

УДК 547.1: 547.841: 546.765

## СИНТЕЗ ( $\eta^6$ -АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ 1,3-БЕНЗОДИОКСАНОВ

© 2024 г. Н. Ю. Гришина<sup>1</sup>\*, Е. В. Сазонова<sup>1</sup>, П. С. Ушакова<sup>1</sup>,  
Н. В. Сомов<sup>1</sup>, Е. А. Медведева<sup>1</sup>, А. Ю. Шишкин<sup>1</sup>, А. Н. Артемов<sup>1</sup>

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: zarovkinan@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После правки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Реакцией триамминхромтрикарбонила (I) с 1,3-бензодиоксаном ( $L^1$ ), 2-метил-1,3-бензодиоксаном ( $L^2$ ) и 2-фенил-1,3-бензодиоксаном ( $L^3$ ) получены новые комплексы: ( $\eta^6$ - $C_8H_8O_2$ )Cr(CO)<sub>3</sub> (II), *экзо*- и *эндо*-[2-Me-( $\eta^6$ - $C_8H_7O_2$ )]Cr(CO)<sub>3</sub> (III, IV), *экзо*- и *эндо*-[2-Ph-( $\eta^6$ - $C_8H_7O_2$ )]Cr(CO)<sub>3</sub> (V, VI), [2-( $\eta^6$ -Ph)- $C_8H_7O_2$ ]Cr(CO)<sub>3</sub> (VII) и *эндо*-[2-( $\eta^6$ -Ph)]Cr(CO)<sub>3</sub>-[ $\eta^6$ - $C_8H_7O_2$ ]Cr(CO)<sub>3</sub> (VIII). Строение, состав и чистота полученных продуктов доказаны методами УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии, ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Молекулярное строение комплексов IV–VI установлено с помощью РСА (CIF files CCDC № 2263301 (IV), 2295552 (V), 2237106 (VI)). Показана возможность координации хромтрикарбонильной группы на разных сторонах фениленового кольца лигандов  $L^2$  и  $L^3$ , а также на фенильном заместителе лиганда  $L^3$ .

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, (арен)хромтрикарбонильные комплексы, 1,3-бензодиоксан, диастереомеры, региоизомеры

**DOI:** 10.31857/S0132344X24080012, **EDN:** MRLDZR

Введение хромтрикарбонильной группы (ХТ) в молекулы различных ароматических веществ является распространенным и эффективным методом создания ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильных ((арен)ХТ) комплексов. Данные соединения сочетают в своем составе органический фрагмент и объемный электроноакцепторный металлсодержащий блок, способный значительно влиять на химические свойства связанного с ним субстрата, а также существенно повышать стереоселективность реакций, протекающих в боковой цепи координированного арена [1–8].

В качестве лигандов для получения (арен)ХТ-комплексов могут выступать вещества, содержащие наряду с карбоциклическим ароматическим кольцом гетероциклический фрагмент, в том числе соединения с двумя гетероатомами в составе. При этом в качестве гетероатомов обычно выступают атомы азота и кислорода [8]. Такие гетероциклические комплексы нашли применение в качестве пептидных нуклеиновых кислот [9–12], компонентов, используемых для проведения иммуноанализа [13], прекурсоров для осуществ-

ления высокостереоселективных синтезов, направленных на создание аналогов природных веществ и лекарственных средств [14–19]. Среди них известны примеры (арен)ХТ-производных, содержащих два атома кислорода в гетероциклическом кольце. Показано, что такие вещества являются претендентами для получения фармакологических агентов и физиологически активных соединений и могут применяться в тонком органическом синтезе [20–23]. Несмотря на разнообразие подобных соединений, в литературе нами не обнаружены (арен)ХТ-производные для 1,3-бензодиоксана ( $L^1$ ), а также его C(2)-замещенных аналогов: 2-метил-1,3-бензодиоксана ( $L^2$ ) и 2-фенил-1,3-бензодиоксана ( $L^3$ ). Однако комплексы с 1,3-бензодиоксановым фрагментом, входящим в состав анальгетических, противовоспалительных препаратов [24], а также противоартритных и антиоксидантных средств [25] могут быть весьма интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Доступным и удобным методом получения (арен)ХТ-комплексов является непосредствен-

ное взаимодействие подходящего лиганда с гексакарбониллом хрома в среде высококипящих растворителей. Для понижения температуры процесса наиболее оптимально использовать в качестве координирующих агентов триамминхромтрикарбонил, ( $\eta^6$ -нафталин)хромтрикарбонил, цетонитрилхромтрикарбонил и др. [7, 8]. Особенностью взаимодействия гексакарбонила хрома или его аналогов с ассиметричными лигандами является возможность координации ХТ-группы на разных сторонах ароматической системы, что может приводить к образованию стереоизомерных комплексов [26]. В том случае, если в исходном лиганде содержится несколько ароматических колец, возможно также получение разнообразных региоизомерных продуктов [27].

Цель настоящей работы — получение новых ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильных комплексов 1,3-бензодиоксанов по реакции лигандов  $L^1$ – $L^3$  с триамминхромтрикарбониллом (I) и установление возможности образования различных регио- и диастереоизомерных комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении [28]. Салициловый спирт синтезировали по известной методике [29]. 1,3-Бензодиоксан ( $L^1$ ) [30], 2-метил-1,3-бензодиоксан ( $L^2$ ) [31] и 2-фенил-1,3-бензодиоксан ( $L^3$ ) [32] получали по реакции конденсации салицилового спирта с дибромметаном, уксусным альдегидом и бензальдегидом соответственно. ( $\eta^6$ -Бензальдегид)хромтрикарбонил получали по методике [33], заменяя гексакарбонилхрома на комплекс I.

Выделение и очистку продуктов II–VIII осуществляли с помощью колоночной хроматографии в атмосфере аргона с использованием силикагеля марки Acros 0.035–0.070 мм, элюент — система петролейный эфир–этилацетат (4 : 1). ВЭЖХ проводили на хроматографе Knauer Smartline 5000 с диодно-матричным детектором S 2600 UV (регистрация УФ-спектров элюатов осуществлялась в диапазоне 200–500 нм), колонка "Диасфер-110-С16", 5 мкм, 4.6250 мм, элюент — ацетонитрил–вода (84 : 16); скорость потока элюента — 0,7 мл мин<sup>-1</sup>. ИК-спектры записывали на приборе «Инфралюм ФТ-801» в диапазоне 450–4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Trace DSQII, ионизация — методом электронного удара (70 эВ), диапазон  $m/z$  70–500, программирование температуры от 50 до 450°C при скорости нагрева 100 град мин<sup>-1</sup>, а также на приборе Bruker Microflex LT методом время-пролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС). Спектры ПМР регистрировали в ацетоне- $d_6$  на спектрометре Agilent DD2 NMR 400NB (рабочая частота 400 МГц).

Триамминхромтрикарбонил (I) получали путем модификации методики [34]. В предварительно дегазированную и далее заполненную аргоном двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 70.0 г (0.32 моль) гексакарбонила хрома, 128 г (2.29 моль) твердого гидроксида калия, 640 мл этанола и 100 мл воды. Смесь нагревали на масляной бане при температуре 100–120°C в течение 5 ч. При этом цвет раствора менялся с желтого на красный. Полноту прохождения реакции определяли по отсутствию возогнавшегося гексакарбонила хрома на стенках колбы. После окончания реакции колбу охлаждали и в токе аргона добавляли 600 мл концентрированного водного раствора аммиака. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Образующийся желтый осадок отфильтровывали в токе аргона на фильтре Шотта и последовательно промывали его 150 мл воды, 50 мл этанола и 50 мл диэтилового эфира. Затем осадок сушили в вакууме и получали 50.1 г (81%) комплекса I в виде желтого порошка.

После окончания реакции колбу охлаждали и в токе аргона добавляли 600 мл концентрированного водного раствора аммиака. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Образующийся желтый осадок отфильтровывали в токе аргона на фильтре Шотта и последовательно промывали его 150 мл воды, 50 мл этанола и 50 мл диэтилового эфира. Затем осадок сушили в вакууме и получали 50.1 г (81%) комплекса I в виде желтого порошка.

**Синтез комплексов II–VIII** (общая методика). В предварительно дегазированную и далее заполненную аргоном двугорлую колбу с обратным холодильником, снабженную газовой бюреткой с диметилфталатом, помещали 2.0 г (0.01 моль) комплекса I, 0.01 моль 1,3-бензодиоксанового лиганда  $L^1$ – $L^3$  и 30 мл диоксана. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при температуре 120°C. Полноту прохождения реакции определяли по количеству выделившегося  $NH_3$ . По окончании реакции колбу охлаждали и заполняли аргоном. Полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шотта, заполненном оксидом алюминия, в инертной атмосфере. После отгонки растворителя в колбе оставался желтый остаток, из которого выделяли продукты реакции с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Каждую из полученных фракций перекристаллизовывали из смеси петролейный эфир–этилацетат. В реакции соединения I с ли-

гандом  $L^1$  получили комплекс II в качестве единственного продукта, в реакции с  $L^2$  – комплекс III и IV, в реакции с  $L^3$  – комплексы V–VIII.

**( $\eta^6$ -1,3-Бензодиоксан)хромтрикарбонил (II).** Выход 1.68 г (62%),  $T_{пл} = 80–81^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 5.5$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 215, 314, 417. Масс-спектр ( $m/z$  (ЭУ,  $I_{\text{отн.}}$ (%)): 272 [ $M$ ]<sup>+</sup> (40); 216 [ $M-2CO$ ]<sup>+</sup> (14); 188 [ $M-3CO$ ]<sup>+</sup> (23); 158 [ $M-3CO-CH_2O$ ]<sup>+</sup> (100). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3079  $\nu(C_{Ar}-H)$ , 2917, 2898, 2850  $\nu(C-H)$ , 1973, 1908, 1848  $\nu(C=O)$ , 1539, 1462  $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$ , 1227  $\nu(C-O)$ , 944, 626  $\nu(C_{Ar}-H)$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 4.70 д. (1H,  $ArCH_2O$ ,  $J = 14.48$  Гц), 4.93 д. (1H,  $ArCH_2O$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.24 т.д. (1H, Ar), 5.25 д. (1H,  $OCH_2O$ ,  $J = 5.87$  Гц), 5.32 д. (1H,  $OCH_2O$ ,  $J = 5.87$  Гц), 5.47 д.д. (1H, Ar,  $J = 6.85$ , 0.98 Гц), 5.69–5.77 м. (1H, Ar), 5.83 д.д. (1H, Ar,  $J = 6.46$ , 1.17 Гц).

**Экзо-2-метил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (III).** Выход 1.12 г (39%),  $T_{пл} = 81–82^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 6.3$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 216, 314, 432. Масс-спектр (МАЛДИ МС,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 286 [ $M$ ]<sup>+</sup> (43), 325 [ $M+K$ ]<sup>+</sup> (100), 230 [ $M-2CO$ ]<sup>+</sup> (10), 202 [ $M-3CO$ ]<sup>+</sup> (5). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3094  $\nu(C_{Ar}-H)$ , 2995, 2917, 2848  $\nu(C-H)$ , 1956, 1894, 1852  $\nu(C=O)$ , 1519, 1461, 1410  $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$ , 1269, 1107  $\nu(C-O)$ , 900, 671, 630  $\nu(C_{Ar}-H)$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1.47 д. (3H, Me,  $J = 5.09$  Гц), 4.82 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.28$  Гц), 4.87 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.28$  Гц), 5.24–5.36 м. (2H, CH, Ar), 5.53 д. (1H, Ar,  $J = 6.26$  Гц), 5.70 т. (1H, Ar,  $J = 7.43$  Гц), 5.77 д. (1H, Ar,  $J = 6.26$  Гц).

**Эндо-2-метил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (IV).** Выход 0.92 г (32%),  $T_{пл} = 101–102^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 5.8$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 217, 315, 431. Масс-спектр (МАЛДИ МС,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 286 [ $M$ ]<sup>+</sup> (12), 325 [ $M+K$ ]<sup>+</sup> (100); 242 [ $M-OCHCH_3$ ]<sup>+</sup> (47). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3102  $\nu(C_{Ar}-H)$ , 2993, 2920, 2855  $\nu(C-H)$ , 1954, 1872  $\nu(C=O)$ , 1517, 1464, 1404  $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$ , 1261, 1222, 1076  $\nu(C-O)$ , 906, 674, 631  $\nu(C_{Ar}-H)$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1.45 д. (3H, Me,  $J = 5.09$  Гц), 4.55 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.28$  Гц), 4.99 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.28$  Гц), 5.11 т. (1H, Ar,  $J = 6.26$  Гц), 5.30 д. (1H, Ar,  $J = 6.85$  Гц), 5.34 кв. (1H, CH,  $J = 5.09$  Гц), 5.74 т. (1H, Ar,  $J = 6.26$  Гц), 5.90 д. (1H, Ar,  $J = 6.06$  Гц).

**Экзо-2-фенил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (V) и 2-[ $\eta^6$ -(фенил)хромтрикарбонил]-1,3-бензодиоксан (VII).** Общий выход 1.81 г (52%). ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 7.4$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 213, 314. Масс-спектр

(ЭУ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 348 [ $M$ ]<sup>+</sup> (41), 292 [ $M-2CO$ ]<sup>+</sup> (18), 264 [ $M-3CO$ ]<sup>+</sup> (100), 158 [ $M-3CO-OCHPh$ ]<sup>+</sup> (64). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 5.02 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.07 с. (2H,  $CH_2$ ), 5.23 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.35 т. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 5.87$  Гц), 5.62 д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.65$  Гц), 5.64–5.71 м. (3H, PhCr), 5.77 д.д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 7.04$ , 0.78 Гц), 5.85 с. (1H, CH), 5.87 д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.26$  Гц), 5.90–5.95 м. (2H, PhCr), 6.16 с. (1H, CH), 6.92 д. (1H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.22$  Гц), 6.99 т. (1H,  $C_6H_4$ ,  $J = 7.43$  Гц), 7.12 д. (1H,  $C_6H_4$ ,  $J = 7.43$  Гц), 7.22 т. (1H,  $C_6H_4$ ,  $J = 7.43$  Гц), 7.42–7.52 м. (3H, Ph), 7.54–7.64 м. (2H, Ph).

**Эндо-2-фенил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (VI).** Выход 0.90 г (26%),  $T_{пл} = 128–129^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 6.5$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 212, 315. Масс-спектр (ЭУ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 348 [ $M$ ]<sup>+</sup> (44), 292 [ $M-2CO$ ]<sup>+</sup> (4), 264 [ $M-3CO$ ]<sup>+</sup> (100), 158 [ $M-3CO-OCHPh$ ]<sup>+</sup> (88). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3090  $\nu(C_{Ar}-H)$ , 2916, 2870  $\nu(C-H)$ , 1952, 1856  $\nu(C=O)$ , 1517, 1459  $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$ , 1253, 1218  $\nu(C-O)$ , 942, 918, 664  $\nu(C_{Ar}-H)$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 4.77 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.18 т.д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.28$ , 0.78 Гц), 5.28 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.39 д.д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.65$ , 0.78 Гц), 5.80 т.д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.65$ , 1.17 Гц), 6.00 д.д. (1H,  $C_6H_4Cr$ ,  $J = 6.26$ , 1.17 Гц), 6.18 с. (1H, CH), 7.41–7.51 м. (3H, Ph), 7.60–7.69 м. (2H, Ph).

**Эндо-2-( $\eta^6$ -фенил)хромтрикарбонил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (VIII).** Выход 0.21 г (6%),  $T_{\text{разл}} = 174–175^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ – 1 пик,  $\tau = 6.4$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 215, 315. Масс-спектр (ЭУ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 484 [ $M$ ]<sup>+</sup> (10), 428 [ $M-2CO$ ]<sup>+</sup> (2), 400 [ $M-3CO$ ]<sup>+</sup> (5), 344 [ $M-5CO$ ]<sup>+</sup> (5), 348 [ $M-Cr(CO)_3$ ]<sup>+</sup> (19), 316 [ $M-6CO$ ]<sup>+</sup> (43), 264 [ $M-Cr(CO)_3-3CO$ ]<sup>+</sup> (36), 242 [ $M-OCHPhCr(CO)_3$ ]<sup>+</sup> (100), 158 [ $M-OCH-PhCr(CO)_3-3CO$ ]<sup>+</sup> (61). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3102  $\nu(C_{Ar}-H)$ , 2974, 2906, 2850  $\nu(C-H)$ , 1963, 1894, 1874, 1850  $\nu(C=O)$ , 1461  $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$ , 1258, 1078, 1026  $\nu(C-O)$ , 985, 814  $\nu(C_{Ar}-H)$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 4.78 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.36$  Гц), 5.18 т.д. (1H, ArCr,  $J = 6.28$ , 0.72 Гц), 5.27 д. (1H,  $CH_2$ ,  $J = 14.36$  Гц), 5.40 д.д. (1H, ArCr,  $J = 6.82$ , 0.54 Гц), 5.61–5.77 м (3H, ArCr), 5.82 т.д. (1H, ArCr,  $J = 6.28$ , 1.26 Гц), 5.90 д.д. (2H, ArCr,  $J = 6.28$ , 0.72), 5.92 с. (1H, CH), 6.00 д.д. (1H, ArCr,  $J = 6.28$ , 1.08).

**Синтез комплекса (VII) по реакции салицилового спирта с ( $\eta^6$ -бензальдегид)хромтрикарбонилем.** 0.300 г (1.24 ммоль) ( $\eta^6$ -бензальдегид)хромтри-

карбонила, 0.154 г (1.24 ммоль) салицилового спирта, 0.068 мг (1.1 ммоль) борной кислоты и 12 мл этилового спирта нагревали в запаянной дегазированной ампуле в течение 10 ч при 80°C. По окончании реакции отгоняли растворитель при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии. Выход 42 мг (10%),  $T_{пл} = 130–131^\circ\text{C}$ . ВЭЖХ — 1 пик,  $\tau = 7.5$  мин. УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 218, 314. Масс-спектр (ЭУ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %)): 348  $[\text{M}]^+$  (6), 264  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$  (29), 158  $[\text{M}-3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}]^+$  (100). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3088  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H})$ , 2920, 2852  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 1967, 1905  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , 1627, 1589  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$ , 1246, 1036  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , 999, 764, 625  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H})$ . Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 5.02 д. (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.23 д. (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 14.48$  Гц), 5.64–5.71 м. (3H, PhCr), 5.85 с. (1H, CH), 5.90–5.95 м. (2H, PhCr), 6.92 д. (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.22$  Гц), 6.99 т. (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.43$  Гц), д. 7.12 (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.43$  Гц), 7.22 т. (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.43$  Гц).

Кристаллы комплексов IV–VI, пригодные для РСА, получали медленной кристаллизацией из смеси петролейный эфир–этилацетат (4 : 1).

РСА проведен на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLab, MM003, P200K ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , монохроматор MicroMax-003,  $\omega$ -сканирование) при  $T = 100 \text{ K}$ . Первичные фрагменты структур найдены прямыми методами в программных комплексах SHELX [35] и ShelXle [36]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по  $|F|^2$  методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнены в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Основные кристаллографические параметры комплексов IV–VI приведены в табл. 1.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2263301 (IV), 2295552 (V), 2237106 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Антимикробные испытания исследуемых соединений проводили диск-диффузионным методом на питательных средах ГРМ агар для бактерий и на питательной среде Чапека–Докса для грибов. В качестве тест культур микроорганизмов использовали: штаммы бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus*

ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Bacillus subtilis* ATCC 6051 и штаммы грибов *Chaetomium globosum* F-109 *Penicilium chrysogenum* F-245 *Aspergillus niger* F-1119 *Aspergillus terreus* F-1025. Исследуемые химические соединения растворяли в ДМСО в концентрациях 10 мг/мл. Диски фильтровальной бумаги выдерживали в этих растворах в течение 10 мин. Затем пропитанные диски фильтровальной бумаги помещались в чашки Петри на агаризованные среды, которые были инокулированы суспензиями микроорганизмов (бактериальных клеток и спор грибов). Чашки Петри помещали в термостат при 37°C, на 24 ч для бактерий и на 14 сут при  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности более 90% для грибов. После инкубации измеряли средний диаметр зоны ингибирования роста микроорганизмов вокруг бумажных дисков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение целевых (арен)ХТ-комплексов 1,3-бензодиоксанов проводилось по реакции триамминхромтрикарбонила (I) с лигандами  $L^1-L^3$  в среде кипящего диоксана в соответствии с общей схемой 1. Чистоту, состав и строение полученных желтых кристаллических соединений подтверждали методами ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА. Некоторые характеристики полученных соединений представлены в табл. 2.

Нами показано, что реакция незамещенного 1,3-бензодиоксана ( $L^1$ ) с комплексообразующим агентом I приводила к получению ожидаемого ( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (II) с выходом 62%. ВЭЖХ, проведенная для образца данного соединения, показала один сигнал на хроматограмме с временем удерживания 5.5 мин, в УФ-спектре которого найден максимум поглощения при 314 нм, что характерно для (арен)ХТ производных. В масс-спектре соединения II присутствовал молекулярный ион с массовым числом 272 а.е.м., а также осколочные ионы, соответствующие потере CO-групп и фрагмента  $\text{CH}_2\text{O}$  (см. экспериментальную часть). Спектр ПМР полученного вещества содержал два дублета  $\text{CH}_2$ -группы бензильного фрагмента при 4.70 и 4.93 м.д., дублеты группы  $\text{OCH}_2\text{O}$  при 5.25, 5.32 м.д., а также сигналы четырех протонов фениленового кольца в диапазоне 5.24–5.83 м.д.

В реакции 2-метил-1,3-бензодиоксана ( $L^2$ ) с комплексом I возможно образование двух диастереомерных комплексов — соединения III

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединений IV–VI

Параметр	Значение		
	IV	V	VI
Брутто-формула	$C_{12}H_{10}CrO_5$	$C_{17}H_{12}CrO_5$	$C_{17}H_{12}CrO_5$
<i>M</i>	286.20	348.27	348.27
Сингония, <i>Z</i>	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>T</i> , К	100(2)	100.00(10)	100.00(10)
<i>a</i> , Å	7.5537(2)	12.0111(4)	11.7208(2)
<i>b</i> , Å	19.7055(6)	15.6692(4)	8.4125(2)
<i>c</i> , Å	8.2478(2)	8.2466(3)	15.4397(3)
$\alpha$ , град	90	90	90
$\beta$ , град	103.735(2)	108.176(4)	104.240(2)
$\gamma$ , град	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1192.57(6)	1474.60(9)	1475.60(5)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.594	1.569	1.568
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.968	0.799	0.798
Поглощение $T_{min}/T_{max}$	0.316/1.000	0.832/0.962	0.838/0.945
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс) [37]	Аналитический [38]	Аналитический [38]
<i>F</i> (000)	584	712	712
Размер кристалла, мм	0.600 × 0.190 × 0.080	0.299 × 0.148 × 0.039	0.457 × 0.263 × 0.121
Диапазон $\theta$ , град	2.744–30.502	2.600–28.697	2.722–30.508
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10$	$-15 \leq h \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-28 \leq k \leq 28$	$-21 \leq k \leq 19$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-10 \leq l \leq 11$	$-21 \leq l \leq 22$
Измерено рефлексов	30603	14127	27778
Независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3633 (0.0533)	3463 (0.0435)	4488 (0.0438)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3173	2656	3936
Число уточняемых параметров	197	253	256
GOOF	1.051	1.035	1.047
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (для $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0315, 0.0832	0.0362, 0.0732	0.0267, 0.0737
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (для всех рефлексов)	0.0369, 0.0859	0.0581, 0.0785	.0317, 0.0756
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	–0.521 / 0.348	–0.362 / 0.322	–0.395 / 0.444

**Таблица 2.** Некоторые характеристики комплексов II–VIII

Реакция	Продукт	Выход, %	<i>T</i> <sub>пл</sub> , °С	$\nu(C\equiv O)$ , см <sup>-1</sup>	<i>I</i> <sub>отн</sub> , %
I + L <sup>1</sup>	II	62	80–81	1973, 1908, 1848	272 [M] <sup>+</sup> (40)
I + L <sup>2</sup>	III	39	81–82	1956, 1894, 1852	286 [M] <sup>+</sup> (43)
	IV	32	101–102	1954, 1872	286 [M] <sup>+</sup> (12)
I + L <sup>3</sup>	V, VII*	52			348 [M] <sup>+</sup> (41)
	VI	26	128–129	1952, 1856	348 [M] <sup>+</sup> (44)
	VIII	6	174–175**	1963, 1894, 1874, 1850	484 [M] <sup>+</sup> (10)

\* Продукты выделены в виде единой фракции.

\*\* Температура разложения.

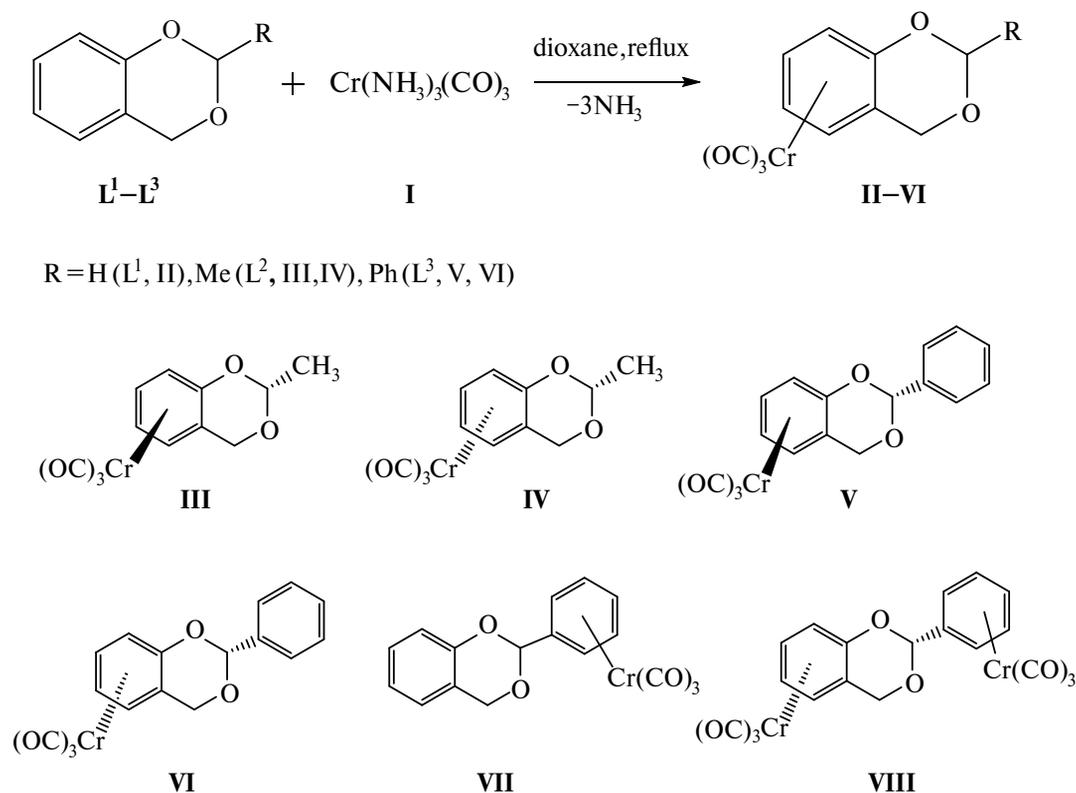


Схема 1.

(экзо-изомер) и IV (эндо-изомер), — отличающихся взаимным расположением метильного заместителя и ХТ группы относительно 1,3-бензодиоксановой системы (см. схему 1). В результате проведенной нами реакции образовались оба ожидаемых продукта с общим выходом 71%. На хроматограмме реакционной смеси, полученной методом ВЭЖХ, найдены два сигнала со схожими УФ-спектрами (см. экспериментальную часть). Продукты III и IV удалось разделить методом колоночной хроматографии на силикагеле. Они были получены с близкими выходами (см. табл. 2). В ПМР спектре соединения экзо-строения III присутствовало два близстоящих дублета с химическими сдвигами 4.82 и 4.87 м.д. (разница между сигналами 0.05 м.д.), в то время как в спектре эндо-изомера IV дублеты метиленовых протонов отстояли друг от друга на 0.44 м.д. и имели химические сдвиги 4.55 и 4.99 м.д. соответственно. Такое различие обусловлено значительно большей магнитной неэквивалентностью метиленовых протонов в эндо-изомере по сравнению с экзо-изомером, что является удобным инструментом для определения диастереомерного состава продуктов реакций, ведущих к получению подобных гетероциклических соединений [39, 40].

Строение соединения IV подтверждалось нами также методом РСА (рис. 1, табл. 3). Показано, что данный комплекс состоит из двух связанных между собой колец: ( $\eta^6$ -фенилен)хромтрикарбонильного фрагмента и насыщенного шестичленного гетероцикла с двумя атомами кислорода, в котором метильный заместитель занимает экваториальное положение. Гетероциклическое кольцо не является плоским, его конформация близка к «конверту». Наиболее сильное отклонение от плоскости наблюдается на участке  $sp^3$ -гибридизованного атома кислорода O(5), ориентированного в сторону хромтрикарбонильной группы. Величина угла C(11)O(5)C(10) составляет  $110.33^\circ$ . Атом кислорода O(4) сопряжен с фениленовым кольцом, на это указывает величина валентного угла C(4)O(4)C(11), равная  $115.82^\circ$  и длина связи C(4)–O(4), составляющая  $1.3561 \text{ \AA}$ , в то время как длины связей C(10)O(5) и C(11)–O(5), не участвующих в сопряжении, составляют  $1.4351(17)$  и  $1.4016(19) \text{ \AA}$  соответственно. Конформация ХТ-группы близка к заклоненной. Величины углов OCCrCO находятся в диапазоне  $88.41^\circ\text{--}90.07^\circ$ .

Взаимодействие фенилсодержащего гетероцикла  $L^3$  с соединением I давало смесь продук-

тов V–VIII, выделенных с общим выходом 84%. Комплексы V и VI получены при координации ХТ-фрагмента на фенолиновом кольце лиганда  $L^3$ , они представляют собой диастереомеры *экзо*- и *эндо*-строения соответственно, в то время как продукт VII — их региоизомер, он образован при координации ХТ-группы на фенольном заместителе, расположенном при C(2) атоме углерода 1,3-бензодиоксанового кольца (схему 1). Продукт VIII является комплексом *эндо*-строения с двумя ХТ-группами в составе (схема 1), он получен за счет атаки металлтрикарбонильного фрагмента на оба ароматических кольца, имеющих в молекуле лиганда. Нами показано, что соединения V–VII образуются в данной реакции в эквимольных количествах, в то время как доля продукта VIII значитель-

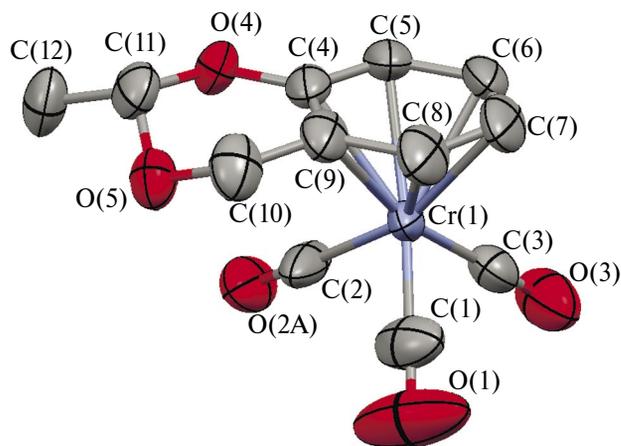


Рис. 1. Молекулярная структура *эндо*-2-метил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (IV).

Таблица 3. Основные длины связей и углы в структурах IV–VI

Связь	IV	V	VI
	<i>d</i> , Å		
C(4)–O(4)	1.3561	1.369	1.359
C(4)–C(9)	1.412	1.400	1.403
C(10)–C(9)	1.502	1.507	1.502
C(10)–O(5)	1.4351	1.435	1.426
C(11)–O(5)	1.4016	1.404	1.405
C(11)–O(4)	1.4538	1.450	1.456
C(4)–C(5)	1.409	1.418	1.418
C(5)–C(6)	1.418	1.394	1.398
C(6)–C(7)	1.403	1.418	1.416
C(7)–C(8)	1.402	1.398	1.403
C(8)–C(9)	1.420	1.421	1.417
C(4)–C(9)	1.412	1.400	1.403
Cr(1)–C(4)	2.2737	2.252	2.274
Cr(1)–C(5)	2.2328	2.224	2.233
Cr(1)–C(6)	2.2047	2.210	2.210
Cr(1)–C(7)	2.2186	2.212	2.219
Cr(1)–C(8)	2.1952	2.203	2.203
Cr(1)–C(9)	2.2469	2.252	2.241
Угол		$\omega$ , град	
C(11)O(5)C(10)	110.33	111.10	110.15
O(5)C(10)C(9)	108.76	109.29	109.57
C(10)C(9)C(4)	118.17	119.15	118.59
C(9)C(4)O(4)	121.94	121.98	122.00
C(4)O(4)C(11)	115.82	113.57	114.40
O(4)C(11)O(5)	111.06	109.56	110.32
C(1)Cr(1)C(2)	90.07	87.36	89.10
C(2)Cr(1)C(3)	88.42	90.28	91.55
C(1)Cr(1)C(3)	88.41	88.80	90.01

но ниже (табл.2). Выделение соединений V–VIII из реакционной смеси производилось с помощью колоночной хроматографии на силикагеле при использовании в качестве элюента смеси петролейный эфир–этилацетат в соотношении 4 : 1. В этих условиях происходило легкое отделение комплексов VI и VIII, в то время как продукты V и VII выходили из колонки в виде единой фракции даже при использовании более жесткого элюента (6 : 1). ПМР-спектроскопия данной фракции четко указывала на наличие в ней эквимольной смеси, в которой одно из веществ содержит ХТ-группу, координированную на фенолиновом кольце, а другое — на фенольном заместителе. В спектре этой смеси (рис. 2) найдены сигналы четырех протонов хромо-

державшего фенолинового кольца соединения V при 5.35, 5.62, 5.77, 5.87 м.д., пяти протонов хромодержавшего фенольного кольца соединения VII в диапазоне 5.64–5.95 м.д., а также сигналы свободного фенолинового (6.91, 6.99, 7.12, 7.22 м.д., комплекс VII) и фенольного колец (7.42–7.52 и 7.54–7.64 м.д., комплекс V). Открытым оставался вопрос о принадлежности как сигналов метиновых групп, так и метиловых протонов тому или иному комплексу, для решения которого был проведен встречный синтез соединения VII по реакции конденсации ( $\eta^6$ -бензальдегид)хромтрикарбонила с салициловым спиртом (схема 2). В качестве катализатора данного процесса была выбрана борная кислота [41].

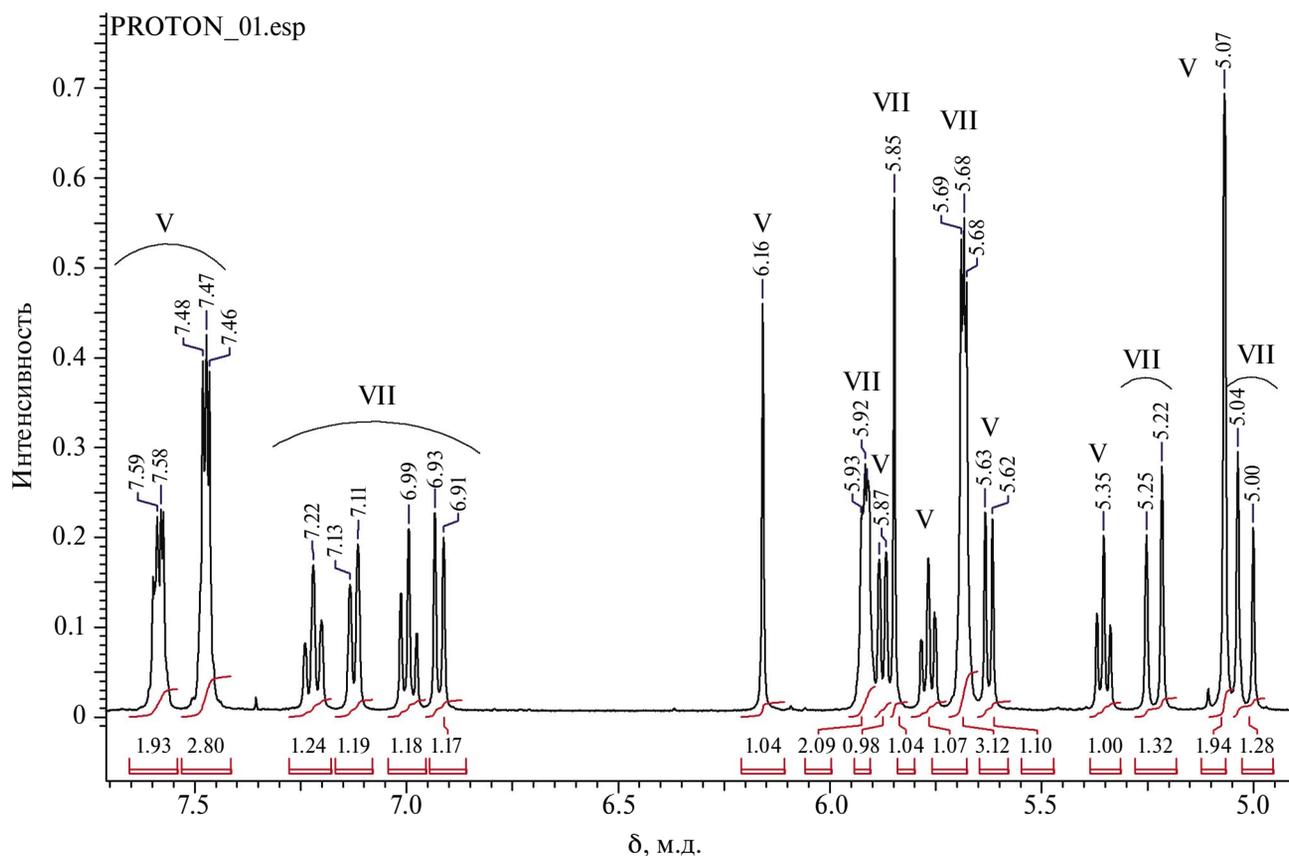


Рис. 2. ПМР-спектр смеси комплексов V и VII.

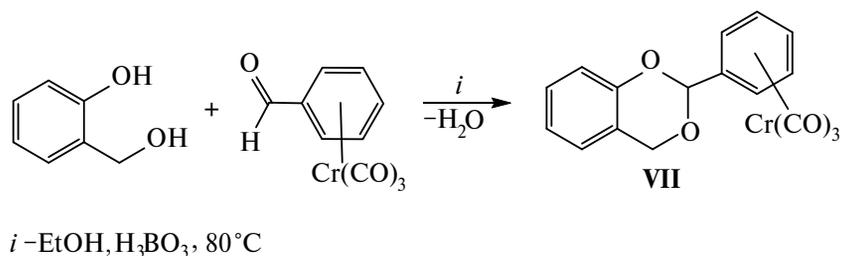


Схема 2.

Полученный в данной реакции в качестве единственного продукта комплекс VII был выделен из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии, перекристаллизован ( $T_{пл} = 130–131^\circ\text{C}$ ) и проанализирован методом ПМР-спектроскопии. В его спектре найдены два дублета метиленовой группы при 5.02 и 5.23 м.д., а также синглет метинового протона при 5.85 м.д. Исходя из полученных данных и картины ПМР-спектра смеси комплексов V и VII (рис. 2), сделан вывод, что синглет  $\text{CH}_2$ -группы при 5.07 м.д. и синглет  $\text{CH}$ -группы при 6.16 м.д. принадлежал соединению V.

Кристаллы комплексов V и VI были проанализированы методом РСА (рис. 3, 4, табл. 3). Рентгеноструктурный эксперимент показал, что органические фрагменты молекул V и VI имеют весьма схожее строение, значения длин связей и валентных углов в них близки (см. табл. 3). Атомы гетероциклического кольца O(4), C(4), C(9), C(10) обсуждаемых структур лежат практически в одной плоскости, в то время как атомы C(11) и O(5) выходят из нее. Существенным отличием в строении молекул V и VI явилось взаимное расположение фенильного заместителя и ХТ-фрагмента: в *экзо*-комплексе V данные группы находятся по разные стороны 1,3-бензодиоксановой системы, а в соединении VI — по одну. Конформация ХТ-группы в обеих молекулах близка к заторможенной, что вызывает альтернацию связей С–С в фениленовых кольцах, т.е. чередование более коротких (1.394–1.403 Å) и более длинных (1.416–1.421 Å) связей

(табл. 3). Минимальный двугранный угол  $\text{C}_A$ -центр кольца  $\text{CrCO}$  составляет  $21.94^\circ$  для комплекса V и  $19.46^\circ$  для комплекса VI. Величины углов  $\text{OCCrCO}$  близки к  $90^\circ$  и лежат в диапазоне  $87.36^\circ–91.55^\circ$ .

Для синтезированных (*арен*)ХТ-комплексов II–VII были проведены антимикробные испытания. В качестве тест-культур микроорганизмов были использованы штаммы бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 и *Bacillus subtilis* ATCC 6051 и штаммы грибов *Chaetomium globosum* F-109, *Penicilium chrysogenum* F-245, *Aspergillus niger* F-1119 и *Aspergillus terreus* F-1025. ДМСО был выбран в качестве растворителя для испытания антимикробной активности хромовых комплексов. Перед началом испытаний было показано, что ДМСО не проявляет фунгицидной и бактерицидной активности по отношению к исследуемым грибам и бактериям (размер зоны ингибирования равен 0). Показано, что растворы комплексов I–VII в среде ДМСО не имели противогрибковой активности по отношению ко всем используемым штаммам грибов; соединения II и III незначительно подавляли рост бактерий *S. aureus* и *B. subtilis*, в то время как комплексы IV–VI не проявили антимикробной активности к исследуемым штаммам бактерий.

Антимикробные свойства комплексов II, III представлены ниже:

Соединение	Диаметр зоны ингибирования роста микроорганизмов, мм			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>
II	3,8	0	0	2,7
III	1,3	0	0	6,2

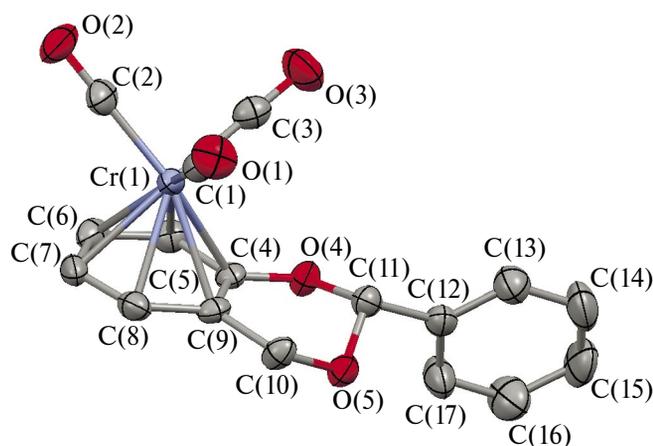


Рис. 3. Молекулярная структура *экзо*-2-фенил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (V).

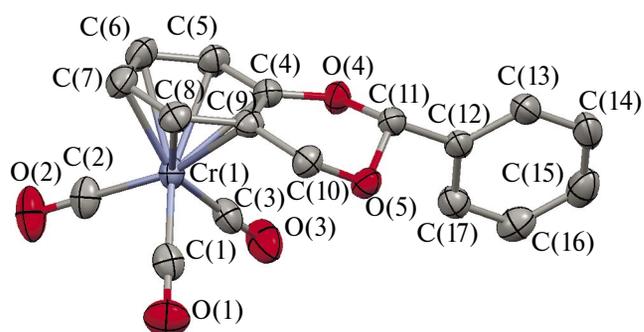


Рис. 4. Молекулярная структура *эндо*-2-фенил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (VI).

Таким образом, в результате проведенных исследований получены, выделены и охарактеризованы новые ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильные комплексы на основе 1,3-бензодиоксанов. Показано, что реакция гетероциклических лигандов с триамминхромтрикарбонилем является общим методом получения соединений данного класса. Установлена возможность координации хромтрикарбонильной группы на разных сторонах C(2)-замещенных 1,3-бензодиоксанов L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup>, ведущая к получению диастереомерных продуктов *экзо*- и *эндо*-строения, а также возможность координации Cr(CO)<sub>3</sub>-фрагмента на фенильном заместителе лиганда L<sup>3</sup>. Для ( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила и *экзо*-2-метил-( $\eta^6$ -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила установлено наличие антибактериальных свойств в отношении штаммов бактерий *S. aureus* и *B. subtilis*.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ведущего инженера ННГУ им. Н.И. Лобачевского В.И. Фаермана за регистрацию масс-спектров.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00128).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Transition Metal Arene  $\pi$ -Complexes in Organic Synthesis and Catalysts / Ed. Kündig E.P. Berlin: Springer-Verlag, 2004. V. 7. 232 p. <https://doi.org/10.1007/b76615>
- Schmalz H.-G., Dehmel F. Transition Metals for Organic Synthesis. / Eds. Beller M., Bolm C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. V. 1. P. 601. <https://doi.org/10.1002/9783527619405>
- Pape A.R., Kaliappan K.P., Kündig E.P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2917. <https://doi.org/10.1021/cr9902852>
- Davies S.G., McCarthy T.D. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. P. 1039. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00135-0>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II. / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 979. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00133-7>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 1017. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00134-9>
- Rosillo M., Domínguez G, Pe' rez-Castells J. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1589. <https://doi.org/10.1039/B606665H>
- Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. // Журн. орган. химии. 2022. Т. 58. № 06. С. 555 (Grishina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. V 58. № 06. P. 727). <https://doi.org/10.1134/S107042802206001X>
- Биометаллоорганическая химия / Под ред. Жауэна Ж. Москва: Бином, 2015. 505 с. (Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. / Ed. Jaouen G. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 444 p). <https://doi.org/10.1002/3527607692>
- Baldoly C., Maiorana S., Licandro E. et al. // Org. Lett. 2002. V. 4. P. 4341. <https://doi.org/10.1021/ol026994a>
- Baldoly C., Giannini C., Licandro E. et al. // Synlett. 2004. V. 6. P. 1044. <https://doi.org/10.1055/s-2004-822886>
- Baldoly C., Cerea P., Giannini C. et al. // Synlett. 2005. V. 13. P. 1984. <https://doi.org/10.1055/s-2005-871950>
- Varenne A., Vessières A., Brossier P., Jaouen G. // Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 1994. V. 84. P. 81.
- Solladié-Cavallo A., Quazzotti S., Colonna S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. 1992. V. 3. P. 287. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80208-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80208-6)
- Colonna S., Manfredi A., Solladié-Cavallo A., Quazzotti S. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 6185. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97020-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97020-5)
- Ratni H., Kündig E.P. // Org. Lett. 1999. V. 1. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/ol991158v>
- Semmelhack M.F., Knochel P., Singleton T. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 5051. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)60673-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60673-1)
- Kamikawa K., Tachibana A., Sugimoto S., Uemura M. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 2033. <https://doi.org/10.1021/ol010076f>
- Patra M., Ingram K., Pierroz V et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2232. <https://doi.org/10.1002/chem.201204291>
- Kamikawa K., Watanabe T., Daimon A., Uemura M. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2325. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)01115-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)01115-1)
- Uemura M., Daimon A., Hayashi Y. // Chem. Commun. 1995. P. 1943. <https://doi.org/10.1039/C39950001943>
- Batuecas M., Luo J., Gergelítsová I. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 5268. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00918>

23. Han J.W., Son S. Uk, Chung Y.K. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 8264.  
https://doi.org/10.1021/jo9712761
24. Patent EP 0094738 B1. 1986.
25. Shah S.U.A., Ashraf N., Soomro Z.H. et al. // Inflammation Res. 2012 V. 61. P. 875.  
https://doi.org/10.1007/s00011-012-0480-4
26. Сазонова Е. В., Артемов А.Н., Фаерман В.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 1. С. 171 (Sazonova E.V., Artemov A.N., Faerman V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2021. V. 70. № 1. P. 171).  
https://doi.org/10.1007/s11172-021-3073-y
27. Nikitin K., Bothe C., Müller-Bunz H. et al. // Organometallics. 2012. V. 31, P. 6183.  
https://dx.doi.org/10.1021/om300512z
28. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 519 с. (Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A., Toops E.E. Jr. Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purification, Intersci. New York–London: Publ. Inc., 1955. 552 p.)
29. Huang L., Su T., Shan W. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 9. P. 3038.  
https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.02.059
30. Богомазова А.А., Кунакова Р.В., Злотский С.С. // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17. № 3. С. 19.
31. Choudhury P.K., Almeha J., Foubelo F., Yus M. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 51. P. 17373.  
https://doi.org/10.1016/s0040-4020(97)10161-2
32. Adams R., Fogler M.F., Kreger C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1922. V. 44. № 5. P. 1126.  
https://doi.org/10.1021/ja01426a026
33. Drehfahl G., Horhold H.H., Kuhne K. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 1826.  
https://doi.org/10.1002/cber.19650980622
34. Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. S., Lipman A. L. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. P. 185.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
36. Hübschle C. B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.  
https://doi.org/10.1107/S0021889811043202
37. Busing W.R., Levy H.A. // Acta Crystallogr. A. 1957. V. 10. P. 180  
https://doi.org/10.1107/S0365110X57000584
38. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr. A. 1995. V. 51. № 6. P. 887.  
https://doi.org/10.1107/S0108767395007367
39. Coutouli-Argyropoulou E., Trakossas S. // Tetrahedron. 2011. V. 67. P. 1915.  
https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.020
40. Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н., Фукин Г.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 7. С. 1790 (Zarovkina N. Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N., Fukin G.K. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2016. V. 65. № 7. P. 1790).  
https://doi.org/10.1007/s11172-016-1512-y
41. Karimi-Jaberi Z., Amiri M. // E.-J. Chem. 2012. V. № 1. P. 167.  
https://doi.org/10.1155/2012/793978

## Synthesis of ( $\eta^6$ -Arene)tricarboylchromium Complexes of 1,3-Benzodioxanes

N. Yu. Grishina<sup>a,\*</sup>, E. V. Sazonova<sup>a</sup>, P. S. Ushakova<sup>a</sup>, N. V. Somov<sup>a</sup>,  
E. A. Medvedeva<sup>a</sup>, A. Yu. Shishkin<sup>a</sup>, and A. N. Artemov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Lobachevskii National Research State University, Nizhny Novgorod, Russia

\*e-mail: zarovkinan@mail.ru

The reactions of triamminotricarbonylchromium (I) with 1,3-benzodioxane (L<sup>1</sup>), 2-methyl-1,3-benzodioxane (L<sup>2</sup>), and 2-phenyl-1,3-benzodioxane (L<sup>3</sup>) afford new complexes: ( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> (II), *exo*- and *endo*-[2-Me-( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)]Cr(CO)<sub>3</sub> (III, IV), *exo*- and *endo*-[2-Ph-( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)]Cr(CO)<sub>3</sub> (V, VI), [2-( $\eta^6$ -Ph)-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)]Cr(CO)<sub>3</sub> (VII), and *endo*-[2-( $\eta^6$ -Ph)]Cr(CO)<sub>3</sub>-[ $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)]Cr(CO)<sub>3</sub> (VIII). The structures, compositions, and purity of the synthesized products are proved by UV, IR, and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, HPLC, and mass spectrometry. The molecular structures of complexes IV–VI are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2263301 (IV), 2295552 (V), and 2237106 (VI)). A possibility of coordination of the tricarbonylchromium group at different sides of the phenylene ring of ligands L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup> and on the phenyl substituent of ligand L<sup>3</sup> is shown.

**Keywords:** heterocyclic compounds, (arene)tricarboylchromium complexes, 1,3-benzodioxane, diastereomers, regioisomers

## REFERENCES

- Transition Metal Arene  $\pi$ -Complexes in Organic Synthesis and Catalysts / Ed. Kündig E.P. Berlin: Springer-Verlag, 2004. V. 7. 232 p.  
<https://doi.org/10.1007/b76615>
- Schmalz H.-G., Dehmel F. Transition Metals for Organic Synthesis. / Eds. Beller M., Bolm C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. V. 1. P. 601.  
<https://doi.org/10.1002/9783527619405>
- Pape A.R., Kaliappan K.P., Kündig E.P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2917.  
<https://doi.org/10.1021/cr9902852>
- Davies S.G., McCarthy T.D. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. P. 1039.  
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00135-0>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II. / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 979.  
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00133-7>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 1017.  
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00134-9>
- Rosillo M., Domínguez G, Pe'rez-Castells J. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1589.  
<https://doi.org/10.1039/B606665H>
- Grishina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. V 58. № 06. P. 727.  
<https://doi.org/10.1134/S107042802206001X>
- Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. / Ed. Jaouen G. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 444 p.  
<https://doi.org/10.1002/3527607692>
- Baldoly C., Maiorana S., Licandro E. et al. // Org. Lett. 2002. V. 4. P. 4341.  
<https://doi.org/10.1021/ol026994a>
- Baldoly C., Giannini C., Licandro E. et al. // Synlett. 2004. V. 6. P. 1044.  
<https://doi.org/10.1055/s-2004-822886>
- Baldoly C., Cerea P., Giannini C. et al. // Synlett. 2005. V. 13. P. 1984.  
<https://doi.org/10.1055/s-2005-871950>
- Varenne A., Vessières A., Brossier P., Jaouen G. // Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 1994. V. 84. P. 81.
- Solladié-Cavallo A., Quazzotti S., Colonna S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. 1992. V. 3. P. 287.  
[https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80208-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80208-6)
- Colonna S., Manfredi A., Solladié-Cavallo A., Quazzotti S. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 6185.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97020-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97020-5)
- Ratni H., Kündig E.P. // Org. Lett. 1999. V. 1. P. 1997.  
<https://doi.org/10.1021/ol991158v>
- Semmelhack M.F., Knochel P., Singleton T. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 5051.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)60673-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60673-1)
- Kamikawa K., Tachibana A., Sugimoto S., Uemura M. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 2033.  
<https://doi.org/10.1021/ol010076f>
- Patra M., Ingram K., Pierroz V et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2232.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201204291>
- Kamikawa K., Watanabe T., Daimon A., Uemura M. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2325.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)01115-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)01115-1)
- Uemura M., Daimon A., Hayashi Y. // Chem. Commun. 1995. P. 1943.  
<https://doi.org/10.1039/C39950001943>
- Batuecas M., Luo J., Gergelitsová I. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 5268.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00918>
- Han J.W., Son S. Uk, Chung Y.K. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 8264.  
<https://doi.org/10.1021/jo9712761>
- Patent EP 0094738 B1. 1986.
- Shah S.U.A., Ashraf N., Soomro Z.H. et al. // Inflammation Res. 2012 V. 61. P. 875.  
<https://doi.org/10.1007/s00011-012-0480-4>
- Sazonova E.V., Artemov A.N., Faerman V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2021. V. 70. № 1. P. 171.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3073-y>
- Nikitin K., Bothe C., Müller-Bunz H. et al. // Organometallics. 2012. V. 31, P. 6183.  
<https://dx.doi.org/10.1021/om300512z>
- Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A., Toops E.E. Jr. Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purification, Intersci. New York–London: Publ. Inc., 1955. 552 p.
- Huang L., Su T., Shan W. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 9. P. 3038.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.02.059>
- Bogomazova, A.A., Kunakova, R.V., and Zlotskii S.S., Bashkirskii Khim. Zh., 2010, vol. 17, no. 3, p. 19.
- Choudhury P.K., Almena J., Foubelo F., Yus M. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 51. P. 17373.  
[doi:10.1016/S0040-4020\(97\)10161-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)10161-2)
- Adams R., Fogler M.F., Kreger C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1922. V. 44. № 5. P. 1126.  
<https://doi.org/10.1021/ja01426a026>
- Drehfahl G., Horhold H.H., Kuhne K. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 1826.  
<https://doi.org/10.1002/cber.19650980622>
- Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. S., Lipman A. L. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. P. 185.

35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
36. Hübschle C. B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
37. Busing W.R., Levy H.A. // *Acta Crystallogr. A*. 1957. V. 10. P. 180. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000584>
38. Clark R.C., Reid J.S. // *Acta Crystallogr. A*. 1995. V. 51. № 6. P. 887. DOI: 10.1107/S0108767395007367
39. Coutouli-Argyropoulou E., Trakossas S. // *Tetrahedron*. 2011. V. 67. P. 1915. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.020>
40. Zarovkina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N., Fukin G.K. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* 2016. V. 65. № 7. P. 1790. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1512-y>
41. Karimi-Jaberi Z., Amiri M. // *E.-J. Chem.* 2012. V. № 1. P. 167. <https://doi.org/10.1155/2012/793978>