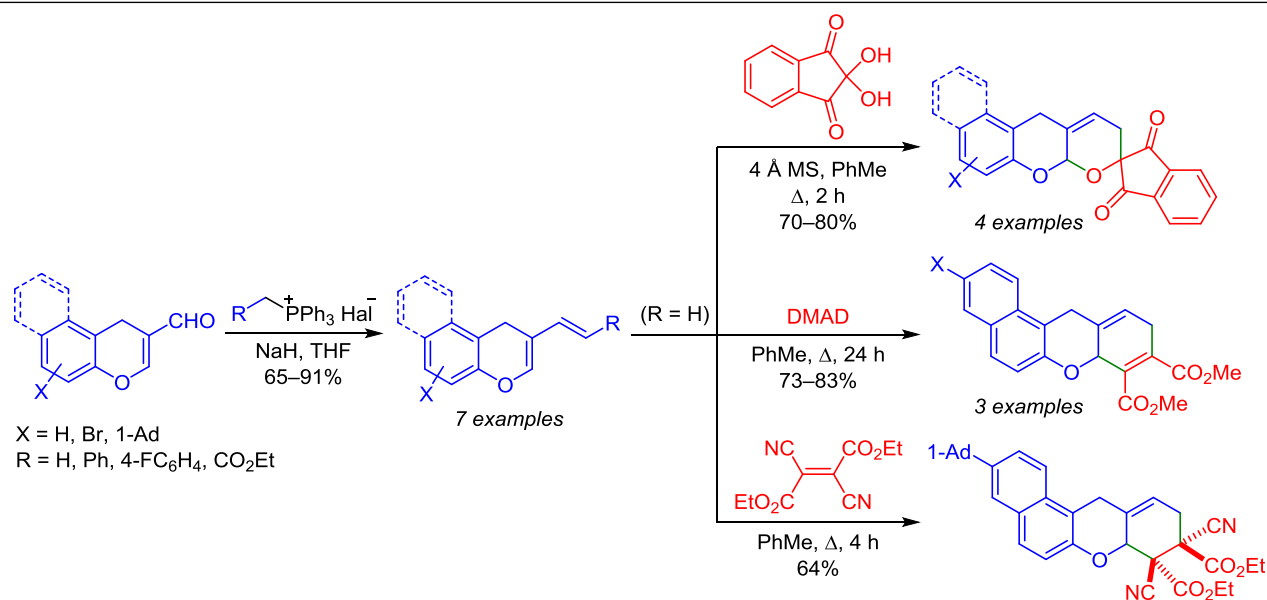


Синтез β-винилзамещенных 4H-хроменов и реакции [4+2]-циклоприсоединения с их участием

Ирина А. Семенова¹, Дмитрий В. Осипов^{1*}, Павел Е. Красников¹,
Виталий А. Осянин^{1*}, Юрий Н. Климочкин¹

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: osipovdv25@mail.ru, VOsyarin@mail.ru

Поступило 20.12.2022
Принято после доработки 19.01.2023



Из 1H-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов и 6-бром-4H-хромен-3-карбальдегида по реакции Виттига получены β-винилзамещенные хромены. Реакцией Дильса–Альдера β-винилзамещенных хроменов с диметилацетилендикарбоксилатом, нингидрином и диэтил-2,3-дицианофумаратом синтезированы спирозамещенные 3,10а-дигидро-2H,5H-пирано[2,3-*b*]хромены, производные 7а,10-дигидро-12H-бензо[*a*]ксантена и 7а,8,10,12-тетрагидро-9H-бензо[*a*]ксантена.

Ключевые слова: бензо[*a*]ксантены, 2-винил-1H-бензо[*f*]хромены, диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, нингидрин, спирозамещенные 3,10а-дигидро-2H,5H-пирано[2,3-*b*]хромены, β-формил-4H-хромены, реакция Виттига, реакция Дильса–Альдера.

Незамещенные по положению 2 3-(1-алкенил)хромоны, особенно содержащие электроноакцепторный заместитель при экзоциклической кратной связи, обладают богатым синтетическим потенциалом, что обусловлено их полиэлектрофильной природой и наличием поляризованной системы сопряженных связей. Указанные особенности делают эти соединения восприимчивыми к моно- и бинуклеофилам, амбифильным реагентам и 1,3-диполям.¹ Кроме того, в последние годы 3-винилхромоны все чаще используются в роли диенов в реакции Дильса–Альдера для построения поликонденсированных пирановых систем.² Интерес к подобным

структурам, некоторые из которых выделены из природных объектов, а также к самим 3-винилхромонам связан с их разнообразным биологическим действием. В качестве примеров можно привести обладающий антиоксидантной активностью флавоноид олеракон **G I**,³ велвитчин **H II**,⁴ монациклион **G III**⁵ и бензоксантон шилаксантон **IV**, являющийся компонентом мумиё.⁶ Среди электронно-дефицитных 3-винилхромонов выявлены производные 1,2,3-триазола **V** с противораковой, антиоксидантной и антибактериальной активностью,⁷ замещенные этилакрилаты **VI** обладают противовоспалительным⁸ и противораковым действием,⁹ а

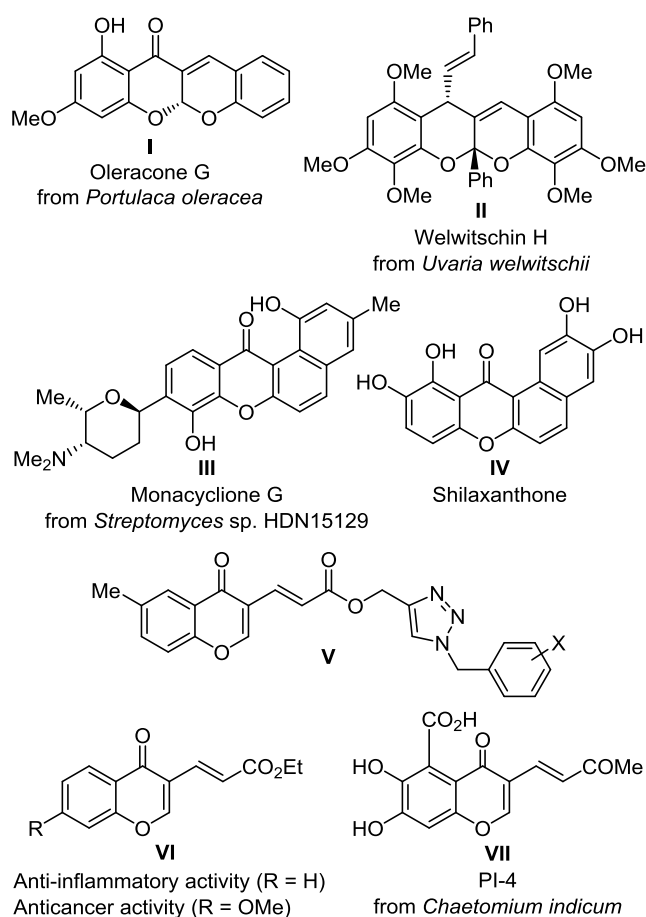


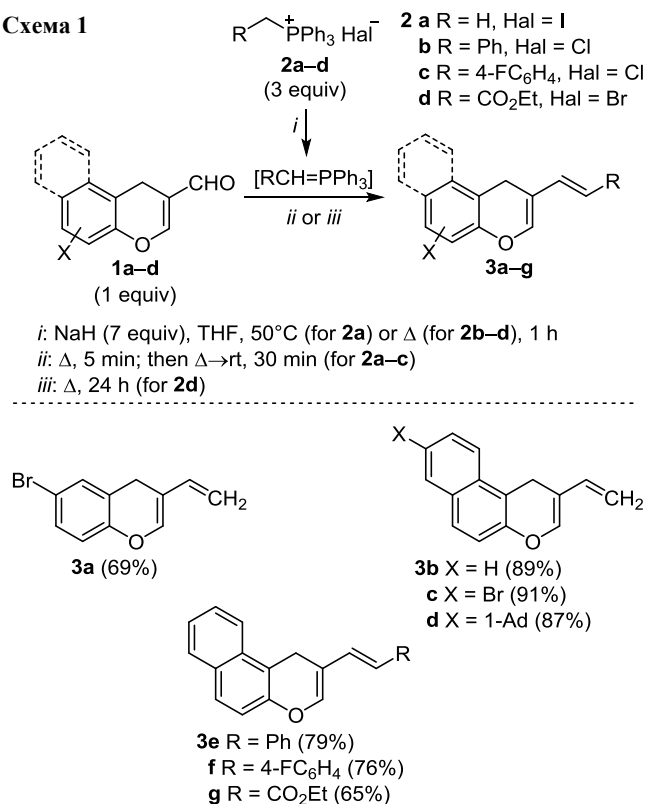
Рисунок 1. Природные и биологически активные поликонденсированные хромены и 3-винилхромены.

выделенный из экстракта грибка *Chaetomium indicum* поликетид PI-4 **VII** проявляет ингибирующую активность в отношении ряда растительных патогенов¹⁰ (рис. 1).

В отличие от 3-винилхромонов 3-винил-4*H*-хромены и их бензаналоги остаются совершенно неисследованным классом гетероциклов, описано лишь несколько примеров их получения.¹¹ В продолжение исследований по использованию β-карбонилзамещенных хроменов в синтезе гетероциклов¹² нами получено несколько винильных производных на их основе и изучены некоторые реакции [4+2]-циклоприсоединения с их участием.

Исходные винилхромены **3a–g** синтезированы по реакции Виттига из хроменкарбальдегидов **1a–d** и илидов фосфора, генерируемых *in situ* из соответствующих солей **2a–d** под действием NaN в ТГФ. После очистки колоночной хроматографией и однократной перекристаллизации выходы продуктов **3a–g** составили 65–91% (схема 1). При использовании менее реакционноспособного стабилизированного илида фосфора, генерируемого из фосфониевой соли **2d**, время реакции увеличивается до 24 ч. Винилхромены **3e–g** получены в виде индивидуальных *E*-изомеров, о чем свидетельствует значения вицинальных КССВ между винильными протонами, составляющие 15.5–16.0 Гц.

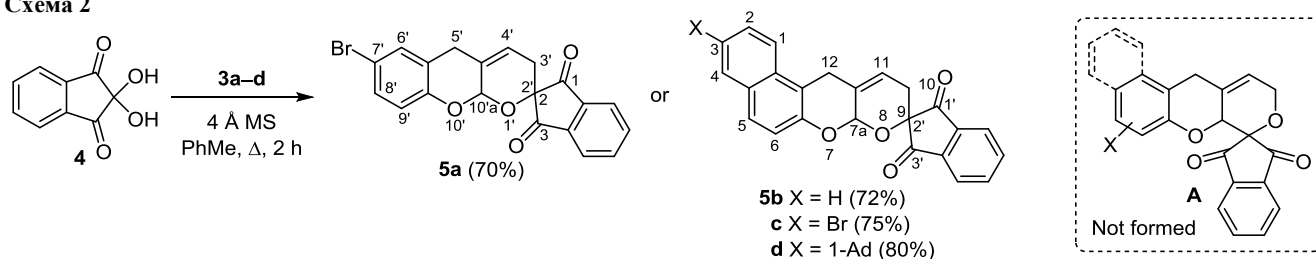
Схема 1



Наличие в полученных 3-винил-4*H*-хроменах **3a** и 2-винил-1*H*-бензо[*f*]хроменах **3b–d** фрагмента 1,3-бутадиена, находящегося в сопряжении с электронодонорным пирановым атомом кислорода, делает подобные гетероциклы привлекательными для получения циклоаддуктов с электронно-дефицитными диенофилами (реакция Дильса–Альдера с прямыми электронными требованиями). В качестве такого гетеродиенофила нами был выбран индан-1,2,3-трион, который генерировали из его гидратной формы – нингидрина (**4**) – при кипячении в PhMe в присутствии молекулярных сит 4 Å. Таким способом из винилхроменов **3a–d** были получены новые производные пирано[2,3-*b*]хромена **5a–d**, спиросочлененные с фрагментом индан-1,3-диона (схема 2). Следует отметить, что сам нингидрин (**4**)¹³ или индан-1,2,3-трион довольно редко используются в роли гетеродиенофилов в реакции Дильса–Альдера.¹⁴ Реакция завершается менее чем за 2 ч, выходы циклоаддуктов **5a–d** составляют 70–80%. Образование региоизомерных циклоаддуктов **A** отмечено не было. При введении в реакцию с нингидрином (**4**) 2-стирил-1*H*-бензо[*f*]хроменов **3e,f** были выделены лишь исходные реагенты даже спустя 24 ч кипячения в PhMe. В случае эфира **3g** ожидаемый циклоаддукт образуется, однако выделить в чистом виде его не удалось.

В спектрах ЯМР ¹H пирано[2,3-*b*]хроменов **5a–d** диастереотопные протоны метиленовых фрагментов в положениях 10 и 12 (3' и 5' в случае соединения **5a**) проявляются в виде отдельных сигналов соответственно при 2.38–2.70 (²J = 17.4–18.6 Гц) и 3.44–3.97 м. д. (²J = 17.6–18.3 Гц). Характеристичными также являются сигнал винильного протона в пирановом цикле (протона

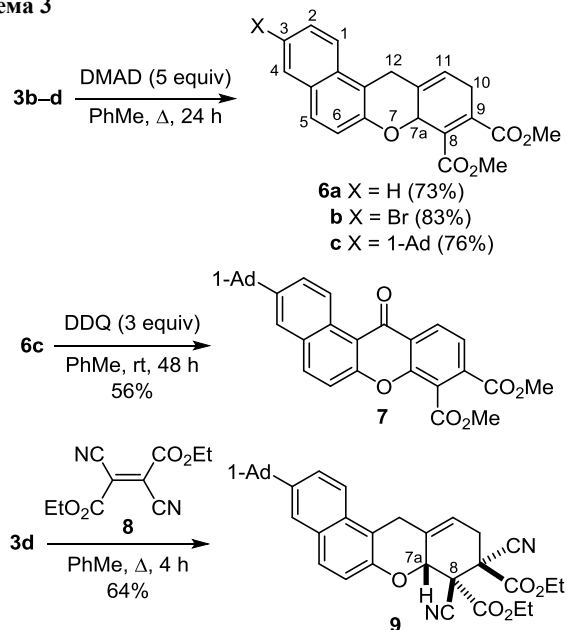
Схема 2



H-4' в случае соединения **5a** и протона H-11 в случае соединений **5b–d**), который обнаруживается в виде узкого мультиплета в области 6.00–6.14 м. д., и сигнал ацетального протона при 5.94–6.03 м. д. в виде уширенного синглета. В спектрах ЯМР ^{13}C карбонильные атомы углерода индандионового фрагмента проявляются в виде двух близко расположенных сигналов при 195.6 и 196.8–197.1 м. д. Спируглеродный и ацетальный атомы резонируют в области 74.4–74.9 и 93.1–93.3 м. д. соответственно. Наличие сильно дезэкранированного сигнала атома углерода CH при 93.1–93.3 м. д. отвергает образование структуры региоизомера **A**.

В качестве электронно-дефицитного карбодиенофила в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с хроменами **3b–d** был введен диметилацетилендикарбоксилат (DMAD). В результате были получены 7a,10-дигидро-12H-бензо[а]ксантены **6a–c** с выходами 73–83% (схема 3), при этом для их очистки достаточно однократной перекристаллизации. Реакцию проводили при кипячении в PhMe в течение 24 ч с использованием 5 экв. DMAD. Однако стирилхромены **3e,f** оказались инертны и в отношении DMAD.

Схема 3



В спектрах ЯМР ^1H циклоаддуктов **6a–c** узкий мультиплетный сигнал при 5.99–6.02 м. д. соответствует протону в положении 7a, метильные протоны

сложноэфирных групп проявляются в виде отдельных синглетных сигналов в области 3.83–3.93 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6a–c** характеристичными являются сигналы атомов углерода в положении 7a, метильных и карбонильных групп, которые обнаруживаются при 69.7, 52.6–52.7 и 167.2–167.6 м. д. соответственно.

Полученные бензоксантены **6a–c** могут быть использованы для синтеза производных ксантонов, представители которых выделены из природных объектов (рис. 1). На примере соединения **6c** показано, что обработка избытком 5,6-дициано-2,3-дихлор-1,4-бензохинона (DDQ) в PhMe при комнатной температуре приводит не только к ароматизации циклогексадиенового фрагмента, но и к окислению бензильного положения. Соответствующий бензоксантон **7** был выделен с выходом 56% (схема 3). В спектре ЯМР ^1H продукта **7** отсутствуют сигналы алифатических протонов, не считая протонов метильных групп и адамантанового каркаса, а в спектре ЯМР ^{13}C появляется сигнал еще одного карбонильного атома углерода при 177.1 м. д.

Наконец, винилхромен **3d** был введен в реакцию с диэтил-2,3-дицианофумаратом (**8**), соответствующий циклоаддукт **9** был выделен с выходом 64% при проведении реакции в кипящем PhMe (схема 3). *транс*-Расположение сложноэфирных групп относительно друг друга, а также протона в положении 7a и сложноэфирной группы при атоме C-8 косвенно подтверждается отсутствием соответствующих кросс-пиков в спектре NOESY.

Таким образом, нами показано, что β-винилзамещенные хромены, не содержащие заместителей при экзоциклической двойной связи, в реакции с электронно-дефицитными диенофилами с хорошими выходами образуют продукты [4+2]-циклоприсоединения.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенном приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F (400, 100 и 376 МГц соответственно), DEPT-135, а также ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HMQC и NOESY (время смешивания 0.7 с) зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl_3 или $\text{DMCO-}d_6$ (соединение **3f**), внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей ($\text{DMCO-}d_6$: 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C ; CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C) или CFCl_3 (0.0 м. д. для ядер ^{19}F). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе.

заторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюент СНСl₃, проявление в УФ свете и парах I₂. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 0.04–0.063 мм (Merck).

Исходные хроменкарбальдегиды **1a–d** синтезированы по разработанному ранее методикам.^{11a,15}

Получение β-винилзамещенных 4H-хроменов 3a–f (общая методика). К 3 ммоль трифенилфосфониевой соли **2a–d** в 12 мл абсолютного ТГФ при перемешивании порциями добавляют 0.28 г (7 ммоль) NaN (60% суспензия в минеральном масле). Смесь нагревают до 50°C (в случае соли **2a**) или до кипения (в случае солей **2b–d**) и перемешивают в течение 1 ч при этой температуре до появления светло-желтого окрашивания. Затем добавляют 1 ммоль хроменкарбальдегида **1a–d**, кипятят в течение 5 мин, прекращают нагревание и перемешивают дополнительно 30 мин до полного исчезновения исходного хромена (контроль методом ТСХ). После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливают в смесь 10 г измельченного льда и 20 мл H₂O, подкисляют 10% HCl до pH 3. Продукт экстрагируют EtOAc (3 × 5 мл), органические слои объединяют и сушат безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент СНСl₃) с последующей перекристаллизацией из MeOH или смеси MeOH–CHCl₃, 10:1.

6-Бром-3-винил-4H-хромен (3a). Выход 164 мг (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–134°C (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2920, 2855, 1655, 1601, 1570, 1474, 1412, 1377, 1323, 1296, 1180, 1123, 1107, 1069, 988, 853, 814, 691. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.44 (2H, с, CH₂); 5.01–5.06 (2H, м, CH=CH₂); 6.37 (1H, д, *J* = 17.5, *J* = 10.5, *J* = 0.5, CH=CH₂); 6.67 (1H, д, *J* = 0.5, H-2); 6.79 (1H, д, *J* = 8.7, H-8); 7.23 (1H, д, *J* = 8.7, *J* = 2.5, H-7); 7.27–7.28 (1H, м, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 23.1 (CH₂); 110.7 (=CH₂); 112.4; 115.6; 118.3 (CH); 121.8; 130.5 (CH); 132.2 (CH); 133.7 (CH); 141.1 (CH); 150.0 (C-8a). Найдено, %: С 55.69; Н 3.88. C₁₁H₉BrO. Вычислено, %: С 55.72; Н 3.83.

2-Винил-1H-бензо[f]хромен (3b). Выход 185 мг (89%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 90–92°C (MeOH–CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1659, 1616, 1589, 1512, 1462, 1435, 1400, 1350, 1261, 1231, 1173, 1126, 1069, 991, 972, 883, 856, 814, 748, 721, 694. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.73 (2H, с, CH₂); 5.13 (1H, д, *J* = 10.8, CH=CH₂); 5.25 (1H, д, *J* = 17.3, *J* = 0.6, CH=CH₂); 6.51 (1H, д, *J* = 17.3, *J* = 10.8, CH=CH₂); 6.84 (1H, с, H-3); 7.15 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.44–7.48 (1H, м, H Ar); 7.57–7.61 (1H, м, H Ar); 7.70 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.83 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.87 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 20.9 (CH₂); 110.5 (=CH₂); 111.6; 112.8; 117.8 (CH); 122.5 (CH); 124.4 (CH); 126.8 (CH); 128.1 (CH); 128.4 (CH); 130.5; 132.3; 134.4 (CH); 141.0 (CH); 148.0 (C-4a). Найдено, %: С 86.47; Н 5.88. C₁₅H₁₂O. Вычислено, %: С 86.51; Н 5.81.

8-Бром-2-винил-1H-бензо[f]хромен (3c). Выход 261 мг (91%), бесцветные кристаллы, т. пл. 105–106°C (MeOH–CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2924, 2862, 2832, 1659, 1616, 1585, 1497, 1462, 1420, 1393, 1354, 1219, 1192, 1169, 1126, 1065, 991, 972, 883, 864, 849, 802, 772. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.67 (2H, с, CH₂); 5.13 (1H, д, *J* = 10.8, CH=CH₂); 5.23 (1H, д, *J* = 17.4, CH=CH₂); 6.49 (1H, д, *J* = 17.6, *J* = 10.8, CH=CH₂); 6.82 (1H, с, H-3); 7.15 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.58 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 8.9, *J* = 2.1, H-9); 7.71 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.96 (1H, д, *J* = 2.1, H-7). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 20.8 (CH₂); 110.8 (=CH₂); 111.8; 112.7; 118.4; 118.9 (CH); 124.3 (CH); 127.2 (CH); 130.0 (CH); 130.4 (CH); 130.9, 131.7, 134.1 (CH); 140.9 (CH); 148.2 (C-4a). Найдено, %: С 62.68; Н 3.81. C₁₅H₁₁BrO. Вычислено, %: С 62.74; Н 3.86.

8-(Адамантан-1-ил)-2-винил-1H-бензо[f]хромен (3d). Выход 298 мг (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–184°C (MeOH–CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2897, 2847, 1659, 1593, 1504, 1470, 1447, 1393, 1366, 1342, 1319, 1261, 1227, 1157, 1130, 1069, 1038, 972, 883, 853, 814. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.78–1.86 (6H, м, CH₂ Ad); 2.02–2.03 (6H, м, CH₂ Ad); 2.15 (3H, уш. с, CH Ad); 3.71 (2H, с, CH₂); 5.11 (1H, д, *J* = 10.8, CH=CH₂); 5.24 (1H, д, *J* = 17.4, CH=CH₂); 6.51 (1H, д, *J* = 17.4, *J* = 10.8, CH=CH₂); 6.83 (1H, с, H-3); 7.12 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.67 (1H, д, *J* = 8.9, *J* = 1.4, H-9); 7.68 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.71 (1H, д, *J* = 1.4, H-7); 7.83 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 20.9 (CH₂); 29.1 (3CH Ad); 36.3 (C Ad); 36.9 (3CH₂ Ad); 43.3 (3CH₂ Ad); 110.4 (=CH₂); 111.3; 112.7; 117.5 (CH); 122.3 (CH); 123.6 (CH); 124.9 (CH); 128.1 (CH); 130.5; 130.6; 134.5 (CH); 141.1 (CH); 147.4; 147.6. Найдено, %: С 87.75; Н 7.61. C₂₅H₂₆O. Вычислено, %: С 87.68; Н 7.65.

(E)-2-Стирил-1H-бензо[f]хромен (3e). Выход 225 мг (79%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 134–135°C (MeOH–CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1651, 1620, 1589, 1516, 1466, 1435, 1404, 1393, 1354, 1296, 1269, 1261, 1223, 1200, 1169, 1126, 1057, 972, 945, 860, 822, 810, 745, 687. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.87 (2H, с, CH₂); 6.60 (1H, д, *J* = 16.0, CH=CH); 6.92 (1H, д, *J* = 16.0, CH=CH); 6.97 (1H, с, H-3); 7.17 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.21–7.25 (1H, м, H Ar); 7.33–7.37 (2H, м, H Ar); 7.46–7.50 (3H, м, H Ar); 7.60–7.64 (1H, м, H Ar); 7.71 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.84 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.95 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.6 (CH₂); 111.4; 112.8; 117.8 (CH); 122.6 (CH); 124.5 (CH); 125.5 (CH); 126.2 (2CH); 126.6 (CH); 126.8 (CH); 127.2 (CH); 128.2 (CH); 128.5 (CH); 128.8 (2CH); 130.6; 132.3; 137.8; 141.4 (CH); 148.0 (C-4a). Найдено, %: С 88.76; Н 5.61. C₂₁H₁₆O. Вычислено, %: С 88.70; Н 5.67.

(E)-2-(4-Фторстирил)-1H-бензо[f]хромен (3f). Выход 230 мг (76%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 153–154°C (MeOH–CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1655, 1620, 1597, 1504, 1466, 1435, 1404, 1300, 1261, 1231, 1177, 1157, 1126, 1057, 972, 945, 930, 860, 833, 810, 745, 683. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.79 (2H, с, CH₂); 6.73 (1H, д, *J* = 16.0, CH=CH); 7.02 (1H, д, *J* = 16.0, CH=CH); 7.13–7.21 (4H, м, H Ar); 7.46–7.50 (1H, м, H Ar); 7.52–

7.56 (2H, м, Н Ar); 7.62 (1H, д, д, $J = 8.2, J = 6.9, J = 1.4$, Н Ar); 7.80 (1H, д, $J = 8.7$, Н Ar); 7.90 (1H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 8.03 (1H, д, $J = 8.5$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (J , Гц), δ , м. д.: 21.4 (CH_2); 111.9; 113.4; 116.1 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21.9$, 2CH); 117.9 (CH); 123.4 (CH); 124.9 (CH); 125.1 (CH); 126.8 (CH); 127.4 (CH); 128.2 (д, $^3J_{\text{CF}} = 7.6$, 2CH); 128.7 (2CH); 130.6; 132.3; 134.7 (д, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$); 141.7 (CH); 147.7 (C-4a); 161.8 (д, $^1J_{\text{CF}} = 243.5$, C-F). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -115.1 (с). Найдено, %: С 83.49; Н 4.97. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{FO}$. Вычислено, %: С 83.42; Н 5.00.

Этил-(2Е)-3-(1Н-бензо[*f*]хромен-2-ил)проп-2-еноат (3g). К 1.3 г (3 ммоль) бромид (2-этокси-2-оксоэтил)-трифенилфосфония (2d) в 12 мл абсолютного ТГФ при перемешивании порциями добавляют 0.28 г (7 ммоль) NaH (60% суспензия в минеральном масле). Смесь кипятят в течение 1 ч, добавляют 0.21 г (1 ммоль) 1Н-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида (1b) и кипятят в течение 24 ч. Обработка реакционной смеси проводится, как и в случае продуктов 3a–f, очистка градиентной колоночной хроматографией (элюент $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$, 1:1) с последующей перекристаллизацией из смеси MeOH– CHCl_3 , 10:1. Выход 182 мг (65%), желтые кристаллы, т. пл. 112–113°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2974, 2924, 2901, 1705, 1651, 1616, 1593, 1516, 1466, 1435, 1393, 1362, 1331, 1304, 1285, 1258, 1227, 1207, 1157, 1134, 1038, 988, 972, 949, 887, 856, 829, 802, 768, 741. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.72 (2H, с, CH_2); 4.26 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 5.95 (1H, д, д, $J = 15.5, J = 0.6$, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$); 7.09 (1H, уш. с, Н-3), 7.16 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.47 (1H, д, д, $J = 8.0, J = 6.9, J = 1.1$, Н Ar); 7.48 (1H, д, д, $J = 15.5, J = 0.7$, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$); 7.59 (1H, д, д, $J = 8.2, J = 6.9, J = 1.1$, Н Ar); 7.71 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.81–7.84 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.5 (OCH_2CH_3); 21.1 (CH_2); 60.4 (OCH_2CH_3); 111.5; 111.6; 115.0 (CH); 117.6 (CH); 122.5 (CH); 124.9 (CH); 127.1 (CH); 128.5 (2CH); 130.8; 132.0; 142.9 (CH); 146.6 (CH); 147.5 (C-4a); 167.3 (C=O). Найдено, %: С 77.08; Н 5.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 77.12; Н 5.75.

Получение инден-1,3-дионов 5a–d (общая методика). К раствору 0.18 г (1 ммоль) нингидрина (4) в 5 мл абсолютного PhMe добавляют 0.1 г свежепрокаленных молекулярных сит 4 Å и перемешивают при кипячении в течение 15 мин до изменения окраски. Затем в реакционную смесь добавляют 1 ммоль винил-4Н-хромена 3a–d и перемешивают при кипячении до полного исчезновения хромена (контроль методом ТСХ) примерно в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают молекулярные сита, PhMe отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают перекристаллизацией из смеси MeOH– CHCl_3 , 10:1.

7'-Бром-3',10a'-дигидро-5'Н-спиро[инден-2,2'-пирано-[2,3-*b*]хромен]-1,3-дион (5a). Выход 278 мг (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 176–177°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1751, 1713, 1593, 1477, 1416, 1393, 1354, 1281, 1227, 1184, 1169, 1150, 1088, 1065, 1011, 957, 922, 899, 880, 814, 783, 748, 721, 702. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.38 (1H, д, д, д, $J = 17.6, J = 5.5, J = 1.2$,

3'- CH_2); 2.63 (1H, д, д, т, $J = 17.6, J = 4.4, J = 2.2$, 3'- CH_2); 3.44 (1H, д, $J = 17.6$, 5'- CH_2); 3.71 (1H, уш. д, $J = 17.6$, 5'- CH_2); 5.94 (1H, с, 10a'-CH), 6.00–6.03 (1H, м, Н-4'), 6.72 (1H, д, $J = 8.5$, Н Ar); 7.20–7.23 (2H, м, Н Ar); 7.87–7.91 (2H, м, Н Ar); 7.97–8.03 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.7 (CH_2); 32.2 (CH_2); 74.4 (C-2); 93.3 (10a'-CH); 113.3; 117.7 (CH); 118.7 (CH); 123.4; 124.3 (CH); 124.5 (CH); 128.4; 130.8 (CH); 130.9 (CH); 136.5 (CH); 136.9 (CH); 139.9; 140.7; 152.2 (C-9a); 195.6 (C=O); 196.8 (C=O). Найдено, %: С 60.39; Н 3.37. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$. Вычислено, %: С 60.47; Н 3.30.

7a,10-Дигидро-12Н-спиро[бензо[*f*]пирано[2,3-*b*]хромен-9,2'-инден]-1',3'-дион (5b). Выход 265 мг (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2920, 2855, 1744, 1713, 1620, 1589, 1512, 1466, 1439, 1393, 1350, 1331, 1281, 1227, 1138, 1103, 1076, 1022, 984, 972, 945, 910, 883, 806, 772, 756, 741, 706. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (1H, д, д, $J = 17.4, J = 5.3$, 10- CH_2); 2.64–2.70 (1H, м, 10- CH_2); 3.90 (1H, д, $J = 18.3$, 12- CH_2); 3.97 (1H, д, д, $J = 18.3, J = 2.5$, 12- CH_2); 6.03 (1H, уш. с, 7a-CH); 6.11–6.14 (1H, м, Н-11); 7.08 (1H, д, $J = 8.7$, Н Ar); 7.37 (1H, д, д, $J = 8.0, J = 6.9, J = 1.1$, Н Ar); 7.51 (1H, д, д, $J = 8.5, J = 6.9, J = 1.4$, Н Ar); 7.65 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.76–7.79 (2H, м, Н Ar); 7.88–7.92 (2H, м, Н Ar); 7.99–8.06 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.7 (CH_2); 29.5 (CH_2); 74.8 (C-9); 93.2 (7a-CH); 112.8; 117.1 (CH); 118.9 (CH); 122.0 (CH); 123.7 (CH); 124.3 (CH); 124.5 (CH); 126.7 (CH); 128.4 (CH); 128.6 (CH); 129.3; 129.4; 132.2; 136.5 (CH); 136.9 (CH); 139.9; 140.8; 150.3 (C-6a); 195.6 (C=O); 197.0 (C=O). Найдено, %: С 78.31; Н 4.33. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 78.25; Н 4.38.

3-Бром-7a,10-дигидро-12Н-спиро[бензо[*f*]пирано-[2,3-*b*]хромен-9,2'-инден]-1',3'-дион (5c). Выход 335 мг (75%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 223–224°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1751, 1713, 1620, 1585, 1497, 1462, 1389, 1354, 1319, 1281, 1223, 1192, 1169, 1146, 1080, 1034, 1015, 972, 895, 876, 756, 721. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.45 (1H, д, д, д, $J = 17.6, J = 5.2, J = 1.3$, 10- CH_2); 2.68 (1H, уш. д, $J = 17.6$, 10- CH_2); 3.85 (1H, д, $J = 18.1$, 12- CH_2); 3.93 (1H, уш. д, $J = 18.1$, 12- CH_2); 6.01 (1H, уш. с, 7a-CH); 6.12–6.14 (1H, м, Н-11); 7.08 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.54 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.55 (1H, д, д, $J = 8.9, J = 2.1$, Н Ar); 7.64 (1H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.88–7.92 (3H, м, Н Ar); 7.98–8.06 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.7 (CH_2); 29.5 (CH_2); 74.7 (C-9); 93.1 (7a-CH); 113.1; 117.4; 117.5 (CH); 120.0 (CH); 123.8 (CH); 124.3 (CH); 124.5 (CH); 127.6 (CH); 128.7; 129.8 (CH); 130.5 (CH); 130.6; 130.8; 136.5 (CH); 136.9 (CH); 139.9; 140.8; 150.6 (C-6a); 195.6 (C=O); 196.8 (C=O). Найдено, %: С 64.38; Н 3.43. $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$. Вычислено, %: С 64.45; Н 3.38.

3-(Адамантан-1-ил)-7a,10-дигидро-12Н-спиро[бензо[*f*]пирано[2,3-*b*]хромен-9,2'-инден]-1',3'-дион (5d). Выход 402 мг (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 259–260°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2901, 2847, 1744, 1713, 1620, 1593, 1470, 1451, 1393, 1358, 1339, 1277, 1223, 1177, 1134, 1103, 1076, 1026, 984, 972, 945, 910, 883, 825, 806, 760, 748, 718. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.77–1.84

(6H, м, CH₂ Ad); 1.96–2.04 (6H, м, CH₂ Ad); 2.13 (3H, уш. с, CH Ad); 2.48 (1H, д. д, $J = 18.6, J = 5.0, 10\text{-CH}_2$); 2.64 (1H, уш. д, $J = 17.4, 10\text{-CH}_2$); 3.87 (1H, д, $J = 18.3, 12\text{-CH}_2$); 3.95 (1H, д. д, $J = 18.3, J = 2.3, 12\text{-CH}_2$); 6.01 (1H, уш. с, 7a-CH); 6.09–6.11 (1H, м, H-11); 7.05 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.58–7.66 (3H, м, H Ar); 7.73 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.88–7.92 (2H, м, H Ar); 7.99–8.05 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 26.7 (CH₂); 29.1 (3CH Ad); 29.5 (CH₂); 36.2 (C Ad); 36.9 (3CH₂ Ad); 43.2 (3CH₂ Ad); 74.9 (C-9); 93.3 (7a-CH); 112.6; 117.0 (CH); 118.6 (CH); 121.7 (CH); 123.7 (CH); 124.2 (CH); 124.5 (CH); 124.8 (CH); 128.4 (CH); 129.5 (2CH); 130.3; 136.5 (CH); 136.8 (CH); 139.9; 140.8; 146.7; 149.8 (C-6a); 195.6 (C=O); 197.1 (C=O). Найдено, %: C 81.21; H 6.09. C₃₄H₃₀O₄. Вычислено, %: C 81.25; H 6.02.

Получение диметил-7a,10-дигидро-12H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилатов 6a–c (общая методика). Смесь 1 ммоль винил-4H-хромена **3b–d** и 0.71 г (5 ммоль) DMAD в 7 мл PhMe перемешивают при кипячении в течение 24 ч, растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из MeOH.

Диметил-7a,10-дигидро-12H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилат (6a). Выход 255 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 133–134°C. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2951, 2920, 2851, 1713, 1663, 1620, 1597, 1512, 1466, 1431, 1393, 1350, 1273, 1223, 1138, 1103, 1065, 1026, 984, 949, 910, 887, 837, 814, 745, 710. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ($J, \text{Гц}$): 3.02 (1H, д. д. т, $J = 24.3, J = 6.6, J = 3.4, 10\text{-CH}_2$); 3.34 (1H, д. д. т, $J = 24.3, J = 6.1, J = 3.1, 10\text{-CH}_2$); 3.74 (1H, д, $J = 18.3, 12\text{-CH}_2$); 3.83 (3H, с, CH₃O); 3.90 (3H, с, CH₃O); 3.93 (1H, д. д, $J = 18.3, J = 2.3, 12\text{-CH}_2$); 5.48 (1H, т, $J = 6.2, \text{H-11}$); 6.00–6.02 (1H, м, 7a-CH); 7.03 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.36 (1H, д. д. д, $J = 8.0, J = 6.9, J = 1.1, \text{H Ar}$); 7.50 (1H, д. д. д, $J = 8.0, J = 6.9, J = 1.1, \text{H Ar}$); 7.61 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.76 (2H, д, $J = 8.2, \text{H Ar}$). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.0 (CH₂); 30.2 (CH₂); 52.6 (CH₃); 52.7 (CH₃); 69.7 (7a-CH); 113.7; 119.1 (CH); 119.5 (CH); 121.8 (CH); 123.7 (CH); 126.6 (CH); 128.0 (CH); 128.4; 128.6 (CH); 129.3; 131.4; 132.5; 136.4; 152.1; 167.4 (C=O); 167.6 (C=O). Найдено, %: C 71.92; H 5.13. C₂₁H₁₈O₅. Вычислено, %: C 71.99; H 5.18.

Диметил-3-бром-7a,10-дигидро-12H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилат (6b). Выход 355 мг (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 171–172°C. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2955, 2920, 2855, 1717, 1659, 1616, 1586, 1497, 1462, 1439, 1393, 1346, 1277, 1227, 1192, 1153, 1065, 1045, 1034, 976, 945, 880, 849, 814, 795, 783, 756, 725. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ($J, \text{Гц}$): 3.02 (1H, д. д. т, $J = 24.5, J = 6.6, J = 3.4, 10\text{-CH}_2$); 3.34 (1H, д. д. т, $J = 24.5, J = 6.1, J = 3.0, 10\text{-CH}_2$); 3.70 (1H, д, $J = 18.3, 12\text{-CH}_2$); 3.83 (3H, с, CH₃O); 3.87–3.93 (4H, м, CH₃O, 12-CH₂); 5.47 (1H, т, $J = 6.2, \text{H-11}$); 6.01–6.02 (1H, м, 7a-CH); 7.03 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.50 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.54 (1H, д. д, $J = 8.9, J = 1.8, \text{H-2}$); 7.61 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.89 (1H, д, $J = 1.8, \text{H-4}$). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.0 (CH₂); 30.1 (CH₂); 52.6 (CH₃); 52.7 (CH₃); 69.7 (7a-CH); 113.9; 117.4; 119.8 (CH); 120.3 (CH); 123.7 (CH); 127.1 (CH); 127.9; 129.8 (CH); 130.5 (CH, C); 131.1 (2C); 136.6; 152.4; 167.3

(C=O); 167.6 (C=O). Найдено, %: C 58.68; H 3.92. C₂₁H₁₇BrO₅. Вычислено, %: C 58.76; H 3.99.

Диметил-3-(адамantan-1-ил)-7a,10-дигидро-12H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилат (6c). Выход 368 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 175–176°C. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2924, 2855, 1744, 1713, 1620, 1589, 1512, 1466, 1393, 1350, 1331, 1281, 1227, 1138, 1103, 1076, 1022, 984, 972, 945, 934, 910, 883, 806, 772, 756, 741, 706. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.76–1.84 (6H, м, CH₂ Ad); 2.00 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.13 (3H, уш. с, CH Ad); 3.01 (1H, д. д. т, $J = 24.3, J = 6.6, J = 3.4, 10\text{-CH}_2$); 3.34 (1H, д. д. т, $J = 24.5, J = 6.1, J = 3.0, 10\text{-CH}_2$); 3.73 (1H, д, $J = 18.6, 12\text{-CH}_2$); 3.83 (3H, с, CH₃O); 3.87–3.94 (4H, м, CH₃O, 12-CH₂); 5.45 (1H, т, $J = 6.2, \text{H-11}$); 5.99–6.01 (1H, м, 7a-CH); 6.99 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.56 (1H, д, $J = 8.7, \text{H Ar}$); 7.60 (1H, д. д, $J = 8.9, J = 1.8, \text{H-2}$); 7.64 (1H, д, $J = 1.8, \text{H-4}$); 7.71 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.9 (CH₂); 29.1 (3CH Ad); 30.1 (CH₂); 36.2 (C Ad); 36.9 (3CH₂ Ad); 43.2 (3CH₂ Ad); 52.6 (2CH₃); 69.7 (7a-CH); 113.4; 118.9 (CH); 119.3 (CH); 121.6 (CH); 123.7 (CH); 124.7 (CH); 128.0 (CH); 128.6; 129.4; 130.6; 131.7; 136.1; 146.6; 151.6; 167.5 (C=O); 167.6 (C=O). Найдено, %: C 76.91; H 6.61. C₃₁H₃₂O₅. Вычислено, %: C 76.84; H 6.66.

Диметил-3-(адамantan-1-ил)-12-оксо-12H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилат (7). К раствору 0.24 г (0.5 ммоль) бензоксантиена **6c** в 10 мл PhMe добавляют 0.34 г (1.5 ммоль) DDQ и полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 48 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент CHCl₃) с последующей перекристаллизацией из EtOH. Выход 140 мг (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 239–241°C. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2909, 2851, 1728, 1651, 1616, 1582, 1504, 1427, 1292, 1273, 1238, 1215, 1188, 1153, 1115, 1092, 1038, 1011, 964, 926, 876, 841, 810, 787. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.82 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.04 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.16 (3H, уш. с, CH Ad); 3.97 (3H, с, CH₃); 3.99 (3H, с, CH₃); 7.55 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 7.79–7.81 (2H, м, H Ar); 7.90 (1H, д, $J = 8.7, \text{H Ar}$); 8.17 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$); 8.92 (1H, с, H Ar); 9.92 (1H, д, $J = 8.9, \text{H Ar}$). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.0 (3CH Ad); 36.4 (C Ad); 36.8 (3CH₂ Ad); 43.1 (3CH₂ Ad); 52.9 (CH₃); 53.2 (CH₃); 114.9; 117.5 (CH); 118.6 (CH); 123.9 (CH); 124.2; 126.2; 126.7 (CH); 128.3 (CH); 128.9; 129.5 (CH); 130.8; 137.9 (CH); 138.0; 149.9; 155.9 (C–O); 157.5 (C–O); 166.3 (C=O); 167.5 (C=O); 177.1 (12-C=O). Найдено, %: C 75.07; H 5.64. C₃₁H₂₈O₆. Вычислено, %: C 74.98; H 5.68.

Диэтил-(7aR*,8R*,9R*)-3-(адамantan-1-ил)-8,9-дициано-7a,8,10,12-тетрагидро-9H-бензо[a]-ксантен-8,9-дикарбоксилат (9). Смесь 0.25 г (0.73 ммоль) винил-хромена **3d** и 0.17 г (0.77 ммоль) диэтил-2,3-дицианофумарата (**8**) в 5 мл PhMe кипятят в течение 4 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в 1 мл CH₂Cl₂ и добавляют 4 мл MeOH. Смесь выдерживают при –30°C в течение 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным MeOH и перекристаллизовывают из MeCN. Выход

270 мг (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 238–240°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2903, 2847, 1763, 1746, 1603, 1506, 1474, 1445, 1425, 1395, 1368, 1344, 1277, 1242, 1225, 1188, 1155, 1124, 1096, 1080, 1032, 1007, 881, 853, 831, 802. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1.43 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1.77–1.85 (6H, м, 4,6,10- CH_2 Ad); 1.98–2.12 (6H, м, 2,8,9- CH_2 Ad); 2.14 (3H, уш. с, CH Ad); 2.99 (1H, уш. д, $J = 17.4$, 10- CH_2); 3.06 (1H, д. д. д, $J = 17.4$, $J = 6.0$, $J = 1.4$, 10- CH_2); 3.86 (1H, д, $J = 17.6$, 12- CH_2); 3.97 (1H, уш. д, $J = 17.6$, 12- CH_2); 4.35–4.48 (3H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4.53–4.61 (1H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5.07 (1H, с, 7a-CH); 6.11–6.13 (1H, м, H-11); 6.96 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 7.60 (1H, д, $J = 8.7$, H-5); 7.62 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 2.1$, H-2); 7.66 (1H, д, $J = 2.1$, H-4); 7.71 (1H, д, $J = 8.9$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 14.1 (CH_3); 29.0 (3,5,7-CH Ad); 31.1 (12- CH_2); 33.6 (10- CH_2); 36.2 (C-1 Ad); 36.9 (4,6,10- CH_2 Ad); 43.2 (2,8,9- CH_2 Ad); 43.9 (C-9); 51.6 (C-8); 64.3 (2 CH_2O); 73.8 (C-7a); 113.0 (C-12a); 114.4 (8-CN); 115.4 (9-CN); 118.1 (6-CH); 119.6 (11-CH); 121.7 (1-CH); 123.8 (4-CH); 125.1 (2-CH); 128.7 (5-CH); 129.8 (C-4a); 130.4 (C-12b); 130.5 (C-11a); 147.3 (C-3); 150.3 (C-6a); 162.9 (C=O); 166.3 (C=O). Найдено, %: C 74.40; H 6.39; N 4.85. $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.45; H 6.43; N 4.96.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , DEPT-135 всех синтезированных соединений, а также спектры ^1H – ^{13}C HMBC, ^1H – ^{13}C HMQC и NOESY соединения **9**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственной научной организации (грант 22-13-00253, <https://rscf.ru/project/22-13-00253/>) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Список литературы

- (a) Sosnovskikh, V. Y. *SynOpen* **2021**, 5, 255. (b) Ghosh, C. K.; Chakraborty, A. *ARKIVOC* **2015**, (vi), 288. (c) Chernov, N. M.; Shutov, R. V.; Potapova, A. E.; Yakovlev, E. P. *Synthesis* **2020**, 40. (d) Kustin, R. P.; Chernov, N. M.; Shutov, R. V.; Yakovlev, I. P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2022**, 92, 1604.
- (a) Chernov, N. M.; Moroz, T. V.; Shutov, R. V.; Kuz'mich, N. N.; Shchegolev, A. E.; Sopova, M. V.; Yakovlev, I. P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, 89, 2463. (b) Chernov, N. M.; Shutov, R. V.; Sharoyko, V. V.; Kuz'mich, N. N.; Belyakov, A. V.; Yakovlev, I. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2836. (c) Chernov, N. M.; Shutov, R. V.; Sipkina, N. Yu.; Krivchun, M. N.; Yakovlev, I. P. *ChemPlusChem* **2021**, 86, 1256.
- Duan, Y.; Ying, Z.; He, F.; Ying, X.; Jia, L.; Yang, G. *Fitoterapia* **2021**, 153, 104993.
- Moriyasu, M.; Nakatani, N.; Ichimaru, M.; Nishiyama, Y.; Kato, A.; Mathenge, S. G.; Juma, F. D.; Mutiso, P. B. C. *J. Nat. Med.* **2011**, 65, 313.
- Chang, Y.; Xing, L.; Sun, C.; Liang, S.; Liu, T.; Zhang, X.; Zhu, T.; Pfeifer, B. A.; Che, Q.; Zhang, G.; Li, D. *J. Nat. Prod.* **2020**, 83, 2749.
- Ali, M.; Sahrawat, I.; Singh, O. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2004**, 43B, 2217.
- Joolakanti, H. B.; Battu, S.; Kamepalli, R.; Kolanupaka, H. R.; Bobbili, H. R. *Chem. Data Collect.* **2021**, 32, 100651.
- Kumar, S.; Singh, B. K.; Pandey, A. K.; Kumar, A.; Sharma, S. K.; Raj, H. G.; Prasad, A. K.; Eycken, E. V.; Parmar, V. S.; Ghosh, B. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 2952.
- Chand, K.; Tiwari, R. K.; Kumar, S.; Shirazi, A. N.; Sharma, S.; Eycken, E. V.; Parmar, V. S.; Parang, K.; Sharma, S. K. *J. Heterocycl. Chem.* **2015**, 52, 562.
- Lu, K.; Zhang, Y.; Li, L.; Wang, X.; Ding, G. *Molecules* **2013**, 18, 10944.
- (a) Osyanin, V. A.; Semenova, I. A.; Groshev, A. G.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 859. (b) Diaz, P.; Gendre, F.; Stella, L.; Charpentier, B. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4579. (c) Gorobets, E.; Parvez, M.; Keay, B. A. *Synlett* **2008**, 129.
- (a) Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Krasnikov, P. E.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 651. (b) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 305. (c) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 588. (d) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 1121. (e) Semenova, I. A.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 691. (f) Semenova, I. A.; Osipov, D. V.; Popova, Yu. V.; Osyanin, V. A.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 1218. (g) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Semenova, I. A.; Korzhenko, K. S.; Lukashenko, A. V.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *RSC Adv.* **2020**, 10, 34344.
- Das, S.; Dutta, A. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 11361.
- (a) Schönberg, A.; Singer, E. *Chem. Ber.* **1971**, 104, 160. (b) Panda, P.; Nayak, S.; Sahoo, S. Ku.; Mohapatra, S.; Nayak, D.; Pradhan, R.; Kundu, C. N. *RSC Adv.* **2018**, 8, 16802. (c) Gill, G. B.; Idris, M. S. Hj.; Kirolos, K. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2355. (d) Kumar, V.; Bell, M. R.; Wetzel, J. R.; Herrmann, J. L.; McGarry, R.; Schane, H. P.; Winneker, R. C.; Snyder, B. W.; Anzalone, A. J. *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 3278. (e) Lehmler, H.-J.; Nieger, M.; Breitmaier, E. *Synthesis* **1996**, 105. (f) Schmidt, R. R.; Vogt, K. *Synthesis* **1983**, 799. (g) Zhao, L.; Yucel, B.; Scheurich, R.-P.; Frank, D.; de Meijere, A. *Chem.–Asian J.* **2007**, 2, 273.
- Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 711.