

УДК 547.816 + 547.642 + 546.47 + 547.514

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОПЕНТАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И 1-АРИЛ-3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-ОНАМИ

© 2019 г. Е. А. Никифорова*, Д. В. Байбародских, Н. Ф. Кириллов,
М. В. Дмитриев, С. Н. Шуров

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15

*e-mail: vikro@ya.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2018 г.

После доработки 28 ноября 2018 г.

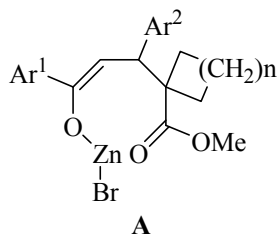
Принята к публикации 15 декабря 2018 г.

Взаимодействием реактива Реформатского, полученного из метил 1-бромциклопентанкарбоксилата и цинка с 1-арил-3-(2-гидроксифенил)проп-2-енонами, получены 4-(2-арил-2-оксоэтил)-6-*R*-спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-оны. На основе квантово-химических расчетов методом DFT/TZVP предложена механизм реакции.

Ключевые слова: Реакция Реформатского, 1-бромциклоалканкарбоксилаты, 1-бромциклопентанкарбоксилат, спирогетероциклы, хроман-2-оны, гидроксикарбонилы, спирохроманоны.

DOI: 10.1134/S051474921903011X

Ранее было показано, что в результате взаимодействия карбоциклических реактивов Реформатского с халконами образуются 4,6-диарил-3,4-дигидро-2*H*-спиро[пиран-3,1'-циклоалкан]-2-оны, проявляющие анальгетическую активность [1–3]. В качестве ключевых интермедиатов в этих реакциях постулируются 1,3-диарил-4,4-три (или тетра-)метилен-5-метоксикарбонил-пент-1-ен-1-оксидинк бромиды (**A**), которые циклизуются за счет атаки атома кислорода остатка OZnBr на атом углерода метоксикарбонильной группы.



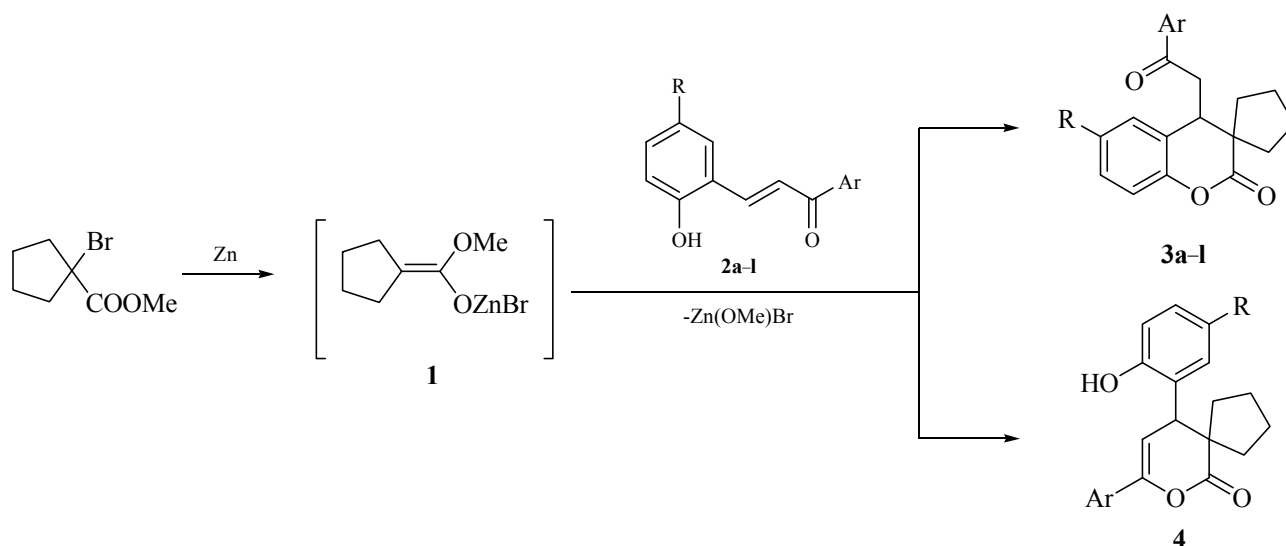
Введение в халконы дополнительной гидроксильной группы, способной превратиться в группу OZnBr, расширяет синтетические возможности реакции первых с реактивами Реформатского.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия реактива Реформатского **1**,

полученного из метил 1-бромциклопентанкарбоксилата и цинка, с 1-арил-3-(2-гидрокси-5-*R*-фенил)проп-2-енонами **2a–l**. Согласно литературным данным продуктами реакции могли бы быть 6-арил-4-(2-гидрокси-5-*R*-фенил)-3,4-дигидро-2*H*-спиро[пиран-3,1'-циклопентан]-2-оны **4**. Нами было установлено, что в результате взаимодействия реактива **1** с халконами **2a–l** с выходами 48–78% образуются 4-(2-арил-2-оксоэтил)-6-*R*-спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-оны **3a–l** (схема 1).

Состав и строение синтезированных соединений **3a–l** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. В ИК спектрах соединений **3a–l** присутствуют полосы в области 1768–1750 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями лактонных карбонил C²=O и полосы в области 1691–1664 см⁻¹, принадлежащие кетонным карбонилам фрагментов ArC=O. Отсутствие полосы валентных колебаний гидроксильных групп в ИК спектрах позволяет исключить структуру типа **4**. В спектрах ЯМР ¹H наиболее характерными являются двойные дублеты (или триплеты) протонов хромановых циклов C⁴-H в области 3.48–3.54 м.д. и двойные дублеты неэквивалентных метиленовых протонов C⁴H–CH₂–CO с близкими химическими сдвигами в области 3.09–3.16 м.д.

Схема 1.



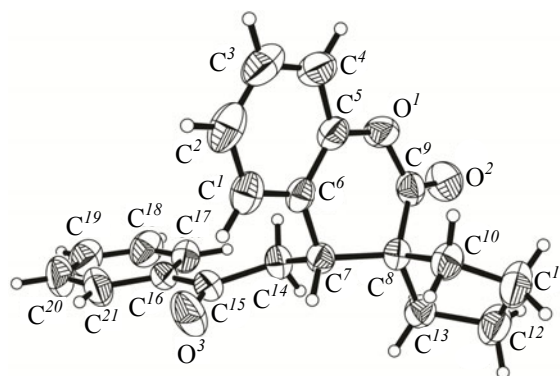
2–4: R = H, Ar = Ph (a), 4-BrC₆H₄ (b), 4-ClC₆H₄ (c), 4-MeOC₆H₄ (d); R = Br, Ar = Ph (e), 4-MeC₆H₄ (f), 2,4-Me₂C₆H₄ (g), 2,5-Me₂C₆H₄ (h), 4-BrC₆H₄ (i), 4-ClC₆H₄ (j), 4-MeOC₆H₄ (k); 4-EtOC₆H₄ (l).

С целью более точного установления структуры синтезированных соединений был проведен рентгеноструктурный анализ соединения **3a**. По данным РСА (см. рисунок) соединение **3a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Пирановый цикл находится в конформации *искаженная софа*, фрагмент C¹C²C³C⁴C⁵C⁶C⁷O¹ плоский в пределах 0.02 Å, атомы C⁹ и C⁸ выходят из плоскости на 0.30 и 0.82 Å соответственно. Неплоский фенацильный заместитель расположен в псевдоаксиальной позиции, диэдральный угол между плоскостями фенильного цикла и фрагмента C¹⁴C¹⁵C¹⁶O³ равен 10.8°. Циклопентановый фрагмент принимает конформацию *искаженный конверт* с выходом атома C¹⁰ из плоскости остальных четырех атомов на 0.53 Å. Межмолекулярные водородные связи и иные значимые укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Возможная схема образования соединений **3a–l**, рассмотренная на примере спирохроманона **3a**, приведена ниже (схема 2). Она включает взаимодействие реактива Реформатского **1** с халконом **2a**, как с соединением, содержащим «активный водород», что приводит к интермедиату **I-1**. Далее к этому интермедиату присоединяется еще одна молекула реактива **1**, что может дать цвиттер-ионный интермедиат **I-2**. Его стабилизация связана с миграцией группы ZnBr к атому кислорода карбонильной группы. Продукт миграции содержит два фрагмента OZnBr, атомы цинка в которых могут координи-

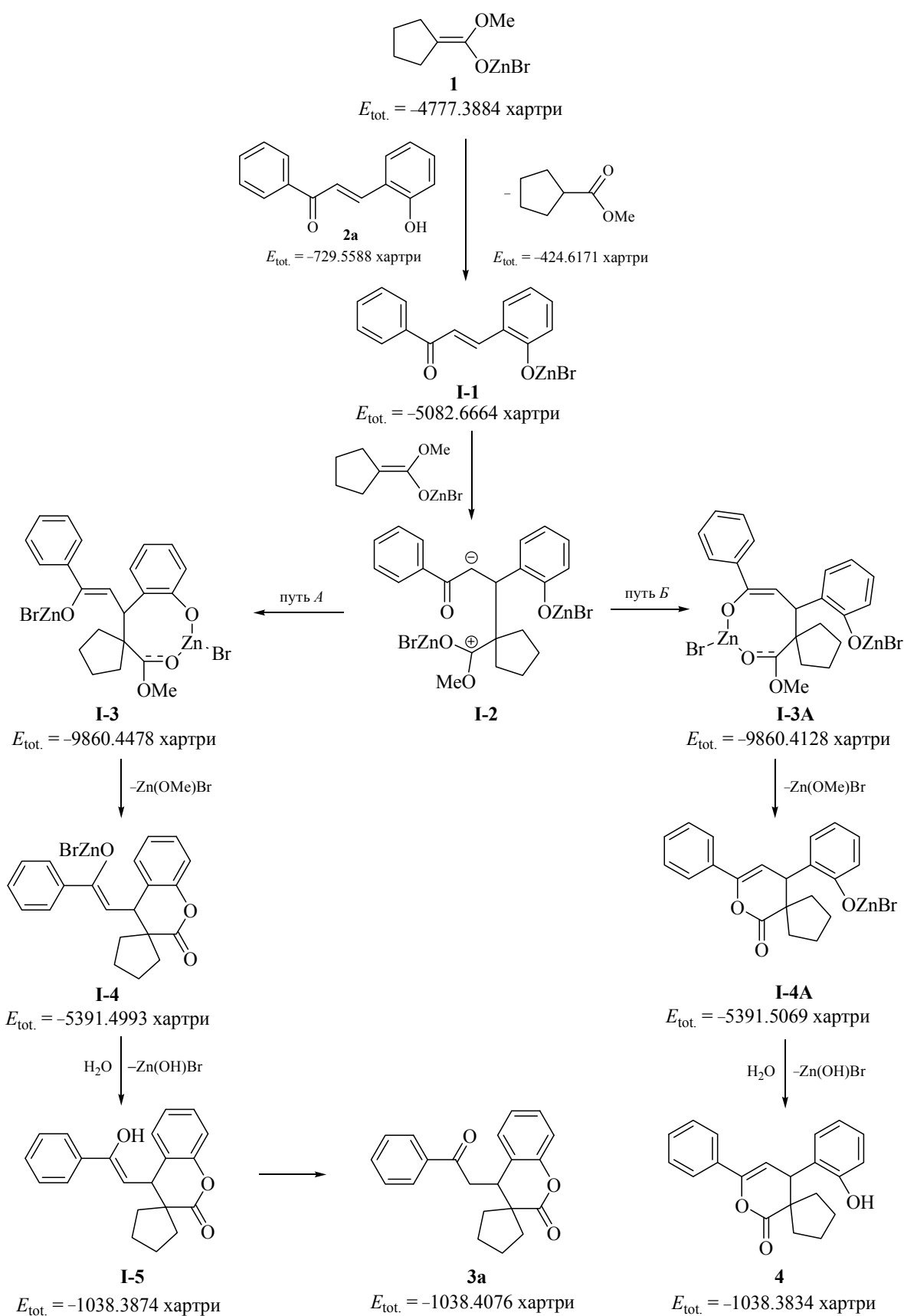
роваться с атомом кислорода O=C сложноэфирной группы (интермедиаты **I-3** и **I-3A**). Отщепление молекулы бромцинкметилата от этих интермедиатов приводит к интермедиатам **I-4** и **I-4A**, содержащих, соответственно, фрагменты хромана и пирана. Гидролиз интермедиата **I-4** через енол **I-5** приводит к 4-(2-оксо-2-фенилспиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-ону **3a**. Гидролиз интермедиата **I-4A** мог бы дать 4-(2-гидроксифенил)-6-фенил-3,4-дигидро-2H-спиро[пиран-3,1'-циклопентан]-2-он **4**, образование которого не зафиксировано.

Для подтверждения принципиальной возможности реализации предложенной схемы мы провели квантово-химические расчеты энергетических характеристик вероятных интермедиатов методом теории функционала плотности (функционал B3LYP) с базисным набором TZVP с оптимизацией



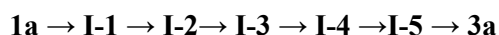
Общий вид молекулы соединения **3a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Схема 2.



всех геометрических параметров. Полные энергии возможных интермедиатов E_{tot} в единицах хартри приведены под формулами. Стартовая геометрия халкона **2a** заимствована из данных рентгеноструктурных исследований [4]. Образование O-ZnBr производного халкона **2a** (интермедиат **I-1**) и выделение метил циклопентанкарбоксилата, по-видимому, термодинамически выгодно. Далее к атому C^3 интермедиата **I-1** присоединяется электроноизбыточный атом углерода реактива Реформатского **1**, что должно привести к интермедиату **I-2**. Однако «зафиксировать» его в расчёте не удалось, и поэтому его образование лишь предполагается. При сближении частиц **I-1** и **1** в ходе компьютерного эксперимента происходила миграция группы ZnBr к атому кислорода кетонной группы и возникновение метоксикарбонильного фрагмента. Атом кислорода $CH_3O-C=O$ образовавшегося сложноэфирного фрагмента теоретически может далее координироваться с атомом цинка любой из OZnBr групп. Согласно расчётам интермедиат **I-3** на 0.035 хартри (91.9 кДж/моль) стабильнее альтернативного интермедиата **I-3A**, и его образование следует считать более предпочтительным. Отщепление метоксицинкбромиды от этого интермедиата даёт цинк-енолят (**I-4**), гидролиз которого в условиях эксперимента приводит к енолу (**I-5**). Превращение енола **I-5** в продукт реакции **3a** сопровождается выигрышем энергии, равным 0.020 хартри (53.0 кДж/моль). Согласно расчётам энергия хромонона **3a** на 0.024 хартри (63.0 кДж/моль) ниже региоизомерного пирана **4**. Более низкая энергия ключевого интермедиата **I-3** предопределяет течение реакции по пути *A* несмотря на то, что интермедиат **I-4A** несколько стабильнее интермедиата **I-4**.

Как следует из расчётов наиболее вероятной схемой образования хромона **3a**, является приведенная ниже:



По-видимому, хромоны **3b-1** образуются по аналогичной схеме.

Соединения **3f-i**, **k**, **l** проявляют анальгетическую активность на уровне эталонного препарата анальгина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления измерены на приборе MP-70 фирмы MettlerToledo. ИК спектры

синтезированных соединений сняты в вазелиновом масле на Фурье-спектрометре SpectrumTwo фирмы PerkinElmer. Спектры ЯМР 1H растворов этих соединений в $CDCl_3$ сняты на спектрометре MercuryPlus-300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube. Квантово-химические расчёты выполнены с помощью пакета программ Firefly [5].

Для рентгеноструктурного анализа использован обломок бесцветного кристалла размером $0.65 \times 0.55 \times 0.50$ мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$, a 9.5533(17), b 16.774(3), c 10.6445(17) Å, β 91.335(16)°, V 1705.3(5) Å³, $C_{21}H_{20}O_3$, Z 4. Набор экспериментальных отражений получен на монокристалльном автоматическом дифрактометре XcaliburR с CCD-детектором по стандартной методике (MoK_{α} -излучение, 295(2) К, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [6]. Всего измерено 8675 отражений, из них независимых 4010, 3000 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Структура определена прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL-97 [7]. Атомы водорода включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0534, wR_2 0.1329 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0732, wR_2 0.1455 (для всех отражений), S 1.058. Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1894482. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Общая методика. К смеси 3 г цинка, 0,5 г метилового эфира 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты, каталитического количества $HgCl_2$ и 5 мл толуола после начала реакции прикапывали смесь 10 ммоль 1-арил-3-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-она, 22 ммоль (4.55 г) метилового эфира 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты, 3 мл ГМФТА и 20 мл толуола. Затем реакционную смесь кипятили 4 ч, охлаждали, сливали с избытка цинка, гидролизовали 5%-ной уксусной кислотой, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта безводным

сульфатом натрия растворители отгоняли и синтезированные соединения перекристаллизовывали из этилацетата.

4-(2-Оксо-2-фенилэтил)спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3а). Выход 1.95 г (61%), т.пл. 114–115°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750, 1681 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48–1.97 м (7H), 2.51 м [1H, (CH₂)₄], 3.16 д (2H, CH₂, J 6.9 Гц), 3.54 т (1H, H^d, J 6.9 Гц), 6.98 т (1H, H⁷, J 7.8 Гц), 7.00 д (1H, H⁸, J 7.8 Гц), 7.18 т (1H, H⁶, J 7.8 Гц), 7.32 д (1H, H⁵, J 8.1 Гц), 7.37 т, 7.50 т, 7.80 д (5H, Ph, J 7.5 Гц). Найдено, %: C 78.87; H 6.21. C₂₁H₂₀O₃. Вычислено, %: C 78.73; H 6.29.

4-[2-(4-Бромфенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3б). Выход 2.87 г (72%), т.пл. 132–133°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1756, 1691 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.47–1.97 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 3.10 д.д (1H, CH₂, J 6.0 Гц, 15.0 Гц), 3.12 д.д (1H, CH₂, J 7.5 Гц, 15.0 Гц), 3.49 д.д (1H, H^d, J 6.0 Гц, 7.5 Гц), 6.98 т (1H, H⁷, J 7.5 Гц), 6.99 д (1H, H⁸, J 7.5 Гц), 7.19 т (1H, H⁶, J 7.5 Гц), 7.27 д (1H, H⁵, J 7.5 Гц), 7.51 д, 7.64 д (4H, 4-BrC₆H₄, J 8.4 Гц). Найдено, %: C 62.96; H 4.91; Br 19.84. C₂₁H₁₉BrO₃. Вычислено, %: C 63.17; H 4.80; Br 20.01.

4-[2-Оксо-2-(4-хлорфенил)этил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3с). Выход 2.09 г (59%), т.пл. 110–111°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760, 1689 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48–1.98 м (7H), 2.50 м [1H, (CH₂)₄], 3.11 д (2H, CH₂, J 6.6 Гц), 3.50 т (1H, H^d, J 6.6 Гц), 6.98 т (1H, H⁷, J 7.8 Гц), 6.99 д (1H, H⁸, J 7.8 Гц), 7.19 т (1H, H⁶, J 7.8 Гц), 7.25 д (1H, H⁵, J 7.8 Гц), 7.35 д, 7.71 д (4H, 4-ClC₆H₄, J 8.4 Гц). Найдено, %: C 70.91; H 5.47; Cl 10.12. C₂₁H₁₉ClO₃. Вычислено, %: C 71.09; H 5.40; Cl 9.99.

4-[2-(4-Метоксифенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3д). Выход 1.89 г (54%), т.пл. 88–89°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1758, 1674 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45–1.97 м (7H), 2.50 м [1H, (CH₂)₄], 3.10 д.д (1H, CH₂, J 5.4 Гц, 17.1 Гц), 3.11 д.д (1H, CH₂, J 7.8 Гц, 17.1 Гц), 3.53 д.д (1H, H^d, J 5.4 Гц, 7.8 Гц), 3.82 с (3H, OCH₃), 6.84 д, 7.78 д (4H, 4-MeOC₆H₄, J 9.0 Гц), 6.98 т (1H, H⁷, J 7.5 Гц), 6.99 д (1H, H⁸, J 7.5 Гц), 7.18 т (1H, H⁶, J 7.5 Гц), 7.29 д (1H, H⁵, J 7.5 Гц). Найдено, %: C 75.29; H 6.47. C₂₂H₂₂O₄. Вычислено, %: C 75.41; H 6.33.

6-Бром-4-(2-оксо-2-фенилэтил)спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3е). Выход 2.64 г (66%),

т.пл. 145–146°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1755, 1683 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46–1.96 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 3.15 д.д (1H, CH₂, J 9.0 Гц, 17.1 Гц), 3.16 д.д (1H, CH₂, J 4.5 Гц, 17.1 Гц), 3.51 д.д (1H, H^d, J 4.5 Гц, 9.0 Гц), 6.87 д (1H, H⁸, J 8.4 Гц), 7.30 д.д (1H, H⁷, J 8.4 Гц, 2.1 Гц), 7.49 д (1H, H⁵, J 2.1 Гц), 7.41 т, 7.53 т, 7.83 д (5H, Ph, J 7.5 Гц). Найдено, %: C 63.28; H 4.73; Br 19.87. C₂₁H₁₉BrO₃. Вычислено, %: C 63.17; H 4.80; Br 20.01.

6-Бром-4-[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3ф). Выход 1.98 г (48%), т.пл. 110–111°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1764, 1673 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.49–1.97 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 2.37 с (3H, Me), 3.11 д.д (1H, CH₂, J 8.4 Гц, 17.7 Гц), 3.14 д.д (1H, CH₂, J 4.8 Гц, 17.7 Гц), 3.51 д.д (1H, H^d, J 4.8 Гц, 8.4 Гц), 6.88 д (1H, H⁸, J 8.7 Гц), 7.30 д.д (1H, H⁷, J 8.7 Гц, 2.4 Гц), 7.49 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), 7.21 д, 7.73 д (4H, 4-MeC₆H₄, J 8.4 Гц). Найдено, %: C 64.11; H 4.98; Br 19.64. C₂₂H₂₁BrO₃. Вычислено, %: C 63.93; H 5.12; Br 19.33.

6-Бром-4-[2-(2,4-диметилфенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3г). Выход 2.39 г (56%), т.пл. 97–98°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1768, 1668 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48–1.96 м (7H), 2.48 м [1H, (CH₂)₄], 2.30 с (3H, Me), 2.42 с (3H, Me), 3.01 д.д (1H, CH₂, J 9.6 Гц, 17.1 Гц), 3.10 д.д (1H, CH₂, J 4.2 Гц, 17.1 Гц), 3.48 д.д (1H, H^d, J 4.2 Гц, 9.6 Гц), 6.98 д, 7.01 с, 7.34 д (3H, 2,4-Me₂C₆H₃, J 7.8 Гц), 6.87 д (1H, H⁸, J 8.4 Гц), 7.31 д.д (1H, H⁷, J 8.4 Гц, 2.1 Гц), 7.43 д (1H, H⁵, J 2.1 Гц). Найдено, %: C 64.45; H 5.55; Br 18.57. C₂₃H₂₃BrO₃. Вычислено, %: C 64.64; H 5.42; Br 18.70.

6-Бром-4-[2-(2,5-диметилфенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3и). Выход 2.18 г (51%), т.пл. 135–136°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1764, 1672 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.49–1.97 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 2.29 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 3.05 д.д (1H, CH₂, J 9.0 Гц, 17.1 Гц), 3.09 д.д (1H, CH₂, J 4.2 Гц, 17.1 Гц), 3.49 д.д (1H, H^d, J 4.2 Гц, 9.0 Гц), 6.88 д (1H, H⁸, J 8.4 Гц), 7.32 д.д (1H, H⁷, J 8.4 Гц, 2.4 Гц), 7.46 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), 7.07 д, 7.14 д, 7.18 с (3H, 2,5-Me₂C₆H₃, J 7.8 Гц). Найдено, %: C 64.42; H 5.32; Br 18.89. C₂₃H₂₃BrO₃. Вычислено, %: C 64.64; H 5.42; Br 18.70.

6-Бром-4-[2-(4-бромфенил)-2-оксоэтил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3й). Выход 2.53 г (53%), т.пл. 147–149°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1764,

1678 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45–1.96 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 3.10 д.д (1H, CH₂, J 8.7 Гц, 17.7 Гц), 3.12 д.д (1H, CH₂, J 4.5 Гц, 17.7 Гц), 3.49 д.д (1H, H⁴, J 4.5 Гц, 8.7 Гц), 6.88 д (1H, H⁸, J 8.4 Гц), 7.31 д.д (1H, H⁷, J 8.4 Гц, 2.4 Гц), 7.48 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), 7.55 д, 7.69 д (4H, 4-BrC₆H₄, J 8.4 Гц). Найдено, %: C 52.93; H 3.70; Br 33.16. C₂₁H₁₈Br₂O₃. Вычислено, %: C 52.75; H 3.79, Br 33.42.

6-Бром-4-[2-оксо-2-(4-хлорфенил)этил]спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3j). Выход 2.13 г (49 %), т.пл. 123–124°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1765, 1678 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46–1.96 м (7H), 2.49 м [1H, (CH₂)₄], 3.09 д.д (1H, CH₂, J 8.7 Гц, 17.1 Гц), 3.14 д.д (1H, CH₂, J 4.8 Гц, 17.1 Гц), 3.49 д.д (1H, H⁴, J 8.7 Гц, 4.8 Гц), 6.88 д (1H, H⁸, J 8.7 Гц), 7.31 д.д (1H, H⁷, J 8.7 Гц, 2.4 Гц), 7.47 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), 7.38 д, 7.77 д (4H, 4-ClC₆H₄, J 8.7 Гц). Найдено, %: C 57.92; H 4.25. C₂₁H₁₈BrClO₃. Вычислено, %: C 58.15; H 4.18.

6-Бром-4-[2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтил]-спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3k). Выход 2.62 г (61%), т.пл. 137–138°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760, 1664 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46–1.95 м (7H), 2.48 м [1H, (CH₂)₄], 3.09 д.д (1H, CH₂, J 8.1 Гц, 17.1 Гц), 3.11 д.д (1H, CH₂, J 4.8 Гц, 17.1 Гц), 3.51 д.д (1H, H⁴, J 4.8 Гц, 8.1 Гц), 3.83 с (3H, OMe), 6.87 д, 7.81 д (4H, 4-MeOC₆H₄, J 8.7 Гц), 6.87 д (1H, H⁸, J 8.7 Гц), 7.30 д.д (1H, H⁷, J 8.7 Гц, 2.4 Гц), 7.48 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), Найдено, %: C 61.70; H 5.07; Br 18.44. C₂₂H₂₁BrO₄. Вычислено, %: C 61.55; H 4.93, Br 18.61.

6-Бром-4-[2-оксо-2-(4-этоксифенил)этил]-спиро[хроман-3,1'-циклопентан]-2-он (3l). Выход 3.46 г (78%), т.пл. 159–160°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1763, 1669 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.41 т (3H, Me, J 7.2 Гц), 1.46–1.95 м (7H), 2.48 м [1H, (CH₂)₄], 3.09 д.д (1H, CH₂, J 7.8 Гц, 17.4 Гц), 3.11

д.д (1H, CH₂, J 5.1 Гц, 17.4 Гц), 3.51 д.д (1H, H⁴, J 5.1 Гц, 7.8 Гц), 4.06 к (2H, OCH₂CH₃, J 7.2 Гц), 6.85 д, 7.80 д (4H, 4-EtOC₆H₄, J 8.7 Гц), 6.87 д (1H, H⁸, J 8.7 Гц), 7.30 д.д (1H, H⁷, J 8.7 Гц, 2.1 Гц), 7.48 д (1H, H⁵, J 2.1 Гц), Найдено, %: C 62.27; H 5.41; Br 17.82. C₂₃H₂₃BrO₄. Вычислено, %: C 62.31; H 5.23, Br 18.02.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-33-00509).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОХ*. **2008**, *78*, 1189. [Kirillov N.F., Gavrilov A.G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1422.] doi 10.1134/S1070363208070244
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 975. [Kirillov N.F., Gavrilov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 963.] doi 10.1134/S1070428008070051
3. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г., Вахрин М.И. *Хим.-Фарм. Ж.* **2013**, *47*, 41. [Kirillov N.F., Makhmudov R.R., Gavrilov A.G., Mardanova L.G., Vakhirin M.I. *Pharm. Chem. J.* **2013**, *47*, 40.] doi 10.1007/s11094-013-0892-7
4. Yeap G.Y., Feng M.-C., Ng A.-C., Tiekink E.R.T. *Zeitsch. Kristall.* **1996**, *211*, 949. doi 10.1524/zkri.1996.211.12.949
5. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
7. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112. doi 10.1107/S0108767307043930

Interaction of Methyl 1-Bromocyclopentanecarboxylate with Zinc and 1-Aryl-3-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-ones

E. A. Nikiforova*, D. V. Baibarodskikh, N. F. Kirillov, M. V. Dmitriev, and S. N. Shurov

Perm State University, 614990 Russia, Perm, ul. Bukireva 15

**e-mail: vikro@ya.ru*

Received November 7, 2018

Revised November 28, 2018

Accepted December 15, 2018

By the interaction of Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocyclobutanecarboxylate and zinc, with 1-aryl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-ones, 4-(2-aryl-2-oxoethyl)spiro[chromane-3,1'-cyclopentan]-2-ones obtained. The reaction mechanism based on carried out quantum-chemical calculations by the DFT/TZVP methods proposed.

Keywords: Reformatsky reaction, 1-bromocycloalkancarboxylates, 1-bromocyclopentanecarboxylate, spiro-heterocycles, chromane-2-ones, hydroxychalcones, spirochromanones