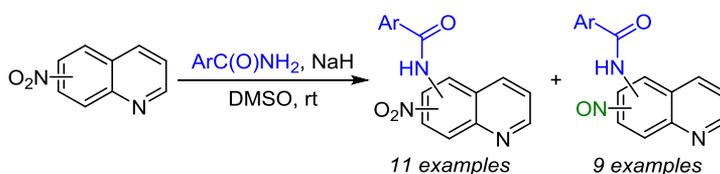


## $S_N^H$ Амидирование нитрохинолинов: синтез амидов на основе нитро- и нитрозохинолинов

Гульминат А. Амангазиева<sup>1</sup>, Елена К. Авакян<sup>1</sup>, Олег П. Демидов<sup>1</sup>,  
Анастасия А. Боровлева<sup>1</sup>, Диана Ю. Побединская<sup>1</sup>, Иван В. Боровлев<sup>1\*</sup>

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

Поступило 22.03.2019  
Принято 2.04.2019



Прямое  $S_N^H$  амидирование 5-, 6-, 7- и 8-нитрохинолинов в безводном ДМСО получены соответствующие ароиламинопроизводные нитро- и нитрозохинолинов.

**Ключевые слова:** *N*-(нитрохинолинил)бензамиды, нитрохинолины,  $S_N^H$  амидирование, диспропорционирование.

Хинолин относится к числу привилегированных структур, поскольку соединения, содержащие хинолиновый цикл в качестве ключевого фрагмента, обладают обширным спектром биологической и фармацевтической активности и представлены в природе в виде большой группы алкалоидов.<sup>1</sup> Поиск новых синтетических путей к производным этого гетероцикла по-прежнему представляет значительный интерес.<sup>2</sup> Требования к современному органическому синтезу предполагают возможность прямой C–H-функционализации ароматических соединений, в частности образования связи C–N,<sup>3</sup> а также соответствие принципам зеленой химии и атомной экономии.<sup>4</sup>

Прямая C–H-функционализация ароматических соединений реализуется в настоящее время в рамках каталитического и некаталитического процессов. Значительный прогресс достигнут в первом из них, где для активации связи C–H используется катализ комплексными соединениями переходных металлов. Это позволяет селективно вводить аминные и амидные группы в молекулы электронодонорных гетероциклов.<sup>5</sup> Однако этот подход неприменим для синтеза фармпрепаратов,<sup>6a</sup> органических красителей для элементов солнечных батарей,<sup>6b</sup> поскольку для них недопустимо наличие даже следов переходных металлов.

Некаталитическая C–H-функционализация соответствует, в частности, реакциям нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ) в случае  $\pi$ -дефицитных субстратов, таких как  $\pi$ -дефицитные гетарены и нитро-

арены. Она реализуется главным образом в двух версиях: викариозного и окислительного замещения.<sup>7</sup> Оба процесса включают стадию присоединения нуклеофила с образованием  $\sigma^H$ -аддукта и последующую его ароматизацию либо путем элиминирования простых молекул  $HX$ , если с нуклеофильным центром связана легко уходящая группа  $X$ , либо за счет внешнего окислителя. Механизм дегидроароматизации под действием окислителя определяется как структурой  $\sigma^H$ -комплекса, так и применяемым окислителем, а также условиями проведения процесса.<sup>7a,8</sup> Последовательный перенос электрона, протона и еще одного электрона (ЕРЕ-механизм) к окислителю представляется наиболее вероятным путем ароматизации.<sup>8a</sup> В любом случае водород отщепляется в виде протона, а не гидрид-иона.

Методология окислительного нуклеофильного замещения водорода не требует предварительного введения в молекулу субстрата или реагента вспомогательных групп или нуклеофугов, не нуждается в использовании дорогих катализаторов или лигандов. В качестве окислителей  $\sigma^H$ -аддуктов применяют органические и неорганические соединения, кислород воздуха,<sup>9,10</sup> а для стабильных интермедиатов используют электрохимическое окисление на анодном электроде.<sup>11</sup> В отсутствие внешнего окислителя группа  $NO_2$ <sup>12</sup> или связь  $C=N$  субстрата<sup>13</sup> также могут выступать как акцепторы гидрид-аниона. Методология  $S_N^H$  уже применяется в промышленности<sup>14</sup> и в ряде случаев является привле-

катальной альтернативой реакции кросс-сочетания с участием переходных металлов.<sup>15</sup>

Целью настоящей работы стало изучение возможности прямого нуклеофильного замещения водорода на *N*-амидную функцию в молекулах нитрохинолинов, содержащих нитрогруппу в бензольном фрагменте молекулы. Известно, что эти соединения легко вступают в реакции как окислительного аминирования<sup>16</sup> и ариламирования,<sup>17</sup> так и викариозного  $S_N^H$  аминирования,<sup>18</sup> причем региоселективность процесса определяется исключительно нитрогруппой.

В отличие от  $S_N^H$  процессов аминирования, реакции амидирования прямым замещением водорода остаются все еще весьма редкими. Впервые окислительное  $S_N^H$  амидирование было осуществлено в 1993 г. на примере нитробензола,<sup>19a</sup> хотя внутримолекулярный вариант подобной реакции был выполнен ранее.<sup>19b</sup> Позднее реакцией бензамида с 1,3-динитробензолом в анаэробных условиях с низким выходом был получен *N*-(2,4-динитрофенил)бензамид.<sup>12</sup> В дальнейшем в нашей лаборатории было успешно выполнено окислительное  $S_N^H$  амидирование 1,3,7-триазапирена,<sup>20</sup> акридина<sup>21</sup> и 3-нитропиридина.<sup>22</sup> Во всех случаях процесс проводили в безводном ДМСО действием на субстрат предварительно полученным анионом соответствующего карбоксиамида при комнатной температуре, используя кислород воздуха<sup>20</sup> или  $K_3Fe(CN)_6$ <sup>21,22</sup> в качестве окислителя.

На примере реакции 5-нитрохинолина (**1**) с бензамидом мы нашли, что оптимальным является применение 2 экв. бензамид-аниона на 1 экв. субстрата. Анион предварительно генерировали действием NaH на раствор бензамида в безводном ДМСО при комнатной температуре. После добавления 5-нитрохинолина (**1**) процесс завершился в течение 2 ч с образованием смеси двух продуктов, разделение которых проводили хроматографическим путем на силикагеле. Как выяснилось, ими оказались *N*-(5-нитрохинолин-8-ил)бензамид (**2a**) и *N*-(5-нитрозохинолин-6-ил)бензамид (**3a**) с суммарным выходом 66% (схема 1, табл. 1, опыт 1). Реакцию проводили без изоляции от кислорода воздуха, однако ее выполнение в атмосфере аргона лишь незначительно снизило выход нитропродукта **2a** (опыт 2). Интересно, что использование внешнего одноэлектронного окислителя ( $K_3Fe(CN)_6$ ) также оказалось малоэффективным (опыт 3). Полученные данные позволяют предположить, что, как и в случае 3-нитропиридина,<sup>23</sup> 5-нитрохинолин проявляет двойственную реакционную способность, являясь не только субстратом, но и основным окислителем  $\sigma^H$ -аддуктов при образовании нитроамидов **2**. Естественно, это снижает выходы целевых продуктов и приводит к появлению продуктов осмоления. Отметим также, что повышение температуры реакции до 65–70 °C ускоряет процесс (0.5 ч), но при этом увеличение выхода нитроамида **2a** до 22% сопровождается резким снижением выхода нитрозоамида **3a** (опыт 4).

Анионы *n*-метил- и *n*-метоксибензамидов реагируют аналогично с образованием соответствующих нитро-

### Схема 1

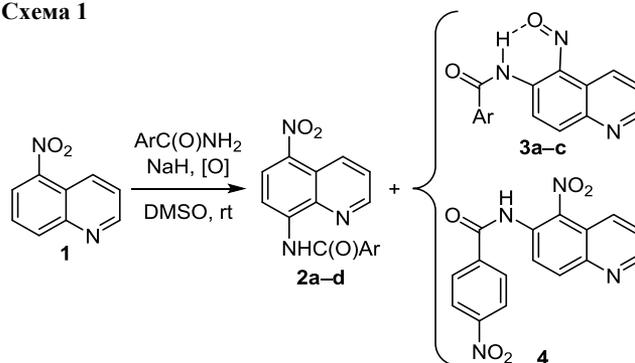


Таблица 1. Оптимизация условий и выходы продуктов реакции  $S_N^H$  амидирования 5-нитрохинолина (**1**)\*

Опыт	Ar	Время реакции, ч	Продукт (выход**, %)	
1	Ph	2	<b>2a</b> (12)	<b>3a</b> (54)
2	Ph***	2	<b>2a</b> (8)	<b>3a</b> (57)
3	Ph*4	1	<b>2a</b> (14)	<b>3a</b> (57)
4	Ph*5	0.5	<b>2a</b> (22)	<b>3a</b> (31)
5	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	<b>2b</b> (13)	<b>3b</b> (71)
6	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.5	<b>2c</b> (19)	<b>3c</b> (52)
7	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	<b>2d</b> (7%)	<b>4</b> (46%)

\* Во всех экспериментах использовалось 2 экв. соответствующего ароматического амида и 2 экв. NaH.

\*\* Выход после хроматографического разделения.

\*\*\* Эксперимент выполнен в атмосфере аргона.

\*4 Опыт выполнен в присутствии 2 экв.  $K_3Fe(CN)_6$ .

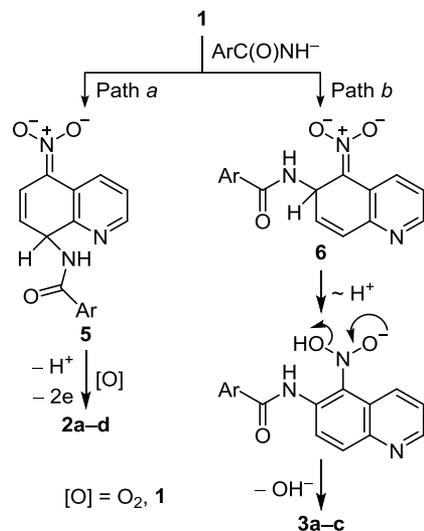
\*5 Реакцию проводили при 65–70 °C.

амидов **2b,c** и нитрозоамидов **3b,c** со значительным преобладанием последних (схема 1, табл. 1, опыты 5, 6). Однако *n*-нитробензамид, помимо ожидаемого нитроамида **2d**, образует его изомер по положению 6 – 4-нитро-*N*-(5-нитрохинолин-6-ил)бензамид (**4**) (схема 1, табл. 1, опыт 7). Вероятно, сам *n*-нитробензамид проявляет окислительные свойства по отношению к соответствующим интермедиатам (*o*-нитробензамид образует сложную смесь веществ). Использование амидов алифатических кислот (уксусной, пропионовой и изомасляной) оказалось неэффективным, поскольку привело к сложной смеси веществ.

Образование нитрозо соединений **3a–c** – это первый пример реализации альтернативного маршрута ароматизации  $\sigma^H$ -аддуктов в ходе реакций окислительного  $S_N^H$  амидирования. Этот маршрут, конкурирующий с окислительными  $S_N^H$  реакциями, хорошо известен в ряду нитроаренов и приводит в результате дегидратации  $\sigma^H$ -интермедиатов к соответствующим нитрозо соединениям или продуктам их последующих превращений.<sup>2,7e,24</sup> Подобные реакции в ряду нитрогетаренов были обнаружены недавно при ариламировании 5-нитроиндола<sup>24c</sup> и 3-нитропиридина,<sup>23a</sup> а также при карбамоиламировании последнего.<sup>23b</sup> Применительно к амидированию 5-нитрохинолина (**1**) нуклеофил на первом этапе присоединяется по *орто*- и *пара*-

положениям по отношению к группе NO<sub>2</sub>, причем *para*-σ<sup>H</sup>-аддукт **5** подвергается далее окислительной ароматизации с образованием нитроамидов **2a–d** (схема 2, путь *a*), тогда как его *ortho*-аналог **6** ароматизируется путем переноса протона и отщепления молекулы воды, образуя нитрозоамиды **3a–c** (схема 2, путь *b*).

Схема 2



Характерной особенностью спектров ЯМР <sup>1</sup>H нитрозоамидов **3a–c** в CDCl<sub>3</sub> является сильное смещение сигналов протонов NH в слабое поле (13.5–13.6 м. д.), что свидетельствует о прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) NH⋯O=N. В случае их нитроаналогов **4** ВВС является менее прочной (сигнал протона NH с δ 10.41 м. д.). Структуры *N*-(5-нитрозохинолин-6-ил)бензамида (**3a**) и 4-нитро-*N*-(5-нитрохинолин-6-ил)бензамида (**4**) подтверждены рентгеноструктурным анализом (рис. 1, 2). По данным РСА, в кристаллическом состоянии длина водородной связи O⋯HN в нитропродукте **4** (2.098 Å) существенно больше, чем в нитрозопродукте **3a** (1.808 Å).

Известно, что в отсутствие свободного *para*-положения относительно группы NO<sub>2</sub>, как, например, в случае *n*-замещенных нитробензолов<sup>24a</sup> или 5-нитроиндола,<sup>24e</sup> S<sub>N</sub><sup>H</sup> арилирование приводит только к

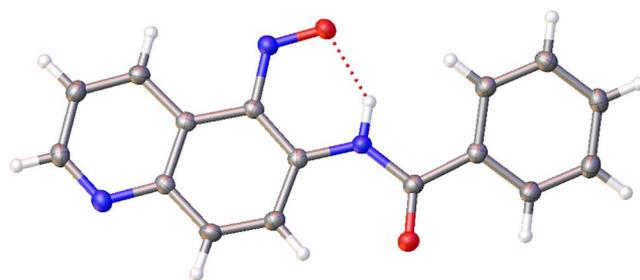


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Внутримолекулярная водородная связь O⋯HN (1.808 Å) показана пунктиром.

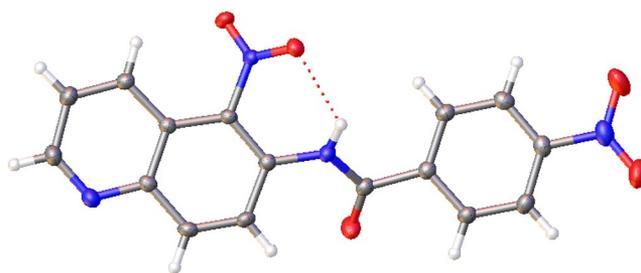
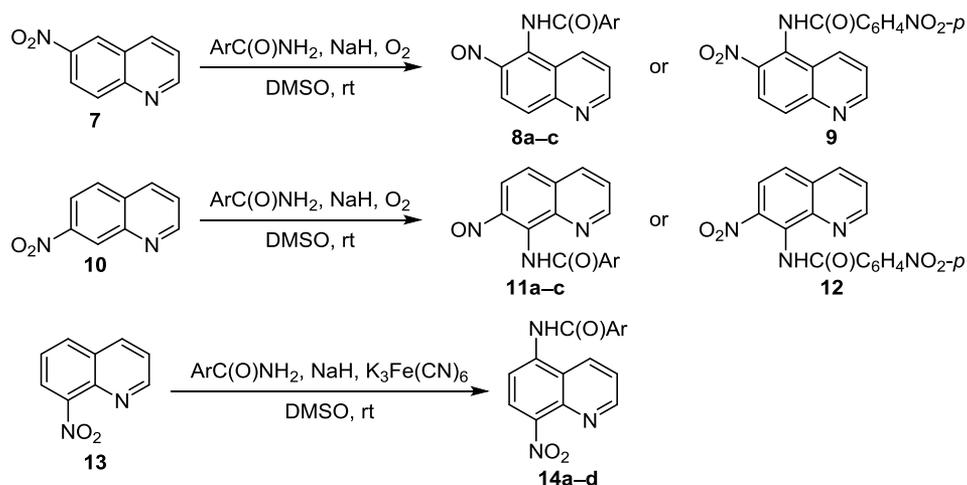


Рисунок 2. Молекулярное строение соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Внутримолекулярная водородная связь O⋯HN (2.098 Å) показана пунктиром.

соответствующим *ortho*-нитрозоаминам или продуктам их последующих превращений. Естественно, что подобные продукты диспропорционирования мы ожидали при амидировании 6- и 7-нитрохинолинов. Действительно, при использовании бензамида и его *n*-метил- и *n*-метоксипроизводных реакция с этими нитрохинолинами приводит исключительно к нитрозоамидам с низкими или умеренными выходами, причем реакция протекает только по одному из двух *ortho*-положений по отношению к нитрогруппе. Так, 6-нитрохинолин (**7**) вступает в реакцию S<sub>N</sub><sup>H</sup> амидирования исключительно по положению 5, образуя соответствующие *N*-(6-нитрозохинолин-5-ил)бензамиды **8a–c** (схема 3, табл. 2, опыты 1–3), тогда как 7-нитро-

Схема 3



**Таблица 2.** Условия и выходы продуктов реакций  $S_N^H$  амидирования 6-нитрохинолина (7), 7-нитрохинолина (10) и 8-нитрохинолина (13)

Опыт	Исходное соединение	Ar	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
1	7*	Ph	1	8a	73
2	7*	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.5	8b	67
3	7*	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	8c	77
4	7*	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	9	43
5	10*	Ph	1	11a	66
6	10*	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	11b	74
7	10*	4-Me <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	11c	80
8	10*	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	12	39
9	13**	Ph	20	14a	63
10	13**	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8	14b	78
11	13**	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12	14c	72
12	13**	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6	14d	84

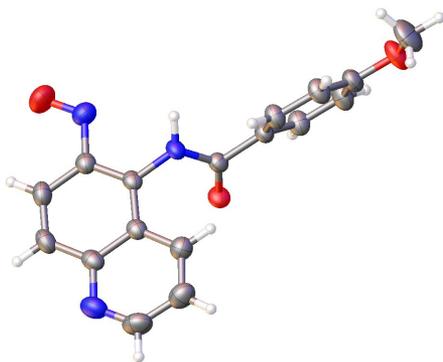
\* Использовалось 1.5 экв. амида и 1.5 экв. NaH.

\*\* Использовалось 6 экв. амида, 6 экв. NaH и 6 экв. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

хинолин (10) реагирует по положению 8 с образованием *N*-(7-нитрозохинолин-8-ил)бензамидов **11a–c** (схема 3, табл. 2, опыты 5–7).

Однако, как и в случае 5-нитрохинолина, при использовании *n*-нитробензамида в обоих случаях продуктами амидирования оказались соответствующие динитро-соединения: 4-нитро-*N*-(6-нитрохинолин-5-ил)бензамид (**9**) и 4-нитро-*N*-(7-нитрохинолин-8-ил)бензамид (**12**) (схема 3, табл. 2, опыты 4 и 8). Отметим, что соединение **12** было синтезировано ранее нитрованием *N*-(хинолин-8-ил)бензамида.<sup>25</sup>

Интересно, что, в отличие от нитрозоамидов **3a–c**, сигналы протонов NH в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H их аналогов **8a–c** и **11a–c** в CDCl<sub>3</sub> смещены в слабое поле в гораздо меньшей степени. Мы предположили, что причиной этого является апланарность амидной группы и хинолинового цикла в результате стерических помех со стороны атома водорода в *peri*-положении (4-CH). Это предположение было подтверждено рентгеноструктурным анализом 4-метокси-*N*-(6-нитрозохинолин-5-ил)бензамида (**8c**) (рис. 3).



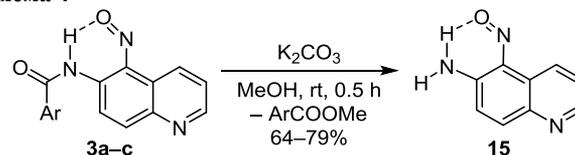
**Рисунок 3.** Молекулярная структура соединения **8c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Далее мы обнаружили, что, в отличие от 5-, 6- и 7-изомеров (соединения **1**, **7** и **10** соответственно),  $S_N^H$  амидирование 8-нитрохинолина (**13**) в тех же условиях протекает крайне медленно, не завершаясь в течение 48 ч. Применение K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в качестве внешнего одноэлектронного окислителя в этом случае оказалось успешным, хотя для завершения превращения потребовался 6-кратный избыток амидирующего агента, а также существенно большее время реакции (табл. 2, опыты 9–12). 8-Нитрохинолин (**13**) взаимодействует с ароматическими амид-анионами по *para*-положению по отношению к нитрогруппе, образуя продукты окислительного нуклеофильного замещения водорода – *N*-(8-нитрохинолин-5-ил)-бензамиды **14a–d** в качестве единственных продуктов реакции (табл. 2, опыты 9–12).

В целом использованные нами бензамид-анионы, безусловно, уступают по нуклеофильности аниону NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, но существенно превышают нуклеофильность аммиака. Так, региоселективность окислительного  $S_N^H$  аминирования 5-, 6- и 7-нитрохинолинов (соединений **1**, **7**, **10**) в системе жидкий NH<sub>3</sub> – KMnO<sub>4</sub><sup>16b</sup> практически совпадает с региоселективностью  $S_N^H$  амидирования. Однако, если 8-нитрохинолин (**13**) не аминируется в тех же условиях, то полученные нами продукты его амидирования **14a–d** образуются с высокими выходами.

Далее мы нашли, что синтезированные нами *N*-(5-нитрозохинолин-6-ил)бензамиды **3a–c** легко дезацилируются в результате алкоголиза в системе MeOH–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при комнатной температуре, образуя, естественно, один продукт – 5-нитрозохинолин-6-амин (**15**) (схема 4).

**Схема 4**



В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **15** в CDCl<sub>3</sub> группа NH<sub>2</sub> проявляется в виде двух протонных сигналов при 11.94 и 5.54 м. д., первый из которых соответствует протону, связанному прочной ВВС. На наш взгляд, соединение **15**, как и амиды **3a–c**, является удобным объектом для дальнейшей функционализации хинолинов. Отметим, однако, что аналоги соединений **3a–c** – нитрозосоединения **8a** и **11a** – в тех же условиях реагируют весьма медленно с образованием сложной смеси веществ.

С учетом обратимости первой стадии присоединения нуклеофила столь разные результаты реакции  $S_N^H$  амидирования изомерных нитрохинолинов можно объяснить различной термодинамической стабильностью  $\sigma^H$ -аддуктов, а также соотношением скоростей их ароматизации по двум маршрутам (кинетический фактор). По сравнению с нитроаренами  $\pi$ -дефицитный пиридиновый цикл облегчает, конечно, стадию присоединения, но едва ли существенно стабилизирует

$\sigma^H$ -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 ариламид-ионов, но не стабилизирует анионные интермедиаты. Возможно, высокая полярность ДМСО провоцирует образование более полярных анионных  $\sigma^H$ -аддуктов, что отчасти определяет региоселективность реакции.

Таким образом, применение амид-анионов ароматических кислот в качестве нуклеофильных агентов в реакции с 8-нитрохинолином в безводном ДМСО приводит к образованию продуктов  $S_N^H$  амидирования по положению 5. 5-Нитрохинолин образует смесь 6- и 8-ароиламинопроизводных 5-нитро- и 5-нитрозохинолина. В случае 6- и 7-изомеров образуются амиды на основе 6- и 7-нитрозохинолинов соответственно. Региоселективность реакций во всех случаях определяется исключительно нитрогруппой.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu IRTracer-100 в тонком слое. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  записаны на спектрометре Bruker Avance HD 400 (400 и 100 МГц соответственно). В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы ДМСО- $d_6$ <sup>26</sup> (2.50 м. д. для ядер  $^1H$ , 40.5 м. д. для ядер  $^{13}C$ ) и ТМС при применении  $CDCl_3$  в качестве растворителя. Строение ключевых продуктов (соединений **2a**, **3a**, **4**, **12a**) подтверждено с помощью 2D экспериментов ЯМР ( $^1H$ - $^1H$  COSY,  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC,  $^1H$ - $^{13}C$  HMBC) на том же приборе (см. сопроводительные материалы). Масс-спектры записаны на спектрометре Bruker UHR-TOF Maxis<sup>TM</sup> Impact (ионизация электрораспылением). Температуры плавления определены на аппарате REACH Devices RD-MP. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Коммерческие реактивы – нитрохинолины и NaH (60% суспензия в парафиновом масле фирмы abcr GmbH) – использованы без дополнительной очистки.

**Амидирование 5-нитрохинолина (1).** К раствору 1 ммоль соответствующего амида в 4 мл безводного ДМСО при комнатной температуре добавляют 40 мг суспензии NaH в парафиновом масле (1 ммоль NaH) и 87 мг (0.5 ммоль) 5-нитрохинолина (**1**). Смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение промежутка времени, указанного в табл. 1. Далее реакционную смесь выливают в 50 г льда и по достижении комнатной температуры подкисляют разбавленной HCl до pH ~7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученную смесь разделяют на соответствующие фракции с помощью метода сухой флеш-хроматографии<sup>27</sup> на силикагеле.

**N-(5-Нитрохинолин-8-ил)бензамид (2a).** Первая фракция желтого цвета, элюент PhH. Выход 18 мг

(12%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 213–214 °C (с разл., PhH – петролейный эфир) (т. пл. 215–216 °C<sup>28a</sup>, 209–210 °C<sup>28b</sup>, 212–213 °C<sup>28c</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3356, 2921, 1687, 1498, 1382. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.50–7.67 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.77 (1H, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.10 (2H, д,  $J = 7.6$ , H-2,6 Ph); 8.63 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 8.97 (1H, д,  $J = 4.1$ , H-2); 9.03 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 9.32 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-4); 11.10 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.66 (2H, уш. д,  $J = 7.3$ , H-3,5 Ph) 7.72 (1H, уш. т,  $J = 7.1$ , H-4 Ph); 7.97 (1H, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.4$ , H-3); 8.07 (2H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-2,6 Ph); 8.67 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 8.87 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 9.11–9.17 (2H, м, H-2,4); 11.03 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 113.9 (C-7); 122.0 (C-4a); 124.9 (C-3); 127.6 (C-2,6 Ph); 128.1 (C-6); 129.2 (C-3,5 Ph); 132.8 (C-4 Ph); 133.6 (C-4); 134.3 (C-1 Ph); 137.9 (C-8a); 138.8 (C-5); 141.0 (C-8); 149.2 (C-2); 165.9 (C=O). Найдено,  $m/z$ : 316.0701  $[M+Na]^+$ .  $C_{16}H_{11}N_3NaO_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 316.0693.

**N-(5-Нитрозохинолин-6-ил)бензамид (3a).** Вторая фракция желтого цвета, элюент PhH–EtOAc, 5:1. Выход 75 мг (54%), зеленые кристаллы, т. пл. 181–182 °C (с разл., PhH – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3059, 1694, 1585, 1498, 1354. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.63–7.73 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.81 (1H, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.20 (2H, д,  $J = 7.7$ , H-2,6 Ph); 8.53 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-8); 9.05 (1H, д,  $J = 4.2$ , H-2); 9.39 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-7); 9.80 (1H, д,  $J = 8.6$ , H-4); 13.45 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.67–7.80 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.94 (1H, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.14 (2H, уш. д,  $J = 6.8$ , H-2,6 Ph); 8.60 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-8); 9.03–9.10 (2H, м, H-2,7); 9.49 (1H, уш. д,  $J = 8.2$ , H-4); 12.81 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 122.9 (C-7); 124.6 (C-4a); 126.5 (C-6); 126.7 (C-3); 128.0 (C-2,6 Ph); 129.3 (C-3,5 Ph); 130.7 (C-4); 133.3 (C-1,4 Ph); 143.1 (C-8); 143.6 (C-8a); 149.0 (C-5); 151.0 (C-2); 167.6 (C=O). Найдено,  $m/z$ : 300.0749  $[M+Na]^+$ .  $C_{16}H_{11}N_3NaO_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 300.0743.

**4-Метил-N-(5-нитрохинолин-8-ил)бензамид (2b).** Первая фракция бледно-желтого цвета, элюент PhH. Выход 20 мг (13%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 245–246 °C (с разл., PhH – петролейный эфир) (т. пл. 210–211 °C<sup>28b</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3348, 1689, 1570, 1504, 1394. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.47 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.38 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-3,5 Ar); 7.76 (1H, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 7.99 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2,6 Ar); 8.61 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 8.96 (1H, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.4$ , H-2); 9.01 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 9.31 (1H, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.4$ , H-4); 11.06 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.46 (2H, д,  $J = 7.8$ , H-3,5 Ar); 7.95–8.00 (3H, м, H-2,6 Ar, H-3); 8.66 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 8.87 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 9.11–9.17 (2H, м, H-2,4); 10.98 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 20.9; 113.3; 120.9; 125.2; 127.1; 127.3; 129.5; 130.8; 132.7; 137.0; 138.4; 140.2; 142.9; 149.9; 164.7. Найдено,  $m/z$ : 330.0856  $[M+Na]^+$ .  $C_{17}H_{13}N_3NaO_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 330.0849.

**4-Метил-N-(5-нитрозохинолин-6-ил)бензамид (3b).** Вторая фракция желтого цвета, элюент PhH–EtOAc,

5:1. Выход 103 мг (71%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 170–171 °С (с разл., PhH – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3360, 3036, 1688, 1580, 1347. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.50 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.45 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-3,5 Ar); 7.80 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.10 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2,6 Ar); 8.52 (1H,  $J = 9.6$ , H-8); 9.03 (1H, д,  $J = 4.2$ , H-2); 9.39 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-7); 9.79 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4); 13.49 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.45 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.51 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-3,5 Ar); 7.93 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.03 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2,6 Ar); 8.58 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-8); 9.03 (1H, д,  $J = 4.1$ , H-2); 9.08 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-7); 9.50 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4); 12.87 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.2; 122.7; 125.2; 126.0; 126.6; 128.1; 129.9; 130.4; 130.7; 143.2; 143.5; 143.8; 148.9; 151.0; 167.5. Найдено,  $m/z$ : 314.0901  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 314.0900.

**4-Метокси-*N*-(5-нитрохинолин-8-ил)бензамид (2c).**<sup>25,28d,e</sup> Первая фракция бледно-желтого цвета, элюент PhH. Выход 31 мг (19%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 255–256 °С (с разл., PhH – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3326, 2854, 1680, 1502, 1350. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.01 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-3,5 Ar); 7.70 (1H, д, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 4.0$ , H-3); 8.01 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-2,6 Ar); 8.56 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 8.90 (1H, д,  $J = 4.0$ , H-2); 8.94 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-8); 9.26 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-4); 10.97 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.88 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.19 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-3,5 Ar); 7.99 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.4$ , H-3); 8.06 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-2,6 Ar); 8.68 (1H, д,  $J = 8.9$ , H-7); 8.87 (1H, д,  $J = 8.9$ , H-8); 9.12–9.18 (2H, м, H-2,4); 10.98 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 54.5; 112.5; 113.2; 120.9; 123.7; 125.3; 127.1; 128.5; 132.4; 136.7; 137.4; 140.1; 148.0; 162.1; 164.2. Найдено,  $m/z$ : 346.0804  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 346.0798.

**4-Метокси-*N*-(5-нитрохинолин-8-ил)бензамид (3c).** Вторая фракция желтого цвета, элюент PhH–EtOAc, 5:1. Выход 80 мг (52%), оранжевые кристаллы, т. пл. 185–186 °С (с разл., PhH – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3366, 3069, 1688, 1585, 1357. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.95 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.12 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-2,6 Ar); 7.78 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.18 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-3,5 Ar); 8.49 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-8); 9.03 (1H, д,  $J = 4.1$ , H-2); 9.37 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-7); 9.78 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4); 13.56 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.91 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.25 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2,6 Ar); 7.94 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.12 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3,5 Ar); 8.58 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-8); 9.03 (1H, д, д,  $J = 4.1$ ,  $J = 1.2$ , H-2); 9.09 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-7); 9.53 (1H, уш. с,  $J = 8.5$ , H-4); 12.97 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 56.2; 115.1; 123.1; 125.6; 126.0; 126.4; 126.9; 130.7; 131.0; 143.7; 143.9; 149.3; 151.3; 163.7; 167.4. Найдено,  $m/z$ : 308.1037  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 308.1030.

**4-Нитро-*N*-(5-нитрохинолин-8-ил)бензамид (2d).**<sup>25</sup> Первая фракция светло-желтого цвета, элюент PhH. Выход 12 мг (7%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 264–265 °С (с разл., PhH – петролейный эфир).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3311, 3114, 1687, 1538, 1305. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.81 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.27 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2,6 Ar); 8.45 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3,5 Ar); 8.64 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-7); 8.99 (1H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 9.01 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 9.33 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.5$ , H-4); 11.15 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 114.3; 121.9; 124.4; 125.1; 127.8; 128.8; 133.8; 137.9; 139.7; 140.1; 149.5; 150.3; 160.3; 163.7. Найдено,  $m/z$ : 339.0714  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 339.0724.

**4-Нитро-*N*-(5-нитрохинолин-6-ил)бензамид (4).** Вторая фракция желтого цвета, элюент PhH–EtOAc, 5:1. Выход 78 мг (46%), желтые кристаллы, т. пл. 234–235 °С (с разл., PhH – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3368, 3105, 1692, 1588, 1418. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.63 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.17 (2H, д,  $J = 6.9$ , H-2,6 Ar); 8.40–8.44 (3H, м, H-3,5 Ar, H-8); 8.58 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.5$ , H-4); 8.95 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-7); 8.99 (1H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 10.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 121.9 (C-4a); 123.7 (C-7); 124.3 (C-3); 124.5 (C-3,5 Ar); 128.9 (C-2,6 Ar); 131.4 (C-4); 132.5 (C-6); 134.5 (C-5); 136.7 (C-8); 138.9 (C-1 Ar); 144.9 (C-8a); 150.5 (C-4 Ar); 151.1 (C-2); 163.8 (CO). Найдено,  $m/z$ : 339.0727  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 339.0724. Найдено,  $m/z$ : 361.0533  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 361.0543.

**Амидирование 6- и 7-нитрохинолинов 7, 10** (общая методика). К раствору 0.75 ммоль соответствующего амида в 4 мл безводного ДМСО при комнатной температуре добавляют 30 мг суспензии NaH в парафиновом масле (0.75 ммоль NaH) и 87 мг (0.5 ммоль) 6- или 7-нитрохинолина (соединения 7 или 10 соответственно). Смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение времени, указанного в табл. 2. Далее реакционную смесь выливают в 50 г измельченного льда и по достижении комнатной температуры подкисляют разбавленной HCl до pH ~7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт перекристаллизовывают из соответствующего растворителя.

***N*-(6-Нитрозохинолин-5-ил)бензамид (8a).** Выход 101 мг (73%), светло-зеленые кристаллы, т. пл. 175–176 °С (с разл., EtOAc – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3233, 1657, 1613, 1500, 1386. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 7.55–7.62 (3H, м, H-3, H-3,5 Ph); 7.68 (1H, т,  $J = 7.4$ , H-4 Ph); 7.88 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-7); 8.15 (2H, д,  $J = 7.4$ , H-2,6 Ph); 8.71 (1H, уш. с,  $J = 8.5$ , H-4); 9.11 (1H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 10.74 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 110.4; 122.0; 124.6; 128.1; 128.6; 129.3; 133.3 (2C); 136.7; 142.8; 152.4; 154.9; 155.5; 167.3. Найдено,  $m/z$ : 300.0737  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NaO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 300.0743.

**4-Метил-*N*-(6-нитрозохинолин-5-ил)бензамид (8b).** Выход 97 мг (67%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 167–168 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3301, 1671, 1537, 1493, 1321. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 7.38

(2H, д,  $J = 8.0$ , H-3,5 Ar); 7.58 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 7.87 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-7); 8.04 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2,6 Ar); 8.70 (1H, уш. д,  $J = 8.5$ , H-4); 9.10 (1H, уш. д,  $J = 4.2$ , H-2); 10.75 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8; 110.5; 121.9; 124.6; 128.1; 128.4; 129.9; 130.4; 136.9; 143.0; 144.2; 152.4; 154.8; 155.6; 167.2. Найдено,  $m/z$ : 314.0916  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 314.0900.

**4-Метокси-*N*-(6-нитрозохинолин-5-ил)бензамид (8с).** Выход 118 мг (77%), светло-зеленые кристаллы, т. пл. 188–189 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3083, 2929, 1632, 1578, 1381. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.92 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.97 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 7.06 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-2,6 Ar); 7.57 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 7.86 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-7); 8.12 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-3,5 Ar); 8.70 (1H, уш. д,  $J = 8.6$ , H-4); 9.11 (1H, уш. д,  $J = 4.2$ , H-2); 10.75 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 55.8; 110.6; 114.5; 121.8; 124.6; 125.4; 128.2; 130.2; 137.0; 143.1; 152.4; 154.8; 155.6; 163.7; 166.8. Найдено,  $m/z$ : 330.0856  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 330.0849.

**4-Нитро-*N*-(6-нитрохинолин-5-ил)бензамид (9).** Вторая фракция желтого цвета, элюент PhH–EtOAc, 5:1. Выход 73 мг (43%), желтые кристаллы, т. пл. 242–243 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3240, 1661, 1600, 1514, 1345. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.59 (1H, д, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.20 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-8); 8.25 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-2,6 Ar); 8.36 (1H, уш. д,  $J = 8.7$ , H-4); 8.40 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-7); 8.45 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-3,5 Ar); 9.13 (1H, уш. д,  $J = 4.2$ , H-2); 10.14 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 122.5; 123.9; 124.3; 124.5; 129.1; 129.9; 130.8; 135.7; 138.3; 140.3; 150.1; 150.6; 154.3; 164.7. Найдено,  $m/z$ : 361.0537  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 361.0543.

***N*-(7-Нитрозохинолин-8-ил)бензамид (11а).** Выход 104 мг (75%), бежевые кристаллы, т. пл. 159–160 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3317, 2921, 1684, 1510, 1408. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.77 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-5); 7.51 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 7.56–7.61 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.62–7.67 (2H, м, H-3, H-4 Ph); 8.20 (1H, уш. д,  $J = 8.8$ , H-4); 8.22 (2H, д,  $J = 8.2$ , H-2,6 Ph); 9.00 (1H, уш. д,  $J = 4.1$ , H-2); 10.42 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 109.1; 123.3; 124.8; 128.3; 129.0; 131.7; 132.9; 134.0; 136.7; 139.7; 142.7; 150.5; 152.5; 168.8. Найдено,  $m/z$ : 300.0746  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NaO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 300.0743.

**4-Метил-*N*-(7-нитрозохинолин-8-ил)бензамид (11б).** Выход 108 мг (74%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 169–170 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3297, 1682, 1516, 1480, 1397. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.77 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-5); 7.38 (2H, д,  $J = 8.2$ , H-3,5 Ar); 7.49 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 7.64 (1H, д, д,  $J = 8.3$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.12 (2H, д,  $J = 8.2$ , H-2,6 Ar); 8.19 (1H, д, д,  $J = 8.3$ ,  $J = 1.6$ , H-4); 8.99 (1H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.6$ , H-2); 10.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8; 109.2; 123.1; 124.7; 128.3; 129.7; 131.1; 131.7; 136.7; 139.8; 142.7; 143.6; 150.4; 152.5; 168.7. Найдено,  $m/z$ : 314.0896  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 314.0900.

**4-Метокси-*N*-(7-нитрозохинолин-8-ил)бензамид (11с).** Выход 123 мг (80%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 165–166 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3320, 3078, 1682, 1505, 1395. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.92 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.76 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-5); 7.06 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-2,6 Ar); 7.47 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 7.62 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 8.17–8.19 (3H, м, H-4, H-3,5 Ar); 8.98 (1H, уш. д,  $J = 4.2$ , H-2); 10.37 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 55.7; 109.2; 114.2; 123.0; 124.7; 126.1; 130.3; 131.7; 136.7; 140.0; 142.7; 150.3; 152.5; 163.4; 168.3. Найдено,  $m/z$ : 330.0857  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 330.0849.

**4-Нитро-*N*-(7-нитрохинолин-8-ил)бензамид (12).**<sup>25</sup> Первая фракция желтого цвета, элюент петролейный эфир – EtOAc, 1:1. Выход 66 мг (39%), желтые кристаллы, т. пл. 255–256 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290, 3074, 1697, 1524, 1343. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.68 (1H, д, д,  $J = 8.3$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 7.76 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-5); 8.08 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-6); 8.27 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-2,6 Ar); 8.31 (1H, уш. д,  $J = 8.3$ , H-4); 8.41 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-3,5 Ar); 8.98 (1H, уш. д,  $J = 4.2$ , H-2); 10.45 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.76 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-5); 7.83 (1H, д, д,  $J = 8.3$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 8.14 (2H, с, H-5,6); 8.08 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-6); 8.33 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2,6 Ar); 8.43 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3,5 Ar); 8.61 (1H, д, д,  $J = 8.3$ ,  $J = 1.5$ , H-4); 9.13 (1H, д, д,  $J = 4.1$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 11.30 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 122.4; 123.9; 124.3; 124.4; 127.6; 129.3; 129.8; 136.8; 138.9; 140.5; 141.0; 150.4; 150.8; 163.5. Найдено,  $m/z$ : 361.0532  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 361.0543.

**Амидирование 8-нитрохинолина (13).** К раствору 3 ммоль соответствующего амида в 4 мл безводного ДМСО при комнатной температуре добавляют 120 мг суспензии NaH в парафиновом масле (3 ммоль NaH), 87 мг (0.5 ммоль) 8-нитрохинолина (13) и 987 мг (3 ммоль)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение времени, указанного в табл. 2. Сырые продукты очищают далее перекристаллизацией из EtOAc.

***N*-(8-Нитрохинолин-5-ил)бензамид (14а).** Выход 92 мг (63%), бежевые кристаллы, т. пл. 233–234 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3268, 3068, 1652, 1519, 1390. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.59–7.61 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.67 (1H, т,  $J = 7.2$ , H-4 Ph); 7.76 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 7.95 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 8.11 (2H, д,  $J = 7.7$ , H-2,6 Ph); 8.35 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7); 8.65 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 1.5$ , H-4); 9.08 (1H, д, д,  $J = 4.1$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 10.85 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 121.5 (C-6); 122.7 (C-3); 123.5 (C-7); 123.9 (C-4a); 128.1 (C-2,6 Ph); 128.6 (C-3,5 Ph); 132.2 (C-4 Ph); 133.1 (C-4); 133.9 (C-1' Ph); 137.8 (C-5); 139.1 (C-8a); 145.4 (C-8); 152.7 (C-2); 166.6 (C=O). Найдено,  $m/z$ : 316.0702  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 316.0693.

**4-Метил-*N*-(8-нитрохинолин-5-ил)бензамид (14б).** Выход 120 мг (78%), бежевые кристаллы, т. пл. 234–

235 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3263, 3050, 1649, 1527, 1360. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.40 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-3,5 Ar); 7.75 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.0$ , H-3); 7.95 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 8.01 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2,6 Ar); 8.34 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7); 8.63 (1H, уш. д,  $J = 8.6$ , H-4); 9.05 (1H, уш. д,  $J = 4.0$ , H-2); 10.76 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.1; 121.5; 122.6; 123.6; 123.9; 128.2; 129.1; 131.0; 133.1; 138.0; 139.1; 142.3; 145.2; 152.7; 166.4. Найдено,  $m/z$ : 330.0858  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 330.0849.

**4-Метокси-*N*-(8-нитрохинолин-5-ил)бензамид (14c).** Выход 116 мг (72%), бежевые кристаллы, т. пл. 235–236 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3262, 1649, 1604, 1530, 1381. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.87 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.12 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-3,5 Ar); 7.75 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 4.1$ , H-3); 7.92 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 8.10 (2H, д,  $J = 8.7$ , H-2,6 Ar); 8.33 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7); 8.62 (1H, уш. д,  $J = 8.6$ , H-4); 9.06 (1H, уш. д,  $J = 3.8$ , H-2); 10.68 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 55.6; 113.8; 121.4; 122.6; 123.6; 123.9; 125.9; 130.2; 133.2; 138.1; 139.1; 145.2; 152.7; 162.4; 165.9. Найдено,  $m/z$ : 346.0783  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 346.0798.

**4-Нитро-*N*-(8-нитрохинолин-5-ил)бензамид (14d).** Выход 142 мг (84%), желтые кристаллы, т. пл. 247–248 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3424, 2924, 1693, 1516, 1345. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.77 (1H, д, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 4.2$ , H-3); 7.98 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 8.33 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2,6 Ar); 8.36 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7); 8.43 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3,5 Ar); 8.69 (1H, уш. д,  $J = 8.7$ , H-4); 9.09 (1H, уш. д,  $J = 3.6$ ,  $J = 1.3$ , H-2); 11.14 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 121.8; 122.8; 123.5; 123.7; 123.9; 129.7; 133.1; 137.2; 139.0; 139.6; 145.7; 149.5; 152.8; 165.1. Найдено,  $m/z$ : 361.0548  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 361.0543.

**Алкоголиз нитрозосоединений 3a–c** (общая методика). К раствору 0.3 ммоль соответствующего амида **3a–c** в 15 мл MeOH добавляют 248.4 мг (1.8 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и интенсивно перемешивают смесь в течении 0.5 ч, потом выливают в 100 мл холодной воды и подкисляют разбавленной HCl до pH ~7. Продукт экстрагируют EtOAc (3 × 15 мл) и растворитель отгоняют досуха при пониженном давлении. Дальнейшую очистку выполняют посредством сухой флеш-хроматографии<sup>27</sup> на силикагеле, элюируя смесью PhH–EtOAc, 5:1, собирают первую фракцию желто-зеленого цвета. После отгонки растворителя получают чистый нитрозопродукт **15**.

**5-Нитрозохинолин-6-амин (15).** Выход 33 мг (64%, из соединения **3a**), 41 мг (79%, из соединения **3b**), 36 мг (71%, из соединения **3c**), зеленые кристаллы, т. пл. 190–191 °С (с разл., PhH) (т. пл. 176 °С<sup>29</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3248, 2923, 1628, 1505, 1297. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.54 (1H, уш. с, NH); 7.03 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-8); 7.63 (1H, д, д,  $J = 8.4$ ,  $J = 4.3$ , H-3); 8.06 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-7); 8.84 (1H, д, д,  $J = 4.3$ ,  $J = 1.5$ , H-2); 9.59 (1H, д,  $J = 8.4$ , H-4); 11.94 (1H, уш. с, NH...O). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 123.1; 124.7;

129.5; 130.7; 132.9; 142.2; 142.6; 148.6; 149.1. Найдено,  $m/z$ : 174.0654  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено,  $m/z$ : 174.0662.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 3a, 4 и 8c** проведено на дифрактометре Agilent SuperNova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным испарением смеси петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1 (соединение **3a**), EtOAc (соединение **4**) или MeOH (соединение **8c**) 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).<sup>30</sup> Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT (Sheldrick, 2015),<sup>31</sup> уточнение – ShelXL (Sheldrick, 2015),<sup>32</sup> молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 ver 1.2.10.<sup>33</sup> Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1871005 (соединение **3a**), CCDC 1874185 (соединение **4**) и CCDC 1904646 (соединение **8c**)).

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 605. (b) Kumar, S.; Bawa, S.; Gupta, H. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, *9*, 1648. (c) Puskullu, M. O.; Tekiner, B.; Suzen, S. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, *13*, 365. (d) Taylor, R. D.; MacCoss, M.; Lawson, A. D. G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5845. (e) Gopaul, K.; Shintre, S. A.; Koobanally, N. A. *Anticancer Agents Med. Chem.* **2015**, *15*, 631. (f) Hussaini, S. M. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2016**, *26*, 1201. (g) 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. (h) Sharma, V.; Mehta, D. K.; Das, R. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2017**, *17*, 1557. (i) Musiol, R. *Expert Opin. Drug Discovery* **2017**, *12*, 583.
- Małkosza, M.; Wojciechowski, K. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 51.
- (a) Baeten, M.; Maes, B. U. W. *Adv. Organomet. Chem.* **2017**, *67*, 401. (b) *C–H Bond Activation and Catalytic Functionalization. I and II*; Dixneuf, P. H.; Doucet, H., Eds.; Springer: Berlin, 2016. (c) *Metal Free C–H Functionalization of Aromatics. Nucleophilic Displacement of Hydrogen*; Charushin, V.; Chupakhin, O., Eds.; Springer: Cham, 2014.
- (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. (d) Lancaster, M. *Green Chemistry. An Introductory Text*;

- 2nd ed.; RSC Publishing: Cambridge, 2010. (e) Sheldon, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437.
5. (a) Kim, J.; Kim, J.; Chang, S. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 7328. (b) Ryu, J.; Shin, K.; Park, S. H.; Kim, J. Y.; Chang, S. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10042. (c) Shi, J.; Zhou, B.; Yang, Y.; Li, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8953.
  6. (a) Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Slepukhin, P. A.; Kravchenko, M. A.; Skorniyakov, S. N.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 225. (b) Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Subbotina, J. O.; Schepochkin, A. V.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Makarova, N. I.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Dyes Pigm.* **2014**, *100*, 201.
  7. (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press: San Diego, 1994. (b) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2665. (c) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 1. (d) Gulevskaya, A. V.; Pozharskii, A. F. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 179. (e) Małkosza, M. *Synthesis* **2017**, 3247. (f) Suwiński, J. W. *ARKIVOC* **2017**, (i), 402. (g) Czaban-Jóźwiak, J.; Loska, R.; Małkosza, M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11751. (h) Varaksin, M. V.; Uteпова, I. A.; Chupakhin, O. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1213. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1301.] (i) Varaksin, M. V.; Uteпова, I. A.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7077.
  8. (a) Matern, A. I.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 23. [*Успехи химии* **2007**, *76*, 27.] (b) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1. (c) Berberova, N. T.; Okhlobystin, O. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, *20*, 817. [Химия гетероцикл. соединений **1984**, 1011.]
  9. Budyka, M. F.; Terent'ev, P. B.; Kost, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1978**, *14*, 663. [Химия гетероцикл. соединений **1978**, 809.]
  10. Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Saigakova, N. A.; Amangasieva, G. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7675.
  11. (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.* **2013**, *62*, 773. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2013**, 772.]
  12. Gulevskaya, A. V.; Tyaglivaya, I. N.; Verbeeck, S.; Maes, B. U. W.; Tkachuk, A. V. *ARKIVOC* **2011**, (ix), 238.
  13. Garnier, E.; Audoux, J.; Pasquinet, E.; Suzenet, F.; Poullain, D.; Leuret, B.; Guillaumet, G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7809.
  14. (a) Bashkin, J. K.; Rains, R.; Stern, M. *Green Chem.* **1999**, *1*, G41. (b) Triplett, R. D.; Rains, R. K. US Patent 7504539.
  15. Patriciu, O.-I.; Fînaru, A.-L.; Săndulescu, I.; Guillaumet, G. *Synthesis* **2007**, 3868.
  16. (a) Tondys, H.; van der Plas, H. C.; Wozniak, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 353. (b) Wozniak, M.; Baranski, A.; Nowak, K.; van der Plas, H. C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5643.
  17. Demidov, O. P.; Pobedinskaya, D. Yu.; Avakyan, E. K.; Amangasieva, G. A.; Borovlev, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 875. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 875].
  18. (a) Grzegożek, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 1879. (b) Grzegożek, M.; Szpakiewicz, B.; Kowalski, P. *ARKIVOC* **2009**, (vi), 84.
  19. (a) Stern, M. K.; Cheng, B. K. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6883. (b) Esser, F.; Pook, K.-H. *Synthesis* **1992**, 596.
  20. Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Kurnosova, N. A.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 170. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 170.]
  21. Demidov, O. P.; Borovlev, I. V.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 104. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 104.]
  22. Amangasieva, G. A.; Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Avakyan, E. K.; Borovleva, A. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 867. [*Журн. орган. химии* **2018**, *54*, 865.]
  23. (a) Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K.; Borovleva, A. A.; Pobedinskaya, D. Yu. *Synthesis* **2018**, 3520. (b) 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.]
  24. (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.; Więclaw, M.; Bujok, R.; Wojciechowski, K. *Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 1847.
  25. Khan, B.; Khan, A. A.; Bora, D.; Verma, D.; Koley, D. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 260.
  26. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
  27. Sharp, J. T.; Gosney, I.; Rowley, A. G. *Practical Organic Chemistry*; Chapman and Hall: London, 1989.
  28. (a) Zhu, X.; Qiao, L.; Ye, P.; Ying, B.; Xu, J.; Shen, C.; Zhang, P. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 89979. (b) He, Y.; Zhao, N.; Qiu, L.; Zhang, X.; Fan, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6054. (c) Mondal, S.; Samanta, S.; Hajra, A. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1026. (d) Whiteoak, C. J.; Planas, O.; Company, A.; Ribas, X. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1679. (e) Wang, Y.; Yu, F.; Han, X.; Li, M.; Tong, Y.; Ding, J.; Hou, H. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5953.
  29. Małkosza, M.; Białecki, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4878.
  30. *CrysAlisPro, version 1.171.38.41*; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>.
  31. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
  32. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
  33. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.