH); 123.5 (2CH); 137.3 (2C); 144.1 (2C); 147.4 (2C). Найдено, %: C 82.11; H 8.95; N 4.19. $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 82.02; H 8.87; N 4.25.

Диметилловый эфир 5а-амино-11а-циано-11а,12-дигидро-5аН,11Н-хромено[2,3-*b*]хромен-3,8-дикарбоновой кислоты (5е) получают аналогично соединению **5а** из 1.00 г (4.8 ммоль) основания Манниха **4е** [19], 0.16 г (2.4 ммоль) малонитрила и 0.36 мл (2.4 ммоль) ДБУ. Выход 0.37 г (39%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 230–232 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3397 (NH_2), 3318 (NH_2), 2955, 2243 (CN), 1717 (CO), 1580, 1435, 1300, 1205, 1125, 1090, 1067, 1034, 993, 760. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.75 (2H, уш. с, NH_2); 3.11 (2H, д, $^2J = 17.1$) и 3.46 (2H, д, $^2J = 17.1$, 11,12- CH_2); 3.89 (6H, с, 2 CH_3); 7.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-1,10); 7.58 (2H, д, $^4J = 1.4$, H-4,7); 7.66 (2H, д, д, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.4$, H-2,9). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 33.7 (2 CH_2); 36.0 (C-11a); 52.4 (2 CH_3); 102.7 (C-5a); 118.8 (2CH); 119.6 (CN); 122.3 (2C); 123.7 (2CH); 129.2 (2CH); 131.0 (2C); 150.8 (C-4a,6a); 166.3 (CO). Найдено, %: C 64.05; H 4.57; N 7.19. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 63.96; H 4.60; N 7.10.

6,8-Ди(трет-бутил)-2-имино-2Н-хромен-3-карбонитрил (8). К раствору 5.00 г (21.4 ммоль) ди(трет-бутил)салицилового альдегида (**7**) и 1.41 г (21.4 ммоль) малонитрила в 20 мл этанола при перемешивании добавляют одну каплю пиперидина. После 2 ч перемешивания при комнатной температуре выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом и получают 5.00 г (83%) продукта **8** в виде светло-жёлтого порошка. Т. пл. 172–174 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3306 (NH), 3040, 2959, 2905, 2870 (CH алиф.), 2230 (CN), 1653, 1580, 1466, 1244, 1209, 1186, 1115, 870, 833. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.31 (9H, с, 3 CH_3); 1.45 (9H, с, 3 CH_3); 7.18 (1H, д, $^4J = 2.3$) и 7.55 (1H, д, $^4J = 2.3$, H-5,7); 7.77 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.9; 31.3; 34.7; 35.1; 103.7; 114.7; 117.2; 123.8; 129.8; 136.9; 147.0; 147.3; 150.7; 155.0. Найдено, %: C 76.67; H 7.92; N 9.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 76.56; H 7.85; N 9.92.

2-Амино-6,8-ди(трет-бутил)-4Н-хромен-3-карбонитрил (6b). К раствору 3.3 г (11.7 ммоль) иминохромена **8** в 70 мл этанола при перемешивании и нагревании до 50 °С вносят 0.5 г (13.2 ммоль) боргидрида натрия, при этом раствор становится

тёмно-красным, затем постепенно розовым. После 10 ч перемешивания при нагревании и 15 ч выдерживания при комнатной температуре раствор выливают в 300 мл холодной воды и дважды экстрагируют этилацетатом. Объединённые органические экстракты сушат безводным сульфатом натрия, растворитель упаривают в вакууме, полученный остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 1.1 г (33%). Продукт идентичен по т. пл. и спектральным характеристикам ранее полученному образцу [13].

5а-Амино-2,4,7,11-тетра(трет-бутил)-5аН,11Н-хромено[2,3-*b*]хромен-11а(12Н)-карбонитрил (5f) получают аналогично соединению **5а** (метод Б) из 0.50 г (1.8 ммоль) 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрила **6b** и 0.47 г (1.8 ммоль) основания Манниха **4f** [18]. Выход 0.33 г (37%). Продукт идентичен по т. пл. и спектральным характеристикам ранее полученному образцу [13].

Рентгеноструктурное исследование соединения 5f проведено при температуре 293(2) К с использованием дифрактометра Stoe STADI-VARI Pilatus-100K. Кристаллы выращены из смеси растворителей CH₂Cl₂-EtOH, 1:1, путём медленного испарения при комнатной температуре. Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: *a* 6.1180(10), *b* 14.3540(10), *c* 18.1460(10) Å; α 80.000(10), β 86.400(10), γ 82.930(10)°; *V* 1556.0(3) Å³; *M* 251.36; *d*_{выч} 1.073 г/см³; *Z* 4; пространственная группа *P*-1; μ(MoKα) 0.066 мм⁻¹; *F*(000) 548. Сбор дифракционных данных осуществлен в пределах 1.69° ≤ θ ≤ 27.00°; сегмент сферы -7 ≤ *h* ≤ 5, -18 ≤ *k* ≤ 16, -23 ≤ *l* ≤ 21. Зарегистрировано 6255 независимых отражений, из которых 1318 с *I* > 2σ(*I*). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена (все атомы водорода рассчитаны, исходя из геометрических соображений, и уточнены по модели "наездник") полноматричным МНК в анизотропном приближении до *R*₁ 0.1202 (*wR*₂ 0.2756). Расчёты проводили с использованием комплекса программ SHELX-97 [20]. Полная кристаллографическая информация о структуре **5f** и параметры уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 902800).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 16.522.11.7076) с использованием научного оборудования ЦКП "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Авторы выражают благодарность В. Б. Рыбакову за проведение рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Kikuchi, M. Nihei, H. Nagai, H. Fukushi, K. Tabata, T. Suzuki, T. Akihisa, *Chem. Pharm. Bull.*, **58**, 568 (2010).
2. A. V. Rama Rao, V. H. Deshpande, R. K. Shastri S. S. Tavale, N. N. Dhaneshwar, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3013 (1983).
3. Y. Hano, J. Yamanaka, Y. Momose, T. Nomura, *Heterocycles*, **41**, 2811 (1995).
4. Q.-J. Zhang, Y.-B. Tang, R.-Y. Chen, D.-Q. Yu, *Chem. Biodiversity*, **4**, 1533 (2007).
5. R. Devakaram, D. StC. Black, V. Choomuenwai, R. A. Davis, N. Kumar, *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, 1527 (2012).
6. Y. Luan, H. Sun, S. E. Schaus, *Org. Lett.*, **13**, 6480 (2011).
7. R. Devakaram, D. StC. Black, N. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 3636 (2010).
8. K. K. Balasubramanian, S. Selvaraj, *J. Org. Chem.*, **45**, 3726 (1980).
9. M. von Strandtmann, M. P. Cohen, J. Shavel, Jr., US Pat. Appl. 3752830; *Chem. Abstr.*, **79**, 92193 (1973).
10. N. Talinli, A. Akar, A. C. Aydogan, *Tetrahedron*, **43**, 3505 (1987).
11. F. Wang, M. Qu, X. Lu, F. Chen, F. Chen, M. Shi, *Chem. Commun.*, **48**, 6259 (2012).
12. S. Selvaraj, K. G. Sanjeevi Babu, K. K. Balasubramanian, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2509 (1983).

13. V. A. Osyaniin, D. V. Osipov, Yu. N. Klimochkin, *Tetrahedron*, **68**, 5612 (2012).
14. В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин, *ХГС*, 1750 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.* **47**, 1460 (2011)].
15. K. Shen, X. Liu, Y. Cai, L. Lin, X. Feng, *Chem.–Eur. J.*, **15**, 6008 (2009).
16. В. Büyükkıdan, S. Bilgiç, O. Bilgiç, *Synth. Commun.*, **31**, 1263 (2001).
17. J. Epstein, H. O. Michel, D. H. Rosenblatt, R. E. Plapinger, R. A. Stepani, E. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4959 (1964).
18. V. A. Osyaniin, E. A. Ivleva, Y. N. Klimochkin, *Synth. Commun.*, **42**, 1832 (2012).
19. E. E. Weinert, R. Dondi, S. Colloredo-Melz, K. N. Frankenfield, C. H. Mitchell, M. Freccero, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11940 (2006).
20. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ Самарский государственный
технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: vosyaniin@mail.ru

Поступило 3.08.2012
После доработки 7.04.2013