

РЕАКЦИИ β -НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ 1*H*-БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ И БЕНЗОФУРАНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

© 2023 г. Д. В. Осипов^{а, *}, А. А. Артеменко^а, К. С. Корженко^а, Д. А. Ращепкина^а,
О. П. Демидов^б, В. А. Осянин^{а, **}

^а ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

^б ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Россия, 355017 Ставрополь, ул. Пушкина, 1
*e-mail: osipovdv25@mail.ru
**e-mail: vosyanin@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

При взаимодействии 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов со спиртами получена серия 3-алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Реакция с вторичными циклическими аминами и 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оном протекает *транс*-диастереоселективно с образованием аддуктов Михаэля бензохромановой структуры. Сопряженное присоединение с участием анилинов приводит к (2-гидрокси-1-нафтил)метилзамещенным β -нитроенаминам. Нуклеофильная деароматизация 3-нитробензофуранов под действием первичных ароматических аминов включает аза- и ретро-окса-реакции Михаэля. Данная последовательность превращений иллюстрирует высокую склонность 3-нитробензофуранов к раскрытию фуранового цикла.

Ключевые слова: 3-нитробензофураны, 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены, реакция Михаэля, деароматизация, 3-амино- и 3-алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромены, нитроенамины

DOI: 10.31857/S0514749223030102, EDN: TJBAJD

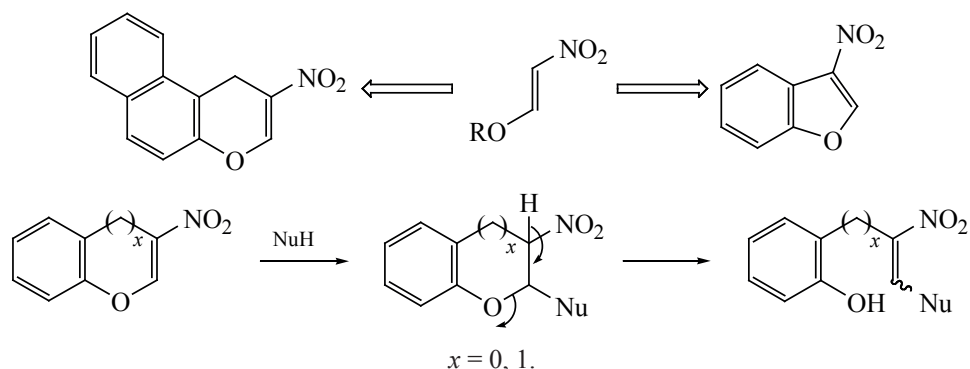
ВВЕДЕНИЕ

Нитроолефины широко используются в органическом синтезе в качестве структурных блоков при построении различных гетероциклических систем [1–4]. Особый интерес представляют β -нитровиниловые эфиры, в частности 2-нитрогликоли, содержащие в дигидропирановом цикле пуш-пульную двойную связь [5–14]. 3-Нитробензофураны и 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены выступают структурными аналогами циклических β -нитровиниловых эфиров, однако их химические свойства практически не изучены, в отличие от родственных им 2-нитробензофуранов [15] и 3-нитро-2*H*-хроменов [16–21]. Как правило, исследования посвящены синтезу 3-нитро-4*H*-хроменов, содержащих в положении 2 аминогруппу, без исследования

их свойств в дальнейших превращениях [22–25]. Недавно нами был разработан эффективный метод получения 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов [26], не содержащих заместителя в α -положении к пирановому атому кислорода, на основе предшественников *o*-хинонметидов [27].

При введении нитрогруппы в положение 3 4*H*-хромена или бензофурана происходит изменение полярности гетероцикла. Нуклеофильная природа пиранового/фуранового цикла, обусловленная присутствием фрагмента винилового эфира, меняется на электрофильную за счет сопряжения с акцепторной группой. В особенности это сказывается на 2-незамещенных гетероциклах, поскольку присутствие заместителя (как правило, донорного) в этом положении резко уменьшает восприим-

Схема 1



чивость к реакциям сопряженного присоединения. При этом первоначальные аддукты Михаэля могут стабилизироваться также за счет раскрытия кислородсодержащего цикла с образованием замещенных фенолов (схема 1). В связи с малой изученностью свойств высокополяризованных нитрозамещенных хроменов и бензофуранов, цель работы заключалась в исследовании их взаимодействия с различными N, O и C-нуклеофилами.

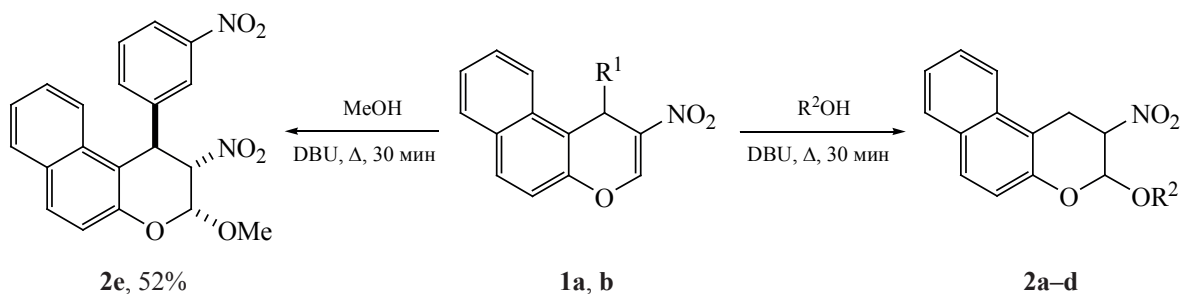
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами показано, что при взаимодействии 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена (**1a**) с предельными одноатомными спиртами (метанолом, этанолом, изопропанолом и бутанолом) в присутствии каталитических количеств DBU (10 мол %) образуются 3-алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромены **2a–d** с выходами 79–90% в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (схема 2). На примере 3-метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромена (**2a**) установлено, что при замене DBU на DIPEA, тетраметилгуанидин и Et₃N выход снижается с 85 до

80, 63 и 60% соответственно. В отсутствие основания, а также в присутствии пиридина реакция не идет. Природа основания при этом существенным образом не влияет на диастереоселективность присоединения. В случае метанола и этанола соотношение *цис*- и *транс*-изомеров составляет 1:1, а для изопропанола и бутанола, соответственно, – 1.5:1 и 1.4:1. В случае 3-нитрофенилзамещенного бензохромена **1b** удалось идентифицировать только (1*R**,2*S**,3*R**)-аддукт Михаэля **2e**. Продукты *цис*- и *транс*-**2a** присоединения метанола к 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромену **1a** были препаративно разделены флэш-хроматографией. Также флэш-хроматографией удалось выделить в чистом виде *цис*-изомер этоксипроизводного **2b**. В остальных случаях попытки разделения геометрических изомеров оказались безуспешными.

Строение *цис*-изомера **2a** было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (РСА), согласно которым метоксигруппа занимает псевдоаксиальное положение, а нитрогруппа – псевдоэкваториальное (рис. 1).

Схема 2



1, R¹ = H (**a**), 3-NO₂C₆H₄ (**b**);

2, R² = Me (90%), *цис/транс* = 1:1 (**a**); R² = Et (79%), *цис/транс* = 1:1 (**b**);
R² = *i*-Pr (80%), *цис/транс* = 1.5:1 (**c**); R² = Bu (84%), *цис/транс* = 1.4:1 (**d**).

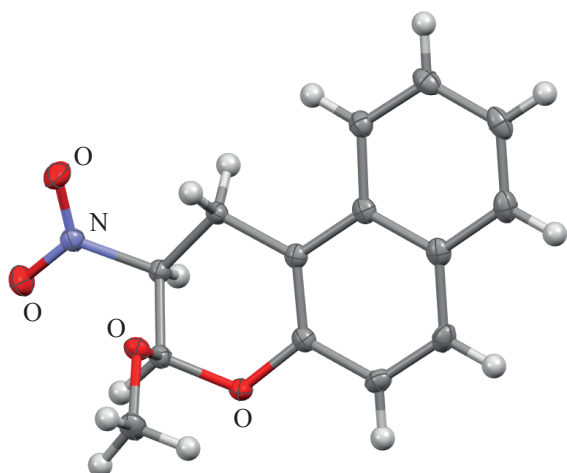


Рис. 1. Молекулярная структура *цис*-изомера соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

При взаимодействии нитробензохромена **1a** с эквимольным количеством морфолина и пиперазина в диоксане были выделены соответствующие 3-амино-2-нитробензохромены **3a–h** с выходами 60–87% (схема 3). Реакция протекает диастереоселективно с образованием *транс*-изомеров. В случае первичных ароматических аминов происходит раскрытие дигидропиранового цикла в первоначально образующихся продуктах аза-реакции Михаэля с образованием нитроенаминов **4a–g** с выходами 70–93%. Подобное свойство 4*H*-хроменов ранее нами было показано на примере β -карбонилзамещенных производных [28–30].

В растворе ДМСО нитроенамины **4a–g** существуют в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров [31–33], при этом в случае более основных 4-метокси- и 4-феноксианилинов преобладают *Z*-изомеры, стабилизированные внутримолекулярной водородной связью, а в случае менее основных 4-броманилина и 2-нафтиламина основными выступают *E*-изомеры. Интересно отметить, что в случае нитроенамина **4h**, полученного из 3-нитро-4*H*-хромена (**1e**) и *n*-аниидина (схема 3), в растворе ДМСО также преобладает *E*-изомер, что можно объяснить меньшими стерическими препятствиями для образования межмолекулярных водородных связей по сравнению с производными нафтола. Легкость раскрытия дигидропиранового цикла, по-видимому, определяется термодинамической выгодностью образования кросс-сопряженной системы и стабилизацией открытой формы меж- и внутри-

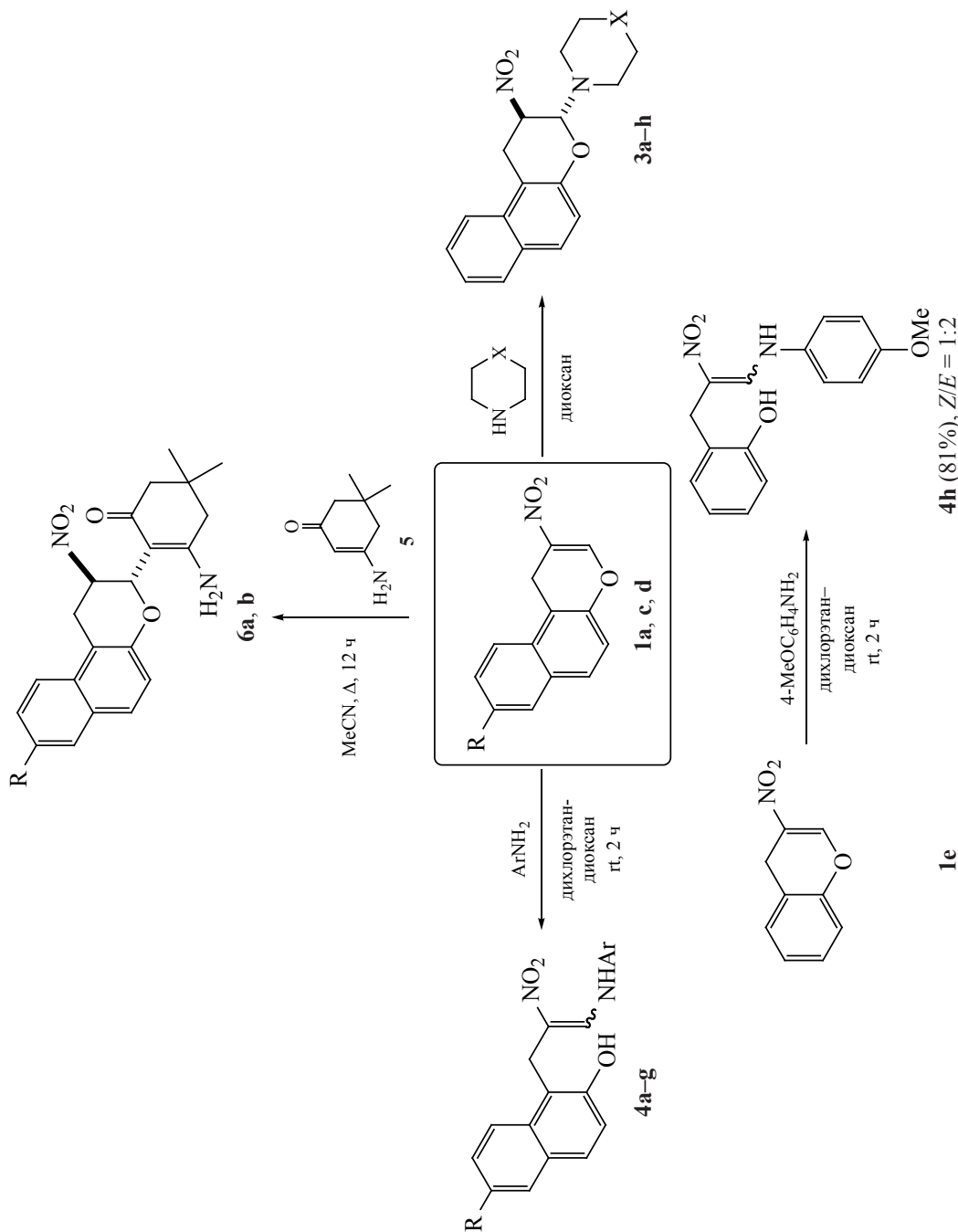
молекулярными водородными связями. 3-Амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**5**) в реакции с нитробензохроменами **1a, c** выступает уже в роли *C*-нуклеофила, что приводит к нитробензохроменам **6a, b** в виде индивидуальных *транс*-изомеров с выходами 60–64% (схема 3). Реакцию проводили при использовании эквимольных количеств реагентов в кипящем ацетонитриле.

В спектрах ЯМР ^1H *транс*-изомеров 3-алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов **2a–d** протоны в положениях 1, 2 и 3 проявляются, соответственно, в области 3.50–3.85, 4.96–5.00 и 5.65–5.79 м.д., при этом псевдоаксиальные протоны H^1 – в виде дублета дублетов с вицинальной $^3J_{1\text{ax},2}$ 6.1–6.2 Гц и геминальной $^2J_{1\text{eq},1\text{ax}}$ 17.2–17.4 Гц, псевдоэкваториальные протоны H^1 – также в виде дублета дублетов ($^2J_{1\text{eq},1\text{ax}}$ 17.2–17.4, $^3J_{1\text{eq},2}$ 3.6–4.4 Гц), протоны H^2 – в виде дублета дублетов дублетов ($^3J_{1\text{ax},2}$ 6.1–6.2, $^3J_{1\text{eq},2}$ 3.6–4.4, $^3J_{2,3}$ 3.4–4.1 Гц) или дублета триплетов из-за близости $^3J_{1\text{eq},2}$ и $^3J_{2,3}$, а протоны H^3 – в виде дублетов с $^3J_{2,3}$ 3.4–4.1 Гц. В случае *цис*-изомеров указанные протоны резонируют при 3.61–3.73 м.д. (H^1_{ax} : д.д., $^3J_{1\text{ax},2}$ 11.9–12.2 и $^2J_{1\text{eq},1\text{ax}}$ 15.8–16.0 Гц; H^1_{eq} : д.д., $^3J_{1\text{eq},2}$ 6.6–6.9 и $^2J_{1\text{eq},1\text{ax}}$ 15.8–16.0 Гц), 4.85–4.87 м.д. (H^2 : д.д.д., $^3J_{1\text{ax},2}$ 11.9–12.2, $^3J_{1\text{eq},2}$ 6.6–6.9, $^3J_{2,3}$ 2.8–3.0 Гц) и 5.77–5.95 м.д. (H^3 : д., $^3J_{2,3}$ 2.8–3.0 Гц). Подобные значения константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) свидетельствуют о том, что в случае *цис*-изомеров алкокси- и нитрогруппы занимают, соответственно, псевдоаксиальное и псевдоэкваториальное положения, а в случае *транс*-изомеров – псевдоаксиальное положение (рис. 2) [34–36].

В спектрах ЯМР ^{13}C бензохроменов **2a–d** атомы углерода C^1 , C^2 и C^3 резонируют при 21.1–23.2, 79.4–80.6 и 93.3–96.6 м.д., причем в случае *транс*-изомеров сигналы указанных атомов проявляются в более слабом поле, чем в случае *цис*-продуктов. Судя по КССВ для 3-нитрофенилзамещенного бензохромена **2e** ($^3J_{1,2}$ 9.2, $^3J_{2,3}$ 3.2 Гц), арильный заместитель и нитрогруппа занимают псевдоэкваториальные положения, а метоксигруппа – псевдоаксиальное (рис. 2).

Согласно РСА для *цис*-изомера соединения **2a**, торсионные углы $\text{H}_{\text{ax}}\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{H}_{\text{eq}}\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_3$ составляют 161° , 43° и 63° , что по урав-

Схема 3



1, R = H (**a**), 1-Ad (**c**), *t*-Bu (**d**); **3**, X = O (**b**, 66%), PhN (**b**, 66%), 2-MeC₆H₄N (**c**, 64%), 3-MeC₆H₄N (**d**, 79%), 2-ClC₆H₄N (**e**, 77%), 4-Cl-3-CF₃C₆H₃N (**f**, 80%), 2-MeOC₆H₄N (**g**, 79%), 4-AcC₆H₄N (**h**, 87%);
4, R = H: Ar = Ph (75%), Z/E = 1:1 (**a**); Ar = 4-BrC₆H₄ (72%), Z/E = 1:1.15 (**b**);
 Ar = 4-MeOC₆H₄ (80%), Z/E = 1.5:1 (**c**); Ar = 4-PhOC₆H₄ (85%), Z/E = 1.1:1 (**d**);
 Ar = 2-нафтил (86%), Z/E = 1:1.2 (**e**); R = 1-Ad: Ar = 4-MeOC₆H₄ (93%), Z/E = 1.3:1 (**f**);
 R = *t*-Bu: Ar = 4-MeOC₆H₄ (70%), Z/E = 1.3:1 (**g**).

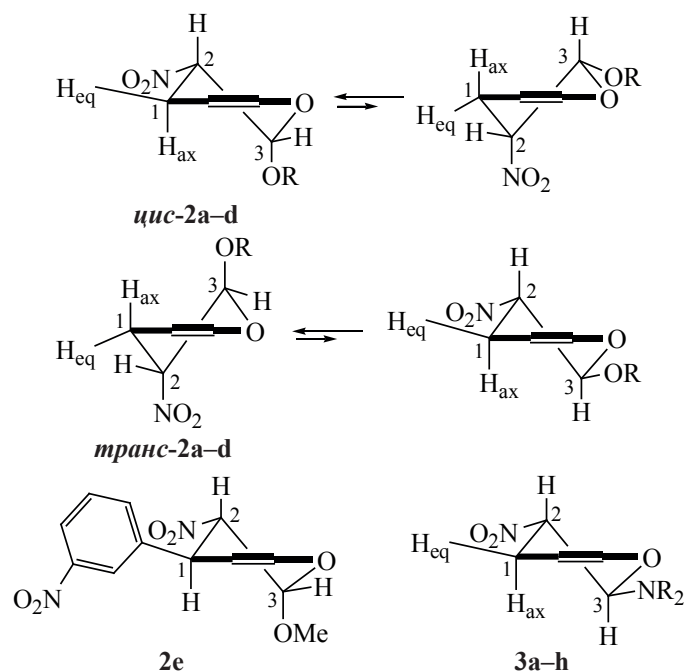


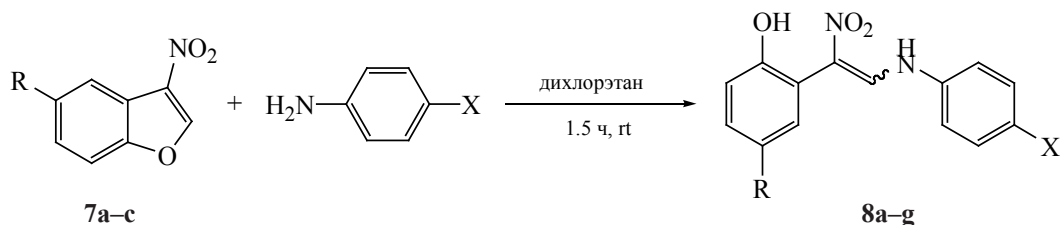
Рис. 2. Конформации *цис*- и *транс*-3-алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов **2a–d**, бензохромена **2e** и 3-амино-2-нитробензохроменов **3a–h**

нению Карплуса соответствует вицинальным константам, равным примерно 12, 6.6 и 3.5 Гц. Данные значения близки к наблюдаемым значениям КССВ в растворе хлороформа (${}^3J_{1ax,2}$ 12.0, ${}^3J_{1eq,2}$ 6.7, ${}^3J_{2,3}$ 2.8 Гц), в связи с чем конформации в кристаллическом виде и растворе аналогичны.

В спектрах ЯМР 1H 3-амино-2-нитробензохроменов **3a–h** протоны H^1 , H^2 и H^3 проявляются в области 3.64–3.87, 5.23–5.70 и 4.89–5.17 м.д. *транс*-Псевдоэкваториальное расположение нитрогруппы и циклического вторичного амина (рис. 2) подтверждается большим значением (${}^3J_{2,3}$ 9.2–9.4 Гц) вицинальной КССВ, соответствующей взаимодействию протонов в положениях 2 и 3. Характеристично также присутствие сигнала протона H^2 в виде дублета дублетов дублетов (${}^3J_{1ax,2}$ 10.1–10.8, ${}^3J_{1eq,2}$ 5.2–6.6, ${}^3J_{2,3}$ 9.2–9.4 Гц). В спектрах ЯМР ${}^{13}C$ атомы углерода C^1 , C^2 и C^3 резонируют при 28.3–28.9, 79.5–79.8 и 91.1–91.7 м.д. *транс*-Конфигурация продуктов **6a**, **b** также подтверждается большим значением вицинальной КССВ (${}^3J_{2,3}$ 9.8 Гц). При этом обращает на себя внимание сильная поляризация связи C=C енаминокетонного фрагмента: атом углерода, связанный с аминогруппой, резонирует при 165.1 м.д., а соседний атом углерода – при 99.5 м.д.

В ИК спектрах нитроенаминов **4a–h** в области 3500–2800 cm^{-1} присутствует широкая полоса поглощения OH и NH групп, ассоциированных водородными связями. Пуш-пульный характер двойной связи нитроенаминового фрагмента приводит к легкой *E,Z*-изомеризации в растворе ДМСО [37]. На примере соединения **4c** показано, что при увеличении температуры в растворе ДМСО содержание *Z*-изомера повышается и при 100°C соотношение *Z/E* = 2.1:1, а при понижении температуры до комнатной это соотношение снова составляет 1.5:1. Характерная черта спектров ЯМР 1H *Z*-изомеров – присутствие в области 10.89–11.07 м.д. дублетного сигнала (3J 13.5–14.0 Гц) NH-протона – более дезэкранированного по сравнению с NH-протоном в *E*-изомерах за счет участия во внутримолекулярной водородной связи. В последних NH-протон резонирует в области 9.69–9.97 м.д. и проявляется в виде уширенного дублета с 3J 12.8–14.6 Гц за счет вицинального взаимодействия с протоном группы =CHN. Сигнал OH-протона проявляется в виде синглета при 9.76–9.97 м.д. для *Z*-изомера и в области 10.36–10.50 м.д. для *E*-изомера. Кроме того, более дезэкранированными в случае *E*-форм оказываются и протоны групп CH₂ (синглетные сигналы при 4.34–4.38 м.д.) и =CHN (дублетные

Схема 4



7, R = H (**a**), AcO (**b**), TsNH (**c**); **8**, R = H, X = Br (67%), Z/E = 1:2.5 (**a**); R = H, X = MeO (77%), Z/E = 1:1.7 (**b**); R = AcO, X = Br (61%), Z/E = 1:2.15 (**c**); R = AcO, X = MeO (80%), Z/E = 1:1.4 (**d**); R = TsNH, X = H (69%), Z/E = 1:2.4 (**e**); R = TsNH, X = Br (89%), Z/E = 1:2.7 (**f**); R = TsNH, X = MeO (66%), Z/E = 1:1.7 (**g**).

сигналы при 8.62–8.86 с 3J 11.5–14.0 Гц). Для *Z*-изомеров соответствующие протоны резонируют в области 4.15–4.23 и при ~ 7.2 м.д. либо в составе сложных мультиплетов с ароматическими протонами, либо в виде дублетов с 3J 13.7–14.0 Гц. Наконец, в спектрах ЯМР ^{13}C нитроенаминов **4a–h** сигналы метиленовых атомов углерода для *Z*-изомеров смещены в слабое поле примерно на 4 м.д. (25.4–25.6 м.д. против 21.5–21.7 м.д. для *E*-форм).

Пониженная электронная плотность в положении 2 делает 3-нитробензофураны [38] также восприимчивыми к нуклеофильной атаке. Описаны единичные примеры расщепления 3-нитробензофуранов под действием первичных алифатических аминов [39], енамина на основе морфолина и ацетофенона [40] и 2-(1-арилэтилиден)малонитрилов [41].

Мы показали, что выдерживание эквимольной смеси 3-нитробензофуранов **7a–c** с первичными ароматическими аминами при комнатной температуре в дихлорэтане приводит к раскрытию фуранового цикла и образованию 2-гидроксибензилзамещенных β -нитроенаминов **8a–g** с выходами 61–89% (схема 4). Полученные продукты в растворе ДМСО существуют также в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров с преобладанием последних, причем соотношение *E/Z* возрастает при наличии в *n*-положении к аминогруппе электрооакцепторного атома брома и уменьшается в случае *n*-метоксипроизводных. При этом природа заместителя в бензольном кольце 3-нитробензофуранов **7a–c** явным образом не сказывается на выходе продуктов. По-видимому, сильные межмолекулярные водородные связи в таком полярном растворителе,

как ДМСО, в большей степени стабилизируют *E*-форму. На примере нитроенамина **8d** показано, что замена ДМСО, в котором Z/E = 1:1.4, на менее полярный хлороформ приводит к преобладанию в растворе *Z*-изомера (Z/E = 5.7:1), стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.

В спектрах ЯМР 1H *Z*- и *E*-изомеров **8a–g** гидроксильный протон проявляется в виде синглетного сигнала в области 9.45–9.67 м.д. (в растворе ДМСО-*d*₆). В случае *Z*-изомеров протоны групп NH и =CHN наблюдаются в виде дублетов с 3J 13.5–14.0 Гц, соответственно, при 10.94–11.12 и 7.60–7.84 м.д. Для *E*-изомеров указанные протоны резонируют в области 9.15–9.39 (NH) и 8.60–8.70 (=CHN) м.д. и также проявляются в виде дублетов с 3J 13.7–14.2 Гц. Подобные значения КССВ свидетельствуют о *транс*-расположении протонов групп NH и =CHN относительно связи C–N, которая из-за сопряжения имеет частично двойной характер. Более значительное дезэкранирование NH-протонов в случае *Z*-форм объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи с атомом кислорода нитрогруппы. Наоборот, протон =CHN находится в более слабом поле для *E*-изомера из-за пространственного сближения с нитрогруппой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (Япония), оснащенном приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B (Великобритания). Спектры ЯМР 1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (Япония) в CDCl₃ или ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – сигнал остаточного растворителя

(CDCl₃: 7.26 м.д. для ядер ¹H и 77.2 м.д. для ядер ¹³C; DMSO-*d*₆: 2.50 м.д. для ядер ¹H и 39.5 м.д. для ядер ¹³C). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000 (Италия). Температуру плавления определяли капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100 (США). Флэш-хроматографию проводили на приборе BUCHI Reveleris X2 (Швейцария), адсорбент – силикагель (25–40 мкм), скорость потока МФ 20 мл/мин. Исходные нитрохромены **1a–e** [26, 42] и 3-нитробензофураны **7b, c** [41] получены по описанным в литературе методикам.

3-Алкокси-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[f]-хромены 2a–e (общая методика). К суспензии 1 ммоль бензохромена **1a, b** (227 мг **1a**, 348 мг **1b**) в 5 мл метанола, этанола, изопропанола или *n*-бутанола прибавляли 0.015 мл (10 мол %) DBU и смесь нагревали при кипении в течение 30 мин. Избыток спирта отгоняли при пониженном давлении, остаток очищали флэш-хроматографией на силикагеле, элюент CHCl₃. Изомеры *цис*- и *транс*-**2a**, *цис*-**2b**, а также бензохроман **2e** были выделены в индивидуальном виде, остальные продукты получены в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

цис-3-Метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (цис-2a). Выход 106 мг (41%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 137–139°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2989, 2970, 2939, 1624, 1600, 1546, 1512, 1357, 1288, 1219, 1195, 1122, 1060, 1014, 987, 898, 810, 767, 740, 682. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.49 с (3H, CH₃O), 3.61 д.д (1H, H¹, *J* 16.0, 6.7 Гц), 3.73 д.д (1H, H¹, *J* 16.0, 12.0 Гц), 4.85 д.д.д (1H, H², *J* 12.0, 6.7, 2.8 Гц), 5.77 д (1H, H³, *J* 2.8 Гц), 7.13 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.40–7.45 м (1H_{аром}), 7.54–7.58 м (1H_{аром}), 7.72 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.80 д (1H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.89 д (1H_{аром}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.1 (CH₂), 56.4 (CH₃O), 79.4 (CH²), 95.6 (CH³), 110.7, 118.3 (CH), 121.9 (CH), 124.4 (CH), 127.2 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.8, 132.2, 147.2 (C^{4a}). Найдено, %: С 64.80; Н 4.99; N 5.31. C₁₄H₁₃NO₄. Вычислено, %: С 64.86; Н 5.05; N 5.40.

РСА *цис*-изомера соединения **2a** проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные

для РСА, размером 0.305×0.294×0.226 мм, выращены медленным испарением MeOH при комнатной температуре. Сингония кристалла (C₁₄H₁₃NO₄ *M* 259.25) моноклинная, пространственная группа *P*2₁/*c*, *a* 10.7700(1) Å, *b* 14.0365(2) Å, *c* 8.05130(10) Å, β 99.1780(10), *V* 1201.56(3) Å³, *Z* 4, $d_{\text{выч}}$ 1.433 г/см³, μ 0.884 мм⁻¹. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015) [43]. Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT (Sheldrick, 2015) [44], уточнение ShelXL (Sheldrick, 2015) [45], молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 ver. 1.2.10 [46]. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2084716 и могут быть запрошены по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

транс-3-Метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен (транс-2a). Выход 115 мг (44%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 99–101°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2985, 2939, 1624, 1600, 1543, 1512, 1462, 1388, 1330, 1222, 1192, 1145, 1095, 1060, 1014, 972, 914, 813, 798, 752, 675, 636. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.50 д.д (1H, H¹, *J* 17.4, 6.2 Гц), 3.57 с (3H, CH₃O), 3.85 д.д (1H, H¹, *J* 17.4, 3.6 Гц), 5.00 д.д.д (1H, H², *J* 6.2, 3.6, 3.4 Гц), 5.65 д (1H, H³, *J* 3.4 Гц), 7.11 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.39–7.44 м (1H_{аром}), 7.53–7.57 м (1H_{аром}), 7.70 д (1H_{аром}, *J* 8.7 Гц), 7.79–7.82 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 22.6 (CH₂), 56.5 (CH₃O), 79.8 (CH²), 96.6 (CH³), 110.7, 118.6 (CH), 121.7 (CH), 124.4 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.8, 132.0, 147.6 (C^{4a}). Найдено, %: С 64.78; Н 5.01; N 5.33. C₁₄H₁₃NO₄. Вычислено, %: С 64.86; Н 5.05; N 5.40.

Смесь *цис*- и *транс*-изомеров 2-нитро-3-этокси-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромена (**1:1**) (**2b**). Выход 215 мг (79%), желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2976, 2927, 1625, 1600, 1548, 1467, 1400, 1220, 1176, 1120, 1060, 999, 960, 860, 810, 769, 746. Чистый *цис*-изомер выделен флэш-хроматографией в виде светло-желтых кристаллов с т.пл. 122–124°C (с разл.) (MeOH). Спектр ЯМР ¹H

(CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 1.11 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.61 д.д (1H, H¹, *J* 15.8, 6.6 Гц), 3.67–3.78 м (2H, H¹, CH₂O), 3.84 д.к (1H, CH₂O, *J* 9.9, 7.1 Гц), 4.85 д.д.д (1H, H², *J* 12.0, 6.6, 3.0 Гц), 5.88 д (1H, H³, *J* 3.0 Гц), 7.11 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.40–7.44 м (1H_{аром}), 7.54–7.58 м (1H_{аром}), 7.71 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.81 д (1H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.90 д (1H_{аром}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 1.20 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.54 д.д (1H, H¹, *J* 17.4, 6.2 Гц), 3.74–3.88 м (2H, H¹, CH₂O), 3.95 д.к (1H, CH₂O, *J* 9.6, 7.1 Гц), 4.99 д.т (1H, H², *J* 6.2, 3.9 Гц), 5.74 д (1H, H³, *J* 3.9 Гц), 7.08 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.53–7.57 м (1H_{аром}), 7.69 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.80 д (1H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.90 д (1H_{аром}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 14.8 (CH₃), 21.1 (CH₂), 65.0 (CH₂O), 79.5 (CH²), 94.4 (CH³), 110.7, 118.4 (CH), 121.9 (CH), 124.3 (CH), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.7, 132.2, 147.5 (C^{4a}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 15.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 65.2 (CH₂O), 80.2 (CH²), 95.6 (CH³), 110.7, 118.7 (CH), 121.7 (CH), 124.3 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.7, 132.1, 147.9 (C^{4a}). Найдено, %: С 65.85; Н 5.49; N 5.06. C₁₅H₁₅NO₄. Вычислено, %: С 65.92; Н 5.53; N 5.13.

Смесь *цис*- и *транс*-изомеров 3-изопропокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромена (2с) (1.5:1). Выход 230 мг (80%), желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2978, 2922, 1625, 1600, 1546, 1516, 1467, 1450, 1384, 1330, 1220, 1176, 1124, 1093, 1051, 1012, 999, 968, 864, 819, 798, 744, 671, 638. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 1.05 д (3H, CH₃, *J* 6.2 Гц), 1.13 (3H, CH₃, *J* 6.2 Гц), 3.62 д.д (1H, H¹, *J* 15.8, 6.9 Гц), 3.74 д.д (1H, H¹, *J* 15.8, 12.2 Гц), 4.08 септет (1H, CHMe₂, *J* 6.2 Гц), 4.85 д.д.д (1H, H², *J* 12.2, 6.9, 3.0 Гц), 5.95 д (1H, H³, *J* 3.0 Гц), 7.09 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.41–7.45 м (1H_{аром}), 7.54–7.58 м (1H_{аром}), 7.71 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.81 д (1H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.91 д (1H_{аром}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 1.15 д (3H, CH₃, *J* 6.2 Гц), 1.23 (3H, CH₃, *J* 6.2 Гц), 3.55 д.д (1H, H¹, *J* 17.2, 6.1 Гц), 3.84 д.д (1H, H¹, *J* 17.2, 4.4 Гц), 4.17 септет (1H, CHMe₂, *J* 6.2 Гц), 4.96 д.д.д (1H, H², *J* 6.1, 4.4, 4.1 Гц), 5.79 д (1H, H³, *J* 4.1 Гц), 7.06 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.52–7.56 м (1H_{аром}), 7.68 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.79–7.82 м (2H_{аром}, *J* 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 21.1 (CH₂), 21.6 (CH₃), 23.1 (CH₃),

72.1 (CHMe₂), 79.6 (CH²), 93.3 (CH³), 110.7, 118.4 (CH), 121.9 (CH), 124.3 (CH), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.7, 132.3, 147.6 (C^{4a}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 21.8 (CH₃), 23.2 (CH₂), 23.3 (CH₃), 72.3 (CHMe₂), 80.6 (CH²), 94.5 (CH³), 110.6, 118.7 (CH), 121.8 (CH), 124.2 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.0, 132.1, 148.2 (C^{4a}). Найдено, %: С 66.93; Н 5.90; N 4.78. C₁₆H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 66.89; Н 5.96; N 4.88.

Смесь *цис*- и *транс*-изомеров 3-бутоксид-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромена (2d) (1.4:1). Выход 253 мг (84%), желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2958, 2933, 1625, 1600, 1550, 1516, 1467, 1400, 1384, 1220, 1174, 1099, 1060, 1014, 964, 896, 862, 810, 771, 744, 682. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 0.78 т (3H, CH₃, *J* 7.3 Гц), 1.13–1.22 м (2H, CH₂), 1.42–1.49 м (2H, CH₂), 3.60–3.92 м (4H, H¹, CH₂O), 4.87 д.д.д (1H, H², *J* 11.9, 6.9, 3.0 Гц), 5.86 д (1H, H³, *J* 2.8 Гц), 7.07 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.40–7.44 м (1H_{аром}), 7.54–7.58 м (1H_{аром}), 7.71 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.81 д (1H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.90 д (1H_{аром}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 0.84 т (3H, CH₃, *J* 7.3 Гц), 1.22–1.33 м (2H, CH₂), 1.49–1.57 м (2H, CH₂), 3.54 д.д (1H, H¹, *J* 17.4, 6.2 Гц), 3.62–3.84 м (3H, H¹, CH₂O), 4.99 д.т (1H, H², *J* 6.2, 3.9 Гц), 5.71 д (1H, H³, *J* 3.9 Гц), 7.08 д (1H, H⁵, *J* 8.9 Гц), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.52–7.56 м (1H_{аром}), 7.68 д (1H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.79–7.82 м (2H_{аром}, *J* 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*цис*-изомер): 13.7 (CH₃), 19.0 (CH₂), 21.2 (CH₂), 31.2 (CH₂), 69.2 (CH₂O), 79.5 (CH²), 94.6 (CH³), 110.7, 118.4 (CH), 121.9 (CH), 124.3 (CH), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.7, 132.2, 147.5 (C^{4a}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д. (*транс*-изомер): 13.7 (CH₃), 19.0 (CH₂), 23.0 (CH₂), 31.4 (CH₂), 69.4 (CH₂O), 80.2 (CH²), 95.8 (CH³), 110.6, 118.7 (CH), 121.7 (CH), 124.3 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.7, 132.0, 148.0 (C^{4a}). Найдено, %: С 67.85; Н 6.32; N 4.58. C₁₇H₁₉NO₄. Вычислено, %: С 67.76; Н 6.36; N 4.65.

(1*R,2*S**,3*R**)-3-Метокси-2-нитро-1-(3-нитрофенил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен (2е).** Выход 198 мг (52%), бесцветные кристаллы, т.пл. 199–201°С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2937, 1622, 1598, 1556, 1527, 1465, 1402, 1344, 1315, 1220,

1143, 1101, 1039, 1018, 977, 823, 746, 734, 690, 677, 634. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.43 с (3H, CH_3O), 5.02 д.д (1H, H^2 , J 9.2, 3.2 Гц), 5.63 д (1H, H^1 , J 9.2 Гц), 5.67 д (1H, H^3 , J 3.2 Гц), 7.20–7.32 м (3H_{аром}), 7.33 д (1H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.45 т (1H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.62 д (1H_{аром}, J 7.8), 7.78 д (1H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.81 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 8.02 т (1H_{аром}, J 1.8 Гц), 8.07 д.д.д (1H_{аром}, J 8.3, 2.3, 1.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 39.3 (CH^1), 56.5 (CH_3O), 88.8 (CH^2), 95.8 (CH^3), 113.9, 118.7 (CH), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.3 (CH), 126.9 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.0, 134.8, 145.1, 148.1, 148.9. Найдено, %: С 63.11; Н 4.22; N 7.28. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.24; N 7.37.

3-Аминозамещенные 2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромены 3a–h (общая методика). В 5 мл диоксана растворяли при нагревании 227 мг (1 ммоль) бензохромена **1a** и при перемешивании прибавляли 1 ммоль морфолина (87 мг) или N-замещенного пиперазина {162 мг 1-фенилпиперазина, 176 мг 1-(*o*-толил)пиперазина, 176 мг 1-(*m*-толил)пиперазина, 197 мг 1-(2-хлорфенил)пиперазина, 265 мг 1-[3-(трифторметил)-4-хлорфенил]пиперазина, 192 мг 1-(2-метоксифенил)пиперазина, 205 мг 1-[4-(пиперазин-1-ил)фенил]этан-1-она}. Смесь выдерживали при комнатной температуре до полного исчезновения исходного бензохромена (контроль методом ТСХ, элюент CH_2Cl_2). Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из подходящего растворителя. В случае, если осадок не выпадал, растворитель отгоняли при пониженном давлении и остаток очищали перекристаллизацией.

транс-4-(2-Нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)морфолин (3a). Выход 188 мг (60%), бесцветные кристаллы, т.пл. 165–167°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2968, 2860, 1624, 1598, 1550, 1512, 1469, 1367, 1269, 1230, 1188, 1159, 1114, 1070, 1024, 979, 941, 891, 864, 815, 769, 748, 723, 696, 665, 609. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.81–2.87 м (2H, CH_2N), 3.11–3.18 м (2H, CH_2N), 3.67–3.85 м (6H, $2\text{CH}_2\text{O}$, H^1), 4.89 д (1H, H^3 , J 9.4 Гц), 5.23 д.д.д (1H, H^2 , J 10.1, 9.4, 6.6 Гц), 7.08 д (1H, H^5 , J 8.9 Гц), 7.41 т (1H_{аром}, J 7.4 Гц), 7.53 д.д.д (1H_{аром}, J 8.3, 6.9, 0.9 Гц), 7.68–7.71 м (2H_{аром}), 7.80 д (1H, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ ,

м.д.: 28.7 (CH_2), 47.9 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 67.0 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 79.6 (CH^2), 91.6 (CH^3), 109.6, 118.2 (CH), 121.7 (CH), 124.3 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.4, 132.1, 151.2 (C^{4a}). Найдено, %: С 64.89; Н 5.75; N 8.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64.96; Н 5.77; N 8.91.

транс-1-(2-Нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)-4-фенилпиперазин (3b). Выход 355 мг (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 171–173°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1622, 1599, 1553, 1503, 1468, 1452, 1416, 1314, 1275, 1233, 1217, 1188, 1157, 1142, 1076, 1065, 1020, 988, 959, 922, 818, 781, 756, 745, 723, 689. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.99–3.04 м (2H, CH_2N), 3.17–3.34 м (6H, CH_2N), 3.74–3.87 м (2H, CH_2), 4.99 д (1H, H^3 , J 9.4 Гц), 5.27 д.д.д (1H, H^2 , J 10.8, 9.4, 6.4 Гц), 6.88 т (1H_{аром}, J 7.3 Гц), 6.94 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.07 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.23–7.29 м (2H_{аром}), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.52–7.56 м (1H_{аром}), 7.68–7.72 м (2H_{аром}), 7.80 д (1H_{аром}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.8 (CH_2), 47.6 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 49.6 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 79.8 (CH^2), 91.5 (CH^3), 109.6, 116.6 (2CH_{Ph}), 118.3 (CH), 120.1 (CH), 121.8 (CH), 124.3 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 129.20 (CH), 129.24 (2CH_{Ph}), 129.4, 132.1, 151.2, 151.4. Найдено, %: С 70.85; Н 5.92; N 10.70. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.93; Н 5.95; N 10.79.

транс-1-(2-Нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен-3-ил)-4-(*o*-толил)пиперазин (3c). Выход 260 мг (64%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 181–183°C (PhH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3055, 2960, 2814, 1624, 1597, 1554, 1490, 1465, 1456, 1355, 1267, 1197, 1136, 1076, 1026, 975, 927, 864, 813, 777, 763, 748, 723, 696, 611. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.34 с (3H, CH_3), 2.91–3.01 м (6H, CH_2N), 3.28–3.33 м (2H, CH_2N), 3.77 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 6.6 Гц), 3.83 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 10.8 Гц), 4.99 д (1H, H^3 , J 9.4 Гц), 5.28 д.д.д (1H, H^2 , J 10.8, 9.4, 6.6 Гц), 6.99 т (1H_{аром}, J 7.3 Гц), 7.02 д (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.12 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.15–7.20 м (2H_{аром}), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.52–7.56 м (1H_{аром}), 7.70 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.71 д (1H_{аром}, J 8.3 Гц), 7.80 д (1H_{аром}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 18.0 (CH_3), 28.9 (CH_2), 48.1 уш.с ($2\text{CH}_2\text{N}$), 51.9 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 79.8 (CH^2), 91.7 (CH^3), 109.6, 118.3 (CH), 119.3 (CH), 121.8 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.4, 131.1 (CH), 132.2, 132.8, 151.39, 151.48. Найдено, %: С

71.50; Н 6.24; N 10.34. $C_{24}H_{25}N_3O_3$. Вычислено, %: С 71.44; Н 6.25; N 10.41.

транс-1-(2-Нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]-хромен-3-ил)-4-(*m*-толил)пиперазин (3d). Выход 320 мг (79%), бесцветные кристаллы, т.пл. 180–182°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1599, 1584, 1557, 1495, 1468, 1416, 1314, 1277, 1252, 1233, 1188, 1175, 1144, 988, 957, 941, 820, 770, 746, 687. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.22 с (3H, CH_3), 2.83–2.95 м (2H, CH_2N), 3.03–3.20 м (2H, CH_2N), 3.64 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 10.6 Гц), 3.85 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 5.2 Гц), 5.14 д (1H, H^3 , J 9.2 Гц), 5.67 д.д.д (1H, H^2 , J 10.6, 9.2, 5.2 Гц), 6.58 д (1H_{аром}, J 7.1 Гц), 6.72 д (1H_{аром}, J 8.2 Гц), 6.75 с (1H_{аром}), 7.04–7.10 м (2H_{аром}), 7.37–7.41 м (2H_{аром}), 7.50–7.54 м (2H_{аром}), 7.75 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.82–7.86 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 22.0 (CH_3), 28.3 (CH_2), 47.5 (2 CH_2N), 49.2 (2 CH_2N), 79.5 (CH^2), 91.2 (CH^3), 111.1, 113.4 (CH), 117.0 (CH), 118.7 (CH), 120.4 (CH), 122.7 (CH), 124.5 (CH), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH, C), 132.4, 138.5, 151.1, 151.5. Найдено, %: С 71.37; Н 6.24; N 10.33. $C_{24}H_{25}N_3O_3$. Вычислено, %: С 71.44; Н 6.25; N 10.41.

транс-1-(2-Хлорфенил)-4-(2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиперазин (3e). Выход 325 мг (77%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 185–187°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2827, 1624, 1585, 1556, 1475, 1456, 1440, 1379, 1315, 1232, 1193, 1074, 1062, 1039, 1024, 931, 806, 746, 723, 688, 659. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.99–3.13 м (6H, CH_2N), 3.32–3.36 м (2H, CH_2N), 3.77 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 6.6 Гц), 3.83 д.д (1H, H^1 , J 15.8, 10.6 Гц), 4.99 д (1H, H^3 , J 9.4 Гц), 5.27 д.д.д (1H, H^2 , J 10.6, 9.4, 6.6 Гц), 6.98 т.д (1H_{аром}, J 7.8, 1.4 Гц), 7.05 д.д (1H_{аром}, J 8.2, 1.4 Гц), 7.11 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.22 д.д (1H_{аром}, J 7.6, 1.4 Гц), 7.37 д.д (1H_{аром}, J 7.8, 1.4 Гц), 7.39–7.43 м (1H_{аром}), 7.51–7.56 м (1H_{аром}), 7.69–7.72 м (2H_{аром}), 7.80 д (1H_{аром}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 28.8 (CH_2), 47.8 уш.с (2 CH_2N), 51.4 (2 CH_2N), 79.8 (CH^2), 91.6 (CH^3), 109.6, 118.4 (CH), 120.6 (CH), 121.7 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9, 129.2 (CH), 129.4, 130.7 (CH), 132.1, 149.3, 151.3. Найдено, %: С 65.15; Н 5.19; N 9.84. $C_{23}H_{22}ClN_3O_3$. Вычислено, %: С 65.17; Н 5.23; N 9.91.

транс-1-[3-(Трифторметил)-4-хлорфенил]-4-(2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)-пиперазин (3f). Выход 393 мг (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 203–205°C (ДМФА–MeOH, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1599, 1555, 1489, 1300, 1260, 1236, 1194, 1173, 1144, 1119, 1076, 1065, 1022, 980, 961, 943, 860, 814, 779, 772, 750. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.86–2.93 м (2H, CH_2N), 3.15–3.29 м (6H, CH_2N), 3.64 д.д (1H, H^1 , J 16.0, 10.3 Гц), 3.85 д.д (1H, H^1 , J 16.0, 6.0 Гц), 5.17 д (1H, H^3 , J 9.2 Гц), 5.70 д.д.д (1H, H^2 , J 10.3, 9.2, 6.0 Гц), 7.09 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.21 д.д (1H_{аром}, J 8.9, 2.9 Гц), 7.26 д (1H_{аром}, J 2.9 Гц), 7.37–7.41 м (1H_{аром}), 7.47 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.50–7.54 м (1H_{аром}), 7.75 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.82–7.86 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.3 (CH_2), 47.2 (2 CH_2N), 48.3 (2 CH_2N), 79.5 (CH^2), 91.1 (CH^3), 111.1, 114.3 к (CH, $^3J_{CF}$ 5.7 Гц), 118.6 (CH), 119.4, 120.5 (CH), 122.8 (CH), 123.6 к (CF_3 , $^1J_{CF}$ 271.3 Гц), 124.5 (CH), 127.4 к (CCF_3 , $^2J_{CF}$ 29.6 Гц), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3, 132.4, 132.5 (CH), 150.2, 151.1. Найдено, %: С 58.55; Н 4.27; N 8.46. $C_{24}H_{21}ClF_3N_3O_3$. Вычислено, %: С 58.60; Н 4.30; N 8.54.

транс-1-(2-Метоксифенил)-4-(2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиперазин (3g). Выход 330 мг (79%), бесцветные кристаллы, т.пл. 183–185°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624, 1597, 1555, 1504, 1462, 1454, 1381, 1358, 1315, 1267, 1236, 1198, 1140, 1117, 1076, 1055, 1024, 976, 949, 928, 812, 779, 743. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.80–2.98 м (6H, CH_2N), 3.15–3.22 м (2H, CH_2N), 3.64 д.д (1H, H^1 , J 16.0, 10.8 Гц), 3.76 с (3H, CH_3O), 3.85 д.д (1H, H^1 , J 16.0, 5.7 Гц), 5.12 д (1H, H^3 , J 9.2 Гц), 5.66 д.д.д (1H, H^2 , J 10.8, 9.2, 5.7 Гц), 6.82–6.96 м (4H_{аром}), 7.12 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.37–7.41 м (1H_{аром}), 7.50–7.54 м (1H_{аром}), 7.76 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.82–7.87 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.4 (CH_2), 47.7 уш.с (2 CH_2N), 50.8 (2 CH_2N), 55.9 (CH_3O), 79.5 (CH^2), 91.3 (CH^3), 111.0, 112.4 (CH), 118.7 (2CH), 121.4 (CH), 122.7 (CH), 123.1 (CH), 124.4 (CH), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3, 132.4, 141.6, 151.2, 152.6. Найдено, %: С 68.66; Н 5.97; N 9.95. $C_{24}H_{25}N_3O_4$. Вычислено, %: С 68.72; Н 6.01; N 10.02.

транс-1-{4-[4-(2-Нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-ил)пиперазин-1-ил]фенил}этан-

1-он (3h). Выход 375 мг (87%), бесцветные кристаллы, т.пл. 201–203°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2833, 1658, 1622, 1595, 1548, 1512, 1465, 1444, 1419, 1388, 1359, 1319, 1280, 1238, 1219, 1209, 1190, 1145, 1109, 1076, 1064, 1051, 1022, 975, 950, 923, 887, 862, 815, 802, 777, 769. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.43 с (3H, CH_3), 2.85–2.92 м (2H, CH_2N), 3.14–3.22 м (2H, CH_2N), 3.26–3.40 м (4H, CH_2N), 3.64 д.д. (1H, H^1 , J 15.8, 10.5 Гц), 3.85 д.д. (1H, H^1 , J 15.8, 6.0 Гц), 5.17 д. (1H, H^3 , J 9.2 Гц), 5.69 д.д.д. (1H, H^2 , J 10.5, 9.2, 6.0 Гц), 6.97 д. ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.7 Гц), 7.07 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.36–7.40 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.50–7.54 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.72 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.76 д. ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.7 Гц), 7.82–7.85 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26.7 (CH_3), 28.3 (CH_2), 47.2 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 47.5 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 79.5 (CH^2), 91.2 (CH^3), 111.0, 113.9 (2CH), 118.6 (CH), 122.7 (CH), 124.5 (CH), 127.4, 127.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3, 130.6 (2CH), 132.4, 151.1, 154.3, 196.2 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 69.62; H 5.80; N 9.63. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 69.59; H 5.84; N 9.74.

3-Аминоциклогекс-2-ен-1-оны 6a, b (общая методика). К суспензии 1 ммоль бензохромена **1a**, **c** (227 мг **1a**, 361 мг **1c**) в 10 мл MeCN прибавляли 140 мг (1 ммоль) 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**5**), смесь нагревали при кипении в течение 12 ч и затем выдерживали при -10°C в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ледяным MeOH и сушили на воздухе при комнатной температуре. Для очистки продукт растворяли в минимальном количестве CH_2Cl_2 и осаждали двукратным по объему количеством MeOH.

3-Амино-5,5-диметил-2-(транс-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил)циклогекс-2-ен-1-он (6a). Выход 220 мг (60%), бесцветные кристаллы, т.пл. 209–210°C (MeOH– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3464, 3321, 1651, 1593, 1556, 1512, 1465, 1425, 1388, 1342, 1327, 1303, 1257, 1226, 1172, 1143, 1072, 1022, 993, 862, 812, 779, 769, 754. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.90 с (3H, CH_3), 0.91 с (3H, CH_3), 2.00 уш.с (2H, CH_2), 2.27 д. (2H, CH_2 , J 3.4 Гц), 3.54 д.д. (1H, $\text{H}^1_{\text{хромен}}$, J 15.8, 11.0 Гц), 3.84 д.д. (1H, $\text{H}^1_{\text{хромен}}$, J 15.8, 5.7 Гц), 5.43 д. (1H, $\text{H}^3_{\text{хромен}}$, J 9.8 Гц), 6.05 д.д.д. (1H, H^2 , J 11.0, 9.8, 5.7 Гц), 7.06 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.09

уш.с (2H, NH_2), 7.36–7.40 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.50–7.54 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.72 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.81–7.86 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.1 (2CH_3), 29.1 ($\text{CH}_{2\text{хромен}}$), 31.5 (CMe_2), 43.6 (CH_2), 50.8 (CH_2), 71.9 ($\text{CH}^3_{\text{хромен}}$), 79.8 ($\text{CH}^3_{\text{хромен}}$), 99.5 ($\text{C}=\text{CN}$), 111.4, 119.0 (CH), 122.6 (CH), 124.3 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.2, 132.7, 152.6 ($\text{C}^4_{\text{хромен}}$), 165.1 ($\text{C}=\text{CN}$), 192.8 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 68.77; H 5.99; N 7.57. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.84; H 6.05; N 7.65.

2-{транс-8-(Адамантан-1-ил)-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил}-3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (6b). Выход 320 мг (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 237–239°C (с разл.) (MeOH– CH_2Cl_2 , 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3439, 3316, 3186, 2895, 2847, 1653, 1601, 1558, 1474, 1433, 1408, 1389, 1371, 1344, 1317, 1290, 1229, 1150, 1076, 1026, 995, 964, 885, 818, 799, 775. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.90 с (3H, CH_3), 0.91 с (3H, CH_3), 1.74 уш.с (6H, $\text{CH}_{2\text{Ад}}$), 1.93 уш.с (6H, $\text{CH}_{2\text{Ад}}$), 2.00 д. (2H, CH_2 , J 2.1 Гц), 2.06 уш.с (3H, $\text{CH}_{\text{Ад}}$), 2.27 д. (2H, CH_2 , J 3.7 Гц), 3.52 д.д. (1H, $\text{H}^1_{\text{хромен}}$, J 15.8, 11.0 Гц), 3.81 д.д. (1H, $\text{H}^1_{\text{хромен}}$, J 15.8, 5.7 Гц), 5.40 д. (1H, $\text{H}^3_{\text{хромен}}$, J 9.8 Гц), 6.04 д.д.д. (1H, H^2 , J 11.0, 9.8, 5.7 Гц), 7.01 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.09 уш.с (2H, NH_2), 7.60 д.д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9, 2.1 Гц), 7.68 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.70 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 2.1 Гц), 7.76 д. ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.12 (CH_3), 28.15 (CH_3), 28.9 ($3\text{CH}_{\text{Ад}}$), 29.1 ($\text{CH}_{2\text{хромен}}$), 31.5 (CMe_2), 36.2 ($\text{C}_{\text{Ад}}$), 36.8 ($3\text{CH}_{2\text{Ад}}$), 43.1 ($3\text{CH}_{2\text{Ад}}$), 43.6 (CH_2), 50.8 (CH_2), 71.9 ($\text{CH}^3_{\text{хромен}}$), 79.8 ($\text{CH}^3_{\text{хромен}}$), 99.5 ($\text{C}=\text{CN}$), 111.0, 118.6 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (CH), 125.4 (CH), 128.7 (CH), 129.3, 130.9, 146.7 ($\text{C}^8_{\text{хромен}}$), 152.1 ($\text{C}^4_{\text{хромен}}$), 165.1 ($\text{C}=\text{CN}$), 192.8 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 74.41; H 7.22; N 5.51. $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.37; H 7.25; N 5.60.

Нитроенамины 4a–h (общая методика). К раствору 1 ммоль нитрохромена **1a**, **c–e** (227 мг **1a**, 361 мг **1c**, 283 мг **1d**, 177 мг **1e**) в 4 мл дихлорэтана прибавляли при перемешивании раствор 1 ммоль первичного ароматического амина (93 мг анилина, 172 мг 4-броманилина, 123 мг 4-метоксианилина, 185 мг 4-феноксианилина, 143 мг 2-аминонафталина) в 4 мл диоксана. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали.

вали из смеси ДМФА–EtOH или MeOH (в случае продукта **4h**).

1-[2-Нитро-3-(фениламино)аллил]нафталин-2-ол (4a). Выход 240 мг (75%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 190–192°C (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–3100, 1641, 1589, 1516, 1501, 1476, 1450, 1427, 1373, 1339, 1323, 1312, 1267, 1215, 1196, 1157, 945, 858, 808, 752, 741, 718, 684. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:1): 4.19 с (2H, CH_2 , *Z*), 4.38 с (2H, CH_2 , *E*), 7.04–7.46 м ($16\text{H}_{\text{аром}}$, =CHN, *Z*), 7.65–7.79 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.95 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.2 Гц), 8.11 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.5 Гц), 8.70 д (1H , =CHN, *E*, *J* 12.1 Гц), 9.74 уш.д (1H , NH, *E*, *J* 13.3 Гц), 9.94 с (1H , OH, *Z*), 10.46 уш.с (1H , OH, *E*), 10.91 д (1H , NH, *Z*, *J* 13.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.6 (CH_2 , *E*), 25.4 (CH_2 , *Z*), 115.3, 115.9, 117.0 (CH), 118.1 (CH), 118.6 (CH), 122.1, 123.1 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.8, 128.7, 128.87 (CH), 128.90 (CH), 129.0, 129.2 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 133.7, 134.0, 139.7 (CH), 139.9 (CH), 140.3, 140.7, 152.7, 153.8. Найдено, %: C 71.29; H 5.01; N 8.67. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.24; H 5.03; N 8.74.

1-{3-[(4-Бромфенил)амино]-2-нитроаллил}-нафталин-2-ол (4b). Выход 287 мг (72%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 199–201°C (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3263, 3059, 1639, 1583, 1517, 1489, 1429, 1340, 1232, 1161, 1138, 1070, 979, 954, 854, 808, 736, 709, 613. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:1.15): 4.17 с (2H, CH_2 , *Z*), 4.35 с (2H, CH_2 , *E*), 7.06 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.14 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.7 Гц), 7.17 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.23–7.31 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$, =CHN, *Z*), 7.40–7.47 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.52 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.65 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.70 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.7 Гц), 7.73–7.78 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.97 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.5 Гц), 8.12 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.5 Гц), 8.65 д (1H , =CHN, *E*, *J* 12.8 Гц), 9.80 уш.д (1H , NH, *E*, *J* 12.8 Гц), 9.91 с (1H , OH, *Z*), 10.36 уш.с (1H , OH, *E*), 10.89 д (1H , NH, *Z*, *J* 13.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.7 (CH_2 , *E*), 25.6 (CH_2 , *Z*), 115.3, 115.7, 117.1, 118.1 (CH), 118.6 (CH), 119.1 (CH), 120.2 (CH), 122.7, 123.0 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.5, 128.7, 128.80 (CH), 128.85 (CH), 128.88 (CH),

128.9 (CH), 129.1 (CH), 132.86 (CH), 132.95 (CH), 133.6, 134.0, 139.2 (CH), 139.5 (CH), 139.8, 140.3, 152.8, 153.8. Найдено, %: C 57.10; H 3.84; N 6.95. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 57.16; H 3.79; N 7.02.

1-{3-[(4-Метоксифенил)амино]-2-нитроаллил}нафталин-2-ол (4c). Выход 280 мг (80%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 185–187°C (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–3000, 1636, 1589, 1510, 1431, 1387, 1375, 1346, 1300, 1236, 1217, 1167, 1151, 1136, 1057, 1034, 995, 970, 878, 866, 822, 810, 791, 750. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (*Z/E* = 1.5:1) (*Z*-изомер): 3.66 с (3H, CH_3O), 4.16 с (2H, CH_2), 6.83 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.00 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.15 д (1H , =CHN, *J* 13.7 Гц), 7.18 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.24–7.28 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.41–7.45 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.70 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.77 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.93 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.5 Гц), 9.91 с (1H , OH), 10.99 д (1H , NH, *J* 13.7 Гц). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (*E*-изомер): 3.71 с (3H, CH_3O), 4.35 с (2H, CH_2), 6.94 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.16 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.9 Гц), 7.23–7.26 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.39–7.43 м ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.66 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.7 Гц), 7.74 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.0 Гц), 8.12 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J* 8.5 Гц), 8.63 д (1H , =CHN, *J* 14.0 Гц), 9.73 уш.д (1H , NH, *J* 14.0 Гц), 10.47 уш.с (1H , OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.5 (CH_2 , *E*), 25.4 (CH_2 , *Z*), 55.9 (CH_3O), 115.36 (CH), 115.44, 115.5 (CH), 116.1, 118.1 (CH), 118.6 (CH), 119.8 (CH), 121.2, 123.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.7, 128.81 (CH), 128.85 (CH), 128.90 (CH), 129.03, 129.1 (CH), 133.5, 133.7, 134.0, 140.7 (CH), 140.8 (CH), 152.3 (C–O), 153.8 (C–O), 156.6 (C–O), 157.3 (C–O). Найдено, %: C 68.47; H 5.15; N 7.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.56; H 5.18; N 8.00.

1-{2-Нитро-3-[(4-феноксифенил)амино]аллил}нафталин-2-ол (4d). Выход 350 мг (85%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 173–175°C (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3500–3100, 1645, 1587, 1506, 1489, 1466, 1437, 1429, 1389, 1375, 1337, 1315, 1308, 1244, 1233, 1202, 1192, 1161, 1111, 1072, 1061, 947, 854, 833, 808, 741, 719, 710, 687. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1.1:1): 4.17 с (2H, CH_2 , *Z*), 4.36 с (2H, CH_2 , *E*), 6.91–7.45 м ($11\text{H}_{\text{аром}}$ для *E*-изомера и $10\text{H}_{\text{аром}}$, =CHN для *Z*-изомера), 7.66 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, *J*

8.9 Гц), 7.69 д ($1H_{\text{аром}}$, J 8.9 Гц), 7.73–7.78 м ($2H_{\text{аром}}$), 7.95 д ($1H_{\text{аром}}$, Z , J 8.7 Гц), 8.12 д ($1H_{\text{аром}}$, E , J 8.5 Гц), 8.66 д ($1H$, =CHN, E , J 13.8 Гц), 9.80 уш.д ($1H$, NH, E , J 13.8 Гц), 9.92 с ($1H$, OH, Z), 10.42 уш.с ($1H$, OH, E), 10.91 д ($1H$, NH, Z , J 13.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров): 21.6 (CH_2 , E), 25.4 (CH_2 , Z), 115.4, 115.9, 118.1 (CH), 118.6 (CH), 118.77 (CH), 118.84 (CH), 120.0 (CH), 120.5 (CH), 120.9 (CH), 121.8, 123.1 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 124.0 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.5, 128.7, 128.80 (CH), 128.85 (CH), 128.90 (CH), 129.0, 129.1 (CH), 130.6 (CH), 133.7, 134.0, 136.1, 136.7, 140.1 (CH), 140.3 (CH), 152.7, 153.1, 153.8, 154.1, 157.3, 157.7. Найдено, %: С 72.86; Н 4.84; N 6.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 72.80; Н 4.89; N 6.79.

1-[3-(Нафталин-2-иламино)-2-нитроаллил]-нафталин-2-ол (4е). Выход 319 мг (86%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 218–220°C (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3302, 3037, 1649, 1598, 1581, 1521, 1469, 1446, 1421, 1338, 1313, 1251, 1236, 1211, 1174, 1089, 1053, 981, 966, 954, 887, 854, 802, 746. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров, $Z/E = 1:1.2$): 4.23 с ($2H$, CH_2 , Z), 4.42 с ($2H$, CH_2 , E), 7.17–7.94 м ($13H_{\text{аром}}$ для E -изомера и $12H_{\text{аром}}$, =CHN для Z -изомера), 8.02 д ($1H_{\text{аром}}$, Z , J 8.7 Гц), 8.15 д ($1H_{\text{аром}}$, E , J 8.7 Гц), 8.86 д ($1H$, =CHN, E , J 11.5 Гц), 9.97 уш.с ($2H$, NH, E , OH, Z), 10.50 уш.с ($1H$, OH, E), 11.07 д ($1H$, NH, Z , J 13.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров): 21.7 (CH_2 , E), 25.6 (CH_2 , Z), 112.2 (CH), 114.2 (CH), 115.4, 115.9, 118.2 (CH), 118.3 (CH), 118.62 (CH), 118.65 (CH), 122.5, 123.1 (CH), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.61 (CH), 127.67 (CH), 128.2 (CH), 128.3, 128.7, 128.87 (CH), 128.90 (CH), 129.0, 129.1 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.5, 130.9, 133.77, 133.83, 134.0, 134.3, 138.1, 139.7 (CH), 140.0 (CH), 152.8, 153.9. Найдено, %: С 74.57; Н 4.85; N 7.47. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74.58; Н 4.90; N 7.56.

6-(Адамантан-1-ил)-1-[3-(4-метоксифенил)-амино]-2-нитроаллил}нафталин-2-ол (4ф). Выход 450 мг (93%), желтые кристаллы, т.пл. 212–214°C (с разл.) (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300–3000, 2897, 2843, 1641, 1609, 1512, 1466, 1389, 1341, 1310, 1296, 1250, 1240, 1219,

1165, 1144, 1113, 1063, 1034, 984, 968, 880, 824, 808, 787, 762, 700. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров, $Z/E = 1.3:1$): 1.71 с ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, E и $6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, Z), 1.89 с ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, E и $6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, Z), 2.03 с ($3H$, CH_{Ad} , E и $3H$, CH , Z), 3.65 с ($3H$, CH_3O , Z), 3.71 с ($3H$, CH_3O , E), 4.15 с ($2H$, CH_2 , Z), 4.34 с ($2H$, CH_2 , E), 6.82 д ($2H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 6.93 ($2H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 6.99 ($2H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 7.11–7.15 м ($1H_{\text{аром}}$, Z и $1H_{\text{аром}}$, E), 7.16 д ($1H$, =CHN, Z , J 14.0 Гц), 7.23 д ($2H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 7.49–7.63 м ($3H_{\text{аром}}$, E и $2H_{\text{аром}}$, Z), 7.66 д ($1H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 7.86 д ($1H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 8.04 ($1H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 8.62 д ($1H$, =CHN, E , J 13.5 Гц), 9.69 уш.д ($1H$, NH, E , J 14.6 Гц), 9.76 с ($1H$, OH, Z), 10.38 уш.с ($1H$, OH, E), 10.99 д ($1H$, NH, Z , J 14.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров): 21.5 (CH_2 , E), 25.4 (CH_2 , Z), 28.9 (3CH_{Ad} , Z и 3CH_{Ad} , E), 36.0 (C_{Ad} , Z и C_{Ad} , E), 36.8 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$, Z и $3\text{CH}_{2\text{Ad}}$, E), 43.1 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$, Z и $3\text{CH}_{2\text{Ad}}$, E), 55.9 (CH_3O , Z и CH_3O , E), 115.2, 115.3 (2CH , Z), 115.5 (2CH , E), 115.7, 117.8 (CH), 118.4 (CH), 118.6 (2CH , E), 119.8 (2CH , Z), 121.3, 123.3 (CH), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 126.9, 128.7, 128.9 (CH), 129.1, 129.2 (CH), 131.9, 132.2, 133.6, 134.0, 140.6 (CH), 140.8 (CH), 145.4, 145.5, 151.9, 153.2, 156.6, 157.3. Найдено, %: С 74.44; Н 6.65; N 5.67. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.36; Н 6.66; N 5.78.

6-(трет-Бутил)-1-[3-(4-метоксифенил)амино]-2-нитроаллил}нафталин-2-ол (4г). Выход 285 мг (70%), оранжевые кристаллы, т.пл. 189–191°C (с разл.) (ДМФА–EtOH, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300–2800, 1643, 1612, 1514, 1439, 1385, 1346, 1298, 1260, 1244, 1204, 1171, 1157, 1146, 1057, 1034, 984, 966, 926, 887, 876, 820, 806, 789, 760. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров, $Z/E = 1.3:1$): 3.66 с ($3H$, CH_3O , Z), 3.71 с ($3H$, CH_3O , E), 4.15 с ($2H$, CH_2 , Z), 4.34 с ($2H$, CH_2 , E), 6.83 д ($2H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 6.93 д ($2H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 7.00 д ($2H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 7.11–7.15 м ($1H_{\text{аром}}$, Z и $1H_{\text{аром}}$, E), 7.17 д ($1H$, =CHN, Z , J 13.7 Гц), 7.23 д ($2H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 7.51–7.67 м ($3H_{\text{аром}}$, E и $3H_{\text{аром}}$, Z), 7.87 д ($1H_{\text{аром}}$, Z , J 8.9 Гц), 8.04 ($1H_{\text{аром}}$, E , J 8.9 Гц), 8.62 д ($1H$, =CHN, E , J 14.0 Гц), 9.69 уш.д ($1H$, NH, E , J 14.2 Гц), 9.77 с ($1H$, OH, Z), 10.40 уш.с ($1H$, OH, E), 10.99 д ($1H$, NH, Z , J 13.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь E - и Z -изомеров): 21.5 (CH_2 , E), 25.4

(CH₂, *Z*), 31.6 (CH₃), 34.7 (CMe₃), 55.9 (CH₃O), 115.25, 115.32 (CH), 115.5 (CH), 115.7, 117.9 (CH), 118.46 (CH), 118.55 (CH), 119.8 (CH), 121.3, 123.4 (CH), 123.66 (CH), 123.71 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 126.8, 128.6, 128.8 (CH), 128.9, 129.1 (CH), 131.8, 132.1, 133.6, 134.0, 140.6 (CH), 140.9 (CH), 145.1, 145.2, 151.9, 153.2, 156.6, 157.3. Найдено, %: С 70.85; Н 6.44; N 6.80. C₂₄H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 70.92; Н 6.45; N 6.89.

2-{3-[(4-Метоксифенил)амино]-2-нитроаллил}фенол (4h). Выход 243 мг (81%), оранжевые кристаллы, т.пл. 163–165°C (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–2800, 1639, 1607, 1593, 1512, 1456, 1421, 1389, 1331, 1296, 1229, 1153, 1111, 1092, 1032, 970, 908, 874, 862, 825, 750. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:2): 3.68 с (1H, CH₂, *Z* и 1H, CH₂, *E*), 3.71 с (3H, CH₃O, *E*), 3.72 с (3H, CH₃O, *Z*), 3.89 с (1H, CH₂, *Z* и 1H, CH₂, *E*), 6.65–7.03 м (6H_{аром}, *Z* и 6H_{аром}, *E*), 7.25 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.36 д (2H_{аром}, *Z*, *J* 8.9 Гц), 7.91 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.8 Гц), 8.73 д (1H, =CHN, *E*, *J* 13.5 Гц), 9.44 с (1H, OH, *Z*), 9.61 с (1H, OH, *E*), 9.72 уш.д (1H, NH, *E*, *J* 13.5 Гц), 11.04 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 25.7 (CH₂, *E*), 30.7 (CH₂, *Z*), 55.9 (CH₃O), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 115.4 (CH), 118.9 (CH), 119.2 (CH), 119.4 (CH), 120.0 (CH), 120.8, 124.5, 125.3, 125.4, 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 130.0 (CH), 133.5, 134.3, 141.2 (CH), 141.9 (CH), 155.5, 155.7, 156.5, 157.3. Найдено, %: С 64.07; Н 5.31; N 9.25. C₁₆H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 63.99; Н 5.37; N 9.33.

2-(2-Ариламино-1-нитровинил)фенолы 8a–g (общая методика). К раствору 1 ммоль 3-нитробензофурана **7a–c** (163 мг **7a**, 221 мг **7b**, 332 мг **7c**) в 5 мл дихлорэтана прибавляли при перемешивании 1 ммоль первичного ароматического амина (93 мг анилина, 172 мг 4-броманилина, 123 мг 4-метоксианилина). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из MeOH. В случае ацетоксипроизводных **8c**, **d** растворитель отгоняли при пониженном давлении и остаток очищали перекристаллизацией из MeOH.

2-{2-[(4-Бромфенил)амино]-1-нитровинил}-фенол (8a). Выход 225 мг (67%), желтые кристал-

лы, т.пл. 131–132°C (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500–3000, 1639, 1609, 1585, 1489, 1450, 1418, 1362, 1325, 1217, 1134, 1096, 1074, 1024, 1007, 988, 955, 837, 814, 752. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:2.5): 6.77–6.90 м (2H_{аром}, *Z* и 2H_{аром}, *E*), 7.09–7.25 м (2H_{аром}, *Z* и 2H_{аром}, *E*), 7.27 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.45 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.49 с (4H_{аром}, *Z*), 7.83 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.5 Гц), 8.70 д (1H, =CHN, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.26 д (1H, NH, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.55 с (1H, OH, *E*), 9.56 с (1H, OH, *Z*), 10.94 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 115.7, 115.9 (CH), 116.5 (CH), 116.8, 116.9, 119.2 (CH), 119.7 (CH), 120.6 (CH), 122.6, 127.1, 130.4 (CH), 131.1 (CH), 132.6 (CH), 132.9 (CH), 133.1 (CH), 139.7, 139.9 (CH), 140.1 (CH), 140.7, 156.7, 156.8. Найдено, %: С 50.21; Н 3.27; N 8.28. C₁₄H₁₁BrN₂O₃. Вычислено, %: С 50.17; Н 3.31; N 8.36.

2-{2-[(4-Метоксифенил)амино]-1-нитровинил}фенол (8b). Выход 220 мг (77%), оранжевые кристаллы, т.пл. 138–139°C (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–2800, 1638, 1607, 1591, 1516, 1450, 1360, 1317, 1300, 1256, 1219, 1177, 1124, 1103, 1028, 959, 876, 822, 810, 750. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:1.7): 3.69 с (3H, CH₃O, *E*), 3.71 с (3H, CH₃O, *Z*), 6.77–7.26 м (6H_{аром}, *Z* и 8H_{аром}, *E*), 7.44 д (2H_{аром}, *Z*, *J* 8.9 Гц), 7.78 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.7 Гц), 8.68 д (1H, =CHN, *E*, *J* 14.2 Гц), 9.20 д (1H, NH, *E*, *J* 14.2 Гц), 9.49 с (1H, OH, *E*), 9.53 с (1H, OH, *Z*), 11.11 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 55.83 (CH₃O, *E*), 55.90 (CH₃O, *Z*), 115.2 (CH), 115.9 (CH), 116.5 (CH), 117.2, 119.2 (CH), 119.4 (CH), 119.7 (CH), 120.1 (CH), 120.9, 121.1, 125.3, 130.2 (CH), 130.9 (CH), 132.9 (CH), 133.2 (CH), 133.3, 134.6, 141.5 (CH), 141.6 (CH), 156.5, 156.6, 157.2. Найдено, %: С 62.88; Н 4.87; N 9.70. C₁₅H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 62.93; Н 4.93; N 9.79.

(3-{2-[(4-Бромфенил)амино]-1-нитровинил}-4-гидроксифенил)ацетат (8c). Выход 240 мг (61%), желтые кристаллы, т.пл. 155–157°C (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500–3100, 1746, 1721, 1649, 1618, 1591, 1508, 1493, 1429, 1373, 1350, 1335, 1223, 1188, 1159, 1072, 922, 831, 816, 787, 766, 754. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.

(смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:2.15): 2.187 с (3H, CH₃, *E*), 2.191 с (3H, CH₃, *Z*), 6.82 д (1H_{аром}, *Z*, *J* 8.7 Гц), 6.89 д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.7 Гц), 6.89 д (1H_{аром}, *E*, *J* 3.0 Гц), 6.95 д.д (1H_{аром}, *Z*, *J* 8.7, 3.0 Гц), 7.00 д (1H_{аром}, *Z*, *J* 3.0 Гц), 7.02 д.д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.7, 3.0 Гц), 7.28 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.46 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.50 с (4H_{аром}, *Z*), 7.84 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.7 Гц), 8.70 д (1H, =CHN, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.39 д (1H, NH, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.66 с (1H, OH, *E*), 9.67 с (1H, OH, *Z*), 10.97 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.31 (CH₃, *Z*), 21.36 (CH₃, *E*), 115.9, 116.1 (CH), 116.8 (CH), 117.1, 118.6, 119.8 (CH), 120.8 (CH), 121.0, 121.7, 123.5 (CH), 124.3 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.1, 132.62 (CH), 132.66 (CH), 139.6, 140.3 (CH), 140.56 (CH), 140.62, 142.7, 143.1, 154.3 (C–OH), 169.90 (C=O), 169.98 (C=O). Найдено, %: С 48.94; Н 3.28; N 7.06. С₁₆H₁₃BrN₂O₅. Вычислено, %: С 48.88; Н 3.33; N 7.12.

(4-Гидрокси-3-{2-[(4-метоксифенил)амино]-1-нитровинил}фенил)ацетат (8d). Выход 275 мг (80%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 144–146°C (MeOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3500–3200, 1748, 1639, 1595, 1516, 1466, 1425, 1383, 1346, 1315, 1254, 1231, 1211, 1163, 1128, 1101, 1020, 984, 928, 922, 897, 874, 864, 827, 810, 789, 766. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:1.4): 2.19 с (3H, CH₃, *E* и 3H, CH₃, *Z*), 3.70 с (3H, CH₃O, *E*), 3.71 с (3H, CH₃O, *Z*), 6.81–7.02 м (5H_{аром}, *Z* и 5H_{аром}, *E*), 7.24 д (2H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.45 д (2H_{аром}, *Z*, *J* 8.9 Гц), 7.82 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 14.0 Гц), 8.67 д (1H, =CHN, *E*, *J* 14.2 Гц), 9.33 д (1H, NH, *E*, *J* 14.2 Гц), 9.59 с (1H, OH, *E*), 9.62 с (1H, OH, *Z*), 11.12 д (1H, NH, *Z*, *J* 14.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.31 (CH₃, *Z*), 21.36 (CH₃, *E*), 55.84 (CH₃O, *E*), 55.89 (CH₃O, *Z*), 116.2 (CH), 116.8 (CH), 117.5, 119.6 (CH), 120.2, 120.3 (CH), 121.2, 123.3, 124.0 (CH), 124.3, 125.5 (CH), 125.7 (CH), 133.3, 134.5, 141.7 (CH), 142.0 (CH), 142.7, 143.1, 154.24, 154.26, 156.6, 157.3, 169.9 (C=O, *E*), 170.0 (C=O, *Z*). Найдено, %: С 59.36; Н 4.64; N 8.05. С₁₇H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 59.30; Н 4.68; N 8.14.

***N*-{4-Гидрокси-3-[1-нитро-2-(фениламино)-винил]фенил}-4-метилбензолсульфонамид (8e).** Выход 294 мг (69%), желтые кристаллы, т.пл.

187–188°C (MeOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3418, 3294, 1643, 1593, 1497, 1369, 1296, 1269, 1234, 1146, 1018, 961, 910, 868, 818, 748, 675, 660, 629. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:2.4): 2.21 с (3H, CH₃, *E*), 2.26 с (3H, CH₃, *Z*), 6.69–7.56 м (12H_{аром}, *Z*, 12H_{аром}, *E*), 7.69 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.7 Гц), 8.67 д (1H, =CHN, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.20 д (1H, NH, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.50 с (1H, OH, *E*), 9.54 с (1H, OH, *Z*), 9.69 с (1H, NH_{Тs}, *E*, 1H NH_{Тs}, *Z*), 10.98 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.40 (CH₃, *E*), 21.45 (CH₃, *Z*), 116.3 (CH), 117.0 (CH), 117.2, 117.8 (CH), 118.6 (CH), 120.8, 121.2, 124.2 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.7, 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 129.0, 129.4, 129.96 (CH), 130.01 (CH), 137.3, 137.4, 140.0, 140.7 (CH), 140.9 (CH), 141.1, 143.3, 143.4, 154.1, 154.2. Найдено, %: С 59.29; Н 4.45; N 9.80; S 7.43. С₂₁H₁₉N₃O₅S. Вычислено, %: С 59.28; Н 4.50; N 9.88; S 7.54.

***N*-{3-{2-[(4-Бромфенил)амино]-1-нитровинил}-4-гидроксифенил}-4-метилбензолсульфонамид (8f).** Выход 450 мг (89%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 181–183°C (MeOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3296, 1643, 1593, 1498, 1431, 1369, 1296, 1269, 1232, 1145, 1105, 1089, 962, 912, 866, 852, 831, 819, 800, 771, 756, 746, 707, 677. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:2.7): 2.23 с (3H, CH₃, *E*), 2.26 с (3H, CH₃, *Z*), 6.67–6.70 м (1H_{аром}, *Z*, 1H_{аром}, *E*), 6.76 д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 6.81 д (1H_{аром}, *Z*, *J* 2.3 Гц), 6.86 д.д (1H_{аром}, *Z*, *J* 8.9, 2.3 Гц), 6.97 д.д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.9, 2.3 Гц), 7.21–7.30 (4H_{аром}, *Z*, 4H_{аром}, *E*), 7.43–7.56 м (4H_{аром}, *Z*, 4H_{аром}, *E*), 7.67 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 13.5 Гц), 8.63 д (1H, =CHN, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.23 д (1H, NH, *E*, *J* 13.7 Гц), 9.53 с (1H, OH, *E*), 9.55 с (1H, OH, *Z*), 9.70 с (1H NH_{Тs}, *E*, 1H NH_{Тs}, *Z*), 10.94 д (1H, NH, *Z*, *J* 13.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.4 (CH₃), 115.9, 116.3 (CH), 117.0 (CH), 117.1, 119.8 (CH), 120.7 (CH), 121.7, 124.7 (CH), 125.5 (CH), 126.4, 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 129.0, 129.4, 129.96 (CH), 130.03 (CH), 132.7 (CH), 137.4, 139.6, 140.2 (CH), 140.4 (CH), 140.6, 143.3, 143.4, 154.2. Найдено, %: С 49.95; Н 3.57; N 8.41; S 6.27. С₂₁H₁₈BrN₃O₅S. Вычислено, %: С 50.01; Н 3.60; N 8.33; S 6.36.

***N*-(4-Гидрокси-3-{2-[(4-метоксифенил)амино]-1-нитровинил}фенил)-4-метилбензолсульфонамид (8g)**. Выход 300 мг (66%), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 179–180°C (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3431, 3327, 1643, 1516, 1497, 1477, 1429, 1368, 1315, 1296, 1256, 1236, 1144, 1115, 1090, 1032, 1020, 972, 829, 816, 802, 772, 750. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров, *Z/E* = 1:1.7): 2.23 с (3H, CH₃, *E*), 2.26 с (3H, CH₃, *Z*), 3.70 с (3H, CH₃O, *E*), 3.72 с (3H, CH₃O, *Z*), 6.68–6.70 м (1H_{аром}, *Z*, 1H_{аром}, *E*), 6.76 д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.7 Гц), 6.79 д (1H_{аром}, *Z*, *J* 2.8 Гц), 6.84–6.98 м (3H_{аром}, *E*, 4H_{аром}, *Z*), 7.21–7.24 м (3H_{аром}, *E*, 1H_{аром}, *Z*), 7.28 д (2H_{аром}, *Z*, *J* 8.0 Гц), 7.40 д (1H_{аром}, *E*, *J* 8.9 Гц), 7.53–7.58 м (2H_{аром}, *Z*, 2H_{аром}, *E*), 7.60 д (1H, =CHN, *Z*, *J* 14.0 Гц), 8.60 д (1H, =CHN, *E*, *J* 14.0 Гц), 9.15 д (1H, NH, *E*, *J* 14.0 Гц), 9.45 с (1H, OH, *E*), 9.50 с (1H, OH, *Z*), 9.68 с (1H NH_{Тs}, *E*, 1H, NH_{Тs}, *Z*), 11.07 д (1H, NH, *Z*, *J* 14.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д. (смесь *E*- и *Z*-изомеров): 21.4 (CH₃), 55.86 (CH₃O, *E*), 55.91 (CH₃O, *Z*), 115.2 (CH), 116.3 (CH), 116.9 (CH), 117.3, 119.5 (CH), 120.2 (CH), 121.0, 124.6 (CH), 125.2 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.9, 129.4, 129.96 (CH), 130.02 (CH), 133.3, 134.5, 137.3, 137.4, 141.67 (CH), 141.75 (CH), 143.3, 143.4, 154.0, 154.1, 156.6, 157.3. Найдено, %: С 57.96; Н 4.69; N 9.17; S 6.92. C₂₂H₂₁N₃O₆S. Вычислено, %: С 58.01; Н 4.65; N 9.23; S 7.04.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопряженное присоединение вторичных алифатических аминов и спиртов к β -нитрозамещенным 1*H*-бензо[*f*]хроменам протекает с сохранением дигидропиранового цикла, тогда как реакция с анилинами сопровождается его раскрытием. Взаимодействие 3-нитробензофуранов с первичными ароматическими аминами приводит к деароматизации фуранового цикла и образованию 2-(2-ариламино-1-нитровинил)фенолов. На основании спектров ЯМР ^1H предложены надежные критерии для идентификации *E*- и *Z*-форм полученных β -нитроенаминов, а также *цис*- и *транс*-изомеров синтезированных 3-алкокси- и 3-аминобензохроменов. Предложенный метод получения 2-гидроксифенил- и (2-гидрокси-1-нафтил)метилзамещенных β -нитроенаминов характеризуется хорошими выходами, мягкими условиями проте-

кания реакции, отсутствием катализатора, простой обработки без использования колоночной хроматографии, 100% атомной экономией, поскольку все атомы реагирующих веществ входят в состав продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10109).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Осипов Дмитрий Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9217-0792>

Артеменко Алина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6828-6629>

Корженко Кирилл Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2482-0674>

Рашепкина Дарья Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6150-4745>

Демидов Олег Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3586-0487>

Осянин Виталий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-3940>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N.N., Hooshmand S.E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 48022–48084. doi 10.1039/c4ra08828j
2. Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N.N., Hooshmand S.E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 51794–51829. doi 10.1039/c4ra08830a
3. Das T., Mohapatra S., Mishra N.P., Nayak S., Raiguru B.P. *ChemistrySelect.* **2021**, *6*, 3745–3781. doi 10.1002/slct.202100679
4. Barrett A.G.M. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 95–127. doi 10.1039/CS9912000095

5. Zhang Q., Sun J., Zhang F., Yu B. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3579–3582. doi 10.1002/ejoc.201000397
6. Xue W., Sun J., Yu B. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5079–5082. doi 10.1021/jo900609s
7. Winterfeld G.A., Das J., Schmidt R.R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3047–3050. doi 10.1002/1099-0690(200009)2000:17%3C3047::AID-EJOC3047%3E3.0.CO;2-6
8. Tan F., Xiao C., Cheng H.-G., Wu W., Ding K.-R., Xiao W.-J. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 493–497. doi 10.1002/asia.201100820
9. Xiang S., Ma J., Gorityala B.K., Liu X.-W. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 2957–2959. doi 10.1016/j.carres.2011.01.032
10. Pachamuthu K., Gupta A., Das J., Schmidt R.R., Vankar Y.D. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1479–1483. doi 10.1002/1099-0690(200205)2002:9%3C1479::AID-EJOC1479%3E3.0.CO;2-P
11. Menicagli R., Samaritani S. *Tetrahedron.* **1996**, *52*, 1425–1432. doi 10.1016/0040-4020(95)00968-X
12. Khodair A.I., Winterfeld G.A., Schmidt R.R. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1847–1852. doi 10.1002/ejoc.200200712
13. Dharuman S., Gupta P., Kancharla P.K., Vankar Y.D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8442–8450. doi 10.1021/jo401165y
14. Barroca N., Schmidt R.R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1551–1554. doi 10.1021/ol049729t
15. Nair S.R., Baire B. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 932–948. doi 10.1002/ajoc.202100025
16. Alsharif M.A., Khan D., Mukhtar S., Alahmdi M.I., Ahmed N. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3454–3463. doi 10.1002/ejoc.201800431
17. Барков А.Ю., Коротаев В.Ю., Котович И.В., Зимницкий Н.С., Кутяшев И.Б., Сосновских В.Я. *ХГС.* **2016**, *52*, 814–822. [Barkov A.Yu., Korotaev V.Yu., Kotovich I.V., Zimnitskiy N.S., Kutyashev I.B., Sosnovskikh V.Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 814–822.] doi 10.1007/s10593-016-1971-y
18. Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я., Кутяшев И.Б., Кодесс М.И. *Изв. Ан. Сер. хим.* **2006**, *55*, 309–321. [Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Kutyashev I.B., Kodess M.I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 317–330.] doi 10.1007/s11172-006-0255-6
19. Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я., Барков А.Ю. *Усп. хим.* **2013**, *82*, 1081–1116. [Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Barkov A.Yu. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 1081–1116.] doi 10.1070/RC2013v082n12ABEN004370
20. Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Барков А.Ю., Сосновских В.Я. *Усп. хим.* **2019**, *88*, 27–58. [Korotaev V.Yu., Kutyashev I.B., Barkov A.Yu., Sosnovskikh V.Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 27–58.] doi 10.1070/RCR4840
21. Vroemans R., Dehaen W. *Targets Heterocycl. Syst.* **2018**, *22*, 318–355. doi 10.17374/targets.2019.22.318
22. Gampa M., Padmaja P., Aravind S., Reddy P.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 1176–1180. doi 10.1007/s10593-021-03040-z
23. Лукашенко А.В., Осипов Д.В., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н. *ХГС.* **2020**, *56*, 521–528. [Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 521–528.] doi 10.1007/s10593-020-02694-5
24. Krishnammagari S.K., Lim K.T., Cho B.G., Jeong Y.T. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2018**, *193*, 574–581. doi 10.1080/10426507.2018.1469489
25. Thirumalai K.J., Paramasivan P. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2010–2014. doi 10.1016/j.tetlet.2014.02.019
26. Осянин В.А., Лукашенко А.В., Осипов Д.В., Климошкин Ю.Н. *ХГС.* **2014**, 1663–1668. [Osyanin V.A., Lukashenko A.V., Osipov D.V., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *50*, 1528–1533.] doi 10.1007/s10593-014-1620-2
27. Осянин В.А., Лукашенко А.В., Осипов Д.В. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 324–373. [Osyanin V.A., Lukashenko A.V., Osipov D.V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 324–373.] doi 10.1070/RCR4971
28. Осипов Д.В., Мельникова И.В., Корженко К.С., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н. *ХГС.* **2020**, *56*, 990–996. [Osipov D.V., Melnikova I.V., Korzhenko K.S., Osyanin V.A., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 990–996.] doi 10.1007/s10593-020-02765-7
29. Osyanin V.A., Osipov D.V., Melnikova I.V., Korzhenko K.S., Semenova I.A., Klimochkin Yu.N. *Synthesis.* **2020**, *52*, 3604–3621. doi 10.1055/s-0040-1707209
30. Осянин В.А., Корженко К.С., Ращепкина Д.А., Осипов Д.В., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 949–960. [Osyanin V.A., Korzhenko K.S., Rashchepkina D.A., Osipov D.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1053–1062.] doi 10.1134/S1070428021070046
31. Rajappa S. *Tetrahedron.* **1999**, *55*, 7065–7114. doi 10.1016/S0040-4020(99)00384-1
32. Rajappa S. *Tetrahedron.* **1981**, *37*, 1453–1480. doi 10.1016/S0040-4020(01)92085-X
33. Маслова М.М., Марченко Н.Б., Глушков Р.Г. *Хим. фарм. ж.* **1993**, *27*, 41–51. [Maslova M.M., Marchenko N.B., Glushkov R.G. *Pharm. Chem. J.* **1993**, *27*, 263–276.] doi 10.1007/BF00810978

34. Morigaki A., Tsukade K., Arimitsu S., Konno T., Kubota T. *Tetrahedron*. **2013**, *69*, 1521–1525. doi 10.1016/j.tet.2012.12.012
35. Clark-Lewis J.W. *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2059–2075. doi 10.1071/CH9682059
36. Лукашенко А.В., Осипов Д.В., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н. *ХГС*. **2020**, *56*, 529–536. [Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 529–536.] doi 10.1007/s10593-020-02695-4
37. Chiara J.L., Gómez-Sánchez A., Bellanato J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **1992**, 787–798. doi 10.1039/P29920000787
38. Осянин В.А., Осипов Д.В., Ращепкина Д.А., Климошкин Ю.Н. *ХГС*. **2021**, *57*, 615–623 [Osyanin V.A., Osipov D.V., Rashchepkina D.A., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 615–623.] doi 10.1007/s10593-021-02957-9
39. Любчанская В.М., Алексеева Л.М., Николаева И.С., Ильина М.Г., Фомина А.Н., Граник В.Г. *Хим. фарм. ж.* **1991**, *25*, 35–37. [Lyubchanskaya V.M., Alekseeva L.M., Nikolaeva I.S., Il'ina M.G., Fomina A.N., Granik V.G. *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 260–263.] doi 10.1007/BF00772110
40. Andreini M., Chapellas F., Diab S., Pasturaud K., Piettre S.R., Legros J., Chataigner I. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2833–2839. doi 10.1039/C5OB02595H
41. Осипов Д.В., Ращепкина Д.А., Артеменко А.А., Демидов О.П., Осянин В.А. *ХГС*. **2021**, *57*, 996–1001. [Osipov D.V., Rashchepkina D.A., Artemenko A.A., Demidov O.P., Osyanin V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 996–1001.] doi 10.1007/s10593-021-03013-2
42. René L. *Synthesis*. **1989**, 69–70. doi 10.1055/s-1989-27157
43. *CrysAlisPro*, version 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction. 2015.
44. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
45. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
46. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726

Reactions of β -Nitro-substituted 1H-Benzo[f]chromenes and Benzofurans with Nucleophiles

D. V. Osipov^{a, *}, A. A. Artyomenko^a, K. S. Korzhenko^a, D. A. Raschepkina^a,
O. P. Demidov^b, and V. A. Osyanin^{a, **}

^a Samara State Technical University, ul. Molodogvardeyskaya, 244, Samara, 443100 Russia

^b North Caucasus Federal University, ul. Pushkina, 1, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: osipovdv25@mail.ru

**e-mail: vosyanin@mail.ru

Received March 31, 2022; revised April 18, 2022; accepted April 20, 2022

A series of 3-alkoxy-2-nitro-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromenes as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers was obtained in the reaction of 2-nitro-1H-benzo[f]chromenes with alcohols. The reaction with secondary cyclic amines and 3-amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one proceeds *trans*-diastereoselectively to form Michael adducts of benzochromane structure. Conjugated addition involving anilines leads to (2-hydroxy-1-naphthyl) methyl-substituted β -nitroenamines. The nucleophilic dearomatization of 3-nitrobenzofurans under the action of primary aromatic amines was shown to involve sequential aza- and retro-oxa-Michael reactions. This reaction illustrates the high propensity of 3-nitrobenzofurans to open the furan cycle.

Keywords: 3-nitrobenzofurans, 2-nitro-1H-benzo[f]chromenes, Michael reaction, dearomatization, 3-amino- and 3-alkoxy-2-nitro-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromenes, nitroenamines