

# Реакции 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с *CN*-кислотами: синтез *N*- и *O*-гетероциклов

А.С. Юшкова, В.А. Осянин

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

**Обоснование.** Современная органическая химия постоянно требует разработки новых методов построения труднодоступных и функционализированных соединений. В связи с этим поиск универсальных субстратов крайне важен для создания разнообразных гетероциклических систем. В качестве таких субстратов можно рассматривать 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены, которые являются представителями циклических β-нитровиниловых эфиров. Наличие в их структуре оксивинильного фрагмента в сопряжении с акцепторной группой позволяет их также рассматривать как скрытые эквиваленты высокоэлектрофильных гидроксibenзилзамещенных нитроацетальдегидов.

В настоящее время в литературе описано много примеров построения гетероциклических структур на основе 3-нитро-2*H*-хроменов. Однако химические свойства их аналогов, электронодефицитных 4*H*-хроменов, остаются все еще плохо изученными, что делает исследование их реакционной способности актуальным.

**Цель** — исследование химических свойств 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов, создание на основе электронодефицитных хроменов новых подходов к синтезу гетероциклических соединений.

**Методы.** Подтверждение структуры полученных соединений производилось с помощью ИК и ЯМР-спектроскопии (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT-135), а также с помощью рентгеноструктурного анализа.

**Результаты.** Взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с метиленактивными нитрилами как *C*-нуклеофилами в соотношении 1:2 привело к аннелированию к бензохроменовому циклу дигидрофуранового фрагмента (рис. 1).

По разработанной методике в оптимизированных условиях был получен ряд бензофухроменов, как незамещенных по метиленовому фрагменту, так и содержащих арильный заместитель. Иначе протекает взаимодействие β-нитрозамещенных хроменов с метиленактивными нитрилами в среде диоксана в присутствии 2 эквивалентов DABCO, при этом происходит раскрытие пиранового цикла и образование глубоко окрашенных полиметиновых солей (рис. 2).

Полученные соли при обработке раствором хлороводорода в метаноле подвергались циклизации в спироизоксазолнафталиноны. Данная реакция является достаточно редким примером внутримолекулярной деароматизации нафтолов.

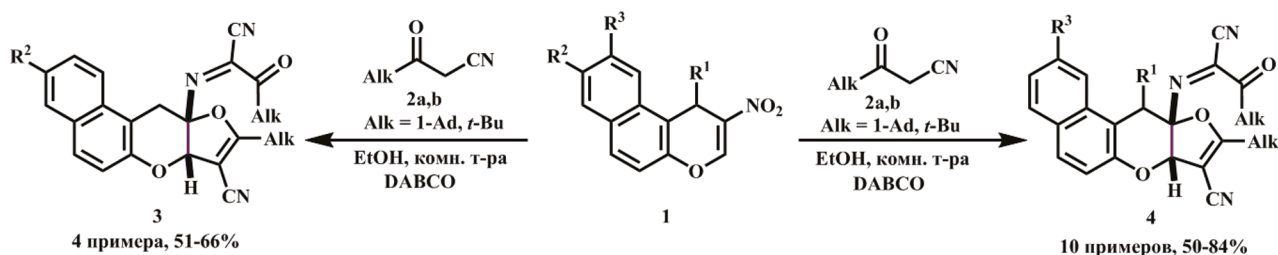


Рис. 1. Схема синтеза 1*H*-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменов

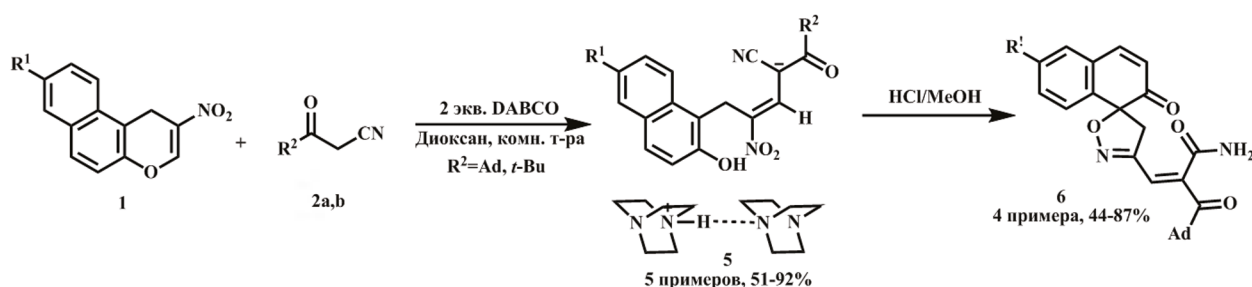


Рис. 2. Схема синтеза спиро(изоксазол-5,1'-нафталин)онов

**Выводы.** Установлено, что реакция 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с метиленактивными нитрилами в зависимости от природы растворителя, основания и его количества приводит либо к получению 11*H*-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменов, либо к раскрытию пиранового цикла и образованию полиметиновых солей. Выявлено, что в протонной среде полиметиновые соли подвергаются циклизации в спиро(изоксазол-5,1'-нафталин)оны.

**Ключевые слова:** 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромены; гетероциклические соединения; аннелирование; β-кетонитрилы; раскрытие цикла.

### Список литературы

1. Osyanin V.A., Lukashenko A.V., Osipov D.V., Klimochkin Yu.N. Synthesis of 2-nitro-1*H*-benzo[*f*]chromenes // Chem Heterocycl Compd. 2015. Vol. 50. P. 1528–1533. DOI: 10.1007/s10593-014-1620-2
2. Demidov M.R., Osyanin V.A., Osipov D.V., Klimochkin Yu.N. Three-component condensation of pyridinium ylides, β-Ketonitriles, and aldehydes with divergent regioselectivity: Synthesis of 4,5-Dihydrofuran-3- and 2*H*-Pyran-5-carbonitriles // J Org Chem. 2021. Vol. 86, No. 11. P. 7460–7476. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00423
3. Nagaraju S., Liu S., Liu J., et al. Regioselectivity-switchable catalytic annulations of alkynyl α-Diketones and α-Cyanoketones // Org Lett. 2019. Vol. 21, No. 24. P. 10075–10080. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b04040

### *Сведения об авторах:*

**Анастасия Сергеевна Юшкова** — студентка, группа 4-ХТ-5, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: yushkova\_as@mail.ru

**Виталий Александрович Осянин** — научный руководитель, доктор химических наук, профессор; профессор кафедры «Органическая химия»; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: vosyanin@mail.ru