УДК 547.852.7

ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 1*H*-1,2-ДИАЗАФЕНАЛЕНОВ НАФТАЛИНОВОГО И АЦЕНАФТЕНОВОГО РЯДОВ

© 2019 г. Н. И. Омеличкин^{*a*, *, Л. Г. Миняева^{*a*}, М. С. Коробов^{*a*}, Г. С. Бородкин^{*a*}, Л. Г. Кузьмина^{*b*}, В. В. Межерицкий^{*a*}}

 ^а НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2 *e-mail: niomelichkin@sfedu.ru
^b ΦΓБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, (ИОНХ РАН), 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп. 31

> Поступила в редакцию 20 июня 2018 г. После доработки 20 июня 2018 г. Принята к публикации 7 июля 2018 г.

Ацилирование N-замещенных производных 3-метил-1*H*-1,2-диазафеналенов нафталинового и аценафтенового рядов трифторуксусным ангидридом приводит к образованию продуктов моно- и диацилирования. Несмотря на наличие объёмных заместителей при "пиррольном" атоме азота, замещение происходит при девятом углеродном атоме, что подтверждают данные PCA.

Ключевые слова: 1,2-диазафеналены, электрофильное замещение, трифторацетилирование, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.1134/S0514749219010105

Известно, что 1*H*-1,2-диазафеналены являются биологически активными соединениями широкого спектра действия, проявляя гипотензивную, гепатозащитную и антиоксидантную активность [1-4]. Введение карбонильной функции в ядро нафталина (аценафтена) должно расширить сферу активного биологического действия. Особый интерес вызывает введение трифторацетильной группы, поскольку фторированные соединения играют важную роль в медицинской химии. Около 20% фармацевтических и агрохимических препаратов содержат, по крайней мере, один атом фтора [5]. Введение электроотрицательного атома фтора в органическую молекулу значительно изменяет ее физикохимические свойства, например, такие, как конформация, липофильность, водорастворимость, кислотно-основные характеристики соседних функциональных групп) [6].

Учитывая значение С-карбонильных производных, особенно альдегидов и кетонов, для развития химии любой гетероциклической системы, нужно было найти способ введения карбонильной группы в нафталиновую (аценафтеновую) часть молекулы диазафеналенов.

Ранее было показано, что классическая реакция Фриделя-Крафтса не пригодна для ацилирования диазафеналенов из-за образования стабильных и нереакционноспособных комплексов с катализаторами этой реакции [7], ацилхлориды в безводном пиридине атакуют "пиридиновый" атом азота с образованием соответствующих N2-замещенных солей [8]. Ацилирование диазафеналенов ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорной кислоты приводит к образованию продуктов ацилирования по "пиррольному" атому азота [8]. Кроме того что наличие заместителя при "пиррольном" атоме азота N¹ препятствует реакциям ацилирования по положению 9 из-за пространственных препятствий, создаваемых этим заместителем [8-11].



R = Me(a), Et(b), Pr(c), Ph(d), Bz(e).

Оказалось, что трифторуксусный ангидрид, который известен своей способностью ацилировать активные ароматические и гетероциклические соединения в отсутствие катализаторов Фриделя— Крафтса, взаимодействует с незамещенными по атому азота 3-метил-1H-1,2-диазафеналенами нафталинового и аценафтенового рядов с образованием продуктов как N-, так и С-ацилирования, причем С-ацилирование идет по С⁹ атому и образующийся продукт стабилизируется внутримолекулярной водородной связью[12].

Кроме того, мы показали, что трифторуксусный ангидрид в мягких условиях взаимодействует с 1-этил-3-метил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналеном с образованием 1-этил-3-метил-6-метокси-7,9-дитрифторацетил-1*H*-1,2-диазафеналена, строение которого подтверждено данными рентгено-структурного анализа [13].

Как и ожидалось, замещенные по атому азота N¹ 1,2-диазафеналены аценафтенового ряда (3-метилацеперидазины) **1а–1е** взаимодействуют с трифторуксусным ангидридом также в мягких условиях. При выдерживании 1-*R*-3метилацеперидазинов **1а**, **1b** в течение 30 мин при комнатной температуре с двойным избытком трифторуксусного ангидрида выход 1,3-диметил-9-трифторацетилацеперидазина **2a** составляет 98%, 3-метил-9-трифторацетил-1-этил-ацеперидазина **2b** – 90%. Соединения, содержащие при атоме азота фенильный или бензильный заместитель, ацилируются труднее. Выходы соединений **2d** и **2e** составляют 55 и 65%, соответственно. Нарушает эту закономерность N-пропил-замещённое соединение **2c** (выход 46%), что связано в первую очередь с повышенной неустойчивостью исходного соединения **1c** (исходное вещество из реакционной массы выделено не было).

Ввести вторую трифторацетильную группу в положение 4 не удается даже в жестких условиях – при кипячении в ДМФА с тройным избытком ацилирующего агента.

В ИК спектрах этих соединений появляется полоса поглощения карбонильной группы при 1647– 1655 см⁻¹, а в спектрах ЯМР ¹Н, кроме соответ-



Строение молекулы 2d в двух проекциях.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

Схема 2.



R = Me(a), Et(b).

ствующих сигналов протонов заместителей при "пиррольном" атоме азота и этиленового мостика, присутствуют два однопротонных дублета С⁴ и С⁵ и синглет С⁸ аценафтенового остова молекулы (см. экспериментальную часть).

Поскольку наибольший отрицательный заряд в молекуле диазафеналена сосредоточен на атомах C^9 и C^7 , а атом C^7 связан этиленовым мостиком, логично было предположить, что трифторацетильная группа входит в положение 9, несмотря на пространственные трудности, создаваемые заместителями при "пиррольном" атоме азота. Для подтверждения строения продуктов трифторацетилирования был проведён РСА соединения **2d**.

Строение молекулы в двух проекциях показано на рисунке. Аценафтеновый остов молекулы является практически плоским, тогда как гетероциклическое кольцо молекулы **2d** несколько искажено. Торсионные углы в гетероцикле обнаруживают отличие от 0°; наибольшие из них C2– $C^3-C^4-N^1$ и $C^3-C^4-N^1-N^2$ составляют –6.7(1)° и 8.8(1)°, соответственно. Это искажение планарности обусловлено стерическими взаимодействиями между трифторацетильным и фенильным заместителями. Действительно, расстояние между

Таблица 1. Отдельные длины связей (d, Å) в молекуле 2d

Связь	d	Связь	d
N ¹ -N ²	1.391(1)	C4–N1	1.379(1)
N^2-C^1	1.300(1)	N ¹ -C ¹⁷	1.438(1
$C^{1}-C^{2}$	1.450(1)	O ¹ –C ¹⁵	1.215(1)
$C^{2}-C^{3}$	1.413(1)	C ⁵ -C ¹⁵	1.459(1)
C ³ –C ⁴	1.422(1)		

атомами С15 и С17 составляет 3.02 Å при сумме ван дер Ваальсовых радиусов ~3.8 Å. Стерическое отталкивание указанных заместителей приводит и к другим искажениям геометрии молекулы. Вопервых, атомы С15 и С17 заметно отклонены от плоскостей соответствующих колец в разные стороны на 0.45 и 0.52 Å соответственно. Во-вторых, оба заместителя частично или полностью выведены из сопряжения с соответствующим кольцом за счет поворота вокруг связей C⁵-C¹⁵ и N¹-C¹⁷; торсионные углы C⁴-C⁵-C¹⁵-O¹ и N²-N¹-C¹⁷-C²² соответственно равны 17.9(2)° и 55.8(1)°. Разворот бензольного кольца из плоскости гетероцикла весьма значителен, что указывает на полное подавлениие сопряжения между этими фрагментами. Значительно меньший поворот трифторацетильной группы из плоскости бензольного кольца свидетельствует о том, что сопряжение между этими группами, хотя и ослаблено, но все же, по-видимому, сохраняется. Отдельные длины связей в молекуле приведены в табл. 1.

1,2-Диазафеналены нафталинового ряда **3а, 3b** также легко взаимодействуют с трифторуксусным ангидридом с образованием продуктов ацилирования.

При этом оказалось, что состав образовавшихся продуктов реакции зависит от ее продолжительности. При длительном – в течение 3 ч – выдерживании смеси соединения **3b** с трифторуксусным ангидридом в хлористом метилене при комнатной температуре в качестве единственного продукта реакции был выделен продукт дизамещения **4b** [13], тогда как при проведении реакции в течение 30 мин из реакционной смеси было выделено два

N⁰	Ядро	4	5	7	8	9
4b	$^{1}\mathrm{H}$	7.30	7.47		7.83	
	¹³ C	112.4	119.2	108.2	131.68	103.9
5b	$^{1}\mathrm{H}$	7.16	7.27	7.24	7.69	
	¹³ C	110.43	116.67	109.06	127.39	105.20

Таблица 2. Характеристические химические сдвиги 1 Н и 13 С, определенные в HMBC экспериментах, соединений **4b** и **5b** в CDCl₃

продукта реакции, которые были разделены хроматографически на окиси алюминия (элюент – хлороформ). Первым (R_f 0.8) продуктом трифторацетилирования диазафеналена **3b** было вещество оранжевого цвета, аналитические данные и температура плавления которого соответствовали данным соединения, полученного нами ранее при более длительной реакции [13]. Вторым (R_f 0.6) был выделен продукт красного цвета, в ИК спектре которого присутствовала полоса поглощения карбонильной группы при 1633 см⁻¹, а в ЯМР ¹Н спектре, зарегистрированном в CDCl₃, в ароматической его части присутствовали четыре дублета протонов нафталинового ядра. Молекулярная масса соединения составляла 336 Да.

Аналогичная картина наблюдалась и для соединения **За**, где так же были выделены два вещества, которые разделялись хроматографически (см. экспериментальную часть).

Взаимодействие N-метил-замещенного диазаа фенлена **3a** с трифторуксусным ангидридом требует более жестких условий. Так, для получения исключительно соединения **4a** требуется нагревание реакционной смеси на водяной бане, при этом выход соединения **4a** составляет всего лишь 43%, а смесь соединений **4a** и **5a** без примеси исходного диазафеналена образуется при проведении реакции при комнатной температуре в течение 3 ч. Повидимому, в этом случае сказываются стерические препятствия, создаваемые заместителями при атоме азота N¹.

Согласно спектральным данным, первые соединения представляли собой ди-замещенные производные 1*H*-1,2-диазафеналенов, в которых заместители располагались в положениях 7 и 9 нафталинового ядра, т. е. соединения **4а** и **4b**.

Вторые соединения – монозамещенные трифторацетильные производные диазафеналенов **5а** и **5b**, причем местом вхождения трифторацетильной группы могло быть как положение 7, так и положение 9.

В литературе сложилось мнение [8–11], что реакции электрофильного замещения в нафталиновом ядре возможны только по положению 7 из-за стерических препятствий, создаваемых заместителем при атоме азота пиррольного типа N¹ несмотря на то, что максимальная электронная плотность находится на С⁹. Например, действие трифторуксусной кислоты приводит к устойчивым в растворах протонированным в 7-е положение σ -комплексам, а при нитровании удается выделить только динитропроизводные по 7-ому и 9-ому положениям [14].

Точное место вхождения трифторацетильного заместителя в соединениях **5a** и **5b** было установлено с помощью метода HMBC (Heteronuclear Multiplet Bond Correlation) спектроскопии ЯМР.

Как видно из данных табл. 2, в соединении **5b** исчезает протон в 9-ом и сохраняется протон в 7-ом положении, что однозначно определяет место вхождения трифторацетильной группы.

По-видимому, место реакции определяется не только стерическими препятствиями, но и тем фактом, что при проведении реакции в кислых средах (протонирование и нитрование) первоначально идет протонирование по "пиридиновому" атому азота N², а дальнейшие реакции проходят по месту, наиболее удаленному от места первоначального протонирования. Поскольку в данной работе использован ангидрид, то в начале реакции кислотность среды минимальна и реакция проходила по месту наибольшей электронной плотности в девятом положении молекулы.

В литературе имеются сведения, что трифторацетильные производные изомерных 1,3-диазафеналенов – трифторацетилперимидины – легко поддаются омылению до соответствующих кислот действием концентрированных растворов щелочей в водном спирте [9]. Наши попытки провести эту реакцию как с производными ацеперидазина **2a, 2b**, так и с соединениями **4a, 4b** и **5a, 5b** не увенчались успехом. При использовании как разбавленных, так и концентрированных спиртовых и водно-спиртовых растворов щелочей (гидроксиды калия и натрия) во всех случаях происходит элиминирование трифторацетильной группы с образованием исходных диазафеналенов. При использовании более мягких оснований таких, как триэтиламин в водном этаноле и метилат натрия в метаноле, трифторацетильные производные были выделены без изменения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н записаны на приборе ВrukerDPX-250 (250 МГц) в Учебно-научной лаборатории резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ, внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры получены на спектрометре VarianExcalibur 3100 FT-IR "методом нарушенного полного внутреннего отражения" (НПВО). Массспектры зарегистрированы с использованием метода электронной ионизации на масс-спектрометре "ShimadzuGCMS-QP2010 SE" с прямым вводом образца в ионный источник (70 эВ). Температура плавления измерена на приборе FisherScientific.

Общая методика ацилирования трифторуксусным ангидридом 1,2-диазафеналенов аценафтенового ряда. К раствору 0.5 ммоль соответствующего 1,2-диазафеналена в 2–3 мл хлористого метилена прибавляли 0.14 мл (1 ммоль) трифторуксусного ангидрида. Выдерживали 30 мин при комнатной температуре и выливали в воду. Отделяли органический слой, промывали водой и упаривали. Перекристаллизовывали из нитрометана.

1,3-Диметил-9-трифторацетил-1*H*-аценафто[5,6-*de*]пиридазин (1,3-диметил-9-трифторацетилацеперидазин) **2а.** Выход 98.7% красного вещества с т.пл. 137.5–140°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1655, 1609, 1123, 704. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.39 с (3H, 3-CH₃), 3.28 с (3H, N-CH₃), 3.3 м (4H, <u>CH₂CH₂</u>), 7.13 д (1H, H⁵, $J_{5,4}$ 7.75 Гц), 7.35 с (1H, H⁸), 7.45 д (1H, H⁴, $J_{4,5}$ 7.41 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z (I_{0TH} %): 318 [M⁺] (85).

3-Метил-1-этил-9-трифторацетил-1*H***-аценафто[5,6-***de***]пиридазин (3-метил-1-этил-9трифторацетилацеперидазин) 2b.** Выход 95.8% красного вещества с т.пл. 131.5–135°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1655, 1636, 1133, 702. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 1.29 т (3H, CH₂<u>CH₃</u>), 2.47 с (3H, 3-CH₃), 2.37 м (4H, <u>CH₂CH₂</u>), 3.72 м (2H, <u>CH₂CH₃</u>), 7.18 д (1H, H⁵, *J*_{5,4} 7.9 Гц), 7.41 с (1H, H⁸), 7.51 д (1H, H⁴, *J*_{4,5} 7.57 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): *m/z* (*I*_{отн}%): 332 [*M*⁺] (100).

3-Метил-1-пропил-9-трифторацетил-1*H***аценафто[5,6-***de***]пиридазин (3-метил-1-пропил-9-трифторацетилацеперидази**) **2с.** Выход 45.7% красно-коричневого вещества с т.пл. 99.5–102°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2925, 1656, 1407, 700. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.71 т (3H, CH₂CH₂C<u>H₃), 1.65 т (3H, CH₂C<u>H₂CH₃), 2.39 с (3H, 3-CH₃), 3.30</u> м (4H, <u>CH₂C<u>H</u>₂CH₂), 3.62 т (2H, <u>CH₂CH₂CH₃), 7.1 д (1H, H⁵, *J*_{5,4} 7.4 Гц), 7.33 с (1H, H⁸), 7.43 д (1H, H⁴, *J*_{4,5} 7.56 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): *m/z* (*I*_{отн}%): 346 [*M*⁺] (100).</u></u></u>

3-Метил-1-фенил-9-трифторацетил-1*Н*аценафто[5,6-*de*]пиридазин (**3-метил-1-фе**нил-9-трифторацетилацеперидазин) **2d**. Выход 62.1% тёмно-красных кристаллов с т.пл. 196.5– 199.5°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2923, 1663, 1411, 1111. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 2.34 с (3H, 3-CH₃), 3.3 м (4H, <u>CH₂CH₂)</u>, 7.05 д (1H, H⁵, *J*_{5,4} 7.41 Гц), 7.19 с (1H, H⁸), 7.19 м (2H, H⁴, H⁸), 7.38 м (5H, N-C₆H₅). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): *m/z* (*I*_{0TH}%): 380 [*M*⁺] (78).

3-Метил-1-бензил-9-трифторацетил-1*H*аценафто[5,6-*de*]пиридазин (**3-метил-1-бен**зил-9-трифторацетилацеперидазин) **2е.** Выход 65.5% коричневых кристаллов с т.пл. 164.5–167°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2924, 1647, 1407, 1123. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.41 с (3H, 3-CH₃), 3.26 м (4H, <u>CH₂CH₂</u>), 5.24 с (2H, N-<u>CH₂-C₆H₅), 6.86 д (1H, H⁵, *J*_{5,4} 7.41 Гц), 7.12 м (5H, N-CH₂-C₆<u>H₅</u>), 7.17 с (1H, H⁸), 7.45 д (1H, H⁴, *J*_{4,5} 7.41 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): *m/z* (*I*_{0тн}%): 394 [*M*⁺] (78).</u>

1,3-Диметил-6-метокси-7,9-ди-трифторацетил-1*H*-1,2диазафенален 4а. (а) К раствору 58 мг (0.25 ммоль) 1,3-диметил-6-метока си-1*H*-1,2-диазафеналена **За** в 2 мл хлористого метилена приливали 0.2 мл (1.3 ммоль) трифторуксусного ангидрида, нагревали на водяной бане (50–55°С) в течение 30 мин,охлаждали и вылиЗ вали в воду. Отделяли органический слой, промывали водой, сушили, упаривали растворитель. Получали 45 мг (43%) оранжевого вещества с т.п.л. 183–185°С (из этанола). ИК спектр, v, см⁻¹: 1605, 1588. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.51 с (3H, 3-CH₃), 3.41 с (3H, N-CH₃), 3.97 с (3H, O-CH₃), 7.29 д (1H, H⁵, $J_{5,4}$ 8.53 Гц), 7.50 д(1H, H⁴, $J_{4,5}$ 8.38 Гц), 7.81м (1H, H⁸, J 1.58 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ($I_{отн</sub>, %$): 418 [M^+] (63).

(б) К раствору 58 мг (0.25 ммоль) 1,3-диметил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналена **За** в 2 мл хлористого метилена приливали 0.2 мл (1.3.ммоль) трифторуксусного ангидрида. Выдерживали 3 ч при комнатной температуре, выливали в воду, отделяли органический слой, промывали водой, сушили, упаривали растворитель. Полученное оранжевое вещество растворяли в хлороформе и хроматографировали на окиси алюминия (элюент – хлороформ). Выделяли два вещества.

Первая фракция (*R_f* 0.7) – 1,3-диметил-6-метокси-7,9-дитрифторацетил-1*H*-1,2-диаза-фенален **4а**. Выход 36%, т.пл. 183–185°С (из этанола).

Вторая фракция (R_f 0.4) – 1,3-диметил-6-метокси-9-трифторацетил-1H-1,2-диазафенален **5а** – выход 19.7%, т.пл.155–156°С (из этанола). ИК спектр, v, см⁻¹: 1633, 1618. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.51 с (3H, 3-CH₃), 3.39 с (3H, N-CH₃), 4.09 с (3H, O-CH₃), 7.24 д (1H, H⁷, $J_{5,4}$ 8.37 Гц), 7.37 с (1H, H⁵), 7.39 д (1H, H⁴, $J_{4,5}$ 8.31 Гц), 7.74 кв (1H, H⁸, J 2.09 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 322 [M^+] (100).

1-Этил-3-метил-6-метокси-7,9-дитрифторацетил-1*H*-1,2-диазафенален 4b. (а) К раствору 60 мг (0.25 ммоль) 1-этил-3-метил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналена 3b в 2 мл хлористого метилена приливали 0.2 мл (1.3 ммоль) трифторуксусного ангидрида. Реакционная смесь мгновенно окрашивалась в красный цвет. Выдерживали 3 ч при комнатной температуре, выливали в воду, отделяли органический слой, промывали водой, сушили, упаривали растворитель. Получали 98 мг (91%) хроматографически чистого соединения 4b оранжевого цвета с т.пл. 208–209°С (из этанола) (лит. т.пл. 208–209°С [13]). (б) К раствору 60 мг (0.25 ммоль) 1-этил-3-метил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналена **3b** в 2 мл хлористого метилена приливали 0.2 мл (1.3 ммоль) трифторуксусного ангидрида. Реакционная смесь мгновенно окрашивалась в красный цвет. Выдерживали 30 мин. при комнатной температуре, выливали в воду, отделяли органический слой, промывали водой, сушили, упаривали растворитель. Полученное вещество темно-оранжевого цвета растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – хлороформ).

Первая фракция (R_f 0.8) – вещество оранжевого цвета – 1-этил-3-метил-6-метокси-7,9-дитрифторацетил-1*H*-1,2-диазафенален **4b**, выход 47%, т.пл. 208–209°С (из этанола) (лит.т.пл. 208–209°С [13]).

Вторая фракция (R_f 0.6) — вещество красного цвета — 1-этил-3-метил-6-метокси-9-трифторрацетил-1H-1,2-диазафенален **5b**, выход 24%, т.пл. 135–136°С (из этанола). ИК спектр, v, см⁻¹: 1633, 1617. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.37 т (3H, <u>СН</u>₃CH₂), 2.48 с (3H, 3CH₃), 3.59 м (2H, CH₃<u>CH₂</u>), 4.04 с (3H, OCH₃), 7.21 д (1H, H⁷, $J_{7,8}$ 8.29 Гц), 7.26 д (1H, H⁴, $J_{4,5}$ 8.53 Гц), 7.33 д (1H, H⁵, $J_{5,4}$ 8.27 Гц), 7.70 кв (1H, H⁸, J 2.14Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 [M⁺] (100).

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Монокристалл соединения 2d помещался на ССD дифрактометр под потоком охлажденного азоа та и проводилось измерение кристаллографических параметров и интенсивностей экспериментальных отражений. Первичная обработа экспериментальных данных проведена по программе SAINT [15].

Структура расшифрована прямым методом. Уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они включены в окончательные этапы уточнения по модели наездника. Все расчеты проведены по программе OLEX-2 [16].

 $C_{22}H_{15}F_{3}N_{2}O$ (*M* =380.36 г/моль): триклинная сингония, пр. гр. *P*1 (по. 2), *a* = 9.3548(3) Å, *b* = 9.5190(3) Å, *c* = 11.2012(4) Å, *a* = 65.8340(10)°, *β* = 72.3630(10)°, *γ* = 71.8670(10)°, *V* = 846.92(5) Å³, *Z* = 2, *T* = 150(2) K, µ(MoK_a) = 0.115 мм⁻¹, *D*_{calc} = 1.492 г/см³, 9460 измеренных отражений (4.68° $\leq 2\theta \leq 58^{\circ}$), 4497 независимых отражений ($R_{int} = 0.0136$, $R_{\sigma} = 0.0182$). Окончательно $R_1 = 0.0380$ [($I > 2\sigma(I)$] and $wR_2 = 0.1073$ (по всем отражениям).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках проектной части госзадания (проект 4.844.2017/ПЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Елисевич Д.М., Околелова М.С., Слышков В.В., Казаков А.Л., Похилько Е.А., АС СССР №148412.
- 2. Елисевич Д.М., Ивашев М.Н., Околелова М.С., Лысенко Т.А., Патент РФ RU 2049090.
- Межерицкий В.В., Пикус А.Л., Спасов А.А., Островский О.В., Дудченко Г.П., Косолапов В.А., *Хим.-фарм. Журнал.* 1998, 1, 15–16.
- Yarmoliuk D.V., Arkhipov V.V., Stambirskiy M.V., Dmytriv Yu. V., Shishkin O.V., Tolmachev A.A., Mykhailiuk P.K. Synthesis. 2014, 46, 1254–1260.
- 5. Böhm H-J., Banner D., Bendeks S., Kansy M., Kuhn B.,

Müller K., Obst-Sander U., Stahl M. *ChemBioChem.* 2004, *5*, 637–643.

- Елисевич Д.М., Межерицкий В.В., Дорофеенко Г.Н. ЖОрХ. 1981, 17, 1751.
- 7. Елисевич Д.М. Дис. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, **1982**.
- 8. Юрчук Г.Г., Пожарский А.Ф. *ХГС*. **1981**, *8*, 1106-1113.
- Пожарский А.Ф., Боровлев И.В., Кашпаров И.С. XГС. 1975, 4, 543.
- 10. Пожарский А.Ф., Королева В.Н., XГС. 1975, 4, 550.
- Омеличкин Н.И., Миняева Л.Г., Межерицкий В.В. *ЖОрХ.* 2016, 52, 576. [Omelichkin N.I., Minyaeva L.G., MezheritskiiV.V.*Russ. J. Org. Chem.* 2016, *52*, 562.]
- Омеличкин Н.И., Кузьмина Л.Г., Миняева Л.Г., Межерицкий В.В. *ЖОрХ*. 2017, 53, 447. [Omelichkin N.I., Kuz'mina, L.G., Minyaeva L.G., Mezheritskii V.V. Russ. J. Org. Chem. 2017, 53, 477.]
- Межерицкий В.В., Миняева Л.Г., Омеличкин Н.И., Бородкин Г.С., Коробов М.С. *ЖОрХ*. 2015, *51*, 689–692. [Mezheritskii V.V., Minyaeva L.G., Omelichkin N.I., Borodkin G.C., Korobov M.C. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, *51*, 698.]
- 14. Bruker, **2008**. APEX2, SADABS and SAINT.Bruker AXS Inc. Madison, Wiskonsin, USA.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard A.J.K., Pushman H. J. Appl. Cryst. 2009, 42, 339.

Trifluoroacetylation of N-substituted of 1*H*-1,2-diazaphenalenes of the Naphthalene and Acenaphthene Series

N. I. Omelichkin^{*a*, *}, L. G. Minyaeva^{*a*}, M. S. Korobov^{*a*}, G. S. Borodkin^{*a*}, L. G. Kuzmina^{*b*}, and V. V. Mezheritsky^{*a*}

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090, Russia, Rostov-on-Don, pr. Stachki 194/2 ^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 119991, Russia, Moscow, Leninskiy pr. 31 *e-mail: niomelichkin@sfedu.ru

> Received June 20, 2018 Revised June 20, 2018 Accepted July 7, 2018

The acylation of N-substituted derivatives of the 3-methyl-1*H*-1,2-diazaphenalene of naphthalene and acenaphthene series with trifluoroacetic anhydride leads to the formation of mono- and di-acylation products. Despite the presence of massive substituents at the "pyrrole" nitrogen atom, the substitution occurs at the ninth carbon atom, which is confirmed by X-ray diffraction data.

Keywords: 1,2-diazaphenalene, electrophilic substitution, trifluoroacetylation, X-ray analysis