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  $^{a}$ 

<sup>а</sup> НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2
\*e-mail: niomelichkin@sfedu.ru

<sup>b</sup> ФГБУН 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 раз-

вития 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].

### Схема 1.

$$\begin{array}{c}
R \\
N \\
N \\
Me
\end{array}$$

$$(CF_3CO)_2O \\
CH_2Cl_2$$

$$F_3C$$

$$0$$

$$R \\
N \\
N \\
Me$$

$$2a-2e$$

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-1*H*-1,2-диазафеналенами нафталинового и аценафтенового рядов с образованием продуктов как N-, так и C-ацилирования, причем C-ацилирование идет по С<sup>9</sup> атому и образующийся продукт стабилизируется внутримолекулярной водородной связью[12].

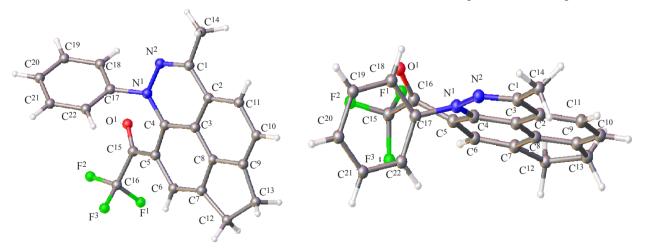
Кроме того, мы показали, что трифторуксусный ангидрид в мягких условиях взаимодействует с 1-этил-3-метил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналеном с образованием 1-этил-3-метил-6-метокси-7,9-дитрифторацетил-1*H*-1,2-диазафеналена, строение которого подтверждено данными рентгено-структурного анализа [13].

Как и ожидалось, замещенные по атому азота  $N^1$  1,2-диазафеналены аценафтенового ряда (3-метилацеперидазины) **1**а-**1**е взаимодействуют с трифторуксусным ангидридом также в

мягких условиях. При выдерживании 1-*R*-3-метилацеперидазинов **1a**, **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  $^{1}$ Н, кроме соответ-



Строение молекулы 2d в двух проекциях.

#### Схема 2.

R N Me
$$(CF_3CO)_2O$$

$$CH_2Cl_2$$

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

ствующих сигналов протонов заместителей при "пиррольном" атоме азота и этиленового мостика, присутствуют два однопротонных дублета  $C^4$  и  $C^5$  и синглет  $C^8$  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 PCA 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  $0^\circ$ ; наибольшие из них  $C2-C^3-C^4-N^1$  и  $C^3-C^4-N^1-N^2$  составляют  $-6.7(1)^\circ$  и  $8.8(1)^\circ$ , соответственно. Это искажение планарности обусловлено стерическими взаимодействиями между трифторацетильным и фенильным заместителями. Действительно, расстояние между

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

Связь	d	Связь	d	
N1-N2	1.391(1)	C4-N1	1.379(1)	
$N^2-C^1$	1.300(1)	N1-C17	1.438(1	
$C^{1}$ – $C^{2}$	1.450(1)	O <sup>1</sup> –C <sup>15</sup>	1.215(1)	
$C^2 - C^3$	1.413(1)	C5-C15	1.459(1)	
C3-C4	1.422(1)			

атомами  $C^{15}$  и  $C^{17}$  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  $C^{15}$  и  $C^{17}$  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  $C^5$ – $C^{15}$  и  $N^1$ – $C^{17}$ ; 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 **3a**, **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

№	Ядро	4	5	7	8	9
4b	<sup>1</sup> H	7.30	7.47		7.83	
	13C	112.4	119.2	108.2	131.68	103.9
5b	<sup>1</sup> H	7.16	7.27	7.24	7.69	
	13C	110.43	116.67	109.06	127.39	105.20

**Таблица 2.** Характеристические химические сдвиги  ${}^{1}$ H и  ${}^{13}$ C, определенные в HMBC экспериментах, соединений **4b** и **5b** в CDCl<sub>3</sub>

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  $^{1}$ Н спектре, зарегистрированном в CDCl $_3$ , в ароматической его части присутствовали четыре дублета протонов нафталинового ядра. Молекулярная масса соединения составляла 336 Да.

Аналогичная картина наблюдалась и для соединения **3а**, 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 N<sup>1</sup>.

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

Вторые соединения – монозамещенные трифторацетильные производные диазафеналенов **5a** 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  $N^1$  несмотря на то, что максимальная электронная плотность находится на  $C^9$ . Например, действие трифторуксусной кислоты приводит к устойчивым в растворах протонированным в 7-е положение  $\sigma$ -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  $N^2$ , 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 <sup>1</sup>Н записаны на приборе BrukerDPX-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<sup>-1</sup>: 1655, 1609, 1123, 704. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.39 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.28 с (3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.3 м

- (4H,  $\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_2$ ), 7.13 д (1H,  $\underline{\text{H}}^5$ ,  $J_{5,4}$  7.75  $\Gamma$ ц), 7.35 с (1H,  $\underline{\text{H}}^8$ ), 7.45 д (1H,  $\underline{\text{H}}^4$ ,  $J_{4,5}$  7.41  $\Gamma$ ц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{\text{отн}}$ %): 318 [M<sup>+</sup>] (85).
- **3-Метил-1-этил-9-трифторацетил-1***H*-аценафто[5,6-*de*]пиридазин (3-метил-1-этил-9-трифторацетилацеперидазин) **2b.** Выход 95.8% красного вещества с т.пл. 131.5–135°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1655, 1636, 1133, 702. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.47 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.37 м (4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.72 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.18 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J_{5,4}$  7.9 Гц), 7.41 с (1H, H<sup>8</sup>), 7.51 д (1H, H<sup>4</sup>,  $J_{4,5}$  7.57 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{\text{ОТH}}$ %): 332 [ $M^+$ ] (100).
- **3-Метил-1-пропил-9-трифторацетил-1***Н*-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<sup>-1</sup>: 2925, 1656, 1407, 700. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.71 т (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 т (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.30 м (4H, <u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></u>), 3.62 т (2H, <u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></u>CH<sub>3</sub>), 7.1 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J_{5,4}$  7.4 Гц), 7.33 с (1H, H<sup>8</sup>), 7.43 д (1H, H<sup>4</sup>,  $J_{4,5}$  7.56 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{\rm OTH}$ %): 346 [ $M^+$ ] (100).
- **3-Метил-1-фенил-9-трифторацетил-1** *Н*-аценафто[5,6-*de*] пиридазин (3-метил-1-фенил-9-трифторацетилацеперидазин) **2d.** Выход 62.1% тёмно-красных кристаллов с т.пл. 196.5—199.5°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2923, 1663, 1411, 1111. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.34 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.3 м (4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 7.05 д (1H,  $\underline{\text{H}}^5$ ,  $J_{5,4}$  7.41 Гц), 7.19 с (1H,  $\underline{\text{H}}^8$ ), 7.19 м (2H,  $\underline{\text{H}}^4$ ,  $\underline{\text{H}}^8$ ), 7.38 м (5H, N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{\text{Отн}}$ %): 380 [ $M^+$ ] (78).
- **3-Метил-1-бензил-9-трифторацетил-1***Н*-аценафто[5,6-*de*]пиридазин (3-метил-1-бензил-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  $^{1}$ H (CDCl $_{3}$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.41 с (3H, 3-CH $_{3}$ ), 3.26 м (4H,  $_{2}$ CH $_{2}$ ), 5.24 с (2H, N- $_{2}$ C- $_{6}$ H $_{5}$ ), 6.86 д (1H, H $^{5}$ ,  $J_{5,4}$  7.41 Гц), 7.12 м (5H, N-CH $_{2}$ -C- $_{6}$ H $_{5}$ ), 7.17 с (1H, H $^{8}$ ), 7.45 д (1H, H $^{4}$ ,  $J_{4,5}$  7.41 Гц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{0TH}$ %): 394 [ $I_{0TH}$ ] (78).
- **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-метокд

си-1H-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 выли**3** вали в воду. Отделяли органический слой, промывали водой, сушили, упаривали растворитель. Получали 45 мг (43%) оранжевого вещества с т.пл. 183–185°С (из этанола). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1605, 1588. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.51 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.41 с (3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.97 с (3H, O-CH<sub>3</sub>), 7.29 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J_{5,4}$  8.53  $\Gamma$ ц), 7.50 д(1H, H<sup>4</sup>,  $J_{4,5}$  8.38  $\Gamma$ ц), 7.81м (1H, H<sup>8</sup>, J 1.58  $\Gamma$ ц). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 418  $[M^+]$  (63).

(б) К раствору 58 мг (0.25 ммоль) 1,3-диметил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафеналена **3а** 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-1H-1,2-диаза-фенален **4a**. 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 **5a** — выход 19.7%, т.пл.155—156°С (из этанола). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1633, 1618. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.51 с (3H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.39 с (3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.09 с (3H, O-CH<sub>3</sub>), 7.24 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J_{5,4}$  8.37  $\Gamma$ ц), 7.37 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.39 д (1H, H<sup>4</sup>,  $J_{4,5}$  8.31  $\Gamma$ ц), 7.74 кв (1H, H<sup>8</sup>, J 2.09  $\Gamma$ ц). 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, сущили, 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-1H-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<sup>-1</sup>: 1633, 1617. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.37 т (3H,  $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2$ ), 2.48 с (3H, 3CH<sub>3</sub>), 3.59 м (2H,  $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2$ ), 4.04 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 7.21 д (1H,  $\underline{\text{H}}^7$ ,  $J_{7,8}$  8.29  $\Gamma$ ц), 7.26 д (1H,  $\underline{\text{H}}^4$ ,  $J_{4,5}$ 8.53  $\Gamma$ ц), 7.33 д (1H,  $\underline{\text{H}}^5$ ,  $J_{5,4}$  8.27  $\Gamma$ ц), 7.70 кв (1H,  $\underline{\text{H}}^8$ ,  $J_2$ .14 $\Gamma$ ц). 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].

 $C_{22}H_{15}F_3N_2O$  (M = 380.36 г/моль): триклинная сингония, пр. гр. P1 (по. 2), a = 9.3548(3) Å, b = 9.5190(3) Å, c = 11.2012(4) Å,  $\alpha$  = 65.8340(10)°,  $\beta$  = 72.3630(10)°,  $\gamma$  = 71.8670(10)°, V = 846.92(5) ų, Z = 2, T = 150(2) K,  $\mu$ (Mo $K_a$ ) = 0.115 мм $^{-1}$ ,  $D_{calc}$  =

 $1.492 \text{ г/см}^3$ , 9460 измеренных отражений ( $4.68^\circ \le 2\theta \le 58^\circ$ ), 4497 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0136$ ,  $R_{\sigma} = 0.0182$ ). 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.
- Елисевич Д.М., Ивашев М.Н., Околелова М.С., Лысенко Т.А., Патент РФ RU 2049090.
- 3. Межерицкий В.В., Пикус А.Л., Спасов А.А., Островский О.В., Дудченко Г.П., Косолапов В.А., *Хим.-фарм. Журнал.* **1998**, *I*, 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.
- 6. Елисевич Д.М., Межерицкий В.В.. Дорофеенко Г.Н. *ЖОрХ.* **1981**, *17*, 1751.
- Елисевич Д.М. Дис. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1982.
- 8. Юрчук Г.Г., Пожарский А.Ф. *XTC*. **1981**, *8*, 1106-1113.
- 9. Пожарский А.Ф., Боровлев И.В., Кашпаров И.С. *XГС*. **1975**, *4*, 543.
- 10. Пожарский А.Ф., Королева В.Н., *XГС*. **1975**, *4*, 550.
- 11. Омеличкин Н.И., Миняева Л.Г., Межерицкий В.В. *ЖОрХ.* **2016**, 52, 576. [Omelichkin N.I., Minyaeva L.G., Mezheritskii V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 562.]
- 12. 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.]
- 13. 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.
- 15. 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<sup>a, \*</sup>, L. G. Minyaeva<sup>a</sup>, M. S. Korobov<sup>a</sup>, G. S. Borodkin<sup>a</sup>, L. G. Kuzmina<sup>b</sup>, and V. V. Mezheritsky <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090, Russia, Rostov-on-Don, pr. Stachki 194/2 <sup>b</sup> 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