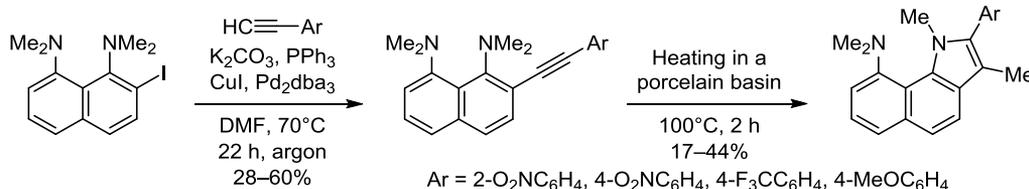


Превращение 2-(арилэтинил)-1,8-бис(диметиламино)нафталинов в 2-арил-3-метилбензо[*g*]индолы: новые примеры [1,3]-миграции *N*-метильной группы

Екатерина А. Филатова¹, Анна В. Гулевская¹, Александр Ф. Пожарский^{1*}

¹ Химический факультет Южного федерального университета,
пр. П. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: apozharskii@sfnedu.ru

Поступило 26.10.2017
Принято 24.11.2017



Сочетанием 1,8-бис(диметиламино)-2-иоднафталина с 2-нитро-, 4-нитро-, 4-(трифторметил)- и 4-метоксифенилацетиленами по реакции Соногаширы получены новые 2-(арилэтинил)-1,8-бис(диметиламино)нафталины. Установлено, что, за исключением производного с *орто*-нитрофенильной группой, три других ацетилена в условиях совместного палладиевого и фарфорового катализа изомеризуются в соответствующие 2-арил-9-(диметиламино)-1,3-диметил-1*H*-бензо[*g*]индолы.

Ключевые слова: 2-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталины, бензо[*g*]индолы, [1,3]-миграция метильной группы, протонная губка, реакция Соногаширы.

Недавно мы обнаружили, что взаимодействия 1,8-бис(диметиламино)-2-иоднафталина (**1**) с фенил- или *пара*-толилацетиленом по реакции Соногаширы в диметилформамиде приводят к совершенно различным продуктам в зависимости от способа их выделения.¹ Так, если по завершении процесса реакцию смесь разбавляли водой, экстрагировали диэтиловым эфиром и хроматографировали (процедура выделения I), то в качестве единственного продукта получали ожидаемый ацетилен **2a** или **2b** с выходом 75% (схема 1). Напротив, упаривание сырой реакционной смеси в открытой фарфоровой чашке на кипящей водяной бане и последующее хроматографирование (процедура выделения II) неожиданно приводили к образованию бензо[*g*]индолов **3a,b** с выходами 55–60%.

Хорошо известно, что *орто*-аминоарилацетилены с первичной и вторичной аминогруппой в присутствии подходящих катализаторов (оснований или комплексов переходных металлов) легко циклизуются в соответствующие индолы.^{2–5} Подобная циклизация описана также для арилацетиленов с третичной *орто*-аминогруппой. Обычно она сопровождается отщеплением одного из *N*-заместителей,^{5,6} однако в некоторых случаях возможна и его внутримолекулярная миграция в образующийся пиррольный цикл.⁷ До последнего времени необходимым условием такой миграции считалась достаточная стабильность группы, мигрирующей по механизму S_N1. Способность к миграции была выявлена у таких групп, как алильная,⁸ пропаргильная,⁹ ацильная,¹⁰ α-алкоксиалкильная,¹¹ (*пара*-метокси-

Схема 1

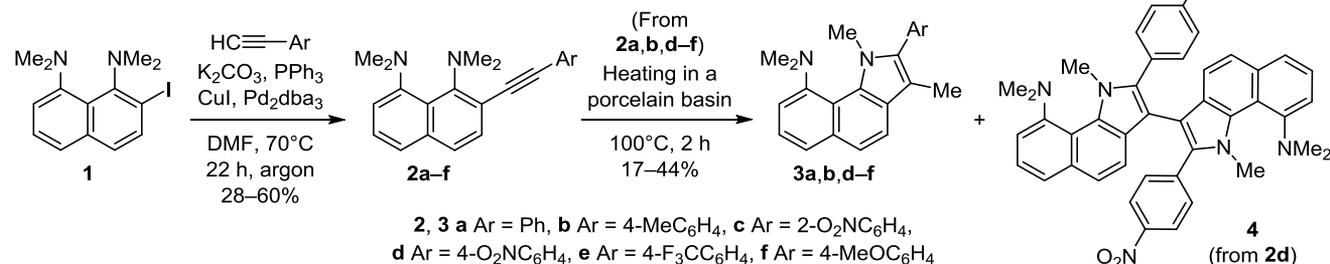
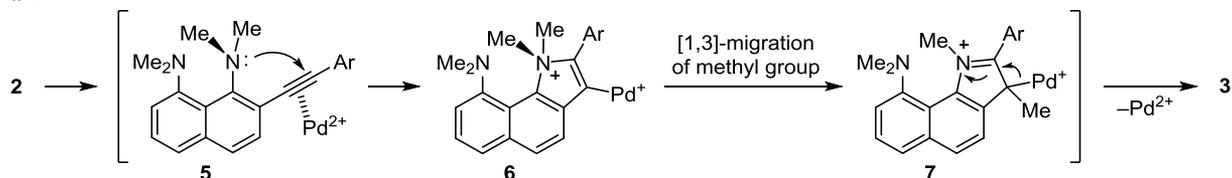


Схема 2



фенил)метильная,¹² α -фенилэтильная,¹³ SO_2R ,¹⁴ R_3Si .¹⁵ Уникальность обнаруженной нами изомеризации 2-алкинилпроизводных протонной губки **2** в бензо[*g*]индолы **3** заключается в том, что она сопровождается миграцией N(1)→C(3) малоустойчивой метильной группы. Получены доказательства, что причиной этого является совместный палладиевый и фарфоровый катализ, реализующийся при использовании процедуры выделения II.

Возможный механизм превращения **2**→**3** представлен на схеме 2. Предположительно, в ходе упаривания реакционной смеси кислород воздуха окисляет Pd^0 до Pd^{2+} . Последний координирует связь $\text{C}\equiv\text{C}$, активируя циклизацию **2**→**5**→**6**. Затем одна из *N*-метильных групп мигрирует из ониевого интермедиата **6** в положение **3** с образованием палладиевого комплекса **7**. Элиминирование Pd^{2+} завершает процесс. Эффективный катализ обеспечивает алюмосиликатная природа фарфора и наличие в его структуре множества микротрещин, служащих нанореакторами для тонкого процесса переноса метильной группы.

Мы также установили, что, в отличие от 2-(арилэтинил)производных **2a,b**, 1,8-бис(диметиламино)-2-[(триметилсилил)этинил]нафталин в аналогичных условиях циклизуется в соответствующий бензо[*g*]индол с потерей как триметилсилильной, так и *N*-метильной групп.¹ Другими словами, в этом случае циклизация не сопровождается миграцией, так как в положении **2** формирующегося пиррольного цикла присутствует объемная группа SiMe_3 , стерически затрудняющая внутримолекулярный перенос метильной группы. Очевидно, последняя при отщеплении от интермедиата **5** связывается с другими присутствующими в смеси нуклеофилами, например ионом Г.

Следует заметить, что бензо[*g*]индолы обладают разнообразной биологической активностью и интересными фотофизическими свойствами (см. недавний обзор¹⁶).

В свете сказанного в настоящей работе мы задались вопросом, насколько общей является [1,3]-миграция метильной группы в данном ряду. В частности, оказывает ли на нее существенное влияние природа заместителя в бензольном цикле 2-(арилэтинил)-1,8-бис(диметиламино)нафталина.

С этой целью мы ввели иодид **1** в реакцию Соногаширы с 2-нитро-, 4-нитро-, 4-(трифторметил)- и 4-метоксифенилацетиленами, используя каталитическую систему $\text{Pd}_2\text{dba}_3\text{-CuI-PPH}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ и ДМФА в качестве растворителя. Реакционную смесь нагревали в атмосфере аргона при 70 °С в течение 22 ч. В результате при использовании процедуры выделения I были получены 2-(арилэтинил)-1,8-бис(диметиламино)нафталины **2c–f** с выходами 28, 58, 55 и 60% соответственно

(схема 1). Строение полученных соединений установлено на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии. В частности, в масс-спектрах соединений **2c–f** наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов. О наличии тройной углерод-углеродной связи наиболее ярко свидетельствует присутствие в их спектрах ЯМР ^{13}C характерных сигналов в области 90–100 м. д. Соединения **2e,f** желтого цвета (λ_{max} 416 и 400 нм соответственно). У соединений **2c,d** красная окраска (λ_{max} 464–474 нм, остаточное поглощение до 635 нм), что говорит о значительном сопряжении нитрофенильного фрагмента с нафталиновым циклом. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1), нитрогруппа в ацетилене **2d** практически лежит в плоскости бензольного и нафталинового циклов.

При использовании процедуры выделения II по завершении реакции Соногаширы иодида **1** с 2-нитрофенилацетиленом из осмолившейся реакционной смеси был выделен исключительно 1,8-бис(диметиламино)-2-[(2-нитрофенил)этинил]нафталин (**2c**) с выходом 27%. Напротив, из реакций с тремя другими ацетиленами были получены соответствующие 2-арил-*N,N*,1,3-тетраметил-1*H*-бензо[*g*]индол-9-амины **3d–f** с выходами 17, 23 и 44% соответственно (схема 1). При этом преобладающим продуктом реакции с 4-нитрофенилацетиленом был 3,3'-дibenzo[*g*]индолил **4** (выход 36%). Подобные димеры выделялись нами и ранее, в частности, при нагревании 1,8-бис(диметиламино)-2-(фенилэтинил)нафталина (**2a**) с PdCl_2 и CuI в ДМФА в атмосфере аргона (выход достигал 60%).¹ Их образование по аналогии с другими многочисленными примерами Pd-катализируемого синтеза биариллов, по видимому, протекает через интермедиаты **6** и **8** с последующим *транс*-металлированием в соответствии со схемой 3.^{1,17} Относительно высокий выход димера **4**

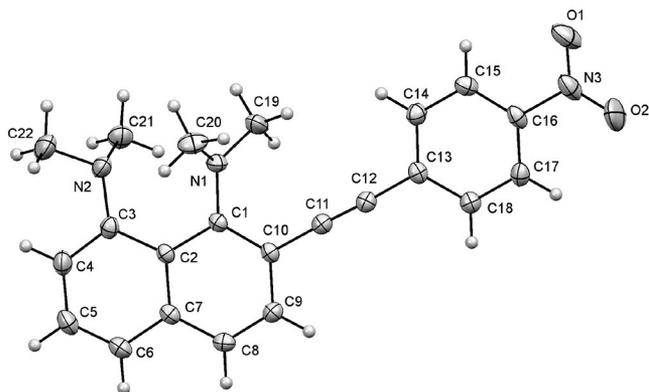
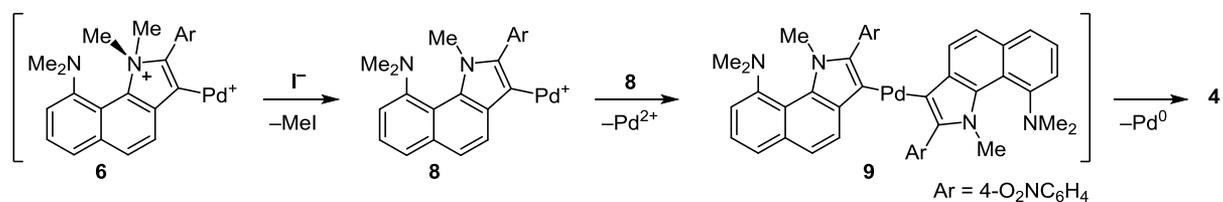


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **2d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Схема 3



в вышеописанной реакции можно объяснить его плохой растворимостью, благодаря чему он выпадает из реакционной смеси, сдвигая сложную систему равновесий в эту сторону. К тому же акцепторный *para*-нитрофенильный заместитель облегчает отщепление метильной группы из ониевого интермедиата **6** под действием внешнего нуклеофила. В результате эта межмолекулярная реакция успешно конкурирует с внутримолекулярным переносом метильной группы.

Отсутствие продукта циклизации в реакции соединения **1** с 2-нитрофенилацетиленом, по-видимому, является результатом совместного проявления стерического и сильного электроноакцепторного эффектов *ortho*-нитрогруппы в ацетилене **2c**, что препятствует активации тройной связи путем образования палладиевого π -комплекса **5**. Эти эффекты менее существенны в ацетиленах **2d,e**, которые способны превращаться в бензо[*g*]индолы с миграцией N→C метильной группы, хотя и с умеренными выходами. Важность π -координации тройной связи C≡C с ионом Pd²⁺ косвенно подтверждается более высоким выходом бензо[*g*]индола **3f**, содержащего электронодонорную *para*-метоксигруппу.

Структуры полученных бензо[*g*]индолов **3d–f** подтверждены данными УФ, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа, а в случае бензо[*g*]индола **3d** – также рентгеноструктурным анализом (рис. 2). Главными свидетельствами изомеризации **2**→**3** являются исчезновение в спектрах ЯМР ¹³C характерных пиков атомов углерода тройной связи в области 90–100 м. д., а также наличие в спектрах ЯМР ¹H соединений **3d–f** шестипротонного синглета группы NMe₂ (2.82 м. д.) и трехпротонных синглетов при 2.44 и 3.65 м. д., отвечающих группам C(3)–Me и N(1)–Me пиррольного цикла. Бензо[*g*]индол **3d** – красные кристаллы с максимумом поглощения при 443 нм (остаточное поглощение до 570 нм), у бензо[*g*]индола **3e** желтый цвет (λ_{\max} 381 нм, остаточное поглощение до 460 нм), а метоксипроизводное **3f** бесцветно (λ_{\max} 375 нм).

3,3'-Бибензо[*g*]индолил **4** – красно-оранжевые кристаллы с λ_{\max} 448 нм (остаточное поглощение до 570 нм). Пик молекулярного иона с *m/z* 688 в его масс-спектре – наиболее интенсивный, а вторым по интенсивности является пик с *m/z* 344. В спектре ЯМР ¹H соединения **4** присутствуют три синглета метильных групп при 2.78, 2.98 и 3.71 м. д. одинаковой интенсивности (метильные группы диметиламинового фрагмента ожидаемо неэквивалентны), а также сигналы девяти ароматических протонов. Спектр ЯМР ¹³C соединения **4** содержит три сигнала метильных групп (40.1, 42.1, 44.8 м. д.), а также 16 сигналов ароматических циклов в области 112.7–149.2 м. д.

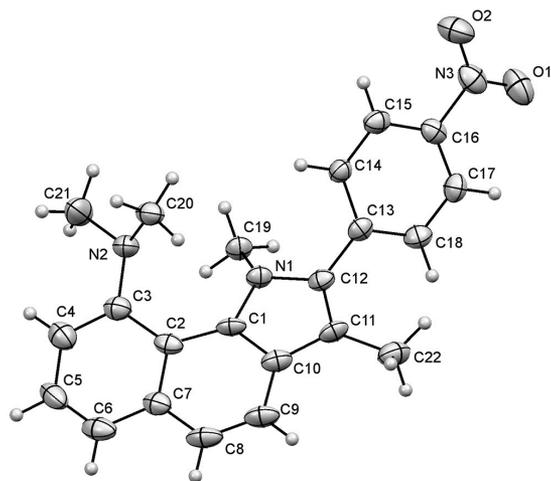


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **3d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Таким образом, нами показано, что катализируемая комплексами палладия и фарфором изомеризация 2-(арилэтинил)-1,8-бис(диметиламино)нафталинов в бензо[*g*]индолы, сопровождающаяся [1,3]-миграцией *N*-метильной группы, носит достаточно общий характер. Имеющиеся ограничения вызваны сильным влиянием заместителей в ацетиленовом фрагменте и, очевидно, условиями реакции, оптимизация которых требует дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

УФ спектры зарегистрированы на приборе Cary 50 Probe в растворе CHCl₃. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-250 (250 и 63 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50. Элементный анализ проведен методом Дюма–Прегля. Температуры плавления определены в открытых стеклянных капиллярах на приборе Stuart SMP30 и не исправлены. Все растворители и реагенты коммерческие.

1,8-Бис(диметиламино)-2-иоднафталин синтезирован по ранее описанной методике.¹⁸

Получение 2-алкинил-*N*¹,*N*¹,*N*⁸,*N*⁸-тетраметилнафталин-1,8-диаминов **2c–f (общая методика).** Смесь 340 мг (1.00 ммоль) 1,8-бис(диметиламино)-2-иоднафталина (**1**), 180 мг (1.30 ммоль) K₂CO₃, 79 мг (0.30 ммоль, 30 моль. %) PPh₃, 19 мг (0.10 ммоль, 10 моль. %) CuI, 46 мг (0.05 ммоль, 5 моль. %) Pd₂dba₃ и 5 мл абс. ДМФА продувают аргоном и перемешивают при комнатной температуре в течение 10 мин.

К полученной смеси прикапывают раствор 2 ммоль соответствующего арилацетилен в 3 мл абс. ДМФА и перемешивают при 70 °С в атмосфере аргона в течение 22 ч. Реакционную смесь выливают в 30 мл водного раствора NaCl и экстрагируют Et₂O (3 × 30 мл). Эфирный экстракт промывают водой, высушивают над Na₂SO₄ и упаривают досуха на ротационном испарителе. Соединения **2с–е** очищают на колонке с Al₂O₃ (2 × 20 см), элюируя смесью CH₂Cl₂ – петролейный эфир, 1:1, собирают фракции с R_f 0.15 (соединения **2с, d**) и R_f 0.35 (**2е**). Очистку соединения **2f** проводят на колонке с Al₂O₃ (2 × 15 см), элюируя смесью CH₂Cl₂–EtOAc, 5:1, собирают фракцию с R_f 0.4.

N¹,N¹,N⁸,N⁸-Тетраметил-2-[(2-нитрофенил)этинил]-нафталин-1,8-диамин (2с). Выход 100 мг (28%), красное вязкое масло. УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 270 (4.62), 315 пл (4.30), 344 пл (4.18), 400 пл (3.89), 464 (3.82). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.80 (6H, с, 8-N(CH₃)₂); 3.19 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 6.92–7.00 (1H, м, H-7); 7.26–7.35 (3H, м, H Ar); 7.37–7.47 (2H, м, H Ar); 7.54–7.61 (1H, м, H Ar); 7.70 (1H, д, J = 7.8, J = 1.0, H Ar); 8.08 (1H, д, J = 8.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 44.6; 44.8; 90.1; 99.7; 112.6; 113.8; 120.0; 121.7; 121.9; 122.5; 124.8; 127.0; 127.7; 130.9; 132.8; 133.8; 138.4; 148.7; 151.7; 152.7. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 359 [M]⁺ (36), 342 (62), 326 (48), 312 (28), 298 (63), 284 (32), 269 (27), 255 (26), 241 (16), 223 (100), 215 (13), 208 (34), 193 (47), 181 (35), 167 (63), 154 (27), 140 (24), 132 (15), 127 (36), 120 (15), 115 (19), 104 (48), 90 (37), 77 (76). Найдено, %: C 73.41; H 5.68; N 11.84. C₂₂H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69.

N¹,N¹,N⁸,N⁸-Тетраметил-2-[(4-нитрофенил)этинил]-нафталин-1,8-диамин (2d). Выход 208 мг (58%), красные кристаллы, т. пл. 138–140 °С (i-PrOH). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 268 (4.53), 325 (4.54), 348 пл (4.35), 474 (4.14). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.79 (6H, с, 8-N(CH₃)₂); 3.18 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 6.94–6.98 (1H, м, H-7); 7.27–7.37 (4H, м, H-3,4,5,6); 7.62 (2H, д, J = 8.7, H-2',6'); 8.21 (2H, д, J = 8.7, H-3',5'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 44.7; 44.8; 92.7; 97.5; 112.5; 113.9; 121.6; 122.1; 122.6; 123.8; 127.1; 130.3; 131.3; 131.5; 138.4; 146.5; 151.7; 152.8. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 359 [M]⁺ (100), 344 (44), 327 (48), 315 (26), 313 (32), 298 (11), 281 (41), 267 (37), 254 (17), 226 (12), 206 (16). Найдено, %: C 73.36; H 6.03; N 11.49. C₂₂H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69.

N¹,N¹,N⁸,N⁸-Тетраметил-2-[[4-(трифторметил)фенил]этинил]нафталин-1,8-диамин (2е). Выход 210 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 106–108 °С (MeOH). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 294 (4.62), 374 (4.05), 416 (4.09). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.79 (6H, с, 8-N(CH₃)₂); 3.18 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 6.92–7.00 (1H, м, H-7); 7.26–7.40 (4H, м, H-3,4,5,6); 7.61 (4H, уш. с, H-2',3',5',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J, Гц): 44.7; 44.8; 92.8; 94.0; 113.2; 113.9; 121.7; 122.4; 122.6; 124.1 (к, J = 272.1); 125.3 (к, J = 3.8); 126.7; 128.3; 130.4; 131.0; 131.1; 138.2; 151.8; 152.5. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 382 [M]⁺ (100), 367 (34), 350 (86), 336 (64), 322 (12), 226 (12), 206 (14), 191 (11), 159 (11), 127 (11), 69 (11). Найдено, %: C 72.42; H 5.41; N 7.38. C₂₃H₂₁F₃N₂. Вычислено, %: C 72.24; H 5.53; N 7.33.

N¹,N¹,N⁸,N⁸-Тетраметил-2-[(4-метоксифенил)этинил]-нафталин-1,8-диамин (2f). Выход 206 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 110–111 °С (MeOH). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 274 пл (4.53), 296 пл (4.69), 303 (4.69), 349 (4.15), 365 (4.14), 400 (4.09). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.81 (6H, с, 8-N(CH₃)₂); 3.19 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 3.82 (3H, с, OCH₃); 6.94–6.97 (2H, д, м, J = 8.8, H-3',5'); 7.04–7.06 (1H, м, H-7); 7.30–7.48 (4H, м, H-3,4,5,6); 7.54 (2H, д, м, J = 8.8, H-2',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 44.5; 44.9; 55.3; 89.5; 94.2; 114.1 (2C); 115.0; 116.5; 122.0; 122.6; 122.8; 126.2; 130.5; 132.4; 137.6; 151.4; 159.4 (2C). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 344 [M]⁺ (100), 313 (41), 298 (54), 283 (14), 270 (16), 255 (21), 241 (16), 211 (917), 207 (14), 196 (21), 157 (13), 135 (13), 127 (19), 121 (36), 58 (14). Найдено, %: C 80.11; H 6.85; N 7.85. C₂₃H₂₄N₂O. Вычислено, %: C 80.20; H 7.02; N 8.13.

Получение соединений 3d–f, 4 (общая методика). Реакцию проводят так же, как описано в методике получения соединений **2d–f**. По ее окончании реакционную смесь выливают в фарфоровую чашку и упаривают досуха на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Из остатка после упаривания хроматографированием на Al₂O₃ выделяют целевые соединения (элюенты и условия хроматографирования приведены ниже в описаниях полученных соединений).

Выделение бензо[g]индола 3d и 3,3'-бисбензо[g]индолила 4. Остаток темно-красного цвета очищают на колонке с Al₂O₃ (2 × 15 см), элюируя CCl₄. Собирают темно-красную фракцию с R_f 0.8. После повторного хроматографирования на колонке с Al₂O₃ (2 × 15 см, элюент CCl₄) получают соединение **3d**. Следующую красно-оранжевую фракцию с R_f 0.5 элюируют EtOAc и получают соединение **4**.

N,N,1,3-Тетраметил-2-(4-нитрофенил)-1H-бензо[g]индол-9-амин (3d). Выход 61 мг (17%), красные кристаллы, т. пл. 171–173 °С (гептан). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 287 (4.55), 332 пл (4.03), 443 (3.99). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.44 (3H, с, 3-CH₃); 2.82 (6H, с, 9-N(CH₃)₂); 3.65 (3H, с, 1-CH₃); 7.12 (1H, д, J = 7.6, J = 0.9, H-8); 7.32–7.38 (1H, м), 7.50–7.56 (2H, м) и 7.62 (1H, д, J = 8.5, H-4,5,6,7); 7.70 (2H, д, м, J = 8.9, H-2',6'); 8.37 (2H, д, м, J = 8.9, H-3',5'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 9.3; 39.0; 42.4; 42.5; 113.7; 114.3; 117.9; 119.1; 122.0; 122.7; 123.6; 123.9; 124.9; 128.8; 130.4; 131.1; 132.0; 134.8; 139.2; 149.2. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 359 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 73.27; H 5.72; N 11.83. C₂₂H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69.

N⁹,N⁹,N⁹,N⁹,1,1'-Гексаметил-2,2'-бис(4-нитрофенил)-1H,1'-H-3,3'-бисбензо[g]индол-9,9'-диамин (4). Выход 124 мг (36%), красно-оранжевые кристаллы, т. пл. >300 °С (с разл., CCl₄). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 291 (4.88), 314 пл (4.60), 448 (4.39). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.78 (6H, с) и 2.98 (6H, с, 2N(CH₃)₂); 3.71 (6H, с, 1,1'-CH₃); 7.12 (4H, д, м, J = 8.9, H-2'',2''',6'',6'''); 7.20 (2H, д, J = 7.6, H-8,8'); 7.38–7.45 (2H, м), 7.56–7.62 (4H, м) и 7.69 (2H, д, J = 8.5, H-4,4',5,5',6,6',7,7'); 7.85 (4H, д, м, J = 8.9, H-3'',3''',5'',5'''). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 40.1; 42.1; 44.8; 112.7; 114.9; 118.5; 120.7; 123.4; 123.5 (2C); 125.5; 128.0; 130.4; 135.3; 137.7; 139.2; 140.0; 146.4; 149.2. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 688 [M]⁺ (100), 344

(17), 84 (14). Найдено, %: С 73.06; Н 5.42; N 12.33. $C_{42}H_{36}N_6O_4$. Вычислено, %: С 73.24; Н 5.27; N 12.20.

N,N,1,3-Тетраметил-2-[4-(трифторметил)фенил]-1H-бензо[g]индол-9-амин (3e). Остаток темного цвета очищают на колонке с Al_2O_3 (2×20 см), элюируя смесью петролейный эфир – CCl_4 , 1:3. Собирают фракцию с R_f 0.7, которую повторно очищают на колонке с Al_2O_3 (2×15 см), элюируя смесью петролейный эфир – Et_2O , 1:5. Собирают бледно-желтую флуоресцирующую в УФ свете фракцию с R_f 0.8. Выход 90 мг (23%), желтые кристаллы, т. пл. 127–129 °С (гексан). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 270 (4.51), 303 (4.47), 339 пл (4.13), 381 (4.01). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, 3- CH_3); 2.82 (6H, с, 9-N(CH_3) $_2$); 3.64 (3H, с, 1- CH_3); 7.12 (1H, д, $J = 7.6$, $J = 1.0$, Н-8); 7.30–7.36 (1H, м, Н Ar); 7.50–7.57 (2H, м, Н Ar); 7.62–7.67 (3H, м, Н Ar); 7.77 (2H, д, м, $J = 8.2$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 9.8; 38.9; 43.1; 112.3; 113.8; 118.0; 118.9; 121.8; 122.8; 124.2; 124.3 (κ , $J = 271.9$); 125.4 (κ , $J = 3.7$); 127.2; 128.8; 130.6; 134.4; 135.8; 136.5; 139.1; 148.5. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 382 [M] $^+$ (100), 366 (12), 351 (14), 338 (15), 191 (13). Найдено, %: С 72.01; Н 5.29; N 7.14. $C_{23}H_{21}F_3N_2$. Вычислено, %: С 72.24; Н 5.53; N 7.33.

N,N,1,3-Тетраметил-2-(4-метоксифенил)-1H-бензо[g]индол-9-амин (3f). Остаток очищают на колонке с силикагелем (2×20 см), элюируя смесью петролейный эфир – $EtOAc$, 5:1. Собирают фракцию с R_f 0.45, флуоресцирующую в УФ свете. Полученный продукт повторно очищают на колонке с силикагелем (2×20 см), элюируя смесью петролейный эфир – Et_2O , 10:1. Собирают бледно-желтую флуоресцирующую в УФ свете фракцию. Выход 151 мг (44%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–171 °С (гексан). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 298 (4.72), 345 (4.15), 375 (3.90). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (3H, с, 3- CH_3); 2.80 (6H, с, 9-N(CH_3) $_2$); 3.63 (3H, с, 1- CH_3); 3.89 (3H, с, OCH_3); 7.03–7.10 (3H, м, Н Ar); 7.27–7.33 (1H, м, Н Ar); 7.43–7.55 (4H, м, Н Ar); 7.63 (1H, д, $J = 8.4$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.7; 38.7; 43.3; 55.4; 110.0; 113.4; 113.9; 117.9; 118.9; 121.3; 122.9; 123.5; 125.4; 127.2; 131.8; 133.9; 134.6; 140.5; 147.8; 159.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 344 [M] $^+$ (100), 330 (27), 299 (14), 172 (19), 165 (18), 127 (18), 121 (17). Найдено, %: С 80.29; Н 6.87; N 8.28. $C_{23}H_{24}N_2O$. Вычислено, %: С 80.20; Н 7.02; N 8.13.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2d и 3d проведено при температуре 120 К на дифрактометре Bruker APEX-II с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, θ - и ω -сканирование). **Соединение 2d**. Кристаллы соединения **2d** ($C_{22}H_{21}N_3O_2$, M 359.42) моноклинные; a 14.52.65(9), b 11.0422(7), c 11.8600(7) Å; β 98.8270(10)°; V 1879.9(2) Å 3 ; Z 4; пространственная группа $P2_1/c$; $d_{выч}$ 1.270 г·см $^{-3}$; μ 0.083 мм $^{-1}$; $F(000)$ 760. Всего собрано 26857 отражений, в том числе независимых 4728, в уточнении использовано 3218 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательные значения факторов расходимости: R_1 0.0519, wR_2 0.1197, GOF 1.016 ($\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = 0.306/-0.248 e \cdot \text{Å}^3$). **Соединение 3d**. Кристаллы соединения **3d** ($C_{22}H_{21}N_3O_2$, M 359.42) моноклинные; a 8.9652(12), b 12.2960(16), c 16.6383(19) Å; β 96.709(3)°; V 1821.6(4) Å 3 ; Z 4; пространственная группа $P2_1/c$; $d_{выч}$ 1.311 г·см $^{-3}$;

μ 0.086 мм $^{-1}$; $F(000)$ 760. Всего собрано 5708 отражений, в том числе независимых 3120, в уточнении использовано 1628 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательные значения факторов расходимости: R_1 0.0898, wR_2 0.1864, GOF 1.105 ($\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = 0.295/-0.317 e \cdot \text{Å}^3$).

Структуры соединений **2d** и **3d** расшифрованы прямым методом с использованием комплексов программ SHELX-97.¹⁹ Положения всех неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении независимо, положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **2d** и **3d** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1581505 и CCDC 1581501 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР 1H и ^{13}C синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00035).

Авторы благодарны К. Ю. Супоницкому (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва) за выполнение рентгеноструктурного анализа, а также А. В. Ткачук и О. Н. Бурову (Учебно-научная лаборатория резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ) за запись спектров ЯМР.

Список литературы

- Filatova, E. A.; Pozharskii, A. F.; Gulevskaya, A. V.; Ozeryanskii, V. A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 872.
- Patil, N. T.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395.
- Godoi, B.; Schumacher, R. F.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2937.
- Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285.
- Adcock, H. V.; Davies, P. W. *Synthesis* **2012**, 3401.
- Yue, D.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1037.
- Patil, N. T.; Kavthe, R. D.; Yamamoto, Y. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2010**, *101*, 75.
- Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Pace, P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1001.
- Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Moro, L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5101.
- Shimada, T.; Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10546.
- Nakamura, I.; Mizushima, Y.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15022.
- Nakamura, I.; Sato, T.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473.
- Nakamura, I.; Sato, T.; Terada, M.; Yamamoto, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2649.
- Nakamura, I.; Yamagishi, U.; Song, D.; Konta, S.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2284.
- Nakamura, I.; Sato, T.; Terada, M.; Yamamoto, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4081.
- Pozharskii, A. F.; Kachalkina, S. G.; Gulevskaya, A. V.; Filatova, E. A. *Russ. Chem. Rev.* **2017**, *86*, 589. [*Учену химии* **2017**, *86*, 589.]
- Wang, D.; Izawa, Y.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9914.
- Pozharskii, A. F.; Ryabtsova, O. V.; Ozeryanskii, V. A.; Degtyarev, A. V.; Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Dyachenko, O. A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10109.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.