

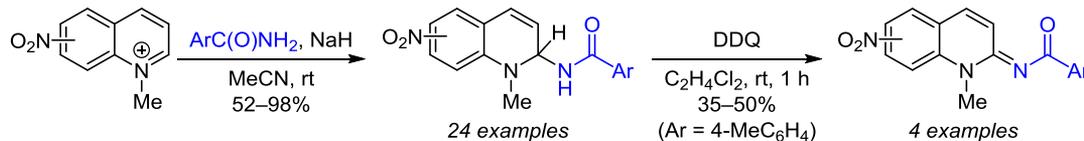
## Нуклеофильное присоединение амид-анионов к солям 1-метил-5(6,7,8)-нитрохинолиния

Елена К. Авакян<sup>1</sup>, Гульминат А. Амангазиева<sup>1</sup>, Олег П. Демидов<sup>1</sup>,  
Анастасия А. Боровлева<sup>1</sup>, Елена С. Бекетова<sup>1</sup>,  
Оксана А. Нечаева<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 17.04.2019

Принято 16.05.2019



Действием амид-анионов ароматических кислот на *N*-метильные соли 5-, 6-, 7- и 8-нитрохинолинов в безводном MeCN впервые синтезированы устойчивые аддукты – *N*-(1-метил-5(6,7,8)-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамиды. Окислительным дегидрированием этих амидов получены ароилиминопроизводные соответствующих 1-метил-5(6,7,8)-нитро-2-хинолонов.

**Ключевые слова:** нитрохинолины, *N*-метильные катионы нитрохинолинов, нуклеофильное присоединение.

Современная химическая наука и технология развиваются в соответствии с принципами зеленой химии и атомной экономии, что предполагает разработку экологически чистых процессов.<sup>1</sup> В связи с этим прямая функционализация связи C–H в аренах и гетероаренах действием нуклеофильных реагентов является одним из приоритетных направлений органической химии.<sup>2</sup> Одной из разновидностей реакций кросс-сочетания, которая не требует использования галогенидов и катализа переходными металлами, является прямое нуклеофильное замещение водорода (реакция  $S_N^H$ ),<sup>3</sup> включая его окислительную<sup>4</sup> и викариозную<sup>5</sup> версии.

Важным преимуществом методологии окислительного нуклеофильного замещения водорода является тот факт, что она не требует предварительного введения в молекулу реагента хорошо уходящей группы. Исследования в нашей лаборатории сосредоточены на  $S_N^H$  функционализации молекул  $\pi$ -дефицитных субстратов относительно слабыми и мягкими *N*-нуклеофилами, такими как анионы амидов, карбамидов и ариламинов. Впервые о прямом замещении водорода в молекуле нитробензола на *N*-амидную функцию сообщалось в 1993 г.<sup>6</sup> В продолжение этого пионерского исследования мы недавно разработали методы окислительного  $S_N^H$  амидирования 1,3,7-триазапиренов,<sup>7a</sup> акридина,<sup>7b</sup> 3-нитропиридина<sup>7c</sup> и нитрохинолинов<sup>7d</sup> с использованием амид-анионов карбоновых кислот в качестве *N*-нуклеофилов в безводном ДМСО.

Еще одной областью применения амид-анионов являются реакции нуклеофильного присоединения к азиниевым катионам. Так, мы нашли, что амид- и карбамид-анионы легко присоединяются к солям 10-алкил-акридина, образуя соответствующие *N*-(10-алкил-9,10-дигидроакридин-9-ил)ациламиды; в случае формамида и акриламида обнаружена их необычная способность реагировать в качестве *N,N*-динуклеофилов с образованием пространственно перегруженных молекул *N,N*-бис-(10-алкил-9,10-дигидроакридин-9-ил)ациламидов.<sup>8</sup>

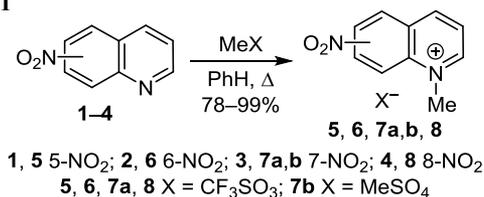
Цель настоящей работы – изучение возможности нуклеофильного присоединения амид-анионов карбоновых кислот к катионам 1-замещенного нитрохинолиния, содержащих нитрогруппу в бензольном цикле молекулы. Интерес представляла прежде всего региоселективность присоединения этих анионов, а также стабильность предполагаемых  $\sigma^H$ -аддуктов. Возможные причины различной региоселективности нуклеофильного присоединения к катионам 1-*R*-пиридиния и хинолиния рассмотрены в обстоятельном обзоре,<sup>9</sup> однако, по мнению его автора, вероятность успешного прогнозирования направления нуклеофильной атаки остается все еще весьма низкой.

Известно, что в реакциях нитрохинолинов с *N*-нуклеофилами группа  $\text{NO}_2$  обладает большей электрофильностью и ориентирующей способностью по сравнению с атомом азота в гетероцикле независимо от ее расположения в пиридиновом или бензольном цикле

молекулы хинолина.<sup>10,d</sup> Лишь при расположении с согласованным ориентирующим эффектом заместителя NO<sub>2</sub> и эндоциклического атома азота региоселективность реакции определяется природой вступающего нуклеофила.<sup>7c,11</sup> Можно было предположить, что переход от нейтрального азина к азиниевому катиону изменит региоселективность нуклеофильной атаки. Отметим также, что интерес к хинолинам обусловлен обширным спектром их биологической активности,<sup>12</sup> поэтому поиск новых синтетических путей к производным этого гетероцикла по-прежнему представляет значительный интерес.<sup>5a</sup>

Исходные соли 1-метил-5(6,7,8)-нитрохинолиния **5–8** были получены с высокими выходами кватернизацией соответствующих нитрохинолинов **1–4** при кипячении их с метилирующим агентом в PhH (схема 1). В реакцию с эквимолярным количеством метилтрифторметансульфоната (метилтрифлата) вступают не только 5-, 6- и 7-нитрохинолины **1–3**, но и 8-нитрохинолин **4**, в молекуле которого пространственные помехи со стороны группы 8-NO<sub>2</sub>, казалось бы, должны препятствовать S<sub>N</sub>2 процессу кватернизации. Однако в 2011 г. рентгеноструктурное исследование кристалла 8-нитрохинолина показало,<sup>13a</sup> что группа 8-NO<sub>2</sub> не сопряжена с бензольным фрагментом, так как сильно выходит из плоскости молекулы (торсионный угол ~55°). По-видимому, это результат электростатического отталкивания со стороны неподеленной электронной пары атома азота. Конечно, при нагревании в растворе нельзя исключать возможность вращения нитрогруппы относительно плоскости цикла, а следовательно, и наличия некоторых стерических помех для нуклеофильного центра. Действительно, высокий выход (95%) трифлата 1-метил-8-нитрохинолиния (**8**) достигнут нами фактически за счет значительного увеличения времени реакции по сравнению с аналогами **5–7a** (см. экспериментальную часть).

#### Схема 1

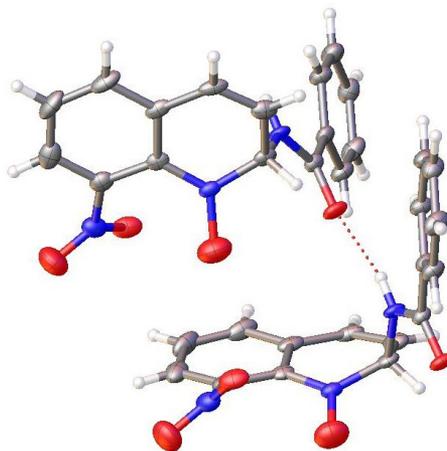


Ранее на примере 1-метил-3,6,8-тринитро-2-хинолона было показано,<sup>13b</sup> что взаимное отталкивание групп N(1)Me и 8-NO<sub>2</sub> приводит к существенной деформации пиридинового фрагмента молекулы. Это значительно изменяет его свойства по сравнению с другими нитрохинолинами (склонность к реакциям циклоприсоединения, *кине*-замещения, присоединения нуклеофилов по положению 4).<sup>13c</sup> Несомненно, что подобное отталкивание наблюдается и в случае катиона 1-метил-8-нитрохинолиния соли **8**. Косвенное тому подтверждение – смещение сигнала протонов NCH<sub>3</sub> в сильное поле на 0.3 м. д. в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соли **8** по сравнению со спектрами солей **5–7**. Отметим, что, помимо

трифлата **7a**, действием избытка диметилсульфата в тех же условиях мы получили также метилсульфонат 7-нитрохинолиния (**7b**) для сравнительного эксперимента (схема 1).

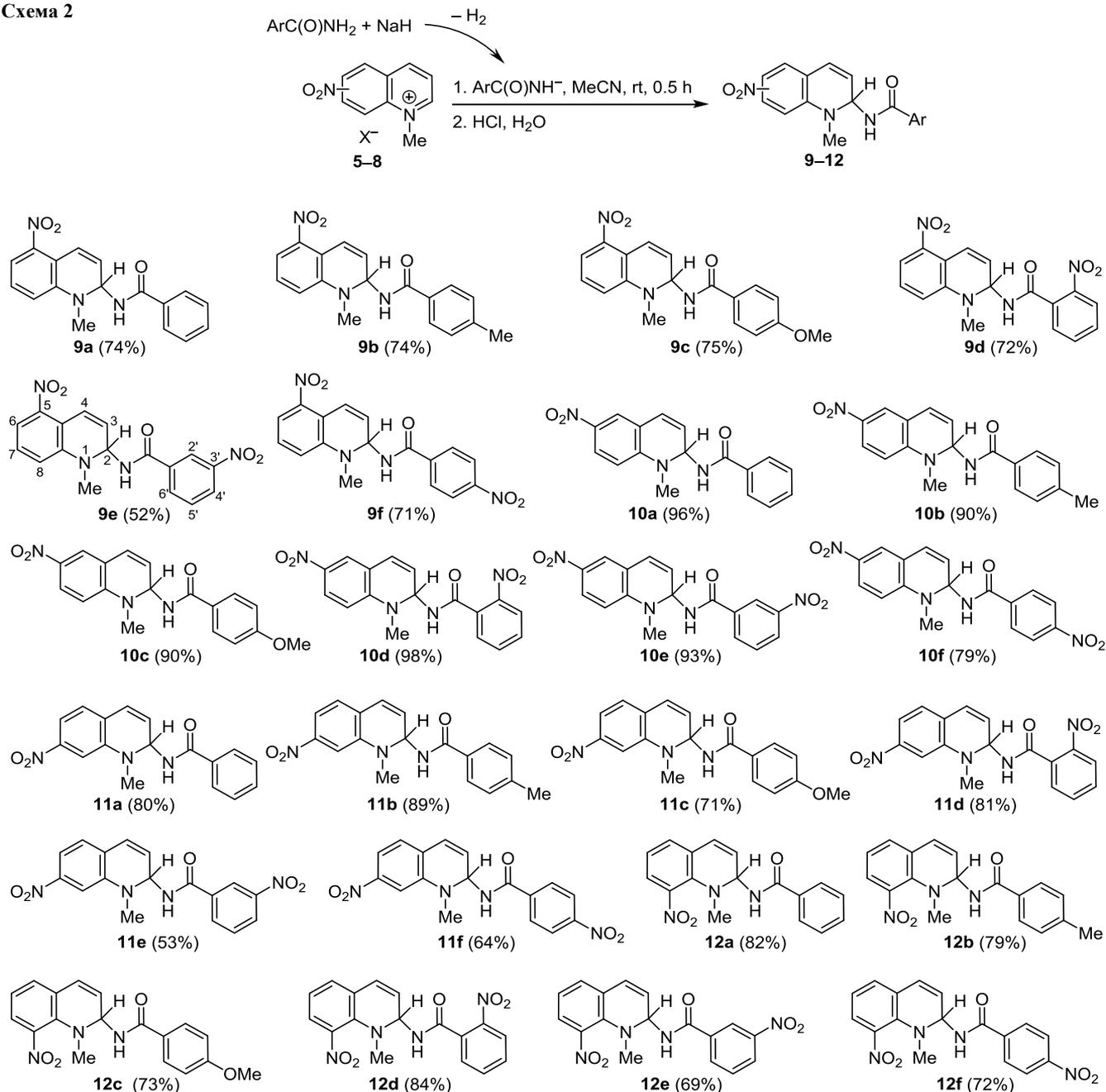
В поисках оптимальных условий для реакции карбоксамид-анионов с солями **5–8** мы пришли к выводу, что наилучшие результаты, как и в случае солей 10-алкилакридиния,<sup>8</sup> получены при использовании в качестве растворителя безводного MeCN. Применение ДМФА или ДМСО приводит к образованию побочных продуктов и уменьшает выходы продуктов. Реакцию проводили путем добавления соответствующей соли **5–8** в MeCN к раствору 1.5-кратного молярного избытка карбоксамид-аниона, предварительно полученного из амида в том же растворителе действием NaN при комнатной температуре (схема 2). Как выяснилось, амиды алифатических кислот образуют в этих условиях сложную смесь соединений. Возможной причиной этого является неустойчивость их аддуктов к гидролизу на стадии выделения. Напротив, ароматические амиды как с донорными, так и с акцепторными заместителями в бензольном цикле легко присоединяются к катионам **5–8** по положению 2 с образованием кристаллических σ-аддуктов – продуктов присоединения **9–12** (кинетический контроль,<sup>9</sup> схема 2).

Отметим, что с наибольшими выходами образуются продукты присоединения к катиону 1-метил-6-нитрохинолиния (**6**) – *N*-(1-метил-6-нитрохинолин-2-ил)бензамиды **10a–f**. Возможно, это результат их дополнительной стабилизации за счет сопряжения неподеленной пары электронов атома N-1 с нитрогруппой в *para*-положении. На примере солей **7a,b**, отличающихся лишь анионом, и бензамида мы показали, что характер аниона практически не влияет на выход продукта присоединения **11a** (см. экспериментальную часть). В целом, полученные амиды **9–12** относительно стабильны, однако все они плавятся с разложением. Структура *N*-(1-метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамида (**12a**) подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 1, 2). В элементарной ячейке кристалла соеди-

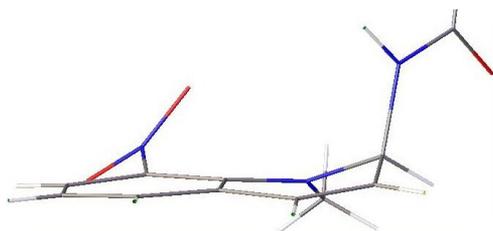


**Рисунок 1.** Молекулярная структура соединения **12a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Межмолекулярная водородная связь O···HN показана пунктиром.

Схема 2



нения **12a** энантимерные молекулы связаны между собой межмолекулярными водородными связями  $\text{O} \cdots \text{HN}$  (рис. 1). Пространственная геометрия дигидрохинолинового фрагмента амида **12a** представлена на рис. 2.



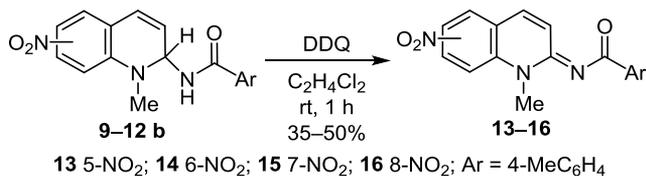
**Рисунок 2.** Фрагмент молекулы **12a** (фенильная группа для наглядности опущена).

Стерические препятствия со стороны метильной группы выводят нитрогруппу из сопряжения с карбоциклическим ядром за счет ее разворота на  $43^\circ$ . К тому же близкое расположение этих групп вызывает существенное выталкивание нитрогруппы из плоскости цикла на  $11.8^\circ$ , и торсионный угол между группами  $\text{N(1)Me}$  и  $8\text{-NO}_2$  составляет при этом  $27.5^\circ$  (рис. 2).

Поскольку реакции нуклеофильного присоединения проводились без изоляции от кислорода воздуха, который, как и группа  $\text{NO}_2$ , может проявлять окислительные свойства, можно было ожидать образования окисленных форм аддуктов **9–12**. Однако обнаружить их не удалось. Возможность получения ароилиминов мы продемонстрировали на примере окислительного

дегидрирования продуктов присоединения *n*-метилбензамида **9–12 b** в безводных условиях (схема 3). При действии эквивалентного количества 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) на раствор этих соединений в дихлорэтано дегидрирование протекает при комнатной температуре с образованием с умеренными выходами соответствующих продуктов **13–16**.

Схема 3



Таким образом, амид-анионы ароматических кислот как с донорными, так и с акцепторными заместителями в бензольном цикле легко присоединяются при комнатной температуре в безводном MeCN к солям 1-метил-5(6,7,8)-нитрохинолиния по положению 2, образуя относительно стабильные *N*-(1-метил-5(6,7,8)-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамиды. В отличие от нитрохинолинов, в которых региоселективность нуклеофильной атаки амид-анионами определяется исключительно нитрогруппой, в случае катионов нитрохинолиния направление присоединения нуклеофила диктуется положительно заряженным атомом азота. При окислительном дегидрировании синтезированных амидов получены первые представители *N*-(1-метил-5(6,7,8)-нитрохинолин-2(1*H*)-илиден)бензамидов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu IRTracer-100 в тонком слое. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Bruker Avance HD 400 (400 и 100 МГц соответственно); в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы ДМСО-<sup>14</sup> (2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 40.45 м. д. для ядер <sup>13</sup>C) и SiMe<sub>4</sub> при использовании CDCl<sub>3</sub> в качестве растворителя. Строение ключевых продуктов **9c**, **10b**, **11c**, **12b**, **15** подтверждено с помощью 2D экспериментов ЯМР на том же приборе. Масс-спектры записаны на приборе Bruker UHR-TOF Maxis™ Impact (ионизация электрораспылением). Температуры плавления определены на приборе 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 (фирма abcr GmbH&Co. KG)) – использованы без дополнительной очистки.

**Кватернизация нитрохинолинов** (общая методика). К раствору 0.87 г (5 ммоль) соответствующего нитрохинолина **1–4** в 20 мл PhH добавляют 0.82 г (5 ммоль) метилтрифторметансульфоната (метилтрифлата) и кипятят реакционную смесь в течение 0.5 ч (в случае 8-нитрохинолина (**4**) – 5 ч). После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают, промывают сначала 1 мл PhH, затем 3 мл петролейного эфира, сушат.

**Трифлат 1-метил-5-нитрохинолиния (5)**. Выход 1.45 г (86%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 84–85 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.72 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 8.38 (1H, д, д, *J* = 9.0, *J* = 5.7, H-3); 8.40–8.46 (1H, м, H-7); 8.78 (1H, д, *J* = 7.8, H-8); 8.92 (1H, д, *J* = 9.0, H-4); 9.53 (1H, д, *J* = 8.9, H-6); 9.67 (1H, д, *J* = 5.7, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 46.7; 120.7 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320.3, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>); 121.8; 124.5; 125.5; 127.1; 133.9; 138.5; 142.4; 146.3; 151.8. Найдено, *m/z*: 189.0656 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0659.

**Трифлат 1-метил-6-нитрохинолиния (6)**. Выход 1.35 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–133 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.69 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 8.36 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 5.7, H-3); 8.73 (1H, д, *J* = 9.6, H-8); 8.91 (1H, д, д, *J* = 9.6, *J* = 2.5, H-7); 9.50 (1H, д, *J* = 2.5, H-5); 9.53 (1H, д, *J* = 8.4, H-4); 9.69 (1H, д, *J* = 5.7, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 46.0; 120.7 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320.3, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>); 121.8; 124.0; 126.5; 128.1; 128.9; 140.5; 146.8; 149.0; 153.4. Найдено, *m/z*: 189.0653 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0659.

**Трифлат 1-метил-7-нитрохинолиния (7a)**. Выход 1.67 г (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 168–169 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.77 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 8.39 (1H, д, д, *J* = 8.5, *J* = 5.6, H-3); 8.75 (2H, уш. с, H-5,6); 9.28 (1H, уш. с, H-8); 9.42 (1H, д, *J* = 8.5, H-4); 9.71 (1H, д, *J* = 5.6, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 46.0; 115.8; 120.7 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320.3, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>); 123.5; 125.1; 131.8; 132.8; 137.8; 147.1; 150.2; 153.3. Найдено, *m/z*: 189.0648 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0659.

**Трифлат 1-метил-8-нитрохинолиния (8)**. Выход 1.61 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 138–139 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.42 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 8.18–8.22 (1H, м, H-6); 8.39 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 5.7, H-3); 8.79 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.2, H-5); 8.83 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 1.2, H-7); 9.48 (1H, уш. д, *J* = 8.4, H-4); 9.65 (1H, уш. д, *J* = 5.7, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 47.2; 120.7 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320.3, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>); 123.9; 129.4; 129.9; 130.9; 132.5; 135.6; 141.7; 148.4; 154.8. Найдено, *m/z*: 189.0650 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0659.

**Метилсульфонат 1-метил-7-нитрохинолиния (7b)** получают при кипячении 0.87 г (5 ммоль) 7-нитрохинолина (**3**) и 0.945 г (7.5 ммоль) диметилсульфата в PhH в течение 5 ч. Выделение – по общей методике синтеза трифлатов. Выход 1.17 г (78%), бежевые кристаллы, т. пл. 169–170 °С (EtOH-PhH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>–</sup>); 4.77 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 8.39 (1H, д, д, *J* = 8.5, *J* = 5.6, H-3); 8.75 (2H, уш. д, *J* = 1.1, H-5,6); 9.28 (1H, уш. д, *J* = 1.1, H-8); 9.42 (1H, д, *J* = 8.5, H-4); 9.71 (1H, д, *J* = 5.6, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 46.0; 52.8; 115.8; 123.5; 125.1; 131.8; 132.8; 137.8; 147.1; 150.2; 153.3. Найдено, *m/z*: 189.0648 [M]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0659.

**Присоединение амидов к солям нитрохинолиния** (общая методика). К раствору 0.75 ммоль соответствующего ароматического амида в 5 мл безводного MeCN при перемешивании добавляют 18 мг суспензии

NaN (10.8 мг (0.75 ммоль) NaN). По окончании выделения водорода (~10–15 мин) в реакционную смесь добавляют 0.5 ммоль соответствующей соли 1-метилнитрохинолина **5–8**. Смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 0.5 ч, выливают в 50 г измельченного льда и по достижении комнатной температуры подкисляют разбавленной HCl до pH ~7. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. При применении *n*-нитробензамида полученные продукты дополнительно очищают кристаллизацией из PhH.

***N*-(1-Метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-бензамид (9a)**. Выход 114 мг (74%), оранжевые кристаллы, т. пл. 138–139 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3282, 2923, 1635, 1581, 1519. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.23 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.10 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.8, 3-CH); 6.42 (1H, д, д, *J* = 9.2, *J* = 5.8, 2-CH); 6.51 (1H, уш. д, *J* = 9.2, NH); 6.93 (1H, д, *J* = 7.8, H-8); 7.28 (1H, д, *J* = 9.9, 4-CH); 7.29–7.31 (1H, м, H-7); 7.33 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.2, H-6); 7.41 (2H, д, д, *J* = 7.8, *J* = 7.4, H-3',5'); 7.51 (1H, т, *J* = 7.4, H-4'); 7.72 (2H, д, *J* = 7.8, H-2',6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 37.7; 61.9; 113.5; 113.6; 116.3; 122.3; 122.9; 127.2; 128.8; 128.9; 132.2; 133.5; 143.4; 147.7; 166.4. Найдено, *m/z*: 332.0994 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 332.1006.

**4-Метил-*N*-(1-метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамид (9b)**. Выход 119 мг (74%), желтые кристаллы, т. пл. 146–147 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3254, 3001, 1635, 1520, 1396. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.22 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.09 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 5.6, 3-CH); 6.41 (1H, д, д, *J* = 9.1, *J* = 5.6, 2-CH); 6.46 (1H, уш. д, *J* = 9.1, NH); 6.93 (1H, уш. д, *J* = 7.8, H-8); 7.21 (2H, д, *J* = 8.2, H-3',5'); 7.25 (1H, д, *J* = 9.8, 4-CH); 7.29 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 8.0, H-7); 7.33 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.1, H-6); 7.62 (2H, д, *J* = 8.2, H-2',6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 21.6; 37.7; 61.8; 113.4; 113.6; 116.3; 122.2; 123.0; 127.2; 128.9; 129.5; 130.6; 142.8; 143.5; 147.7; 166.3. Найдено, *m/z*: 346.1158 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 346.1162.

***N*-(1-Метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-метоксибензамид (9c)**. Выход 127 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 139–140 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3317, 2927, 1626, 1522, 1398. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.25 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.86 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.11 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.5, 3-CH); 6.41–6.45 (2H, м, 2-CH, NH); 6.93 (2H, д, *J* = 8.8, H-3',5'); 6.95 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 7.26 (1H, д, *J* = 9.9, 4-CH); 7.30 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 7.9, H-7); 7.34 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.3, H-6); 7.73 (2H, д, *J* = 8.8, H-2',6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 37.6 (NCH<sub>3</sub>); 56.0 (CH<sub>3</sub>O); 61.8 (C-2); 113.4 (C-4a); 113.6 (C-6); 114.0 (C-3',5'); 116.3 (C-8); 122.1 (C-4); 123.1 (C-3); 125.6 (C-1'); 128.8 (C-7); 129.2 (C-2',6'); 143.5 (C-8a); 147.7 (C-5); 162.8 (C-4'); 165.8 (CO). Найдено, *m/z*: 362.1103 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 362.1111.

***N*-(1-Метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-2-нитробензамид (9d)**. Выход 127 мг (72%), оранжевые кристаллы, т. пл. 151–152 °C (с разл., PhH).

ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3261, 2920, 1647, 1518, 1396. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.37 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.14 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.9, 3-CH); 6.27 (1H, уш. д, *J* = 9.1, NH); 6.37 (1H, д, д, *J* = 9.1, *J* = 5.9, 2-CH); 7.00–7.05 (1H, м, H-8); 7.23 (1H, д, *J* = 9.9, 4-CH); 7.29–7.32 (2H, м, H-6,7); 7.44 (1H, уш. д, *J* = 7.4, H-3'); 7.54–7.59 (1H, м, H-5'); 7.66 (1H, т, *J* = 7.4, H-4'); 8.06 (1H, д, *J* = 8.1, H-6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 38.1; 62.1; 113.6 (2C); 116.8; 122.2; 122.6; 124.9; 128.5; 129.0; 130.9; 132.5; 134.1; 143.3; 146.3; 147.6; 165.8. Найдено, *m/z*: 353.0893 [M–H]<sup>-</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 353.0891.

***N*-(1-Метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-3-нитробензамид (9e)**. Выход 92 мг (52%), желтые кристаллы, т. пл. 140–141 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3312, 3089, 1640, 1518, 1343. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.25 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.11 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.9, 3-CH); 6.45 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 5.9, 2-CH); 6.63 (1H, уш. д, *J* = 8.9, NH); 6.97 (1H, уш. д, *J* = 7.9, H-8); 7.30 (1H, д, *J* = 9.9, 4-CH); 7.31–7.38 (2H, м, H-6,7); 7.64 (1H, т, *J* = 8.0, H-5'); 8.10 (1H, уш. д, *J* = 7.7, H-4'); 8.37 (1H, уш. д, *J* = 8.0, H-6'); 8.56 (1H, уш. с, H-2'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 37.9; 62.5; 113.6; 113.8; 116.5; 122.2; 122.3; 122.8; 126.7; 129.1; 130.1; 133.3; 135.3; 143.2; 147.7; 148.4; 164.0. Найдено, *m/z*: 353.0889 [M–H]<sup>-</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 353.0891.

***N*-(1-Метил-5-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-нитробензамид (9f)**. Выход 126 мг (71%), оранжевые кристаллы, т. пл. 163–164 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3254, 1642, 1599, 1486, 1397. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.25 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.11 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 5.9, 3-CH); 6.43 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 5.9, 2-CH); 6.56 (1H, уш. д, *J* = 8.9, NH); 6.96 (1H, уш. д, *J* = 7.9, H-8); 7.29 (1H, д, *J* = 9.9, 4-CH); 7.31–7.38 (2H, м, H-6,7); 7.90 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'); 8.27 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 37.9; 62.5; 113.6; 113.8; 116.5; 122.2; 122.8; 124.0; 128.5; 129.1; 139.1; 143.2; 147.7; 150.0; 164.4. Найдено, *m/z*: 353.0896 [M–H]<sup>-</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, *m/z*: 353.0891.

***N*-(1-Метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-бензамид (10a)**. Выход 148 мг (96%), желтые кристаллы, т. пл. 180–181 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3308, 2925, 1633, 1575, 1482. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.22 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 5.91 (1H, д, д, *J* = 9.6, *J* = 5.2, 3-CH); 6.55 (1H, д, д, *J* = 9.4, *J* = 5.2, 2-CH); 6.59 (1H, д, *J* = 9.2, H-8); 6.70 (1H, д, *J* = 9.6, 4-CH); 7.06 (1H, уш. д, *J* = 9.4, NH); 7.43 (2H, т, *J* = 7.4, H-3',5'); 7.52 (1H, т, *J* = 7.4, H-4'); 7.81 (1H, д, *J* = 2.5, H-5); 7.84 (2H, д, *J* = 7.5, H-2',6'); 7.99 (1H, д, д, *J* = 9.2, *J* = 2.5, H-7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 36.7; 63.2; 110.3; 118.8; 121.5; 123.3; 126.0; 126.7; 127.4; 128.8; 132.3; 133.4; 137.8; 147.6; 166.1. Найдено, *m/z*: 332.1001 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 332.1006.

**4-Метил-*N*-(1-метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамид (10b)**. Выход 145 мг (90%), желтые кристаллы, т. пл. 202–203 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3382, 2921, 1651, 1602, 1404. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.39 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.23 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 5.91 (1H, д, д, *J* = 9.6, *J* = 5.2, 3-CH); 6.54 (1H, д, д,

$J = 9.4$ ,  $J = 5.2$ , 2-CH); 6.62 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 6.72 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.77 (1H, уш. д,  $J = 9.4$ , NH); 7.23 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-3',5'); 7.69 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2',6'); 7.89 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-5); 8.04 (1H, д. д,  $J = 9.2$ ,  $J = 2.5$ , H-7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.6 ( $\text{CH}_3$ ); 36.8 ( $\text{NCH}_3$ ); 63.1 (C-2); 110.4 (C-8); 118.8 (C-4a); 121.5 (C-3); 123.4 (C-5); 126.0 (C-7); 126.9 (C-4); 127.3 (C-2,6); 129.5 (C-3,5); 130.5 (C-1); 138.1 (C-6); 143.0 (C-4); 147.6 (C-8a); 166.0 (CO). Найдено,  $m/z$ : 346.1157  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 346.1162.

***N*-(1-Метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-метоксibenзамид (10c)**. Выход 153 мг (90%), желтые кристаллы, т. пл. 215–216 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3379, 2925, 1644, 1516, 1483. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.23 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.84 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.91 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.1$ , 3-CH); 6.53 (1H, д. д,  $J = 9.4$ ,  $J = 5.1$ , 2-CH); 6.63 (2H, уш. д,  $J = 9.1$ , NH, H-8); 6.73 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.91 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3',5'); 7.75 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2',6'); 7.92 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-5); 8.06 (1H, д. д,  $J = 9.2$ ,  $J = 2.5$ , H-7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.8; 55.6; 63.1; 110.4; 114.0; 118.8; 121.5; 123.4; 125.5; 126.0; 126.9; 129.2; 138.2; 147.6; 162.9; 165.5. Найдено,  $m/z$ : 362.1105  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 362.1111.

***N*-(1-Метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-2-нитробензамид (10d)**. Выход 173 мг (98%), желтые кристаллы, т. пл. 182–183 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3239, 2925, 1646, 1601, 1578. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.38 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 5.91 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.3$ , 3-CH); 6.37 (1H, уш. д,  $J = 9.3$ , NH); 6.49 (1H, д. д,  $J = 9.3$ ,  $J = 5.3$ , 2-CH); 6.71 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-8); 6.75 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.49 (1H, д,  $J = 7.5$ , H-6'); 7.59 (1H, д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 7.4$ , H-5'); 7.68 (1H, д. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 7.4$ , H-4'); 7.91 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-5); 8.05–8.10 (2H, м, H-7, H-3'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 37.3; 63.5; 110.8; 118.9; 120.7; 123.4; 124.9; 126.1; 127.4; 128.6; 131.0; 132.3; 134.1; 138.5; 146.3; 147.3; 165.5. Найдено,  $m/z$ : 353.0885  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-3-нитробензамид (10e)**. Выход 165 мг (93%), оранжевые кристаллы, т. пл. 191–192 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3370, 3087, 2928, 1664, 1574. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.25 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 5.95 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.3$ , 3-CH); 6.57 (1H, д. д,  $J = 9.3$ ,  $J = 5.3$ , 2-CH); 6.64 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 6.77 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.09 (1H, уш. д,  $J = 9.3$ , NH); 7.65 (1H, т,  $J = 8.0$ , H-5'); 7.87 (1H, д,  $J = 2.6$ , H-5); 8.03 (1H, д. д,  $J = 9.2$ ,  $J = 2.6$ , H-7); 8.22 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6'); 8.37 (1H, д. д,  $J = 8.1$ ,  $J = 1.2$ , H-4'); 8.67 (1H, уш. с, H-2'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 37.0; 63.6; 110.6; 118.9; 120.9; 122.4; 123.5; 126.1; 126.8; 127.4; 130.2; 133.5; 135.1; 138.3; 147.4; 148.4; 163.7. Найдено,  $m/z$ : 353.0895  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-6-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-нитробензамид (10f)**. Выход 140 мг (79%), оранжевые кристаллы, т. пл. 214–215 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3356, 3106, 1658, 1600, 1575. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.09 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 5.93 (1H, д. д,

$J = 9.7$ ,  $J = 4.9$ , 3-CH); 6.42 (1H, уш. с, 2-CH); 6.80 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-8); 6.91 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-7); 8.03–8.07 (2H, м, 4-CH, H-5); 8.10 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-3',5'); 8.29 (2H, д,  $J = 8.6$ , H-2',6'); 9.60 (1H, д,  $J = 6.2$ , NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.0; 63.2; 110.4; 119.3; 121.9; 122.5; 123.5; 125.4; 126.0; 129.3; 137.0; 139.2; 148.2; 149.2; 163.5. Найдено,  $m/z$ : 353.0890  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-бензамид (11a)**. Выход 121 мг (78%), из соли **7a**), 124 мг (80%, из соли **7b**), ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 144–145 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3253, 3056, 1636, 1511, 1333. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.05 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.2$ , 3-CH); 6.49 (1H, д. д,  $J = 9.3$ ,  $J = 5.2$ , 2-CH); 6.53 (1H, уш. д,  $J = 9.3$ , NH); 6.78 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.18 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-5); 7.41 (2H, т,  $J = 7.4$ , H-3',5'); 7.48 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-8); 7.51 (1H, т,  $J = 7.4$ , H-4'); 7.59 (1H, д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 7.73 (2H, д,  $J = 7.4$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.5; 62.6; 106.2; 112.8; 123.8; 125.5; 126.6; 127.2; 127.7; 128.8; 132.3; 133.5; 142.8; 148.7; 166.1. Найдено,  $m/z$ : 332.0997  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 332.1006.

**4-Метил-*N*-(1-метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамид (11b)**. Выход 144 мг (89%), желтые кристаллы, т. пл. 152–153 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3251, 2943, 1635, 1500, 1340. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.20 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.05 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.1$ , H-3); 6.43–6.50 (2H, м, 2-CH, NH); 6.77 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.18 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-5); 7.21 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-3',5'); 7.48 (1H, д,  $J = 1.9$ , H-8); 7.58–7.64 (3H, м, H-2',6,6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.5; 36.3; 62.4; 106.1; 112.7; 123.7; 125.4; 126.5; 127.1; 127.5; 129.4; 130.5; 142.7; 142.8; 148.6; 165.9. Найдено,  $m/z$ : 346.1160  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 346.1162.

***N*-(1-Метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-метоксibenзамид (11c)**. Выход 120 мг (71%), желтые кристаллы, т. пл. 139–140 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3287, 2931, 1653, 1604, 1340. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.17 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.82 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.03 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.3$ , 3-CH); 6.42 (1H, уш. д,  $J = 9.4$ , NH); 6.47 (1H, д. д,  $J = 9.4$ ,  $J = 5.3$ , 2-CH); 6.77 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.89 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3',5'); 7.18 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-5); 7.48 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-8); 7.60 (1H, д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 7.70 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.4 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 55.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 62.5 (C-2); 106.2 (C-8); 112.8 (C-6); 114.0 (C-3',5'); 124.0 (C-3); 125.5 (C-1'); 125.6 (C-4a); 126.5 (C-4); 127.6 (C-5); 129.1 (C-2',6'); 142.8 (C-8a); 148.7 (C-7); 162.8 (C-4'); 165.6 (CO). Найдено,  $m/z$ : 362.1104  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 362.1111.

***N*-(1-Метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-2-нитробензамид (11d)**. Выход 143 мг (81%), желтые кристаллы, т. пл. 159–160 °C (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3264, 2924, 1647, 1518, 1342. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.34 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.12 (1H, д. д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH); 6.21 (1H, уш. д,  $J = 9.4$ , NH); 6.46 (1H, д. д,  $J = 9.4$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.78 (1H, д,  $J = 9.6$ ,

4-CH); 7.15 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-5); 7.46 (1H, д, д,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.4$ , H-6'); 7.53–7.60 (3H, м, H-4',6,8); 7.66 (1H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.0$ , H-5'); 8.07 (1H, д, д,  $J = 8.1$ ,  $J = 1.0$ , H-3'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.8; 63.0; 106.4; 113.0; 123.1; 124.9; 125.4; 126.9; 127.7; 128.6; 130.9; 132.4; 134.1; 142.6; 146.3; 148.7; 165.5. Найдено,  $m/z$ : 353.0896  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-3-нитробензамид (11e)**. Выход 94 мг (53%), оранжевые кристаллы, т. пл. 143–144 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3373, 3097, 1654, 1501, 1344. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.22 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.08 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH), 6.51 (1H, д, д,  $J = 9.2$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.74 (1H, уш. д,  $J = 9.2$ , NH); 6.83 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.20 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-5); 7.47 (1H, д,  $J = 1.6$ , H-8); 7.58 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.6$ , H-5'); 7.64 (1H, т,  $J = 8.0$ , H-6); 8.15 (1H, уш. д,  $J = 7.8$ , H-6'); 8.36 (1H, уш. д,  $J = 8.1$ , H-4'); 8.56 (1H, уш. с, H-2'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.6; 63.2; 106.3; 113.1; 122.1; 123.3; 125.5; 126.7; 127.1; 127.8; 130.2; 133.6; 135.2; 142.5; 148.3; 148.6; 163.7. Найдено,  $m/z$ : 353.0883  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-7-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-нитробензамид (11f)**. Выход 113 мг (64%), оранжевые кристаллы, т. пл. 129–130 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3282, 1648, 1514, 1339. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.22 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.07 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH); 6.50 (1H, д, д,  $J = 9.2$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.69 (1H, уш. д,  $J = 9.2$ , NH); 6.82 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 7.19 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-5); 7.47 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-8); 7.58 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 7.92 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2',6'); 8.26 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3',5'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 36.6; 63.2; 106.3; 113.1; 123.2; 124.0; 125.5; 127.0; 127.8; 128.7; 139.1; 142.5; 148.5; 150.0; 164.1. Найдено,  $m/z$ : 353.0894  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-бензамид (12a)**. Выход 127 мг (82%), оранжевые кристаллы, т. пл. 150–151 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3294, 1639, 1600, 1509, 1347. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.05 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.01 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH); 6.32 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.59 (1H, уш. д,  $J = 9.0$ , NH); 6.75 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.81 (1H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 7.7$ , H-6); 7.25 (1H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-7); 7.42 (2H, д, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 7.8$ , H-3',5'); 7.51 (1H, д, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 7.3$ , H-4'); 7.67 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.2$ , H-5); 7.75 (2H, д,  $J = 7.4$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 42.2; 64.3; 117.4; 121.7; 124.7; 126.2; 126.4; 127.3; 128.8; 131.2; 132.2; 133.8; 136.9; 138.3; 166.3. Найдено,  $m/z$ : 332.1004  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 332.1006.

**4-Метил-*N*-(1-метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)бензамид (12b)**. Выход 128 мг (79%), желтые кристаллы, т. пл. 160–161 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3303, 2926, 2856, 1639, 1346. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.03 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.00 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH); 6.33 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.55 (1H, уш. д,  $J = 9.0$ , NH); 6.74 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.81 (1H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 7.7$ ,

H-6); 7.22 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-3',5'); 7.25 (1H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-7); 7.63–7.68 (3H, м, H-2',5,6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.6 ( $\text{CH}_3$ ); 42.1 ( $\text{NCH}_3$ ); 64.3 (C-2); 117.3 (C-6); 121.8 (C-3); 124.7 (C-4a); 126.1 (C-4); 126.4 (C-5); 127.3 (C-2',6'); 129.5 (C-3',5'); 130.8 (C-1'); 131.2 (C-7); 136.9 (C-8a); 138.3 (C-8); 142.7 (C-4'); 166.1 (CO). Найдено,  $m/z$ : 346.1162  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 346.1162.

***N*-(1-Метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-метоксибензамид (12c)**. Выход 124 мг (73%), желтые кристаллы, т. пл. 154–155 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3313, 2959, 1636, 1606, 1345. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.03 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.84 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.01 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.5$ , 3-CH); 6.32 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 5.5$ , 2-CH); 6.51 (1H, уш. д,  $J = 9.0$ , NH); 6.74 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.80 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 7.6$ , H-6); 6.90 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-3',5'); 7.25 (1H, уш. д,  $J = 7.6$ , H-7); 7.66 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.0$ , H-5); 7.72 (2H, д,  $J = 8.8$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 42.1; 55.6; 64.2; 114.0; 117.2; 121.9; 124.7; 125.9; 126.1; 126.3; 129.2; 131.2; 137.0; 138.3; 162.7; 165.7. Найдено,  $m/z$ : 362.1109  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 362.1111.

***N*-(1-Метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-2-нитробензамид (12d)**. Выход 149 мг (84%), желтые кристаллы, т. пл. 147–148 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3288, 2928, 2853, 1646, 1347. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.12 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.09 (1H, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.0$ , 3-CH); 6.28–6.33 (2H, м, NH, 2-CH); 6.75 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.81 (1H, д, д,  $J = 7.7$ ,  $J = 7.5$ , H-6); 7.25 (1H, уш. д,  $J = 7.5$ , H-7); 7.53–7.60 (2H, м, H-4',5'); 7.64–7.69 (2H, м, H-5,6'); 8.07 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-3'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 42.3; 64.4; 117.6; 121.2; 124.7; 124.8; 126.3; 126.5; 128.8; 130.9; 131.3; 132.4; 134.1; 136.7; 138.5; 146.4; 165.5. Найдено,  $m/z$ : 353.0888  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-3-нитробензамид (12e)**. Выход 122 мг (69%), оранжевые кристаллы, т. пл. 168–169 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3405, 2923, 1662, 1517, 1352. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.06 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.04 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.6$ , 3-CH); 6.33 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 5.6$ , 2-CH); 6.71 (1H, уш. д,  $J = 8.8$ , NH); 6.81 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.85 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-6); 7.30 (1H, уш. д,  $J = 7.8$ , H-7); 7.64 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-6'); 7.69 (1H, уш. д,  $J = 7.8$ , H-5'); 8.15 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-4'); 8.37 (1H, уш. д,  $J = 8.2$ , H-5); 8.56 (1H, уш. с, H-2'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 42.4; 64.7; 117.8; 121.1; 122.2; 124.7; 126.5; 126.7 (2C); 130.2; 131.5; 133.6; 135.4; 136.7; 138.6; 148.3; 163.9. Найдено,  $m/z$ : 353.0893  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

***N*-(1-Метил-8-нитро-1,2-дигидрохинолин-2-ил)-4-нитробензамид (12f)**. Выход 127 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. 164–165 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3150, 1629, 1599, 1402. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.07 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.04 (1H, д, д,  $J = 9.6$ ,  $J = 5.6$ , 3-CH); 6.32 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 5.6$ , 2-CH); 6.61 (1H, уш. д,  $J = 8.2$ , NH); 6.80 (1H, д,  $J = 9.6$ , 4-CH); 6.85 (1H, уш. т,  $J = 7.8$ , H-6); 7.29 (1H, уш. д,  $J = 7.2$ , H-7);

7.69 (1H, уш. д,  $J = 8.0$ , H-5); 7.92 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-3',5'); 8.28 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 42.4; 64.6; 117.8; 121.2; 124.1; 124.8; 126.4; 126.7; 128.5; 131.4; 136.7; 138.6; 139.4; 150.0; 164.4. Найдено,  $m/z$ : 353.0882  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено,  $m/z$ : 353.0891.

**Синтез ароилиминов 13–16** (общая методика). К раствору 97 мг (0.3 ммоль) соответствующего соединения **9b**, **10b**, **11b** или **12b** в 8 мл  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  добавляют 68 мг (0.3 ммоль) DDQ и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают при пониженном давлении. Сухой остаток растворяют в минимальном количестве PhH и хроматографируют на силикагеле флеш-хроматографией на сухой колонке,<sup>15</sup> элюент PhH–EtOAc, 10:1, собирают первую фракцию желтого цвета. После упаривания растворителя получают соответствующие продукты **13–16**.

**4-Метил-N-(1-метил-5-нитрохиолин-2(1H)-илиден)-бензамид (13)**. Выход 34 мг (35%), желтые кристаллы, т. пл. 182–183 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2928, 2362, 1518, 1374, 1270, 1168. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.03 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ), 7.25 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-3',5'); 7.67–7.69 (1H, м, H-7); 7.76 (1H, уш. д,  $J = 8.6$ , H-8); 7.83 (1H, д,  $J = 10.2$ , 3-CH); 7.86 (1H, уш. д,  $J = 7.8$ , H-6); 8.13 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2',6'); 8.20 (1H, д,  $J = 10.2$ , 4-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8; 33.2; 115.1; 119.2; 119.8; 122.4; 129.0; 129.8; 130.2; 130.8; 134.3; 141.0; 142.7; 147.5; 155.8; 176.4. Найдено,  $m/z$ : 344.1018  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 344.1006.

**4-Метил-N-(1-метил-6-нитрохиолин-2(1H)-илиден)-бензамид (14)**. Выход 48 мг (50%), желтые кристаллы, т. пл. 257–258 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3072, 2922, 2359, 1637, 1547, 1419, 1330. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.01 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.24–7.26 (2H, м, H-3',5'); 7.56 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-8); 7.64 (1H, д,  $J = 9.8$ , 3-CH); 7.68 (1H, д,  $J = 9.8$ , 4-CH); 8.11 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2',6'); 8.42 (1H, д. д,  $J = 9.3$ ,  $J = 2.5$ , H-7); 8.46 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8; 32.9; 115.5; 121.0; 121.3; 124.5; 125.8; 129.1; 129.9; 134.0; 136.5; 142.5; 143.0; 144.0; 156.1; 176.7. Найдено,  $m/z$ : 344.1010  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 344.1006.

**4-Метил-N-(1-метил-7-нитрохиолин-2(1H)-илиден)-бензамид (15)**. Выход 39 мг (40%), желтые кристаллы, т. пл. 229–230 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2928, 1599, 1528, 1487, 1343, 1262, 1166. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.05 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.24–7.26 (2H, м, H-3',5'); 7.65 (1H, д,  $J = 9.7$ , 4-CH); 7.71 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-5); 7.82 (1H, д,  $J = 9.7$ , 3-CH); 8.10 (1H, д. д,  $J = 8.7$ ,  $J = 1.5$ , H-6); 8.13 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2',6'); 8.37 (1H, д,  $J = 1.5$ , H-8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8 ( $\text{CH}_3$ ); 32.7 ( $\text{NCH}_3$ ); 110.5 (C-8); 117.4 (C-6); 122.8 (C-3); 126.1 (C-4a); 129.0 (C-3',5'); 129.8 (C-5); 129.9 (C-2',6'); 134.3 (C-1'); 135.6 (C-4); 140.1 (C-8a); 142.8 (C-4'); 149.0 (C-7); 156.5 (C-2); 176.5 (CO). Найдено,  $m/z$ : 344.0992  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 344.1006.

**4-Метил-N-(1-метил-8-нитрохиолин-2(1H)-илиден)-бензамид (16)**. Выход 39 мг (40%), желтые кристаллы, т. пл. 181–182 °С (с разл., PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2931, 1545, 1521, 1448, 1399, 1274, 1170, 1063. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.64 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.24–7.28 (2H, м, H-3',5'); 7.30 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-6); 7.60 (1H, д,  $J = 9.7$ , 3-CH); 7.64 (1H, д,  $J = 9.7$ , 4-CH); 7.72 (1H, д. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.3$ , H-7); 7.91 (1H, д. д,  $J = 7.9$ ,  $J = 1.2$ , H-5); 8.11 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2',6'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.8; 38.5; 120.4; 122.2; 124.6; 127.8; 129.1; 130.0; 132.6; 133.9; 134.1; 136.2; 140.5; 143.0; 156.7; 176.8. Найдено,  $m/z$ : 344.1009  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 344.1006.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 12a** 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 из раствора PhH медленным испарением 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>16</sup> Структура расшифрована с помощью программы ShelXT,<sup>17</sup> уточнение структуры проведено с помощью программы ShelXL,<sup>18</sup> молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 1.2.10.<sup>19</sup> Полные рентгеноструктурные данные PCA соединения **12a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1910464).

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  всех синтезированных соединений, а также данные PCA соединения **12a**, 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

- Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998.
- Constable, D. J. C.; Dunn, P. J.; Hayler, J. D.; Humphrey, G. R.; Leazer, J. L., Jr.; Linderman, R. J.; Lorenz, K.; Manley, J.; Pearlman, B. A.; Wells, A.; Zaks, A.; Zhang, T. Y. *Green Chem.* **2007**, *9*, 411.
- (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press: San Diego, 1994, p. 367. (b) Makosza, M.; Wojciechowski, K. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2631.
- (a) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 1. (b) Gulevskaya, A. V.; Pozharskii, A. F. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 179. (c) van der Plas, H. C. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2004**, *86*, 1.
- (a) Makosza, M.; Wojciechowski, K. *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *37*, 51. (b) Makosza, M. *Synthesis* **2017**, 3247.
- Stern M. K.; Cheng, B. K. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6883.

7. (a) 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.] (b) Demidov, O. P.; Borovlev, I. V.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 104. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 104.] (c) 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.] (d) Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K.; Demidov, O. P.; Borovleva, A. A.; Pobedinskaya, D. Yu.; Borovlev, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 623. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 623.]
8. Demidov, O. P.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K.; Borovlev, I. V. *Synthesis* **2017**, 3710.
9. Poddubnyi, I. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 682. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 774.]
10. (a) Tondys, H.; van der Plas, H. C.; Woźniak, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 353. (b) Woźniak, M.; Baranski, A.; Nowak, K.; van der Plas, H. C. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5643. (c) Grzegożek, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 1879. (d) Grzegożek, M.; Szpakiewicz, B.; Kowalski, P. *ARKIVOC* **2009**, (vi), 84. (e) 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.]
11. (a) Patriciu, O.-I.; Pillard, C.; Fînaru, A.-L.; Săndulescu, I.; Guillaumet, G. *Synthesis* **2007**, 3868. (b) Borovlev, I. V.; Demidov, O. P.; Amangasieva, G. A.; Avakyan, E. K.; Borovleva, A. A.; Pobedinskaya, D. Yu. *Synthesis* **2018**, 3520. (c) 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.]
12. (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. A. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2016**, 26, 1201. (g) Jain, S.; Chandra, V.; Jain, P. K.; Pathak, K.; Pathak, D.; Vaidya, A. *Arabian 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.
13. (a) Xu, L.; Xu, B.-L.; Lu, S.-J.; Wang, B.; Kang, T.-G. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, 67, o957. (b) Nishiwaki, N.; Tanaka, C.; Asahara, M.; Asaka, N.; Tohda, Y.; Ariga, M. *Heterocycles* **1999**, 51, 567. (c) Hao, F.; Asahara, H.; Nishiwaki, N. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 5128.
14. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
15. Шарп, Дж.; Госни, И.; Роули, А. *Практикум по органической химии*; Москва, В. В., Ред.; Мир: Москва, 1993, с. 193.
16. *CrysAlisPro, version 1.171.38.41*; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crysalis>.
17. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
18. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.
19. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.