

## Синтез антрапиопирантрионов гетероциклизацией кетоацетиленовых производных хлорантрахинонов

И. Д. Иванчикова, М. С. Шварцберг\*

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,  
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.  
Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: shvarts@ns.kinetics.nsc.ru

Разработан метод синтеза 2-замещенных, в том числе 2-алкенилзамещенных, 4*H*-антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионов и 4*H*-антра[2,3-*b*]тиопиран-4,6,11-трионов циклоконденсацией *виц*-алкиноилхлорантрахинонов с Na<sub>2</sub>S.

**Ключевые слова:** *виц*-алкиноилхлорантрахиноны, синтез, циклоконденсация, сульфид натрия, 2-замещенные 4*H*-антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионы, 2-замещенные 4*H*-антра[2,3-*b*]тиопиран-4,6,11-трионы.

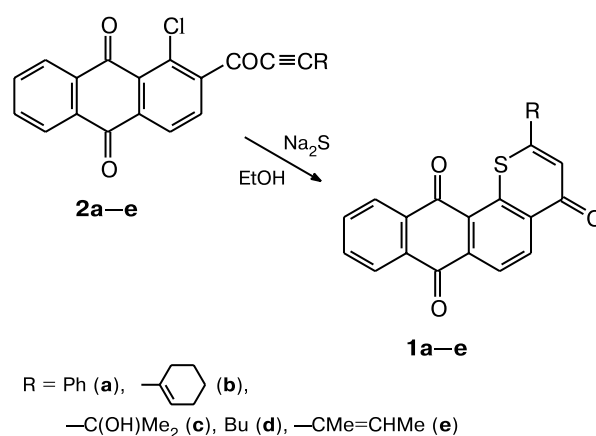
Циклическую основу молекулы природных противораковых антибиотиков группы кидамицина составляет 4*H*-антра[1,2-*b*]пиран-4,7,12-трионовая система<sup>1</sup>. Структурной особенностью этих соединений является присутствие в положении 2 непредельного или другого химически лабильного заместителя. Введение таких заместителей представляет значительные синтетические трудности. Ранее<sup>2,3</sup> нами установлена возможность и определены условия синтеза 2-алкенилзамещенных антрапирантрионов с применением в качестве ключевых предшественников ацетиленовых производных антрахинонов. В настоящей работе в рамках того же «ацетиленового» подхода предложен метод получения 2-замещенных, в том числе 2-алкенилзамещенных, 4*H*-антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионов. Целесообразность поиска рациональных путей синтеза серосодержащих аналогов биоактивных пирановых соединений обусловлена тем, что замена гетероатома на атом S в циклической фармакофорной структуре или введение S-гетероцикла нередко позволяют снижать побочный эффект лекарственного препарата при сохранении его основного действия или изменять характер биологической активности соединения<sup>4–6</sup>.

Ацетиленовыми предшественниками в синтезе 4*H*-антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионов **1**, казалось, могли бы быть 2-алкиноил-1-меркаптоантрахиноны. Однако последние недостаточно устойчивы и труднодоступны. В связи с этим в качестве ключевых соединений мы выбрали 2-алкиноил-1-хлорантрахиноны **2**. В положении 1 антрахинона атом Cl подвижен и может легко замещаться под действием нуклеофилов<sup>7</sup>. В алкиноильных производных **2** он дополнительно активирован соседним заместителем. К тому же тройная связь в заместителе имеет повышенную электрофильность и также способна

взаимодействовать с нуклеофилами. Поэтому предполагалось, что алкиноилхлорхиноны **2** должны реагировать с таким нуклеофилом, как NaHS, с замыканием тиопиранового кольца в мягких условиях. Последнее особенно важно при образовании гетероцикла, имеющего химически чувствительные заместители.

Действительно, было найдено, что алкиноилхлорантрахиноны **2** легко подвергаются гетероциклизации в антрапиопираны **1** (схема 1). При этом оказалось, что вместо NaHS, требующего специального приготовления<sup>8</sup>, в качестве циклизующего агента с успехом можно использовать Na<sub>2</sub>S. Реакция протекает при непродолжительном нагревании в кипящем 95%-ном EtOH с избытком Na<sub>2</sub>S.

Схема 1



Выходы 2-замещенных антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионов **1a–e** составляют 68–82% (табл. 1).

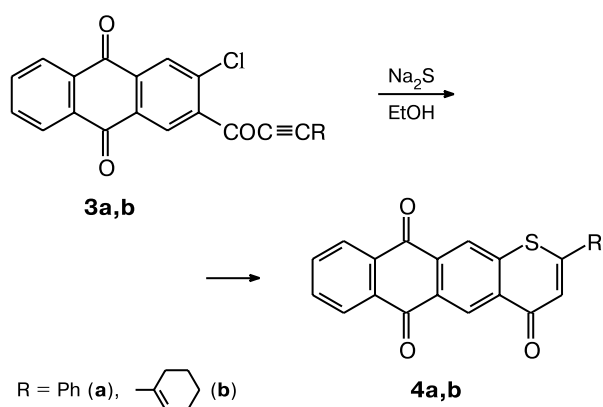
**Таблица 1.** Выходы, данные элементного анализа, физико-химические и спектральные характеристики антрапиопирантрионов **1a–e** и **4a,b**

Соединение	Выход (%)	Т.пл.* /°C	Найдено / Вычислено (%)			Брутто-формула	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д. (J/Гц)
			C	H	S		
<b>1a</b>	82	291–292	75.20 / 74.98	3.43 / 3.28	8.60 / 8.70	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S	7.30 (с, 1 H, H(3)); 7.50–7.60 (м, 3 H, 3 H <sub>Ph</sub> ); 7.75–7.90 (м, 4 H, 2 H <sub>Ph</sub> , H(9), H(10)); 8.25–8.40 (м, 2 H, H(8), H(11)); 8.50, 9.07 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), J = 8.3)
<b>1b</b>	81	261–263	74.30 / 74.17	4.53 / 4.33	8.40 / 8.61	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S	1.60–1.90 (с, 4 H, C(4')H <sub>2</sub> , C(5')H <sub>2</sub> ); 2.30–2.45 (м, 4 H, C(3')H <sub>2</sub> , C(6')H <sub>2</sub> ); 6.75–6.80 (м, 1 H, C(2')H); 6.98 (с, 1 H, H(3)); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(9), H(10)); 8.25–8.35 (м, 2 H, H(8), H(11)); 8.40, 8.94 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), J = 8.3)
<b>1c</b>	78	261–262	68.51 / 68.56	4.30 / 4.03	9.13 / 9.15	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S	1.75 (с, 6 H, Me); 2.35 (с, 1 H, OH); 7.20 (с, 1 H, H(3)); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(9), H(10)); 8.25–8.35 (м, 2 H, H(8), H(11)); 8.45, 8.99 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), J = 8.3)
<b>1d</b>	80	182–183	72.50 / 72.39	4.73 / 4.63	9.05 / 9.20	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S	0.97 (т, 3 H, Me, J = 7.6); 1.45 (секст, 2 H, γ-CH <sub>2</sub> , J = 7.6); 1.78 (кв, 2 H, β-CH <sub>2</sub> , J = 7.6); 2.76 (т, 2 H, α-CH <sub>2</sub> , J = 7.6); 6.94 (с, 1 H, H(3)); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(9), H(10)); 8.25–8.35 (м, 2 H, H(8), H(11)); 8.44, 8.99 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), J = 8.3)
<b>1e</b>	68	170–171	72.85 / 72.81	4.32 / 4.07	9.13 / 9.26	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S	1.72, 1.92 (оба уш.д, по 3 H, MeCH=C, E-изомер, Z-изомер, J = 7.0); 2.10 (уш.с, 3 H, MeC=C); 5.80, 6.55 (оба уш.к, по 1 H, CH=C, E-изомер, Z-изомер, J = 7.0); 6.87, 7.03 (оба с, по 1 H, H(3), E-изомер, Z-изомер); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(9), H(10)); 8.25–8.40 (м, 2 H, H(8), H(11)); 8.44, 8.99 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), Z-изомер, J = 8.3); 8.48, 9.05 (оба д, по 1 H, H(5), H(6), E-изомер, J = 8.3)
<b>4a</b>	94	338–339	75.05 / 74.98	3.16 / 3.28	8.51 / 8.70	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S	7.32 (с, 1 H, H(3)); 7.50–7.60 (м, 3 H, 3 H <sub>Ph</sub> ); 7.70–7.80 (м, 2 H, 2 H <sub>Ph</sub> ); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(8), H(9)); 8.35–8.45 (м, 2 H, H(7), H(10)); 8.61, 9.45 (оба с, по 1 H, H(5), H(12))
<b>4b</b>	75	290–291	73.68 / 74.17	4.32 / 4.33	8.08 / 8.61	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S	1.60–1.90 (м, 4 H, C(4')H <sub>2</sub> , C(5')H <sub>2</sub> ); 2.15–2.50 (м, 4 H, C(3')H <sub>2</sub> , C(6')H <sub>2</sub> ); 6.65–6.75 (м, 1 H, C(2')H); 7.02 (с, 1 H, H(3)); 7.80–7.90 (м, 2 H, H(8), H(9)); 8.30–8.45 (м, 2 H, H(7), H(10)); 8.51, 9.37 (оба с, по 1 H, H(5), H(12))

\* Бензол—гексан.

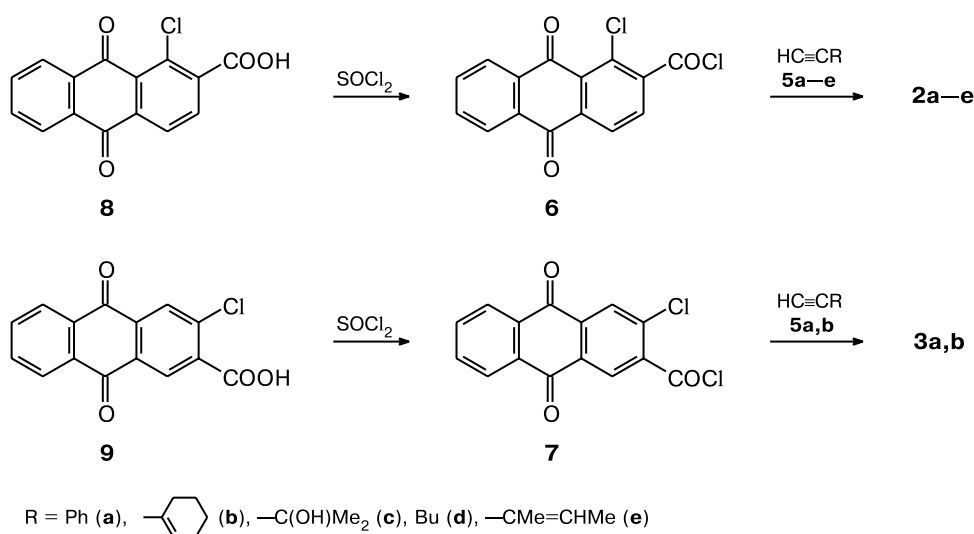
Возможного конкурентного образования пятичленного гетероцикла не наблюдается. Благодаря мягким условиям реакция позволяет получать антрапиопираны с неопределенными заместителями в положении 2. Получение алкенилтиопирана **1e** (смесь *Z*- и *E*-изомеров) из лабильного винилацетиленового кетона **2e**, как и циклогексенилтиопирана **1b** из кетона **2b**, демонстрирует приложимость разработанного метода для синтеза тиоаналогов агликонов антрапирановых антибиотиков.

Атом Cl в ядре антрахинона имеет высокую нуклеофугную подвижность независимо от его положения<sup>7</sup>. Это обстоятельство позволяло надеяться, что предложенный метод синтеза антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трионов может быть распространен на соединения с иным сочленением тиопиранового кольца с антрахиноновым ядром. В реакцию циклоконденсации с Na<sub>2</sub>S были введены ацетиленовые кетоны **3a,b**, содержащие атом Cl в положении 2. Циклоконденсация этих кетонов протекала в тех же условиях, что и их позиционных изомеров **2a,b**, и приводила к линейно аннелированным антра[2,3-*b*]тиопиран-4,6,11-трионам **4a,b** (схема 2) с выходами 94 и 75% соответственно (см. табл. 1).

**Схема 2**

Ацетиленовые кетоны **2a–e** и **3a,b** — предшественники тиопиранов **1a–e** и **4a,b** — синтезировали ацилированием терминальных ацетиленов **5** хлорангидридами 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты (**6**) и 2-хлорантрахинон-3-карбоновой кислоты (**7**) соответственно в бензоле в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI и Et<sub>3</sub>N<sup>9</sup> при 20 °C в течение 10–20 мин (схема 3).

Схема 3



Хлорангидриды **6** и **7** получали нагреванием антрахинонкарбоновых кислот **8** и **9** в  $\text{SOCl}_2$  и после удаления реагента использовали без дальнейшей очистки (см. схему 3).

Таким образом, циклоконденсация *виц*-алкиноилхлорантрахинонов с  $\text{Na}_2\text{S}$  является достаточно общим методом синтеза 2-замещенных антрахиопирантрионов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе «Bruker DPX-200» (200 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  при 25 °С. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в  $\text{CHCl}_3$ . Контроль за ходом реакций и чистотой соединений осуществляли при помощи ТСХ на пластинках Silufol UV 254.

**Хлорангидрид 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты (6).** Раствор 3.70 г (1.3 ммоль) 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты (**8**) в 13 мл  $\text{SOCl}_2$  нагревали 4 ч при кипении и удалили избыток  $\text{SOCl}_2$  в токе аргона. Остаток промыли гексаном, нагрели в 10–15 мл сухого толуола до кипения, охладили, отфильтровали осадок и вновь промыли его гексаном. Получили 3.35 г (85.0%) хлорангидрида **6**, который использовали без дополнительной очистки.

**2-(1-Оксо-3-фенилпропинил)-1-хлорантрахинон (2a).** К раствору 1.00 г (3.3 ммоль) хлорангидрида **6** в 50 мл абс. бензола в атмосфере аргона прибавили последовательно 1.10 г (11.0 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 40 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 40 мг  $\text{CuI}$  и 0.56 г (5.5 ммоль) фенилацетилена (**5a**). Реакционную смесь перемешивали 20 мин при 20 °С, разбавили 300 мл  $\text{CHCl}_3$ , промыли водой, высушили  $\text{MgSO}_4$  и удалили растворитель в вакууме. Хроматографированием на  $\text{SiO}_2$  в толуоле и кристаллизацией из смеси толуол–гексан выделили 0.85 г кетона **2a** (табл. 2).

**2-[1-Оксо-3-(1-циклогексенил)пропинил]-1-хлорантрахинон (2b).** Способом, описанным для кетона **2a**, из 1.50 г (4.9 ммоль) хлорангидрида **6** и 0.93 г (8.8 ммоль) 1-этинилциклогексена (**5b**) в 70 мл бензола в присутствии 1.60 г (15.7 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 50 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и 50 мг  $\text{CuI}$  получили 1.15 г ацетиленового кетона **2b** (см. табл. 2).

**2-(4-Гидрокси-4-метил-1-оксопентинил)-1-хлорантрахинон (2c).** Получили из 0.37 г (1.2 ммоль) хлорангидрида **6** и 0.22 г (2.6 ммоль) 2-метилбут-3-ин-2-ола (**5c**) в 25 мл бензола в присутствии 0.36 г (3.6 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 15 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и 15 мг  $\text{CuI}$  аналогично кетону **2a**. Выход 0.28 г (см. табл. 2).

**2-(1-Оксогепт-2-инил)-1-хлорантрахинон (2d).** Синтезировали аналогично кетону **2a** ацилированием гекс-1-ина (**5d**) (0.18 г, 2.2 ммоль) хлорангидридом **6** (0.40 г, 1.3 ммоль). Выход 0.30 г (см. табл. 2).

**2-(4-Метил-1-оксогекс-4-ен-2-инил)-1-хлорантрахинон (2e).** Реакцию 1.40 г (4.6 ммоль) хлорангидрида **6** с 0.74 г (9.2 ммоль) 3-метилпент-3-ен-1-ина (**5e**) (смесь *Z*- и *E*-изомеров, содержание *Z*-изомера ~70%) в 135 мл бензола в присутствии 1.30 г (12.8 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 65 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и 65 мг  $\text{CuI}$  проводили, как описано для кетона **2a**. Продолжительность конденсации 10 мин. Реакционную смесь профильтровали через небольшой слой  $\text{SiO}_2$  под давлением, сконцентрировали в вакууме и хроматографировали на  $\text{SiO}_2$  в толуоле. После кристаллизации из смеси гексан–эфир выделили 0.84 г винулацетиленового кетона **2e** (см. табл. 2).

**3-(1-Оксо-3-фенилпропинил)-2-хлорантрахинон (3a).** Конденсацию 0.65 г (2.1 ммоль) хлорангидрида **7**, полученного из 2-хлорантрахинон-3-карбоновой кислоты (**9**) аналогично хлорангидриду **6**, с 0.43 г (4.2 ммоль) фенилацетилена (**5a**) проводили в условиях синтеза кетона **2a** в присутствии 0.72 г (7.1 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 20 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 20 мг  $\text{CuI}$  и 0.56 г (5.5 ммоль) в 40 мл бензола. Реакционную смесь разбавили 60 мл гексана, охладили, выпавший осадок отфильтровали. Осадок при нагревании растворили в 150 мл трихлорэтилена и профильтровали через небольшой слой  $\text{SiO}_2$  под давлением. После отгонки растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из толуола. Выход кетона **3a** 0.60 г (см. табл. 2).

**3-[1-Оксо-3-(1-циклогексенил)пропинил]-2-хлорантрахинон (3b).** Получили тем же способом, что и кетон **3a**, из 0.58 г (1.9 ммоль) хлорангидрида **7** и 0.35 г (3.3 ммоль) 1-этинилциклогексена (**5b**). Выход 0.35 г (см. табл. 2).

**2-Фенилантра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трион (1a).** К суспензии 0.50 г (6.4 ммоль)  $\text{Na}_2\text{S}$  в 90 мл 95%-ного  $\text{EtOH}$  при нагревании (~60 °С) прибавили 0.52 г (1.4 ммоль) хлорантрахинона **2a** и перемешивали 15 мин при кипении. Реак-

**Таблица 2.** Выходы, данные элементного анализа, физико-химические и спектральные характеристики ацетиленовых кетон-ов **2a–e** и **3a,b**

Соединение	Выход (%)	Т.пл.* /°C	Найдено / Вычислено (%)			Брутто-формула	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д. (J/Гц)	ИК-спектр, ν/см <sup>-1</sup>
			C	H	Cl			
<b>2a</b>	70	183–183.5	74.48 / 74.50	3.14 / 2.99	9.65 / 9.56	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	7.35–7.55 (м, 3 H, 3 H <sub>Ph</sub> ); 7.60–7.70 (м, 2 H, 2 H <sub>Ph</sub> ); 7.75–7.90 (м, 2 H, H(6), H(7)); 8.05 (д, 1 H, H(3), J = 7.9); 8.25–8.35 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.41 (д, 1 H, H(4), J = 7.9)	1670, 1690 (C=O); 2205 (C≡C)
<b>2b</b>	63	168–169	73.80 / 73.70	4.19 / 4.03	9.61 / 9.46	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	1.45–1.75, 2.10–2.30 (оба м, по 4 H, C(4')H <sub>2</sub> , C(5')H <sub>2</sub> , C(3')H <sub>2</sub> , C(6')H <sub>2</sub> ); 6.55–6.60 (м, 1 H, C(2')H); 7.75–7.90 (м, 2 H, H(6), H(7)); 7.95 (д, 1 H, H(3), J = 8.0); 8.20–8.35 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.36 (д, 1 H, H(4), J = 8.0)	1670, 1690 (C=O); 2195 (C≡C)
<b>2c</b>	65	145–146.5	68.23 / 68.09	3.89 / 3.71	10.08 / 10.05	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub>	1.62 (с, 6 H, Me); 2.20 (уш.с, 1 H, OH); 7.75–7.85 (м, 2 H, H(6), H(7)); 7.94 (д, 1 H, H(3), J = 8.0); 8.20–8.30 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.35 (д, 1 H, H(4), J = 8.0)	1670, 1690 (C=O); 2225 (C≡C); 3400 уш, 3610 (OH)
<b>2d</b>	65	130–130.5	71.68 / 71.90	4.22 / 4.31	10.19 / 10.11	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	0.92 (т, 3 H, Me, J = 7.2); 1.40–1.65 (м, 4 H, β-CH <sub>2</sub> , γ-CH <sub>2</sub> ); 2.47 (т, 2 H, α-CH <sub>2</sub> , J = 7.0); 7.75–7.85 (м, 2 H, H(6), H(7)); 7.94 (д, 1 H, H(3), J = 8.0); 8.20–8.30 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.36 (д, 1 H, H(4), J = 8.0)	1670, 1690 (C=O); 2220 (C≡C)
<b>2e</b>	52	177–178.5	73.29 / 72.32	3.40 / 3.76	10.00 / 10.16	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	1.75, 1.87 (оба д, по 3 H, MeCH=C, E-изомер, Z-изомер, J = 7.0); 1.92, 1.95 (оба уш.с, по 3 H, MeC=C, Z-изомер, E-изомер); 6.10–6.20, 6.35–6.45 (оба м, по 1 H, CH=C, Z-изомер, E-изомер); 7.75–7.90 (м, 2 H, H(6), H(7)); 7.95, 7.98 (оба д, по 1 H, H(3), E-изомер, Z-изомер, J = 8.0); 8.20–8.35 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.37, 8.38 (оба д, по 1 H, H(4), E-изомер, Z-изомер, J = 8.0)	1670, 1690 (C=O); 2200 (C≡C)
<b>3a</b>	76	232–233	74.68 / 74.50	3.09 / 2.99	10.06 / 9.56	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	7.40–7.55 (м, 3 H, 3 H <sub>Ph</sub> ); 7.65–7.75 (м, 2 H, 2 H <sub>Ph</sub> ); 7.80–7.90, 8.30–8.40 (оба м, по 2 H, H(6), H(7), H(5), H(8)); 8.40, 8.97 (оба с, по 1 H, H(1), H(4))	1670, 1690 (C=O); 2205 (C≡C)
<b>3b</b>	49	149.5–150.5	73.76 / 73.70	4.25 / 4.03	9.56 / 9.46	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	1.55–1.70, 2.20–2.35 (оба м, по 4 H, C(4')H <sub>2</sub> , C(5')H <sub>2</sub> , C(3')H <sub>2</sub> , C(6')H <sub>2</sub> ); 6.60–6.70 (м, 1 H, C(2')H); 7.80–7.90, 8.30–8.40 (оба м, по 2 H, H(6), H(7), H(5), H(8)); 8.35, 8.85 (оба с, по 1 H, H(1), H(4))	1680, 1690 (C=O); 2230 (C≡C)

\* Бензол–гексан.

ционную смесь охладил, вылил в 500 мл воды и экстрагировал СНCl<sub>3</sub> (3×100 мл). Хлороформный раствор промыл водой, высушил MgSO<sub>4</sub> и удалил растворитель в вакууме. Сырой продукт очистил хроматографированием на SiO<sub>2</sub> в СНCl<sub>3</sub> и кристаллизацией из смеси толуол–гексан. Выход антрапиопирантриона **1a** 0.42 г (см. табл. 1).

**2-(1-Циклогексенил)антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трион (1b).** Получили аналогично соединению **1a** из 0.40 г (1.1 ммоль) кетона **2b** и 0.45 г (5.8 ммоль) Na<sub>2</sub>S. Выход тиопирана **1b** 0.32 г (см. табл. 1).

**2-(1-Гидрокси-1-метилэтил)антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трион (1c).** Получили аналогично соединению **1a** из 0.40 г (1.1 ммоль) кетона **2c** и 0.40 г (5.1 ммоль) Na<sub>2</sub>S в 60 мл 95%-ного EtOH. Выход тиопирана **1c** 0.31 г (см. табл. 1).

**2-Бутилантра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трион (1d).** Кетон **2d** (0.50 г, 1.4 ммоль) сконденсировали с Na<sub>2</sub>S (0.50 г, 6.4 ммоль) в 80 мл 95%-ного EtOH в условиях синтеза тиопирана

на **1a**. Сырой продукт хроматографировали на SiO<sub>2</sub> в толуоле и кристаллизовали из смеси толуол–гексан. Выход антрапиопирантриона **1d** 0.40 г (см. табл. 1).

**2-(1-Метилпроп-1-енил)антра[1,2-*b*]тиопиран-4,7,12-трион (1e).** Получили из 0.40 г (1.1 ммоль) винилацетиленового кетона **2e** (смесь *Z*- и *E*-изомеров) и 0.40 г (5.1 ммоль) Na<sub>2</sub>S аналогично тиопирану **1d**. Выход 0.27 г (см. табл. 1).

**2-Фенилантра[2,3-*b*]тиопиран-4,6,11-трион (4a).** Получили из 0.30 г (0.8 ммоль) хлорантрахинона **3a** и 0.45 г (5.8 ммоль) Na<sub>2</sub>S в 80 мл 95%-ного EtOH в условиях синтеза соединения **1a**. Очистили кристаллизацией из толуола. Выход 0.28 г (см. табл. 1).

**2-(1-Циклогексенил)антра[2,3-*b*]тиопиран-4,6,11-трион (4b).** Получили из 0.20 г (0.5 ммоль) кетона **3b** и 0.30 г (3.8 ммоль) Na<sub>2</sub>S аналогично тиопирану **1a**. Выход 0.15 г (см. табл. 1).

## Список литературы

1. F. M. Hauser and R. P. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1628.
2. М. А. Мжельская, И. Д. Иванчикова, Н. Э. Поляков, А. А. Мороз, М. С. Шварцберг, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, № 12 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, No. 12].
3. М. А. Мжельская, А. А. Мороз, М. С. Шварцберг, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1991, 1656 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1991, **40**, 1469 (Engl. Transl.)].
4. Y. Kita, M. Kirihara, J. Sekihachi, R. Okunaka, M. Sasho, Sh. Mohri, T. Honda, Sh. Akai, Y. Tamura, and K. Shimooka, *Chem. Pharm. Bull.*, 1990, **38**, 1836.
5. A. P. Krapcho, M. E. Petry, and M. P. Hacker, *J. Med. Chem.*, 1990, **33**, 2651.
6. Т. Г. Толстикова, В. Ф. Давыдова, Э. Э. Шульц, Г. Ф. Вафина, Г. М. Сафарова, Ф. А. Зарудий, Д. Н. Лазарева, Г. А. Толстиков, *Хим.-фарм. журн.*, 1990, **24**, 27 [*Chem. Pharm. J.*, 1990, **24** (Engl. Transl.)].
7. М. В. Горелик, *Химия антрахинонов и их производных*, Химия, Москва, 1983, 296 с.
8. T. Sakamoto, Y. Kondo, R. Watanabe, and H. Yamanaka, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, **34**, 2724.
9. А. С. Занина, С. И. Шергина, И. Е. Соколов, И. Л. Котляревский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, 1158 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 918 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 15 июня 2004