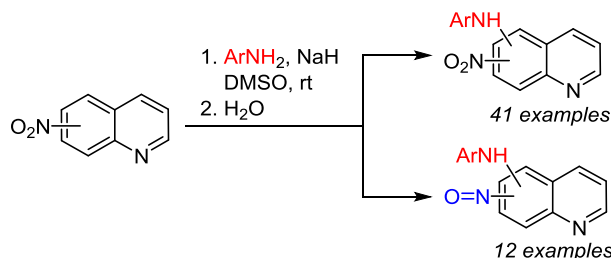


S_N^H -Ариламинование нитрохинолинов: синтез нитро- и нитрозопроизводных ариламинохинолинов

Олег П. Демидов¹, Диана Ю. Побединская¹, Елена К. Авакян¹,
Гульминат А. Амангазиева¹, Иван В. Боровлев^{1*}

¹ Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия; e-mail: ivborovlev@rambler.ru

Поступило 17.07.2018
Принято 20.08.2018



S_N^H -Ариламинование 5-, 6-, 7-, 8-нитрохинолинов в безводном ДМСО приводит к образованию ариламинопроизводных не только соответствующих нитрохинолинов, но и нитрозохинолинов. В случае 6-нитрохинолина выделены первые представители полициклических структур на основе пиридо[3,2-*a*]феназин-7-оксида.

Ключевые слова: нитрохинолины, феназины, S_N^H -ариламинование, диспропорционирование, S_N^H -методология.

Хинолиновая система широко представлена в природе в виде большой группы алкалоидов, многие из которых, как и их синтетические аналоги, обладают обширным спектром биологической и фармацевтической активности: антималярийной, противораковой, антимикобактериальной, антимикробной, антиконвульсионной, противовоспалительной, сердечноvascularной и антиоксидантной активностью.¹ По мнению авторов обзорной статьи,² "поиск новых синтетических путей к производным хинолина по-прежнему представляет значительный интерес". Современные методы органической химии предполагают возможность прямой функционализации по связи С–Н ароматических соединений, в частности образования связи С–N,³ а также соответствуют принципам зеленой химии и атомной экономии.⁴

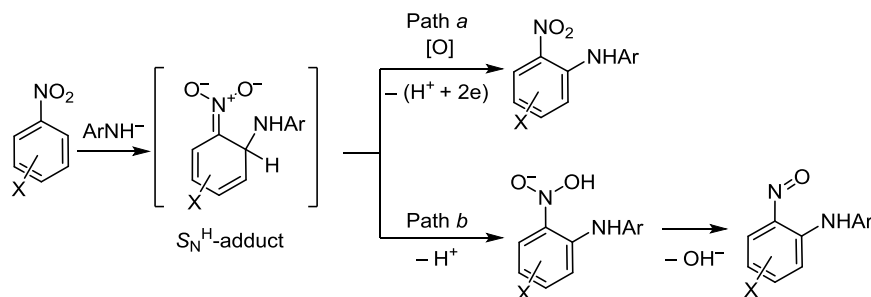
Этим критериям в полной мере отвечают реакции нуклеофильного замещения водорода (S_N^H), которые главным образом реализуются в двух вариантах: окислительного и викариозного замещения.⁵ Оба варианта включают стадию присоединения с образованием σ^H -аддукта и последующую его ароматизацию за счет внешнего окислителя или элиминирования простых молекул НХ. S_N^H -Методология уже находит применение в промышленности,⁶ а в ряде случаев является

достойной альтернативой реакциям кросс-сочетания, катализируемым переходными металлами.⁷

Цель настоящей работы – изучение возможности окислительного S_N^H -ариламинования нитрохинолинов, содержащих нитрогруппу в бензольном цикле молекулы. Известно, что сам хинолин вступает в реакцию окислительного S_N^H -аминирования при действии амида калия в системе жидкий аммиак – KMnO_4 , образуя в зависимости от условий реакции преимущественно 2- или 4-аминохинолины.⁸ Однако более π -дефицитные 5-, 6- и 7-нитрохинолины уже не требуют использования KNH_2 для введения группы NH_2 , поскольку сам аммиак выступает в качестве нуклеофила, а региоселективность окислительного аминирования определяется исключительно эффектом нитрогруппы, независимо от ее расположения в пиридиновом или бензольном цикле молекулы хинолина.^{8,9} Аналогично протекает и викариозное аминирование при использовании иодида 1,1,1-триметилгидразиния в качестве реагента,¹⁰ причем в обоих случаях образуются как *орто*-, так и *пара*-аминонитрохинолины со значительным преобладанием первых.

Однако условия реакций аминирования не пригодны для окислительного S_N^H -ариламинования, вследствие меньшей нуклеофильности ариламид-анионов, обычно

Схема 1



применяемых для этих реакций, и их высокой чувствительности к традиционным окислителям. По этой причине подобные процессы являются все еще весьма редкими. Они известны для таких азинов, как 5-азацинолин,¹¹ 1,2,4-триазин,¹² 3-нитропиридин,^{7,13a} 1,3,7-триазапирен,¹⁴ а также для некоторых нитроаренов.^{6,13} В качестве мягкого окислителя σ^H -аддуктов в этих превращениях применяются кислород воздуха,^{11,14} нитробензол,⁷ а для стабильных интермедиатов используют электрохимическое окисление на анодном электроде.¹⁵ В отсутствие внешнего окислителя группа NO_2 ¹⁵ или циклическая связь $\text{C}=\text{N}$ субстрата¹² также могут выступать как акцепторы гидрид-аниона.

При ариламиновании нитроаренов помимо окислительного (схема 1, путь *a*) реализуется еще один путь ароматизации σ^H -аддукта путем его диспропорционирования с образованием соответствующих нитрозосоединений (схема 1, путь *b*).^{2,5d} Так, анионы первичных ариламинов реагируют с нитробензолами, образуя *орто*- σ^H -аддукты, которые в щелочных условиях реакции превращаются в *N*-арил-2-нитрозоанилины.^{16a-d} Интересно, что *пара*- σ^H -аддукты также образуются, но в условиях реакции они окисляются в соответствующие 4-нитродиамины.^{16b} Недавно на примере 3-нитропиридина нами впервые было показано, что S_N^H -реакции карбамоилирования^{17a} и ариламинования^{17b} протекают в безводном ДМСО исключительно по *пара*-положению относительно группы NO_2 и это не препятствует образованию смеси нитро- и нитрозопроизводных, причем при ариламиновании преобладающими продуктами являются именно *пара*-нитрозосоединения.

С учетом этого интерес к процессу окислительного S_N^H -ариламинования 5-, 6-, 7- и 8-нитрохинолинов был обусловлен тем, что в случае успеха предполагалось образование ариламинопроизводных не только на основе соответствующих нитрохинолинов, но и нитрозохинолинов.

На примере реакции 5-нитрохинолина (**1**) с анилином было обнаружено, что оптимальным является

применение 2 экв. анилид-аниона на 1 экв. субстрата. Анион генерировали действием NaNH на раствор анилина в безводном ДМСО при комнатной температуре. После добавления 5-нитрохинолина (**1**) реакция завершается в течение 1 ч с образованием смеси трех продуктов, разделение которых проводилось хроматографическим путем на силикагеле. Как выяснилось, ими оказались (5-нитрохинолин-8-ил)фениламин (**2a**), (5-нитрохинолин-6-ил)фениламин (**3a**) и (5-нитрозохинолин-6-ил)фениламин (**4a**) с суммарным выходом 58% (схема 2, табл. 1, опыт 1). Таким образом, нуклеофил на первом этапе присоединяется по *орто*- и *пара*-положениям по отношению к группе NO_2 , причем *пара*- σ^H -аддукт далее подвергается окислительной ароматизации с образованием нитроамина **2a**, тогда как его *орто*-аналог ароматизуется по двум направлениям, образуя нитроамин **3a** и нитрозоамин **4a**. Проведение этой реакции в атмосфере аргона привело практически к тому же результату (табл. 1, опыт 2). Это означает, что, как и в случае 3-нитропиридина,^{17b} нитрохинолин (**1**)

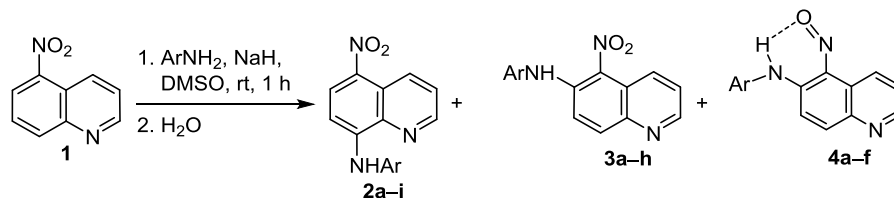
Таблица 1. Выходы продуктов реакции S_N^H -ариламинования 5-нитрохинолина (**1**)*

Опыт	Ar	Продукт (выход после хроматографического разделения, %)		
		2a (16)	3a (25)	4a (17)
1	Ph	2a (16)	3a (25)	4a (17)
2	Ph**	2a (15)	3a (23)	4a (16)
3	4-MeC ₆ H ₄	2b (27)	3b (6)	4b (26)
4	4-MeOC ₆ H ₄	2c (13)	3c (11)	4c (12)
5	4-BrC ₆ H ₄	2d (17)	3d (10)	4d (27)
6	4-FC ₆ H ₄	2e (11)	3e (7)	4e (18)
7	4-CF ₃ C ₆ H ₄	2f (13)	3f (10)	4f (25)
8	4-O ₂ NC ₆ H ₄	2g (29)	3g (13)	–
9	2-ClC ₆ H ₄	2h (58)	3h (3)	–
10	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂	2i (44)	–	–

* Во всех экспериментах использовали 2 экв. соответствующего ариламина и 2 экв. NaNH .

** Эксперимент выполнен в атмосфере аргона.

Схема 2



проявляет двойственную реакционную способность, будучи не только субстратом, но и окислителем σ^H -аддуктов при образовании нитроаминов **2a** и **3a**. Это снижает их выход и приводит к появлению продуктов восстановления субстрата, имеющих, по данным спектров ЯМР 1H , олигомерную структуру.

Анионы других *para*-замещенных анилинов, такие как *para*-толуидин, *para*-анизидин, *para*-броманилин, *para*-фторанилин и *para*-трифторметиланилин, реагируют аналогично с образованием соответствующих соединений **2b–f**, **3b–f** и **4b–f** (табл. 1, опыты 3–7). Исключением стал *para*-нитроанилин, который, как и *meta*-нитропиридин,^{17b} образует только нитропродукты **2g** и **3g** (опыт 8). Вероятно, он сам проявляет окислительные свойства по отношению к соответствующим интермедиатам. *орто*-Хлоранилин также не образует нитрозоамина, а выход нитроамина **3h** составляет лишь 3% (опыт 9). На наш взгляд, это свидетельствует о том, что *орто*-заместитель анилина и нитрогруппа в положении 5 хинолина создают существенные стерические препятствия в переходном состоянии при образовании *орто*- σ^H -аддукта. Действительно, при наличии двух *орто*-заместителей, как в случае 2,4,6-триброманилина, образуется только *para*-нитроамин **2i** (опыт 10).

Характерной особенностью спектров ЯМР 1H нитрозоаминов **4a–f**, записанных в $CDCl_3$, является сильное смещение сигналов протонов NH в сторону слабых полей (15.9–16.0 м. д.), что свидетельствует о прочной внутримолекулярной водородной связи $NH \cdots O=N$. Структура нитрозоамина **4b** подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 1).

8-Нитрохинолин (**5**) в тех же условиях образует смесь 5-ариламино-8-нитрохинолинов **6a–f** и 7-ариламино-8-нитрозохинолинов **7a–f** с преобладанием последних (схема 3, табл. 2, опыты 1–6). *para*-Нитроанилин образует смесь двух нитросоединений **6g** и **8**, тогда как использование *орто*-хлоранилина и 2,4,6-триброманилина приводит только к продуктам *para*-замещения **6h,i** (схема 3, табл. 2, опыты 7–9). Как и в случае соединений **4a–f**, данные спектров ЯМР 1H нитрозоаминов **7a–f**, записанных в $CDCl_3$, свидетельствуют о прочной внутримолекулярной водородной связи (химические сдвиги протонов группы NHA_r находятся в интервале 15.7–15.8 м. д.).

Известно, что в отсутствие свободного *para*-положения относительно группы NO_2 , как, например, в случае *para*-замещенных нитробензолов^{16a} или 5-нитроиндола,^{16c} S_N^H -ариламинирование приводит только к соответствующим *орто*-нитрозоаминам или продуктам их последующих превращений. Подобные продукты диспропорционирования ожидалось при ариламинировании 6- и 7-нитрохинолинов. Однако в обоих случаях зафиксировать образование и выделить соответствующие нитросоединения не удалось. 7-Нитрохинолин (**9**) реагирует регио- и хемоселективно по положению 8, образуя 8-ариламино-7-нитрохинолины **10a–g** в качестве единственных продуктов реакций с выходами 29–63% (схема 4).

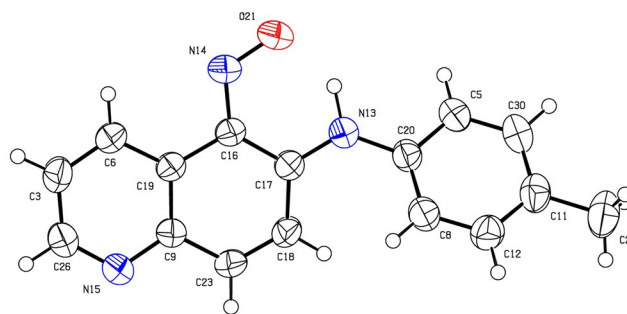


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **4b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 3

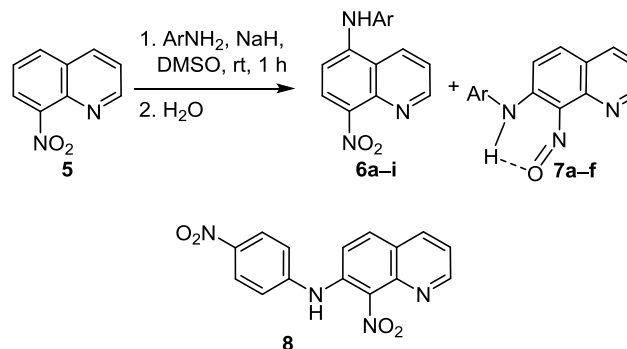
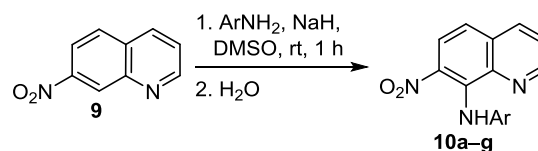


Таблица 2. Выходы продуктов реакции S_N^H -ариламинирования 8-нитрохинолина (**5**)^{*}

Опыт	Ar	Продукт (выход после хроматографического разделения, %)	
1	Ph	6a (12)	7a (48)
2	4-MeC ₆ H ₄	6b (14)	7b (44)
3	4-MeOC ₆ H ₄	6c (8)	7c (42)
4	4-BrC ₆ H ₄	6d (6)	7d (36)
5	4-FC ₆ H ₄	6e (9)	7e (45)
6	4-CF ₃ C ₆ H ₄	6f (10)	7f (16)
7	4-O ₂ NC ₆ H ₄	6g (18)	8 (8)
8	2-ClC ₆ H ₄	6h (42)	–
9	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂	6i (18)	–

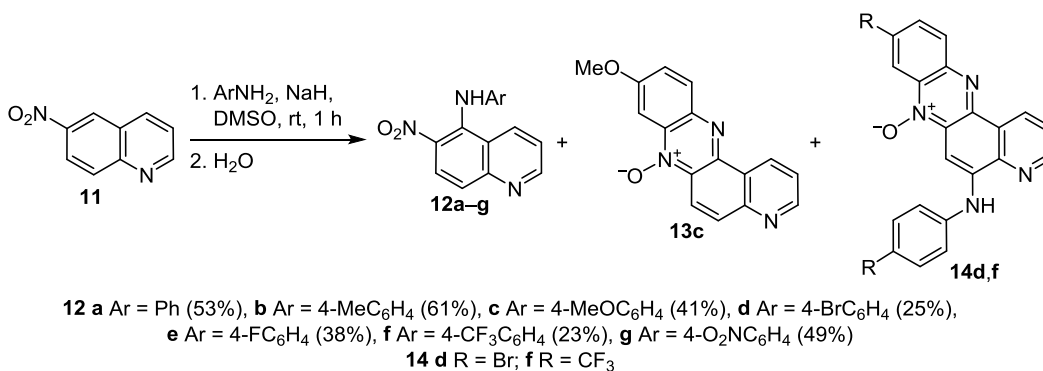
^{*} Во всех экспериментах использовали 2 экв. соответствующего ариламина и 2 экв. NaH.

Схема 4



a Ar = Ph (61%), **b** Ar = 4-MeC₆H₄ (57%),
c Ar = 4-MeOC₆H₄ (63%), **d** Ar = 4-BrC₆H₄ (58%),
e Ar = 4-FC₆H₄ (49%), **f** Ar = 4-CF₃C₆H₄ (37%),
g Ar = 4-O₂NC₆H₄ (29%)

Схема 5



6-Нитрохинолин (**11**) также региоселективно реагирует по положению 5, образуя продукты окислительного арилирования – 5-ариламино-6-нитрохинолины **12a–g** с выходами 23–61% (схема 5). Однако в ряде случаев нам удалось выделить и идентифицировать минорные продукты этих превращений. Так, в случае *para*-анизида образуется 9-метоксипиrido[3,2-*a*]феназин-7-оксид (**13c**) с выходом 6%, а применение *para*-бром- и *para*-трифторметиланилинов приводит к образованию (9-бром-7-оксидопиrido[3,2-*a*]феназин-5-ил)(4-бромфенил)амин (**14d**) и (9-трифторметил-7-оксидопиrido[3,2-*a*]феназин-5-ил)(4-трифторметилфенил)амин (**14f**) с выходами 15 и 7% соответственно.

В специальных экспериментах было установлено, что в тех же реакционных условиях из нитроаминов **12c,d,f** соединения **13** и **14** не образуются. Известно, однако, что *N*-арил-2-нитрозоанилины легко циклизируются с образованием производных феназина.^{16c,18} С учетом этого мы предположили, что исходными соединениями для синтеза продуктов **13** и **14** являются соответствующие 5-ариламино-6-нитрохинолины **15**, которые образуются в небольшом количестве при арилировании 6-нитрохинолина (**11**) и далее вступают в процесс циклизации, например, по схеме 6.

Можно предположить, что конечными продуктами циклизации нитрозоаминов **15** должны быть *N*-оксиды **13**. Однако в двух случаях из трех они повторно арил-

амируются с сохранением *N*-оксидной функциональной группы, причем, реакция региоселективно протекает по тому из двух бензольных циклов феназин-оксида, который аннелирован с пиридиновым циклом. Структура *N*-оксида **14f** подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 2).

С учетом обратимости первой стадии присоединения нуклеофила столь разные результаты реакции S_N^H-арилирования изомерных нитрохинолинов

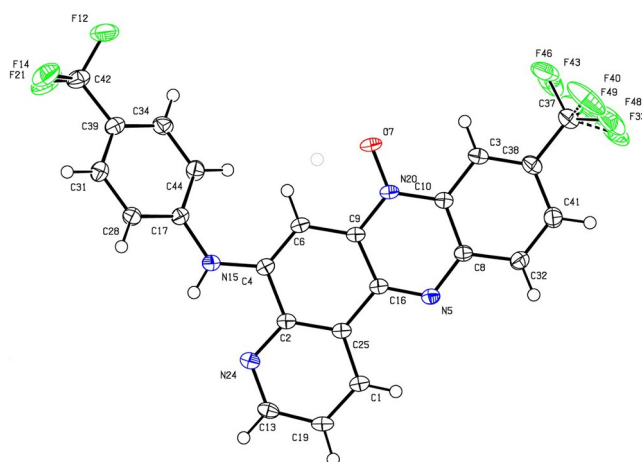
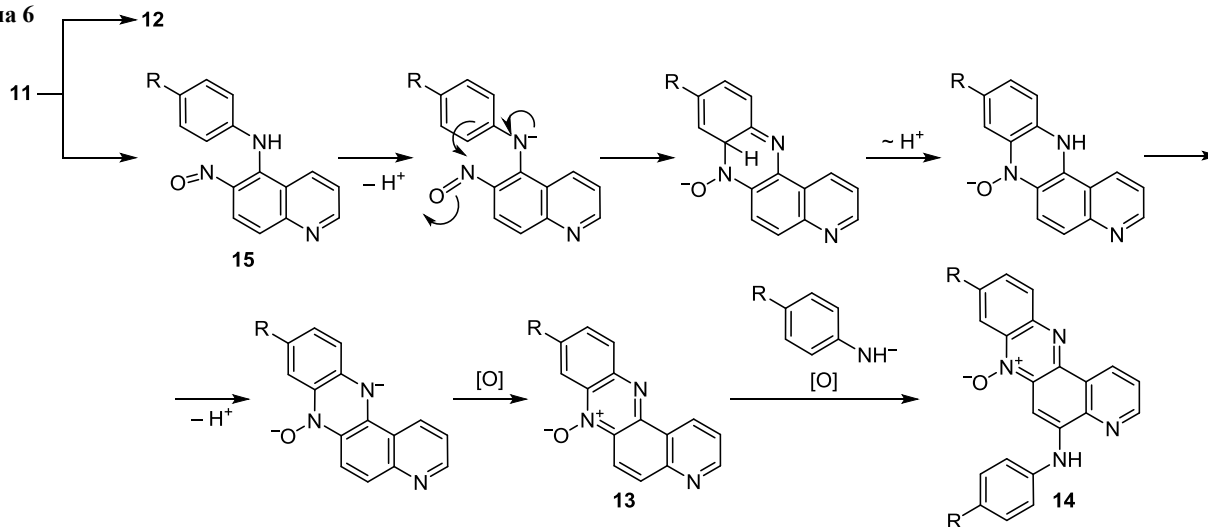


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **14f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 6



можно объяснить различной термодинамической стабильностью σ^H -аддуктов, а также соотношением скоростей их ароматизации по двум направлениям (кинетический фактор). По сравнению с нитроаренами, π -дефицитный пиридиновый цикл облегчает, конечно, стадию присоединения, но едва ли существенно стабилизирует σ^H -интермедиат, поскольку возможная в случае 6- и 8-нитрохинолинов делокализация отрицательного заряда с участием пиридинового атома азота предполагает нарушение ароматичности сразу двух циклов. Будучи полярным апротонным растворителем, ДМСО существенно не сольватирует анионные частицы, что повышает нуклеофильность ариламин-ионов, но не стабилизирует анионные интермедиаты. Высокая полярность ДМСО провоцирует образование более полярных анионных σ^H -аддуктов, что, возможно, отчасти определяет региоселективность реакции. В нашем случае невозможно исключить окислитель, чтобы направить реакцию в сторону образования нитрозосоединений, поскольку его функцию выполняет сам субстрат (табл. 1, опыт 2).

Таким образом, применение анионов ариламинов в качестве нуклеофильных агентов в реакции с 5-, 6- и 8-нитрохинолинами в безводном ДМСО приводит к образованию смеси ариламинопроизводных нитрохинолинов и их нитрозоаналогов. Это результат ароматизации соответствующих σ^H -аддуктов сразу по двум направлениям, что ранее в ряду нитрохинолинов не наблюдалось. Нитрозопродукты в случае 6-нитрохинолина вступают в процесс циклизации с образованием производных пиридо[3,2-*a*]феназин-7-оксида. 7-Нитрохинолин образует только 8-ариламино-7-нитрохинолины.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также двумерные эксперименты записаны на приборе Bruker Avance HD 400 в ДМСО- d_6 или CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы ДМСО- d_6 (2.50 м. д. для ядер ^1H , 40.45 м. д. для ядер ^{13}C)¹⁹ или ТМС при использовании CDCl_3 в качестве растворителя. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для ключевых соединений выполнено на основании двумерных экспериментов ^1H – ^{13}C HMBC и ^1H – ^{13}C HSQC. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker UHR-TOF Maxis™ Impact (ионизация электрораспылением). Температуры плавления определены на приборе REACH Devices RD-MP. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Нитрохинолины и гидрид натрия (60% суспензия в парафиновом масле) – коммерческие (abc GmbH & Co. KG), использованы без дополнительной очистки.

Получение соединений 2a–i, 3a–h, 4a–f, 6a–i, 7a–f, 8, 10a–g, 12a–g, 13c, 14d,f ариламинованием нитрохинолинов 1, 5, 9, 11 (общая методика). К раствору 1.0 ммоль ариламина в 2.0 мл безводного ДМСО при комнатной температуре добавляют 40 мг суспензии

NaH в парафиновом масле (1.0 ммоль NaH) и 87 мг (0.5 ммоль) соответствующего нитрохинолина **1**, **5**, **9** или **11**. Смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее реакционную смесь выливают в 30 мл насыщенного раствора NaCl, предварительно охлажденного до 5 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученную смесь разделяют на соответствующие фракции с помощью метода сухой флеш-хроматографии²⁰ на силикагеле.

(5-Нитрохинолин-8-ил)фениламин (2a). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 21 мг (16%), желтые кристаллы, т. пл. 108–109 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.20 (1H, д, *J* = 9.1, H-7 Qu); 7.24 (1H, т, *J* = 7.4, H-4' Ph); 7.47 (2H, д, д, *J* = 7.9, *J* = 7.4, H-3',5' Ph); 7.51 (2H, д, *J* = 7.9, H-2',6' Ph); 7.90 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 4.1, H-3 Qu); 8.51 (1H, д, *J* = 9.1, H-6 Qu); 8.98 (1H, уш. д, *J* = 4.1, H-2 Qu); 9.29 (1H, уш. д, *J* = 8.8, H-4 Qu); 9.95 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 104.1 (C-7); 123.0 (C-4a); 123.5 (C-2',6' Ph); 125.1 (C-4' Ph); 125.6 (C-3); 129.5 (C-3',5' Ph); 130.3 (C-6); 132.1 (C-5); 132.7 (C-4); 136.1 (C-8a); 139.1 (C-1' Ph); 148.3 (C-2); 148.4 (C-8). Найдено, *m/z*: 288.0745 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₁N₃NaO₂. Вычислено, *m/z*: 288.0743.

(5-Нитрохинолин-6-ил)фениламин (3a). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 33 мг (25%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 69–70 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.29–7.35 (3H, м, H-2',4',6' Ph); 7.45–7.50 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.52–7.57 (2H, м, H-3,7 Qu); 8.03 (1H, д, *J* = 9.6, H-8 Qu); 8.75 (1H, д, д, *J* = 4.3, *J* = 1.4, H-2 Qu); 9.05 (1H, уш. д, *J* = 8.7, H-4 Qu); 10.05 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 120.2; 124.3; 124.5; 124.9; 126.8 (2C); 130.2; 131.8; 137.5; 138.1; 142.6; 143.7; 147.8. Найдено, *m/z*: 266.0931 [M+H]⁺. C₁₅H₁₂N₃O₂. Вычислено, *m/z*: 266.0924.

(5-Нитрозохинолин-6-ил)фениламин (4a). Третья фракция коричневого цвета, элюент PhMe. Выход 21 мг (17%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 106–107 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.31 (2H, д, *J* = 8.6, H-2',6' Ph); 7.35–7.41 (2H, м, H-7 Qu, H-4' Ph); 7.46–7.50 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.60 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 4.4, H-3 Qu); 7.95 (1H, д, *J* = 9.8, H-8 Qu); 8.83 (1H, д, д, *J* = 4.4, *J* = 1.2, H-2 Qu); 9.43 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.2, H-4 Qu); 15.93 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 119.7; 124.8; 125.3; 127.9; 129.6; 130.0; 130.3; 136.5; 136.6; 142.8; 143.3; 147.1; 149.6. Найдено, *m/z*: 272.0796 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₁N₃NaO. Вычислено, *m/z*: 272.0794.

(5-Нитрохинолин-8-ил)(*n*-толил)амин (2b). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 38 мг (27%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 94–95 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.40 (3H, с, CH₃); 7.13 (1H, д, *J* = 9.1, H-7 Qu); 7.27 (2H, д, *J* = 8.5, H-2',6' Ar); 7.31 (2H, д, *J* = 8.5, H-3',5' Ar); 7.69 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 4.1, H-3 Qu); 8.53 (1H, д, *J* = 9.1, H-6 Qu); 8.82 (1H, д, д, *J* = 4.1, *J* = 1.5, H-2 Qu); 9.00 (1H, уш. с, NH); 9.45 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 1.5, H-4 Qu). Спектр

ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.2; 103.5; 123.3; 123.7; 125.1; 130.4; 130.5; 132.9; 133.8; 135.5; 136.2; 136.5; 145.4; 147.8. Найдено, m/z : 302.0914 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 302.0900.

(5-Нитрохинолин-6-ил)(*n*-толил)амин (3b). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 8 мг (6%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 91–92 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.41 (3H, с, CH_3); 7.19 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',6' Ar); 7.27 (2H, д, $J = 8.2$, H-3',5' Ar); 7.47 (1H, д, $J = 9.6$, H-7 Qu); 7.52 (1H, д, $J = 8.8$, H-3 Qu); 7.97 (1H, д, $J = 9.6$, H-8 Qu); 8.72 (1H, д, $J = 4.2$, $J = 1.4$, H-2 Qu); 9.06 (1H, уш. д, $J = 8.8$, H-4 Qu); 10.11 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.2; 120.0; 124.2; 124.6; 125.3; 126.2; 130.7; 131.6; 135.3; 137.0; 137.8; 142.8; 144.4; 147.9. Найдено, m/z : 280.1082 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 280.1081.

(5-Нитрозохинолин-6-ил)(*n*-толил)амин (4b). Третья фракция коричневого цвета, элюент PhMe. Выход 34 мг (26%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 133–134 °С (с разл., PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, CH_3); 7.19 (2H, д, $J = 8.1$, H-2',6' Ar); 7.29 (2H, д, $J = 8.1$, H-3',5' Ar); 7.38 (1H, д, $J = 9.8$, H-7 Qu); 7.60 (1H, д, $J = 8.4$, $J = 4.4$, H-3 Qu); 7.94 (1H, д, $J = 9.8$, H-8 Qu); 8.83 (1H, д, $J = 4.4$, $J = 1.4$, H-2 Qu); 9.43 (1H, д, $J = 8.4$, $J = 4.4$, H-4 Qu); 15.91 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.3; 119.9; 124.7; 125.2; 129.6; 130.4; 130.6; 133.6; 136.6; 138.1; 142.7; 143.2; 147.1; 149.5. Найдено, m/z : 286.0961 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}$. Вычислено, m/z : 286.0951.

4-Метоксифенил(5-нитрохинолин-8-ил)амин (2c). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 19 мг (13%), желтые кристаллы, т. пл. 148–149 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.86 (3H, с, CH_3O); 6.97 (1H, д, $J = 9.1$, H-7 Qu); 7.00 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.33 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar); 7.69 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.52 (1H, д, $J = 9.1$, H-6 Qu); 8.81 (1H, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu); 8.90 (1H, уш. с, NH); 9.46 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 1.5$, H-4 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 55.7; 103.2; 115.1; 123.7; 125.2; 125.6; 130.5; 131.5; 132.7; 133.8; 136.3; 147.7; 149.2; 157.8. Найдено, m/z : 318.0854 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 318.0849.

4-Метоксифенил(5-нитрохинолин-6-ил)амин (3c). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 16 мг (11%), оранжево-красные кристаллы, т. пл. 127–128 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.88 (3H, с, CH_3O); 6.99 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.23 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar); 7.38 (1H, д, $J = 9.6$, H-7 Qu); 7.53 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 7.96 (1H, д, $J = 9.6$, H-8 Qu); 8.70 (1H, д, $J = 4.2$, $J = 1.0$, H-2 Qu); 9.10 (1H, уш. д, $J = 8.8$, H-4 Qu); 10.14 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 55.7; 115.3; 119.9; 124.3; 124.7; 125.6; 127.4; 130.6; 131.7; 137.9; 142.7; 145.2; 147.8; 158.7. Найдено, m/z : 318.0854 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 318.0849.

4-Метоксифенил(5-нитрозохинолин-6-ил)амин (4c). Третья фракция коричневого цвета, элюент PhMe. Выход 17 мг (12%), темно-бордовые кристаллы, т. пл.

120–121 °С (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.87 (3H, с, OCH_3); 7.00 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.23 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar); 7.35 (1H, д, $J = 9.8$, H-7 Qu); 7.59 (1H, д, $J = 8.3$, $J = 4.3$, H-3 Qu); 7.94 (1H, д, $J = 9.8$, H-8 Qu); 8.82 (1H, уш. д, $J = 3.2$, H-2 Qu); 9.43 (1H, уш. д, $J = 8.3$, H-4 Qu); 15.92 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 55.8; 115.2; 119.9; 124.7; 126.8; 128.8; 129.6; 130.4; 137.0; 142.7; 143.2; 147.1; 149.5; 159.2. Найдено, m/z : 302.0907 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 302.0900.

4-Бромфенил(5-нитрохинолин-8-ил)амин (2d). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 29 мг (17%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 183–184 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.20 (1H, д, $J = 9.0$, H-7 Qu); 7.31 (2H, д, $J = 8.7$, H-2',6' Ar); 7.57 (2H, д, $J = 8.7$, H-3',5' Ar); 7.71 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.54 (1H, д, $J = 9.0$, H-6 Qu); 8.85 (1H, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu); 9.03 (1H, уш. с, NH); 9.44 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 1.5$, H-4 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 103.8; 118.0; 123.5; 124.3; 125.2; 129.9; 133.0; 133.8; 133.9; 136.7; 138.2; 147.2; 148.0. Найдено, m/z : 365.9847 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 365.9849.

4-Бромфенил(5-нитрохинолин-6-ил)амин (3d). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 17 мг (10%), светло-красные кристаллы, т. пл. 166–167 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.19 (2H, д, $J = 8.6$, H-2',6' Ar); 7.52 (1H, д, $J = 9.6$, H-7 Qu); 7.50–7.61 (3H, м, H-3 Qu, H-3',5' Ar); 8.05 (1H, д, $J = 9.6$, H-8 Qu); 8.77 (1H, д, $J = 4.2$, $J = 1.4$, H-2 Qu); 8.98 (1H, уш. д, $J = 8.8$, H-4 Qu); 9.80 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 119.7; 119.9; 124.3; 124.4; 126.2; 131.0; 131.6; 133.3; 137.4; 137.6; 142.6; 142.9; 148.3. Найдено, m/z : 365.9852 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 365.9849.

4-Бромфенил(5-нитрозохинолин-6-ил)амин (4d). Третья фракция коричневого цвета, элюент PhMe. Выход 44 мг (27%), коричневые кристаллы, т. пл. 159–160 °С (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.18 (2H, д, $J = 8.7$, H-2',6' Ar); 7.32 (1H, д, $J = 9.8$, H-7 Qu); 7.58–7.63 (3H, м, H-3',5' Ar, H-3 Qu); 7.96 (1H, д, $J = 9.8$, H-8 Qu); 8.84 (1H, д, $J = 4.4$, $J = 1.6$, H-2 Qu); 9.40 (1H, д, $J = 8.4$, $J = 1.6$, H-4 Qu); 15.91 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 119.4; 121.3; 124.9; 126.7; 129.8; 130.2; 133.2; 136.1; 137.0; 143.1; 143.5; 146.9; 149.9. Найдено, m/z : 328.0082 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 328.0080.

(5-Нитрохинолин-8-ил)(4-фторфенил)амин (2e). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 16 мг (11%), желтые кристаллы, т. пл. 231–232 °С (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.05 (1H, д, $J = 9.0$, H-7 Qu); 7.15–7.20 (2H, м, H-2',6' Ar); 7.36–7.41 (2H, м, H-3',5' Ar); 7.70 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 8.53 (1H, д, $J = 9.0$, H-6 Qu); 8.83 (1H, д, $J = 4.2$, $J = 1.4$, H-2 Qu); 8.94 (1H, уш. с, NH); 9.45 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 1.4$, H-4 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 103.3; 116.8 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22.6$); 123.6; 125.2; 125.4 (д, $^3J_{\text{CF}} = 8.2$); 130.1; 133.4; 133.8; 134.9 ($^4J_{\text{CF}} = 3.0$); 136.4; 147.9; 148.4; 160.4 (д, $^1J_{\text{CF}} = 244.1$).

Найдено, m/z : 306.0657 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀FN₃NaO₂. Вычислено, m/z : 306.0649.

(5-Нитрохинолин-6-ил)(4-фторфенил)амин (3е). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 10 мг (7%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 144–145 °С (PhH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.15–7.21 (2H, м, H-2',6' Ar); 7.25–7.31 (3H, м, H-3',5' Ar); 7.41 (1H, д, J = 9.6, H-7 Qu); 7.55 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.2, H-3 Qu); 8.01 (1H, д, J = 9.6, H-8 Qu); 8.75 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.2, H-2 Qu); 9.04 (1H, уш. д, J = 8.8, H-4 Qu); 9.96 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 117.1 (²J_{CF} = 22.7); 119.6; 124.4; 124.5; 126.5; 127.3 (³J_{CF} = 8.2); 131.6; 134.1; 137.9; 142.8; 144.0; 148.1; 161.3 (д, ¹J_{CF} = 245.8). Найдено, m/z : 306.0653 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀FN₃NaO₂. Вычислено, m/z : 306.0649.

(5-Нитрозохинолин-6-ил)(4-фторфенил)амин (4е). Третья фракция коричневого цвета, элюент PhMe. Выход 24 мг (18%), темно-коричневые кристаллы, т. пл. 146–147 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.16–7.22 (2H, м, H-2',6' Ar); 7.31–7.25 (3H, м, H-3',5' Ar, H-7 Qu); 7.60 (1H, д, д, J = 8.3, J = 4.4, H-3 Qu); 7.97 (1H, д, J = 9.8, H-8 Qu); 8.83 (1H, уш. д, J = 4.4, H-2 Qu); 9.42 (1H, уш. д, J = 8.3, H-4 Qu); 15.90 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 117.1 (д, ²J_{CF} = 22.8); 119.4; 124.9; 127.2 (д, ³J_{CF} = 8.5); 129.7; 130.3; 132.6 (д, ⁴J_{CF} = 3.2); 137.0; 143.0; 143.3; 147.0; 149.7; 161.8 (д, ¹J_{CF} = 247.2). Найдено, m/z : 290.0708 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀FN₃NaO. Вычислено, m/z : 290.0700.

(5-Нитрохинолин-8-ил)(4-трифторметилфенил)амин (2f). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 22 мг (13%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 141–142 °С (PhH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.39 (1H, д, J = 9.0, H-7 Qu); 7.53 (2H, д, J = 8.3, H-2',6' Ar); 7.58–7.75 (3H, м, H-3 Qu, H-3',5' Ar); 8.57 (1H, д, J = 9.0, H-6 Qu); 8.87 (1H, уш. д, J = 4.1, H-2 Qu); 9.24 (1H, уш. с, NH); 9.43 (1H, уш. д, J = 8.8, H-4 Qu). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 104.5; 121.3; 123.3; 124.2 (к, ¹J_{CF} = 269.9); 126.4 (к, ²J_{CF} = 32.8); 127.2 (к, ³J_{CF} = 3.7); 129.5; 133.8; 134.6; 136.9; 142.5; 146.1; 148.2. Найдено, m/z : 356.0629 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₀F₃N₃NaO₂. Вычислено, m/z : 356.0617.

(5-Нитрохинолин-6-ил)(4-трифторметилфенил)амин (3f). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 17 мг (10%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 146–147 °С (PhH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.39 (2H, д, J = 8.2, H-2',6' Ar); 7.57 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.2, H-3 Qu); 7.67 (1H, д, J = 9.5, H-7 Qu); 7.70 (2H, д, J = 8.2, H-3',5' Ar); 8.11 (1H, д, J = 9.5, H-8 Qu); 8.75 (1H, уш. д, J = 4.2, H-2 Qu); 8.88 (1H, уш. д, J = 8.8, H-4 Qu); 9.61 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 120.2; 123.0; 123.9; 124.0 (к, ¹J_{CF} = 270.1); 124.4; 127.3 (к, ³J_{CF} = 3.6); 127.6 (к, ²J_{CF} = 32.8); 129.4; 131.3; 137.4; 140.7; 142.0; 143.3; 148.8. Найдено, m/z : 356.0619 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₀F₃N₃NaO₂. Вычислено, m/z : 356.0617.

(5-Нитрозохинолин-6-ил)(4-трифторметилфенил)амин (4f). Третья фракция коричневого цвета, элюент

PhMe. Выход 40 мг (25%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 144–145 °С (PhH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.34 (1H, д, J = 9.8, H-7 Qu); 7.42 (2H, д, J = 8.2, H-2',6' Ar); 7.61 (1H, д, д, J = 8.4, J = 4.4, H-3 Qu); 7.76 (2H, д, J = 8.2, H-3',5' Ar); 7.98 (1H, д, J = 9.8, H-8 Qu); 8.86 (1H, уш. д, J = 4.4, H-2 Qu); 9.39 (1H, уш. д, J = 8.4, H-4 Qu); 16.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 119.3; 122.1; 123.0; 123.8 (к, ¹J_{CF} = 270.3); 125.0; 127.2 (к, ³J_{CF} = 3.7); 129.5 (к, ²J_{CF} = 32.9); 129.9; 137.5; 141.0; 143.3; 143.8; 146.7; 150.1. Найдено, m/z : 340.0679 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₀F₃N₃NaO. Вычислено, m/z : 340.0689.

4-Нитрофенил(5-нитрохинолин-8-ил)амин (2g). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 45 мг (29%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 299–300 °С (PhMe). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 7.70 (1H, д, J = 9.0, H-7 Qu); 7.78 (2H, д, J = 8.7, H-2',6' Ar); 7.95 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.1, H-3 Qu); 8.28 (2H, д, J = 8.7, H-3',5' Ar); 8.56 (1H, д, J = 9.0, H-6 Qu); 9.07 (1H, уш. д, J = 4.1, H-2 Qu); 9.24 (1H, уш. д, J = 8.8, H-4 Qu); 10.40 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 108.1; 120.3; 122.5; 125.5; 125.6; 128.9; 132.7; 135.2; 137.4; 141.9; 145.2; 146.7; 149.2. Найдено, m/z : 333.0603 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀N₄NaO₄. Вычислено, m/z : 333.0594.

4-Нитрофенил(5-нитрохинолин-6-ил)амин (3g). Вторая фракция желто-оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 20 мг (13%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 297–298 °С (PhH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 7.70 (1H, д, J = 9.0, H-7 Qu); 7.78 (2H, д, J = 9.1, H-2',6' Ar); 7.94 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.0, H-3 Qu); 8.28 (2H, д, J = 9.1, H-3',5' Ar); 8.56 (1H, д, J = 9.0, H-8 Qu); 9.05 (1H, уш. д, J = 4.0, H-2 Qu); 9.25 (1H, уш. д, J = 8.8, H-4 Qu); 10.37 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 108.1; 120.3; 122.5; 125.6; 128.9; 132.8; 135.3; 137.4; 142.0; 145.2; 146.7; 149.2. Найдено, m/z : 333.0598 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀N₄NaO₄. Вычислено, m/z : 333.0594.

(5-Нитрохинолин-8-ил)(2-хлорфенил)амин (2h). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 87 мг (58%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 184–185 °С (PhMe). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.18 (1H, д, д, J = 8.0, J = 7.8, H-5' Ar); 7.22 (1H, д, J = 9.0, H-7 Qu); 7.38 (1H, д, д, J = 8.0, J = 7.8, H-4' Ar); 7.55 (1H, д, д, J = 8.0, J = 1.3, H-6' Ar); 7.68 (1H, д, д, J = 8.0, J = 1.1, H-3' Ar); 7.72 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.2, H-3 Qu); 8.55 (1H, д, J = 9.0, H-6 Qu); 8.90 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.4, H-2 Qu); 9.27 (1H, уш. с, NH); 9.43 (1H, д, д, J = 8.8, J = 1.4, H-4 Qu). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 104.2; 122.8; 123.5; 125.2; 125.9; 127.8; 127.9; 129.7; 130.8; 133.7; 134.2; 136.2; 137.0; 146.7; 148.3. Найдено, m/z : 322.0343 [M(³⁵Cl)+Na]⁺. C₁₅H₁₀ClN₃NaO₂. Вычислено, m/z : 322.0354.

(5-Нитрохинолин-6-ил)(2-хлорфенил)амин (3h). Вторая фракция желто-оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 5 мг (3%), желтые кристаллы, т. пл. 154–155 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.23 (1H, д, д, J = 8.2, J = 7.8, H-5' Ar); 7.35 (1H, д, д, J = 8.2, J = 7.8, H-4' Ar); 7.43 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.1, H-6' Ar);

7.49 (1H, д, $J = 9.5$, H-7 Qu); 7.52–7.57 (2H, м, H-3 Qu, H-3' Ar); 8.06 (1H, д, $J = 9.5$, H-8 Qu); 8.78 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.3$, H-2 Qu); 8.92 (1H, д, $J = 8.8$, H-4 Qu); 9.68 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 120.1; 124.1; 124.3; 124.7; 127.1; 128.0; 128.6; 129.2; 130.9; 131.4; 135.8; 137.4; 141.5; 143.1; 148.5. Найдено, m/z : 322.0369 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 322.0354.

(5-Нитрохинолин-8-ил)(2,4,6-трибромфенил)амин (2i). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 110 мг (44%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 196–197 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.36 (1H, д, $J = 8.8$, H-7 Qu); 7.73 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 7.88 (2H, с, H-3',5' Ar); 8.49 (1H, д, $J = 8.8$, H-6 Qu); 8.66 (1H, уш. с, NH); 8.90 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu); 9.42 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 1.5$, H-4 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 104.9; 121.8; 123.3; 125.0; 125.1; 129.2; 133.7; 134.8; 135.6; 136.1; 136.3; 146.8; 148.5. Найдено, m/z : 521.8053 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Br}_3\text{N}_3\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 521.8059.

(8-Нитрохинолин-5-ил)фениламин (6a). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 16 мг (12%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 201–202 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.58 (1H, с, NH); 7.15 (1H, д, $J = 8.6$, H-6 Qu); 7.21 (1H, т, $J = 7.4$, H-4' Ph); 7.25 (2H, д, $J = 8.1$, H-2',6' Ph); 7.40–7.46 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.15 (1H, д, $J = 8.6$, H-7 Qu); 8.40 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.5$, H-4 Qu); 9.13 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 107.3; 119.6; 121.4; 122.1 (2C); 125.0; 128.1; 129.7; 130.1; 140.2; 141.9; 145.4; 152.8. Найдено, m/z : 266.0943 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 266.0924.

(8-Нитрозохинолин-7-ил)фениламин (7a). Вторая фракция коричневого цвета, элюент EtOAc. Выход 60 мг (48%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 137–138 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.23 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 7.30 (2H, д, $J = 7.5$, H-2',6' Ph); 7.37 (1H, т, $J = 7.5$, H-4' Ph); 7.45–7.51 (3H, м, H-3 Qu, H-3',5' Ph); 7.71 (1H, д, $J = 9.6$, H-5 Qu); 8.00 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.6$, H-4 Qu); 9.09 (1H, д, д, $J = 4.5$, $J = 1.6$, H-2 Qu); 15.78 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.23 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 7.41 (1H, т, $J = 7.3$, H-4' Ph); 7.45 (2H, д, $J = 7.6$, H-2',6' Ph); 7.49–7.53 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.61 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.4$, H-3 Qu); 8.03 (1H, д, $J = 9.6$, H-5 Qu); 8.29 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.5$, H-4 Qu); 8.98 (1H, д, д, $J = 4.4$, $J = 1.5$, H-2 Qu); 15.43 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 117.6 (C-6); 121.5 (C-4a); 121.8 (C-3); 125.5 (C-2',6'); 127.8 (C-4'); 130.0 (C-3',5'); 136.4 (C-1'); 136.6 (C-4); 137.0 (C-7); 140.2 (C-5); 149.0 (C-8,8a); 152.7 (C-2). Найдено, m/z : 250.0973 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 250.0975.

(8-Нитрохинолин-5-ил)(*n*-толил)амин (6b). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 20 мг (14%), желтые кристаллы, т. пл. 191–192 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (3H, с, CH_3); 6.55 (1H, с, NH); 7.02 (1H, д, $J = 8.7$, H-6 Qu); 7.16 (2H, д, $J = 8.3$, H-2',6' Ar); 7.25 (2H, д, $J = 8.3$, H-3',5' Ar); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.16 (1H, д,

$J = 8.7$, H-7 Qu); 8.38 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 1.5$, H-4 Qu); 9.13 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.1 (CH_3); 106.2 (C-6); 118.9 (C-4a); 121.2 (C-3); 123.1 (C-2',6'); 128.5 (C-7); 129.5 (C-4); 130.7 (C-3',5'); 135.3 (C-4'); 137.2 (C-1'); 139.2 (C-8); 142.0 (C-8a); 146.3 (C-5); 152.7 (C-2). Найдено, m/z : 280.1087 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 280.1081.

(8-Нитрозохинолин-7-ил)(*n*-толил)амин (7b). Вторая фракция коричневого цвета, элюент EtOAc. Выход 58 мг (44%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 241–242 °С (с разл., EtOAc). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.41 (3H, с, CH_3); 7.17 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',6' Ar); 7.23 (1H, д, $J = 9.6$, H-5 Qu); 7.27 (2H, д, $J = 8.2$, H-3',5' Ar); 7.47 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.4$, H-3 Qu); 7.69 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 7.99 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.6$, H-4 Qu); 9.07 (1H, д, д, $J = 4.4$, $J = 1.6$, H-2 Qu); 15.76 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.3; 117.7; 121.4; 121.7; 125.4; 130.6; 133.5; 136.5; 137.1; 137.9; 140.0; 149.0; 149.1; 152.7. Найдено, m/z : 264.1148 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 264.1131.

4-Метоксифенил(8-нитрохинолин-5-ил)амин (6c). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 12 мг (8%), оранжевые кристаллы, т. пл. 194–195 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.86 (3H, с, CH_3); 6.57 (1H, с, NH); 6.82 (1H, д, $J = 8.7$, H-6 Qu); 6.99 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.22 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar); 7.51 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.15 (1H, д, $J = 8.7$, H-7 Qu); 8.36 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.4$, H-4 Qu); 9.12 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.4$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 55.7; 105.1; 115.4; 118.2; 121.1; 126.0; 128.9; 129.3; 132.2; 138.5; 142.0; 147.3; 152.7; 157.9. Найдено, m/z : 296.1032 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 296.1030.

4-Метоксифенил(8-нитрозохинолин-7-ил)амин (7c). Вторая фракция коричневого цвета, элюент EtOAc. Выход 58.6 мг (42%), темно-коричневые кристаллы, т. пл. 134–135 °С (с разл., EtOAc). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.86 (3H, с, CH_3); 6.99 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.18 (1H, д, $J = 9.6$, H-5 Qu); 7.22 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar); 7.46 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.5$, H-3 Qu); 7.69 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 7.99 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.5$, H-4 Qu); 9.06 (1H, д, д, $J = 4.5$, $J = 1.5$, H-2 Qu); 15.74 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 55.7; 115.2; 117.7; 121.3; 121.7; 126.9; 128.7; 136.5; 137.5; 140.0; 149.0; 149.1; 152.6; 159.1. Найдено, m/z : 280.1081 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 280.1081.

4-Бромфенил(8-нитрохинолин-5-ил)амин (6d). Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 10 мг (6%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 194–195 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.47 (1H, с, NH); 7.11 (2H, д, $J = 8.7$, H-2',6' Ar); 7.15 (1H, д, $J = 8.6$, H-6 Qu); 7.50–7.56 (3H, м, H-3 Qu, H-3',5' Ar); 8.14 (1H, д, $J = 8.6$, H-7 Qu); 8.38 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.6$, H-4 Qu); 9.13 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.6$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 108.3; 117.2; 120.0; 121.6; 123.2; 127.6; 129.7; 133.1; 139.7; 140.7; 141.7; 144.6; 152.9. Найдено, m/z : 344.0035 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 344.0029.

4-Бромфенил(8-нитрозохинолин-7-ил)амин (7d).

Вторая фракция коричневого цвета, элюент PhMe–EtOAc, 7:3. Выход 59 мг (36%), коричневые кристаллы, т. пл. 150–151 °С (с разл., PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.15–7.20 (3H, м, H-2',6' Ar, H-5 Qu); 7.50 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.5$, H-3 Qu); 7.60 (2H, д, $J = 8.6$, H-3',5' Ar); 7.73 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 8.01 (1H, уш. д, $J = 7.9$, H-4 Qu); 9.09 (1H, уш. д, $J = 3.3$, H-2 Qu); 15.73 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 117.2; 121.2; 121.7; 122.0; 127.0; 133.2; 135.8; 136.6; 137.0; 140.4; 148.8; 148.9; 152.9. Найдено, m/z : 328.0078 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 328.0080. Найдено, m/z : 349.9921 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{NaO}$. Вычислено, m/z : 349.9899.

(8-Нитрохинолин-5-ил)(4-фторфенил)амин (6e).

Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 13 мг (9%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 215–216 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.53 (1H, с, NH); 6.94 (1H, д, $J = 8.6$, H-6 Qu); 7.11–7.16 (2H, м, H-2',6' Ar); 7.21–7.26 (2H, м, H-3',5' Ar); 7.53 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 8.14 (1H, д, $J = 8.6$, H-7 Qu); 8.38 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.3$, H-4 Qu); 9.13 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.3$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 106.3; 117.0 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22.7$); 119.0; 121.4; 125.1 (д, $^3J_{\text{CF}} = 8.1$); 128.2; 129.4; 135.9; 139.7; 141.8; 146.1; 152.8; 160.3 (д, $^1J_{\text{CF}} = 244.0$). Найдено, m/z : 284.0839 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FN}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 284.0830.

(8-Нитрозохинолин-7-ил)(4-фторфенил)амин (7e).

Вторая фракция коричневого цвета, элюент EtOAc. Выход 60 мг (45%), оранжево-коричневые кристаллы, т. пл. 127–128 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.14 (1H, д, $J = 9.6$, H-5 Qu); 7.19 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',6' Ar); 7.26–7.30 (2H, м, H-3',5' Ar); 7.49 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.4$, H-3 Qu); 7.73 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 8.01 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.6$, H-4 Qu); 9.09 (1H, д, д, $J = 4.4$, $J = 1.6$, H-2 Qu); 15.68 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 117.1 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22.7$); 117.2; 121.5; 121.9; 127.4 (д, $^3J_{\text{CF}} = 8.4$); 132.4; 136.6; 137.3; 140.4; 148.9; 149.0; 152.9; 161.7 (д, $^1J_{\text{CF}} = 247.0$). Найдено, m/z : 268.0882 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FN}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 268.0881.

(8-Нитрохинолин-5-ил)(4-трифторметилфенил)амин (6f).

Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 17 мг (10%), ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 199–200 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.54 (1H, с, NH); 7.22 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6' Ar); 7.38 (1H, д, $J = 8.5$, H-6 Qu); 7.56 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 7.62 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5' Ar); 8.14 (1H, д, $J = 8.5$, H-7 Qu); 8.41 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 1.5$, H-4 Qu); 9.14 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 1.5$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 111.3; 119.1; 121.5; 122.0; 124.2 (к, $^1J = 269.7$); 125.2 (к, $^2J = 32.6$); 126.8; 127.4; 130.4; 141.4; 142.2; 143.0; 144.7 (2C); 152.9. Найдено, m/z : 334.0798 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 334.0798.

(8-Нитрозохинолин-7-ил)-(4-трифторметилфенил)-амин (7f). Вторая фракция коричневого цвета, элюент EtOAc. Выход 25 мг (16%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 158–159 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.

(J , Гц): 7.21 (1H, д, $J = 9.6$, H-6 Qu); 7.41 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',6' Ar); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 4.5$, H-3 Qu); 7.72–7.77 (3H, м, H-5 Qu, H-3',5' Ar); 8.02 (1H, уш. д, $J = 7.7$, H-4 Qu); 9.08–9.10 (1H, м, H-2 Qu); 15.80 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 117.0 (C-6); 122.0 (C-1'); 122.2 (C-3); 123.8 (к, $^1J = 270.8$, CF₃); 125.2 (C-2',6'); 127.2 (к, $^3J = 3.5$, C-3',5'); 129.2 (к, $^2J = 32.8$, C-4'); 136.7 (C-7); 136.9 (C-4); 140.5 (C-4a); 140.7 (C-5); 148.6 (C-8,8a); 152.9 (C-2). Найдено, m/z : 318.0847 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, m/z : 318.0849.

4-Нитрофенил(8-нитрохинолин-5-ил)амин (6g).

Первая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 28 мг (18%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 261–262 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.32 (2H, д, $J = 9.2$, H-2',6' Ar); 7.64 (1H, д, $J = 8.4$, H-6 Qu); 7.77 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 8.18 (2H, д, $J = 9.2$, H-3',5' Ar); 8.28 (1H, д, $J = 8.4$, H-7 Qu); 8.38 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 0.8$, H-4 Qu); 9.08 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 0.8$, H-2 Qu); 9.84 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 114.3; 116.4; 122.2; 122.4; 125.4; 126.0; 132.1; 140.0; 140.2; 141.3; 142.7; 149.8; 153.0. Найдено, m/z : 311.0774 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 311.0775.

4-Нитрофенил(8-нитрохинолин-7-ил)амин (8).

Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 12 мг (8%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 271–272 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.32 (2H, д, $J = 9.1$, H-2',6' Ar); 7.64 (1H, д, $J = 8.4$, H-5 Qu); 7.77 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 8.19 (2H, д, $J = 9.1$, H-3',5' Ar); 8.28 (1H, д, $J = 8.4$, H-6 Qu); 8.73 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.1$, H-4 Qu); 9.08 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.1$, H-2 Qu); 9.84 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 114.3; 116.4; 122.2; 122.4; 125.4; 126.0; 132.2; 140.0; 140.1; 141.3; 142.7; 149.8; 153.0. Найдено, m/z : 311.0768 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 311.0775.

(8-Нитрохинолин-5-ил)(2-хлорфенил)амин (6h).

Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 63 мг (42%), оранжевые кристаллы, т. пл. 178–179 °С (PhH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.75 (1H, с, NH); 7.09 (1H, м, H-4' Ar); 7.26–7.30 (2H, м, H-6 Qu, H-5' Ar); 7.34 (1H, уш. д, $J = 7.5$, H-6' Ar); 7.51 (1H, уш. д, $J = 8.0$, H-3' Ar); 7.58 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.1$, H-3 Qu); 8.15 (1H, д, $J = 8.5$, H-7 Qu); 8.47 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 0.8$, H-4 Qu); 9.15 (1H, д, д, $J = 4.1$, $J = 0.8$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 110.3; 120.4; 121.2; 121.9; 124.4; 125.1; 127.1; 128.0; 130.2; 130.5; 137.9; 141.6 (2C); 143.4; 152.9. Найдено, m/z : 300.0542 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 300.0534.

(8-Нитрохинолин-5-ил)(2,4,6-трибромфенил)амин (6i).

Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 45 мг (18%), коричневые кристаллы, т. пл. 190–191 °С (PhMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.38 (1H, д, $J = 8.5$, H-6 Qu); 6.44 (1H, уш. с, NH); 7.61 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-3 Qu); 7.85 (2H, с, H-3',5' Ar); 8.07 (1H, д, $J = 8.5$, H-7 Qu); 8.53 (1H, уш. д, $J = 8.4$, H-4 Qu); 9.15 (1H, уш. д, $J = 3.2$, H-2 Qu). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 107.7; 119.5; 120.7; 121.8; 123.2; 127.2; 129.8; 135.7; 136.5; 141.1; 141.5; 143.6; 152.8. Найдено, m/z : 499.8222 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 499.8239.

(7-Нитрохинолин-8-ил)фениламин (10a). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 81 мг (61%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 162–163 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.03 (2H, д, J = 8.0, H-2',6' Ph); 7.11 (1H, т, J = 7.4, H-4' Ph); 7.25 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.32 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.59 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.2, H-3 Qu); 8.05 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.17 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.4, H-4 Qu); 8.84 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.4, H-2 Qu); 9.37 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 116.9; 119.4; 123.5; 124.4 (2C); 129.2; 130.6; 133.0; 136.5; 136.6; 140.9; 141.1; 148.8. Найдено, m/z: 288.0737 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₁N₃NaO₂. Вычислено, m/z: 288.0743.

(7-Нитрохинолин-8-ил)(*n*-толил)амин (10b). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 80 мг (57%), оранжевые кристаллы, т. пл. 133–134 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.33 (3H, с, CH₃); 6.93 (2H, д, J = 8.3, H-2',6' Ar); 7.12 (2H, д, J = 8.3, H-3',5' Ar); 7.21 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.58 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.2, H-3 Qu); 8.03 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.15 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.5, H-4 Qu); 8.82 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.5, H-2 Qu); 9.33 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 21.1 (C-CH₃); 116.4 (C-5); 119.5 (C-2',6'); 123.6 (C-6); 124.4 (C-3); 129.7 (C-3',5'); 130.6 (C-4a); 132.6 (C-7); 134.2 (C-4'); 136.4 (C-4); 137.0 (C-8); 138.3 (C-1'); 141.1 (C-8a); 148.6 (C-2). Найдено, m/z: 302.0900 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₃N₃NaO₂. Вычислено, m/z: 302.0898.

4-Метоксифенил(7-нитрохинолин-8-ил)амин (10c). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 93 мг (63%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 118–119 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.80 (3H, с, OCH₃); 6.86 (2H, д, J = 8.8, H-2',6' Ar); 7.00 (2H, д, J = 8.8, H-3',5' Ar); 7.18 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.57 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.2, H-3 Qu); 8.01 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.15 (1H, уш. д, J = 8.2, H-4 Qu); 8.81 (1H, уш. д, J = 4.2, H-2 Qu); 9.32 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 55.6; 114.4; 116.0; 121.3; 123.7; 124.4; 130.6; 132.1; 134.1; 136.4; 137.6; 141.1; 148.5; 156.7. Найдено, m/z: 318.0853 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₃N₃NaO₃. Вычислено, m/z: 318.0849.

4-Бромфенил(7-нитрохинолин-8-ил)амин (10d). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 100 мг (58%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 188–189 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.90 (2H, д, J = 8.7, H-2',6' Ar); 7.29 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.41 (2H, д, J = 8.7, H-3',5' Ar); 7.60 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.2, H-3 Qu); 8.07 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.18 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.4, H-4 Qu); 8.84 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.4, H-2 Qu); 9.32 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 116.9; 117.5; 121.1; 123.3; 124.6; 130.7; 132.1; 133.3; 136.4; 136.6; 140.2; 141.0; 148.9. Найдено, m/z: 365.9853 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺. C₁₅H₁₀BrN₃NaO₂. Вычислено, m/z: 365.9849.

(7-Нитрохинолин-8-ил)(4-фторфенил)амин (10e). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 69 мг (49%), оранжевые кристаллы, т. пл. 156–157 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.00–7.02 (4H, м, H-2',3',5',6' Ar); 7.25 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.59 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.1, H-3 Qu); 8.04 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.17 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.1, H-4 Qu); 8.83 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.1, H-2 Qu); 9.32 (1H, с, NH). Спектр

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 116.0 (д, ²J_{CF} = 22.7); 116.9; 121.5 (д, ³J_{CF} = 8.1); 123.5; 124.5; 130.7; 132.7; 136.5; 137.2 (2C, д, ⁴J_{CF} = 2.8); 140.9; 148.7; 159.7 (д, ¹J_{CF} = 242.0). Найдено, m/z: 306.0642 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀FN₃NaO₂. Вычислено, m/z: 306.0649.

(7-Нитрохинолин-8-ил)(4-трифторметилфенил)амин (10f). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 62 мг (37%), оранжевые кристаллы, т. пл. 142–143 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.05 (2H, д, J = 8.4, H-2',6' Ar); 7.38 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.55 (2H, д, J = 8.4, H-3',5' Ar); 7.62 (1H, д, д, J = 8.2, J = 4.1, H-3 Qu); 8.12 (1H, д, J = 9.2, H-6 Qu); 8.21 (1H, уш. д, J = 8.2, H-4 Qu); 8.87 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.2, H-2 Qu); 9.42 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 118.6; 118.7; 123.2; 124.3 (к, ¹J = 267.8); 124.7; 125.7 (к, ²J = 25.2); 126.4 (к, ³J = 3.7); 130.8; 134.3; 135.5; 136.6; 141.1; 144.2; 149.2. Найдено, m/z: 356.0629 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₀F₃N₃NaO₂. Вычислено, m/z: 356.0617.

4-Нитрофенил(7-нитрохинолин-8-ил)амин (10g). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 45 мг (29%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 152–153 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.00 (2H, д, J = 8.9, H-2',6' Ar); 7.50 (1H, д, J = 9.2, H-5 Qu); 7.65 (1H, д, д, J = 8.3, J = 4.2, H-3 Qu); 8.14–8.20 (3H, м, H-6 Qu и H-3',5' Ar); 8.25 (1H, уш. д, J = 8.3, H-4 Qu); 8.90 (1H, уш. д, J = 4.2, H-2 Qu); 9.46 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 118.0; 120.2; 122.9; 124.8; 125.3; 130.9; 134.4; 135.6; 136.7; 141.1; 143.0; 147.3; 149.7. Найдено, m/z: 333.0583 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₀N₄NaO₄. Вычислено, m/z: 333.0549.

(6-Нитрохинолин-5-ил)фениламин (12a). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 70 мг (53%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 129–130 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.94 (2H, д, J = 7.9, H-2',6' Ph); 7.09 (1H, т, J = 7.4, H-4' Ph); 7.18 (1H, д, д, J = 8.7, J = 4.2, H-3 Qu); 7.26 (2H, м, H-3',5' Ph); 7.69 (1H, д, J = 9.5, H-8 Qu); 8.25 (1H, уш. д, J = 8.7, H-4 Qu); 8.38 (1H, д, J = 9.5, H-7 Qu); 8.93 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.4, H-2 Qu); 9.72 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 120.4 (C-3); 120.8 (C-2',6'); 121.9 (C-4a); 123.4 (C-8); 124.3 (C-4'); 125.1 (C-7); 129.8 (C-3'); 135.4 (C-6); 136.2 (C-4); 140.2 (C-5); 143.7 (C-1'); 151.6 (C-8a); 153.4 (C-2). Найдено, m/z: 266.0929 [M+H]⁺. C₁₅H₁₂N₃O₂. Вычислено, m/z: 266.0924.

(6-Нитрохинолин-5-ил)(*n*-толил)амин (12b). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 85 мг (61%), темно-красные кристаллы, т. пл. 110–111 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.32 (3H, с, CH₃); 6.87 (2H, д, J = 8.3, H-2',6' Ar); 7.07 (2H, д, J = 8.3, H-3',5' Ar); 7.16 (1H, д, д, J = 8.7, J = 4.2, H-3 Qu); 7.63 (1H, д, J = 9.5, H-8 Qu); 8.24 (1H, уш. д, J = 8.7, H-4 Qu); 8.37 (1H, д, J = 9.5, H-7 Qu); 8.91 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.5, H-2 Qu); 9.85 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 21.0; 120.1; 121.3; 121.7; 122.7; 125.2; 130.4; 134.3; 134.6; 136.3; 141.0; 141.1; 151.7; 153.3. Найдено, m/z: 280.1070 [M+H]⁺. C₁₆H₁₄N₃O₂. Вычислено, m/z: 280.1081.

4-Метоксифенил(6-нитрохинолин-5-ил)амин (12c). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 61 мг

(41%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 141–142 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.80 (3H, с, OCH₃); 6.83 (2H, д, J = 8.8, Н-2',6' Ar); 6.96 (2H, д, J = 8.8, Н-3',5' Ar); 7.14 (1H, д, д, J = 8.6, J = 4.2, Н-3 Qu); 7.58 (1H, д, J = 9.5, Н-8 Qu); 8.22 (1H, уш. д, J = 8.6, Н-4 Qu); 8.38 (1H, д, J = 9.5, Н-7 Qu); 8.89 (1H, уш. д, J = 4.2, Н-2 Qu); 10.02 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 55.7; 115.1; 120.0; 121.3; 122.1; 123.5; 125.3; 133.7; 136.3; 136.6; 142.0; 151.9; 153.2; 157.0. Найдено, m/z: 296.1027 [M+H]⁺. C₁₆H₁₄N₃O₃. Вычислено, m/z: 296.1030.

4-Бромфенил(6-нитрохинолин-5-ил)амин (12d). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 43 мг (25%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 142–143 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.79 (2H, д, J = 8.7, Н-2',6' Ar); 7.25 (1H, д, д, J = 8.6, J = 4.2, Н-3 Qu); 7.36 (2H, д, J = 8.7, Н-3',5' Ar); 7.75 (1H, д, J = 9.5, Н-8 Qu); 8.24 (1H, уш. д, J = 8.7, Н-4 Qu); 8.37 (1H, д, J = 9.5, Н-7 Qu); 8.91 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.5, Н-2 Qu); 9.85 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 116.6; 120.7; 121.9; 122.0; 124.2; 125.0; 132.8; 135.9; 136.1; 139.2; 142.9; 151.5; 153.6. Найдено, m/z: 344.0022 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₁₅H₁₁BrN₃O₂. Вычислено, m/z: 344.0029.

(6-Нитрохинолин-5-ил)(4-фторфенил)амин (12e). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 54 мг (38%), оранжевые кристаллы, т. пл. 147–148 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.91–6.99 (4H, м, Н-2',3',5',6' Ar); 7.20 (1H, д, д, J = 8.7, J = 4.2, Н-3 Qu); 7.68 (1H, д, J = 9.5, Н-8 Qu); 8.19 (1H, уш. д, J = 8.7, Н-4 Qu); 8.38 (1H, д, J = 9.5, Н-7 Qu); 8.93 (1H, д, д, J = 4.2, J = 1.0, Н-2 Qu); 9.73 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 116.7 (д, ²J = 22.7); 120.4; 121.6; 122.8 (д, ³J = 8.0); 123.4; 125.1; 135.1; 136.0; 139.8 (д, ⁴J = 2.9); 140.6; 151.7; 153.5; 159.6 (д, ¹J = 242.9). Найдено, m/z: 284.0837 [M+H]⁺. C₁₅H₁₁FN₃O₂. Вычислено, m/z: 284.0830.

(6-Нитрохинолин-5-ил)(4-трифторметилфенил)амин (12f). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 38 мг (23%), оранжевые кристаллы, т. пл. 113–114 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.91 (2H, д, J = 8.5, Н-2',6' Ar); 7.33 (1H, д, д, J = 8.7, J = 4.2, Н-3 Qu); 7.48 (2H, д, J = 8.5, Н-3',5' Ar); 7.87 (1H, д, J = 9.4, Н-8 Qu); 8.23 (1H, уш. д, J = 8.7, Н-4 Qu); 8.39 (1H, д, J = 9.4, Н-7 Qu); 9.01 (1H, уш. д, J = 4.2, Н-2 Qu); 9.29 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 118.8; 121.3; 122.5; 124.2 (к, ¹J = 269.7); 124.6; 124.9; 125.3 (к, ²J = 23.6); 127.0 (к, ³J = 3.7); 135.6; 137.4; 137.5; 146.9; 151.1; 153.8. Найдено, m/z: 334.0805 [M+H]⁺. C₁₆H₁₁F₃N₃O₂. Вычислено, m/z: 334.0798.

4-Нитрофенил(6-нитрохинолин-5-ил)амин (12g). Фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 76 мг (49%), ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 199–200 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.83 (2H, д, J = 9.0, Н-2',6' Ar); 7.40 (1H, д, д, J = 8.6, J = 4.2, Н-3 Qu); 8.00 (1H, д, J = 9.4, Н-8 Qu); 8.11 (2H, д, J = 9.0, Н-3',5' Ar); 8.22 (1H, уш. д, J = 8.6, Н-4 Qu); 8.39 (1H, д, J = 9.4, Н-7 Qu); 9.04–9.08 (2H, м, Н-2 Qu, NH). Спектр

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 117.4; 121.9; 123.0; 124.7; 126.0; 127.1; 135.1; 135.2; 139.0; 142.4; 149.6; 150.9; 154.1. Найдено, m/z: 311.0766 [M+H]⁺. C₁₅H₁₁N₄O₄. Вычислено, m/z: 311.0775.

9-Метоксипиридо[3,2-а]феназин-7-оксид (13c). Третья фракция бледно-желтого цвета, элюент PhMe–EtOAc, 7:3. Выход 8 мг (6%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 232–233 °С (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 4.08 (3H, с, OCH₃); 7.55 (1H, д, д, J = 9.3, J = 2.5, Н-10); 7.70 (1H, д, д, J = 8.2, J = 3.0, Н-2); 8.01 (1H, д, J = 2.5, Н-8); 8.21 (1H, д, J = 9.3, Н-11); 8.22 (1H, д, J = 9.8, Н-6); 8.82 (1H, д, J = 9.8, Н-5); 9.09 (1H, д, J = 3.0, Н-3); 9.57 (1H, д, J = 8.2, Н-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 56.6; 96.2; 120.1; 122.9; 126.1; 127.0; 131.9; 133.0; 133.2; 133.7; 136.4; 141.0; 141.6; 149.5; 152.3; 162.0. Найдено, m/z: 300.0729 [M+Na]⁺. C₁₆H₁₁N₃NaO₂. Вычислено, m/z: 300.0743.

(9-Бром-7-оксидопиридо[3,2-а]феназин-5-ил)(4-бромфенил)амин (14d). Вторая фракция желтого цвета, элюент PhMe. Выход 37 мг (15%), оранжево-красные кристаллы, т. пл. 257–258 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.45 (2H, д, J = 8.8, Н-2',6' Ar); 7.61 (2H, д, J = 8.8, Н-3',5' Ar); 7.76–7.87 (2H, м, Н-2,10); 8.11 (1H, д, J = 9.0, Н-11); 8.21 (1H, с, Н-6); 8.90 (1H, д, J = 2.1, Н-8); 8.97 (1H, уш. с, NH); 9.06 (1H, д, д, J = 4.5, J = 1.7, Н-3); 9.61 (1H, д, д, J = 8.2, J = 1.7, Н-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 92.0; 117.5; 121.5; 123.6; 124.1; 124.9; 127.2; 131.7; 133.1; 133.1; 134.6; 136.1; 137.3; 138.8; 140.4; 140.9; 143.0; 143.2; 151.0. Найдено, m/z: 494.9447 [M(⁷⁹Br)+H]⁺. C₂₁H₁₃Br₂N₄O. Вычислено, m/z: 494.9451.

(9-Трифторметил-7-оксидопиридо[3,2-а]феназин-5-ил)(4-трифторметилфенил)амин (14f). Вторая фракция оранжевого цвета, элюент PhMe. Выход 17 мг (7%), оранжевые кристаллы, т. пл. 231–232 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.65 (2H, д, J = 8.6, Н-2',6' Ar); 7.72 (2H, д, J = 8.6, Н-3',5' Ar); 7.82 (1H, с, Н-6); 7.86 (1H, д, д, J = 8.1, J = 4.5, Н-2); 7.90 (1H, д, д, J = 8.8, J = 1.7, Н-10); 8.38 (1H, д, J = 8.8, Н-11); 8.47 (1H, уш. с, Н-8); 9.10 (1H, д, д, J = 4.5, J = 1.6, Н-3); 9.14 (1H, уш. с, NH); 9.67 (1H, д, д, J = 8.1, J = 1.6, Н-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 102.7; 116.8; 120.7; 120.9; 122.6; 123.0; 123.7 (2C); 123.8; 124.1 (2C); 125.3 (2C); 125.7 (2C); 126.7 (2C); 126.8; 127.0; 127.1 (3C); 128.4; 129.2; 129.3; 130.9; 131.8; 132.1; 132.2; 134.5; 140.6; 141.2; 142.0; 142.5; 143.2; 143.7; 146.5; 150.9. Найдено, m/z: 475.0982 [M+H]⁺. C₂₃H₁₃F₆N₄O. Вычислено, m/z: 475.0988.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4b и 14f проведено на дифрактометре Agilent SuperNova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленным испарением хлороформа при комнатной температуре. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).²¹ Структуры расшиф-

рованы с помощью программы ShelXT (Sheldrick, 2015),²² уточнение ShelXL (Sheldrick, 2015),²³ молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 ver 1.2.10.²⁴ Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1854534 (соединение **4b**) и CCDC 1854919 (соединение **14f**)).

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 4.6306.2017/8.9).

Список литературы

- (a) Kumar, S.; Bawa, S.; Gupta, H. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, 9, 1648. (b) Jain, S.; Chandra, V.; Jain, P. K.; Pathak, K.; Pathak, D.; Vaidya, A. *Arab. J. Chem.* **2016**, DOI:10.1016/j.arabjc.2016.10.009. (c) Gopaul, K.; Shintre, S. A.; Koobanally, N. A. *Anticancer Agents Med. Chem.* **2015**, 15(5), 631. (d) Sharma, V.; Mehta, D. K.; Das, R. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2017**, 17(16), 1557. (e) Musiol, R. *Expert Opin. Drug Discovery* **2017**, 12(6), 583. (f) Hussaini, S. M. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2016**, 26(10), 1201. (g) Puskullu, M. O.; Tekiner, B.; Suzen, S. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, 13, 365. (h) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **1997**, 14, 605.
- Makosza, M.; Wojciechowski, K. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, 37, 51.
- Baeten, M.; Maes, B. U. W. *Adv. Organomet. Chem.* **2017**, 67, 401.
- (a) Arends, I.; Sheldon, R.; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007. (b) Constable, D. J. C.; Dunn, P. J.; Hayler, J. D.; Humphrey, G. R.; Leazer, J. L.; Linderman, R. J.; Lorenz, K.; Manley, J.; Pearlman, B. A.; Wells, A.; Zaks, A.; Zhang, T. Y. *Green Chem.* **2007**, 9, 411. (c) Utepova, I. A.; Trestsova, M. A.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Rempel, A. A. *Green Chem.* **2015**, 17, 4401.
- (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2665. (b) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, 37, 1. (c) Gulevskaya, A. V.; Pozharskii, A. F. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, 37, 179. (d) Makosza, M. *Synthesis* **2017**, 3247. (e) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press: San Diego, 1994.
- (a) Bashkin, J. K.; Rains, R.; Stern, M. *Green Chem.* **1999**, 1, G41. (b) Triplett, R. D.; Rains, R. K. US Patent 7504539 B2, 2006.
- Patriciu, O.-I.; Finaru, A.-L.; Sandulescu, I.; Guillaumet, G. *Synthesis* **2007**, 3868.
- Tondys, H.; van der Plas, H. C.; Wozniak, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 353.
- Wozniak, M.; Baranski, A.; Nowak, K.; van der Plas, H. C. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5643.
- (a) Grzegozek, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 1879. (b) Grzegozek, M.; Szpakiewicz, B.; Kowalski, P. *ARKIVOC* **2009**, (vi), 84.
- Budyka, M. F.; Terent'ev, P. B.; Kost, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1978**, 14, 663. [Химия гетероцикл. соединений **1978**, 809.]
- Garnier, E.; Audoux, J.; Pasquinet, E.; Suzenet, F.; Poullain, D.; Lebret, B.; Guillaumet, G. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7809.
- Gulevskaya, A. V.; Tyaglivaya, I. N.; Verbeeck, S.; Maes, B. U. W.; Tkachuk, A. V. *ARKIVOC* **2011**, (ix), 238.
- Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Saigakova, N. A.; Amangasieva G. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7675.
- (a) Shchepochkin, A. V.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Steglenko, D. V.; Minkin, V. I.; Rusinov, G. L.; Matern, A. I. *RSC Adv.* **2016**, 6, 77834. (b) Makhaeva, G. F.; Lushchekina, S. V.; Boltneva, N. P.; Serebryakova, O. G.; Rudakova, E. V.; Ustyugov, A. A.; Bachurin, S. O.; Shchepochkin, A. V.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Richardson, R. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, 25, 5981. (c) Shchepochkin, A. V.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Rusinov, G. L.; Subbotina, Yu. O.; Slepukhin, P. A.; Budnikova, Yu. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, 62, 773. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2013**, 772.]
- (a) Wróbel, Z.; Kwast, A. *Synlett* **2007**, 1525. (b) Wróbel, Z.; Kwast, A. *Synthesis* **2010**, 3865. (c) Kwast, A.; Stachowska, K.; Trawczyński, A.; Wróbel, Z. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6484. (d) Wróbel, Z.; Stachowska, K.; Grudzień, K.; Kwast, A. *Synlett* **2011**, 1439. (e) Wróbel, Z.; Wieclaw, M.; Bujok, R.; Wojciechowski, K. *Monatsh. Chem.* **2013**, 144, 1847.
- (a) Avakyan, E. K.; Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Amangasieva, G. A.; Pobedinskaya, D. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 1207. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 1207.] (b) Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K.; Borovleva, A. A.; Pobedinskaya, D. Yu. *Synthesis* **2018**, DOI: 10.1055/s-0037-1610173.
- Titova, S. P.; Arinich, A. K.; Gorelik, M. V. *Russ. J. Org. Chem.* **1986**, 22, 1407. [*Журн. орган. химии* **1986**, 1562.]
- Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- Шарп, Д.; Госпи, И.; Роули А. *Практикум по органической химии*; Мир: Москва, 1993, с. 240.
- CrysAlisPro*, version 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.