УДК 547.655.6, 547.759.3

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-1,4-НАФТОХИНОНОВ С 2,2-ДИГИДРОКСИ-1*Н-*ИНДЕН-1,3(2*H*)-ДИОНОМ

© 2019 г. Л. М. Горностаев<sup>*a*, \*, О. И. Фоминых<sup>*a*</sup>, Т. И. Лаврикова<sup>*a*</sup>, Ю. Г. Халявина<sup>*a*</sup>, Ю. В. Гатилов<sup>*b*, *c*</sup>, Г. А. Сташина<sup>*d*, \*\*</sup></sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева», 660049, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89 \*e-mail: gornostaev@kspu.ru

<sup>b</sup> ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

<sup>с</sup> ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

<sup>d</sup> ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 47 \*\*e-mail: galina stashina@chemical-block.com

> Поступила в редакцию 05 мая 2019 г. После доработки 15 сентября 2019 г. Принята к публикации 20 сентября 2019 г.

Взаимодействие 2-амино-1,4-нафтохинонов с нингидрином при 50–60°С в уксусной кислоте приводит к 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионам. Эти продукты выделяются в виде гидратов, а при их нагревании в ДМСО с метансульфокислотой или в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты превращаются в 13-R-бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионы. Скорость превращения 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионов в 13-R-бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионов в 13-R-бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионы в растворах серной кислоты в уксусной кислоты в уксусной кислоте имеет линейную зависимость от функции кислотности Гаммета.

Ключевые слова: 2-алкиламино-1,4-нафтохиноны, 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2b]индол-6,11,12(11bH)-трионы, 13-R-бензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12(13H)-трионы, 2,2-дигидрокси-1H-инден-1,3(2H)-дион, домино-реакции, кислотный катализ.

DOI: 10.1134/S0514749219110132

Ранее нами показано, что 2-R-амино-1,4-нафтохиноны (1) при нагревании с 2,2-дигидрокси-1*H*инден-1,3(2*H*)-дионом (нингидрином) в ДМСО с метансульфокислотой или растворе *пара*-толуолсульфокислоты в уксусной кислоте превращаются в 13-R-бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)трионы (**3**) (схема 1) [1, 2].

Предполагалось, что превращения  $1 \rightarrow 3$  включают образование 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионов (2) [2, 3].

Описан способ получения 4b,11b-дигидрокси-5-R-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12-(11b*H*)-трионов (**2**) из 2-(2-гидрокси-1,3-диоксо2,3-дигидро-1*H*-инден-2-ил)нафталин-1,4-дионов (**4d**, **f**) (схема 2), структура диола **2d** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (PCA) [4].

На основе циклических енаминов и нингидрина получены продукты, обладающие противоопухолевыми, цитотоксическими и флуоресцентными свойствами, структурно подобные веществам 2–3 (схема 3) [5–7].

Поэтому целью данной работы является изучение реакций 2-амино-1,4-нафтохинонов 1 с нингидрином в различных условиях, поиск оптимальных путей образования диолов 2 и превращения их в кумарины 3.

#### Схема 1.



Установлено, что 2-амино-1,4-нафтохиноны (**1а–j**) реагируют с нингидрином при нагревании до 50–60°С в уксусной кислоте. Полученные продукты – 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионы (**2а–j**) – выделяются с довольно высоким выходом.

В отдельных опытах показано, что при проведении реакций  $1 \rightarrow 2$  в смеси изопропилового спирта и уксусной кислоты последняя существенно ускоряет взаимодействие (см. экспериментальную часть). Диолы 2a-j при нагревании в ДМСО с метансульфокислотой превращаются в 13-R-бензо-[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионы (**3а–j**) (схема 4).

На примере соединения **3с** установлено, что кумариновый цикл легко расщепляется водным раствором щелочи с образованием 2-(1-бутил-3-гидрокси-4,9-диоксо-4,9-дигидро-1*H*-бензо[*f*]ин-дол-2-ил)бензойной кислоты (**5**) (схема 5).

Продукт 5 легко превращается в кумарин 3с при обработке уксусным ангидридом. Легкость протека-



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 11 2019



R = H(a), Pr(b), Bu(c, f, j), i-Bu(d), 3-Me-Bu(e); X = H(a, b, c, d, e), OH(f, j).

Схема 5.



ния реакции **3с**→**5**, на наш взгляд, может быть использована для расщепления кумаринового цикла другими нуклеофилами и получения продуктов, перспективных для испытаний биологической активности.

Строение веществ 2a-j подтверждено физикохимическими методами. УФ-спектры продуктов 2a-j подобны спектрам 2-амино-1,4-нафтохинонов (1), но длинноволновые максимумы поглощения продуктов 2a-j смещены батохромно на 20 нм. Отнесение сигналов протонов и ядер <sup>13</sup>С произведено на основе данных двумерной ЯМРспектроскопии (рис. 1).

Характерно, что в ПМР-спектрах диолов **2а–** сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота, представлены двумя мультиплетами вследствие их диастереотопии [8].

Согласно данным РСА, 4b,11b-дигидрокси-4b,5дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)- трионы (2d, е) выделяются в виде гидратов, причем молекула воды локализована в гидрофильном фрагменте диолов 2d, е рядом дигидропиррольного фрагмента.

Геометрия остова молекул **2е** в триклинной и моноклинной модификациях кристаллогидратов **2е** близка к геометрии остова молекулы **2d** [4]. Отметим следующее чередование в кристаллах **2е** – в одной молекуле оба гидроксила взаимодействуют с  $H_2O$  (рис. 2а), в другой молекуле с  $H_2O$  взаимодействует только один гидроксил. В результате с помощью этих водородных связей образуются слои (рис. 2б), в которых пирролидиновые циклы приближены к молекулам воды и друг к другу. В водородных связях с участием молекул воды расстояния  $O(H_2O)$ ...O (**2e**) находятся в интервале 2.63–3.00 Å, что по Штайнеру [9] соответствует средним связям (2.5–3.2 Å) с энергией 16.74–71.13 кДж/моль. В кристалле **2d** оба гидроксила





(б)

**Puc. 1.** Фрагмент спектра ЯМР НМВС  ${}^{1}H{-}^{13}C$  (а) и основные корреляции в спектрах ЯМР НМВС  ${}^{1}H{-}^{13}C$  (б) 5-бутил-4b,11bдигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-триона (**2c**).

также связаны с молекулами воды, но с образованием цепочек молекул. Другое различие кристаллов **2e** и **2d** связано с различной стехиометрией –  $2e:H_2O$  1.81:1 и 2:1 против 1:1 в **2d**:H<sub>2</sub>O.

Заметим, что вещества **2b–j** при нагревании в интервале 100–130°С плавятся, а при дальнейшем нагревании преобразуются в новые твердые продукты **3b–j**, температура плавления которых составляет свыше 260°С. При этом данные термического анализа, приведенные для 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионов (**2a**, **b**, **e**) в атмосфере гелия, свидетельствуют о том, что при нагревании от 80 до 120°С молекулы исследуемых веществ теряют примерно одну молекулу воды, а до достижения температуры плавления кумаринов **3а–е** имеет место потеря еще одной молекулы воды. Энтальпия дегидратации веществ **2a**, **b**, **e** составляет ~ (-34–42) кДж/моль, что может свидетельствовать о прочных водородных связях между молекулами воды и диолами **2а-ј**.

Превращение 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионов (2) в 13-R-бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)-трионы (3) препаративно проводили в растворе, состоящем из ДМСО и метансульфокислоты. На примере превращения 5-бутил-4b,11bдигидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-триона (2c) в 13-бутилбензо[f]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трион (3c) в среде ледяной уксусной кислоты, содержащей различные количества серной кислоты при 60±0.1°С, нами установлено, что скорость реакции зависит от функции кислотности Гаммета. Прямопропорциональная зависимость log  $k_{3\phi}/H_0$  указывает на инициирование процесса 2-3 протонированием исходных веществ [10, 11]. Кислотный катализ также имеет место в случае превращения исходных



**Рис. 2.** Молекулярная структура 4b,11b-дигидрокси-5-изоамил-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-триона (**2e**), моноклинный кристалл. Показана одна из 2 независимых молекул и ближайшие к ней молекулы воды (а). Упаковка молекул в кристалле (б).

2-бутиламино-1,4-нафтохинонов (1с) в 5-бутил-4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено-[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трионы (2с). Так, период полупревращения ( $\tau_{0.5}$ ) реакции 1с $\rightarrow$ 2с, проводимой в смеси изопропанола с уксусной кислотой (пропанол-2–уксусная кислота, 1:1) при 50±0.1°С, составил 65 мин, в то время как в среде ледяной уксусной кислоты при той же температуре время полупревращения 1с $\rightarrow$ 2с  $\tau_{0.5}$  3 мин.

Таким образом, в отличие от данных работы [2], нами впервые показано, что первичными продуктами взаимодействия 2-R-амино-1,4-нафтохинонов с нингидрином являются 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12-(11bH)трионы (2), которые в присутствии сильных кислот превращаются в 13-R-бензо[*f*]изохромено-[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионы (3). Прямопропорциональная зависимость  $\log k_{ab}/H_0$  свидетельствует об участии в реакции 2→3 протонированной формы исходных диолов 2 (схема 6), что согласуется с домино-механизмом, предложенным как в работе [2], так и в других работах [12, 13], в которых изучали превращения продуктов взаимодействия енаминов с нингидрином в соответствующие кумарины.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С записывали на спектрометре Bruker DRX (Германия) (500 и 125 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт Ме<sub>4</sub>Si. УФ-спектры регистрировали на приборе Evolution 300 (Англия) (кюветы 10 мм) в EtOH для соединений **2а–е** (10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>), для соединений **2f**, **5** (5×10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>). Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan МАТ 8200 (Германия) (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000 (Италия). Температуры плавления определены на микронагревательном столике Boetius (Германия). Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов проводили методом TCX на пластинах Silufol UV-254 (элюент толуол–ацетон, 10:1).

Данные термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) получали на приборе NETZSCH STA 409 (Германия) со скоростью нагрева 10°С/мин при потоке гелия 30 мл/мин. Калибровку температуры и теплового потока проводили в соответствии со стандартом ISO 11357-1. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus Thermal Analysis.





Кинетику реакций 1-2 и 2-3 изучали спектрофотометрически на примере 2-бутиламино-1,4-нафтохинона (1с). Кинетику реакции 2-бутиламино-1,4-нафтохинона (1с) с нингидрином изучали в среде ледяной уксусной кислоты в смеси с изопропанолом (1:1) в сравнении с чистой ледяной уксусной кислотой. Реакцию проводили в термостатируемой колбе при температуре 50±0.1°С. Начальная концентрация субстрата составляла 6.25 10<sup>-2</sup> моль/л. В определённые промежутки времени из реакционной колбы отбирали пробы по 0.2 мл и разбавлением доводили концентрацию до значения С 10<sup>-4</sup> моль/л. В подготовленных таким образом пробах спекрофотометрически фиксировали изменение концентрации исходного амина 1с в длинноволновом максимуме поглощения при 450 нм.

Кинетику реакции превращения 4b.11bдигидрокси-5-бутил-4b,5-дигидробензо[*f*]индено [1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-триона (**2c**) 13в бутилбензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12-(13H)трион (3с) изучали спектрофотометрически в смеси серной и уксусной кислот с определенными значениями функции кислотности Гаммета (при  $H_0 =$ -1÷3) [14] методом отбора проб. Реакцию проводили в термостатируемой колбе при температуре 60±0.1°С. Начальная концентрация субстрата составляла 10<sup>-3</sup> моль/л. В определённые промежутки времени из реакционной колбы отбирали пробы по 1 мл и разбавляли раствором серной кислоты в уксусной кислоте. После десятикратного разбавления спекрофотометрически фиксировали изменение концентрации продукта **3с** в длинноволновом максимуме поглощения при 430–440 нм.

Расчет периода полупревращения и констант скорости реакции осуществляли по общепринятым методикам [15].

Рентгеноструктурное исследование соединения 2е (кристаллы триклинной и моноклинной сингонии) проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker Kappa Apex II CCD» (Германия) с графитовым монохроматором с использованием МоК<sub>а</sub> излучения (0.71073 Å). Учет поглощения проведен по программе SADABS. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные факторы неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Атомы водорода молекул воды локализовать не удалось. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL. Координаты атомов и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе структурных данных.

Триклинные кристаллы соединения **2e**,  $C_{24}H_{21}NO_5 \cdot 1.81H_2O$ , *M* 436.07, при *T* 296 K, пространственная группа *P*-1, *a* 16.456(2) Å, *b* 16.597(2) Å, *c* 17.419(2) Å,  $\alpha$  89.776(5),  $\beta$  66.436(5),  $\gamma$  88.756(5)°, V 4359.8(9) Å<sup>3</sup>, Z 8,  $d_{\text{calc}}$  1.298 г·см<sup>-3</sup>,  $\mu$  0.095 мм<sup>-1</sup>, область сканирования 1.2° <  $\theta$  < 25.3°, количество измеренных отражений 64228, число независимых отражений 15906 ( $R_{\text{int}}$  0.0776), число наблюдаемых отражений 9639 с  $I > 2\sigma(I)$ , число уточняемых параметров 1166,  $R_1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] 0.0977,  $wR_2$  0.3271, S 0.91 по всем отражениям (ССDС 1914305) [16].

Моноклинные кристаллы соединения **2e**,  $C_{24}H_{21}NO_5 \cdot 2H_2O$ , *M* 439.45, при *T* 296 K, пространственная группа *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* 16.4430(17) Å, *b* 16.6009(15) Å, *c* 17.4205(15) Å, β 113.554(3)°, *V* 4359.1(7) Å<sup>3</sup>, *Z* 8, *d*<sub>calc</sub> 1.339 г·см<sup>-3</sup>, µ 0.099 мм<sup>-1</sup>, область сканирования 1.3° <  $\theta$  < 26.6°, количество измеренных отражений 48852, число независимых отражений 9015 (*R*<sub>int</sub> 0.0755), число наблюдаемых отражений 5136 с *I* > 2 $\sigma$ (*I*), число уточняемых параметров 585, *R*<sub>1</sub> [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)] 0.0961, *wR*<sub>2</sub> 0.3328, *S* 1.01 по всем отражениям (ССDС 1914304) [16].

Исходные 2-алкиламино-1,4-нафтохиноны (**1а–ј**) синтезировали по известной методике [17, 18], коммерческий 2,2-дигидрокси-1*H*-инден-1,3(2*H*)-дион (нингидрин) фирмы «ВЕКТОН» использовали без дополнительной очистки.

**4b,11b-Дигидрокси-5-R-4b,5-дигидробензо[/]**индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11b*H*)-трионы (2а-е) (*общая методика*). Соответствующий 2-алкиламино-1,4-нафтохинон **1** (5 ммоль) и 0.89 г (5 ммоль) нингидрина в 20 мл ледяной уксусной кислоты выдерживали при перемешивании в течение 15–20 мин при 50–60°С. После охлаждения реакционную смесь выливали в 100 мл льда с водой. Выпавший осадок красного цвета отфильтровывали, промывали водой.

**4b**,**11b**-Дигидрокси-4b,**5**-дигидробензо[*f*]индено[**1**,**2**-*b*]индол-6,**11**,**12**(**11**b*H*)-трион (**2**а). Выход 1.16 г (77%), оранжевые кристаллы; т.пл. 220–224°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 6.25 с (1H, С<sup>*11b*</sup>OH), 6.90 с (1H, С<sup>4b</sup>OH), 7.58 т (1H, H<sup>3</sup>, *J* 7.4 Гц), 7.67 т (1H, H<sup>8</sup>, *J* 7.5 Гц), 7.71 д (1H, H<sup>1</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.81 т (1H, H<sup>9</sup>, *J* 7.5 Гц), 7.85 т (1H, H<sup>2</sup>, *J* 7.5 Гц), 7.88 д (1H, H<sup>7</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.93 д (1H, H<sup>10</sup>, *J* 7.7 Гц), 8.00 д (1H, H<sup>4</sup>, *J* 7.8 Гц), 9.90 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 85.40 (С<sup>*11b*</sup>), 93.13 (С<sup>*4b*</sup>), 111.02 (С<sup>*11a*</sup>), 122.88 (С<sup>*1*</sup>), 125.42 (С<sup>7</sup>), 125.49 (С<sup>*10*</sup>), 125.83 (С<sup>4</sup>), 130.34 (С<sup>3</sup>), 130.96 (С<sup>*10a*</sup>), 132.00 (С<sup>8</sup>), 134.20 (С<sup>6a</sup>), 133.66 (С<sup>4a</sup>), 135.01 (С<sup>9</sup>), 136.06 (С<sup>2</sup>), 149.40 (С<sup>5a</sup>), 149.74 (С<sup>*12a*</sup>), 176.75(С<sup>*11*</sup>), 179.77 (С<sup>6</sup>), 197.44 (С<sup>*12*</sup>). УФ-спектр,  $\lambda_{макс}$ , нм (log ε): 206 (4.37), 240 (4.31), 275 (4.26), 495 (3.32). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 333 (100.0) [*M*]<sup>+</sup>, 315 (43.4), 305 (23.4), 261 (21.8), 105 (45.9), 104 (40.7), 77 (42.5), 76 (61.5), 28 (52.7). Найдено, %: С 64.95; Н 3.70; N 43.39. С<sub>19</sub>Н<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 64.74; Н 3.50; N 3.81. *M* 333.30 + H<sub>2</sub>O.

4b,11b-Дигидрокси-5-пропил-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трион **(2b).** Выход 1.28 г (68%), красные кристаллы: т.пл. 138–140°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.98 т (3Н, Н<sup>15</sup>. J 7.4 Гц), 1.52–1.61 м (1Н, Н<sup>14a</sup>), 1.75–1.84 м (1Н, Н<sup>14b</sup>), 3.90–3.96 м (1Н, Н<sup>13a</sup>), 4.02–4.08 6.33 м (1Н, Н<sup>13b</sup>), 6.37 с (1H, С<sup>11b</sup>OH), 7.20 с (1H, С<sup>4b</sup>OH), 7.62 т (1H, H<sup>3</sup>, J 7.4 Гц), 7.68 т (1H, H<sup>8</sup>, J 7.5 Гц), 7.75 д (1H, H<sup>1</sup>, J 7.6 Гц), 7.80 т (1H, H<sup>9</sup>, J 7.5 Гц), 7.84 т (1H, H<sup>2</sup>, J 7.5 Гц), 7.89 д (1H, H<sup>7</sup>, J 7.7 Гц), 7.92 д (1H, H<sup>10</sup>, J 7.7 Гц), 8.04 д (1H, H<sup>4</sup>, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 11.38 (С<sup>13</sup>), 24.32 (С<sup>14</sup>), 44.99 (С<sup>13</sup>), 83.97 (С<sup>11b</sup>), 95.93 (С<sup>4b</sup>), 111.48 (С<sup>11a</sup>), 123.28 (С<sup>1</sup>),  $\begin{array}{l} 124.95 \ ({\rm C}^{10}), \ 125.05 \ ({\rm C}^{4}), \ 125.71 \ ({\rm C}^{7}), \ 130.65 \ ({\rm C}^{3}), \\ 131.48 \ ({\rm C}^{10a}), \ 131.93 \ ({\rm C}^{8}), \ 133.47 \ ({\rm C}^{6a}), \ 134.81 \ ({\rm C}^{9}), \\ 134.96 \ ({\rm C}^{4a}), \ 136.06 \ ({\rm C}^{2}), \ 146.58 \ ({\rm C}^{5a}), \ 148.20 \ ({\rm C}^{12a}), \end{array}$ 176.34 (С<sup>11</sup>), 180.60 (С<sup>6</sup>), 196.74 (С<sup>12</sup>). УФ-спектр, λ<sub>макс</sub>, нм (log ε): 210 (4.36), 240 (4.29), 275 (4.28), 495 (3.43). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 375 (100.0)  $[M]^+$ , 375 (100.0), 332 (23.7), 330 (19.1), 328 (25.7), 315 (33.2), 302 (26.7), 105 (77.3), 104 (92.4), 102 (27.3), 77 (61.4), 76 (91.9), 41 (32.1). Найдено, %: С 67.80; Н 4.57; N 3.34. С<sub>22</sub>Н<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>·Н<sub>2</sub>О. Вычислено, %: C 67.17; H 4.83; N 3.56. M 375.38+H<sub>2</sub>O.

5-Бутил-4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трион (2c). Выход 1.95 г (86%), красные кристаллы; т.пл. 115-120°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.97 т (3Н, Н<sup>16</sup>, J 7.4 Гц), 1.43 секстет (2Н, Н<sup>15</sup>, Ј 7.4 Гц), 1.48–1.58 м (1H, H<sup>14a</sup>), 1.73–1.83 м (2H, H<sup>14b</sup>), 3.93–4.00 м (1H, H<sup>13a</sup>), 4.07-4.14 м (1H, H<sup>13b</sup>), 6.36 с (1H, С<sup>11b</sup>OH), 7.20 с (1H, С<sup>4b</sup>OH), 7.62 т (1H, H<sup>3</sup>, J 7.4 Гц), 7.68 т (1Н, Н<sup>8</sup>, Ј 7.5 Гц), 7.75 д (1Н, Н<sup>1</sup>, Ј 7.6 Гц), 7.80 т (1H, H<sup>9</sup>, J 7.5 Гц), 7.84 т (1H, H<sup>2</sup>, J 7.6 Гц), 7.89 д (1H, H<sup>7</sup>, J 7.6 Гц), 7.92 д (1H, H<sup>10</sup>, J 7.6 Гц), 8.02 д (1H, H<sup>4</sup>, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 13.77  $(C^{16})$ , 19.89  $(C^{15})$ , 33.12  $(C^{14})$ , 43.25  $(C^{13})$ , 84.00  $(C^{11b})$ , 95.96  $(C^{4b})$ , 111.52  $(C^{11a})$ , 123.26  $(C^{1})$ , 124.96  $(C^{10})$ , 125.04  $(C^4)$ , 125.74  $(C^7)$ , 130.65  $(C^3)$ , 131.48  $(C^{10a})$ , 131.93  $(C^{\delta})$ , 133.48  $(C^{6a})$ , 134.82  $(C^{9})$ , 134.95  $(C^{4a})$ , 136.11  $(C^{2})$ , 146.54  $(C^{5a})$ , 148.17  $(C^{12a})$ , 176.31 (С<sup>11</sup>), 180.60 (С<sup>6</sup>), 196.73 (С<sup>12</sup>). УФ-спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (log ε): 209 (4.36), 241 (4.24), 276 (4.23), 495 (3.40). Масс-спектр, m/z ( $I_{0TH}$ , %): 389 (100.0) [M]<sup>+</sup>, 346 (82.7), 333 (46.3), 328 (97.5), 315 (74.7), 302 (21.9), 289 (32.2), 261 (31.0), 105 (22.8), 104 (23.8). Найдено, %: C 67.26; H 4.82; N 3.48.

С<sub>23</sub>Н<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>·Н<sub>2</sub>О. Вычислено, %: С 67.87; Н 5.15; N 3.44. *М* 389.41 + Н<sub>2</sub>О.

4b,11b-Дигидрокси-5-изобутил-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трион (2d). Выход 1.86 г (95%), красные кристаллы; т.пл. 120–124°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.92 д (3Н, Н<sup>16</sup>, *J* 6.7 Гц), 0.98 д (3Н, Н<sup>15</sup>, *J* 6.7 Гц), 2.14 септет (1Н, Н<sup>14</sup>, J 7.0 Гц), 3.83 д.д (1Н, Н<sup>13a</sup>, J 13.6, 7.0 Гц), 4.14 д.д (1H, H<sup>13b</sup>, J 7.0, 13.6 Гц), 6.41 с (1H, C<sup>11b</sup>OH), 7.12 с (1H, C<sup>4b</sup>OH), 7.61 т (1H, H<sup>3</sup>, J 7.6 Гц), 7.68 т (1H, H<sup>8</sup>, J 7.5 Гц), 7.74 д (1H, H<sup>1</sup>, J 7.6 Гц), 7.80 т (1H, H<sup>9</sup>, *J* 7.5 Гц), 7.83 т (1H, H<sup>2</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.89 д (1H, H<sup>7</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.91 д (1H, H<sup>10</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.99 д (1H, H<sup>4</sup>, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 20.14  $(C^{16})$ , 20.43  $(C^{15})$ , 29.49  $(C^{14})$ , 50.10  $(C^{13})$ , 83.99  $(C^{11b})$ , 95.74  $(C^{4b})$ , 112.12  $(C^{11a})$ , 123.02  $(C^{1})$ , 124.94  $(C^{10})$ , 125.02  $(C^4)$ , 125.80  $(C^7)$ , 130.61  $(C^3)$ , 131.56  $(C^{10a})$ , 132.05  $(C^8)$ , 133.34  $(C^{6a})$ , 134.87  $(C^{9,2})$ , 136.06  $(C^{4a})$ , 146.81  $(C^{5a})$ , 148.06  $(C^{12a})$ , 176.54  $(C^{11})$ , 180.84  $(C^6)$ , 196.87  $(C^{12})$ . УФ-спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (log  $\epsilon$ ): 209 (4.40), 242 (4.27), 277 (4.28), 497 (3.45). Maccспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 389 (100.0) [*M*]<sup>+</sup>, 346 (82.7), 333 (46.3), 302 (33.8), 328 (27.5), 315 (74.7), 302 (21.9), 105 (22.8), 104 (23.8), 102 (9.31), 77 (5.4), 76 (6.41). Найдено, %: С 67.84; Н 5.00; N 3.44. С<sub>23</sub>Н<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>·Н<sub>2</sub>О. Вычислено, %: С 67.87; Н 5.15; N 3.44. M 389.41+H<sub>2</sub>O.

4b,11b-Дигидрокси-5-изоамил-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трион **(2е).** Выход 1.81 г (89%), красные кристаллы; т.пл. 114–116°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.98 д (3Н, Н<sup>17</sup>, J 6.4 Гц), 1.00 д (3H, H<sup>16</sup>, J 6.4 Гц), 1.42 септет (1H, H<sup>15</sup>, J 6.5 Γμ), 1.70–1.80 м (2H, H<sup>14</sup>), 3.95–4.02 м (1H, H<sup>13a</sup>), 4.11–4.18 м (1H, H<sup>13b</sup>), 6.33 c (1H,  $C^{11b}OH$ , 7.19 c (1H,  $C^{4b}OH$ ), 7.62 T (1H,  $H^3$ , J 7.4  $\Gamma \mu$ ), 7.67 т (1H, H<sup>8</sup>, J 7.5 Гц), 7.75 д (1H, H<sup>1</sup>, J 7.6 Гц), 7.80 т (1H, H<sup>9</sup>, J 7.5 Гц), 7.85 т (1H, H<sup>2</sup>, J 7.6 Гц), 7.90 д (1H, H<sup>7</sup>, J 7.7 Гц), 7.93 д (1H, H<sup>10</sup>, J 7.6 Гц), 8.01  $\mu$  (1H, H<sup>4</sup>, J 7.8  $\Gamma$ u). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 22.34 [C<sup>16(17)</sup>], 22.60 [C<sup>16(17)</sup>], 26.18 (C<sup>15</sup>), 39.74 (C<sup>14</sup>), 42.12 (C<sup>13</sup>), 84.05 (C<sup>11b</sup>), 96.02 (C<sup>4b</sup>), 111.50 (C<sup>11a</sup>), 123.27 (C<sup>1</sup>), 124.97 (C<sup>10</sup>), 125.04 (C<sup>4</sup>), 125.76 (C<sup>7</sup>), 130.65 (C<sup>3</sup>), 131.50 (C<sup>10a</sup>), 131.93 (C<sup>8</sup>), 133.53 (C<sup>6a</sup>), 134.81 (C<sup>9</sup>), 134.97 (C<sup>4a</sup>), 136.08 (C<sup>2</sup>), 146.54 (C<sup>5a</sup>), 148.18 ( $C^{12a}$ ), 176.31 ( $C^{11}$ ), 180.59 ( $C^{6}$ ), 196.69 ( $C^{12}$ ). УФ-спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (log  $\epsilon$ ): 210 (4.40), 243 (4.26), 278 (4.25), 497 (4.63). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 403 (15.0) [*M*]<sup>+</sup>, 105 (44.5), 104 (44.1), 102 (15.5), 77 (41.7), 76 (55.5), 75 (12.8), 69 (11.9), 55 (42.4), 43 (100.00), 41 (87.7), 29 (35.8), 27 (34.0). Найдено, %:

С 68.72; Н 4.86; N 3.29. С<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 68.41; Н 5.43; N 3.33. *М* 403.44 + H<sub>2</sub>O.

5-Бутил-4b,7,11b-тригидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)-трион (2f). 2-(Бутиламино)-8-гидроксинафталин-1,4-дион (1f, 0.12 г, 0.5 ммоль) и 0.09 г (0.5 ммоль) нингидрина в 7 мл ледяной уксусной кислоты выдерживали при перемешивании в течение 15 мин при 50-60°С. После охлаждения реакционную массу выливали в 50 мл льда с водой. Выпавший осадок красного цвета отфильтровывали, промывали водой. Выход 0.2 г (94%), т.пл. 108-113°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.98 т (3Н, Н<sup>16</sup>, Ј 7.3 Гц), 1.45 секстет (2H, H<sup>15</sup>, J 7.4 Гц), 1.54–1.64 м (1H, H<sup>14a</sup>), 1.77–1.87 м (1H, H<sup>14b</sup>), 3.95–4.03 м (1H, H<sup>13a</sup>), 4.09–4.16 м (1H, H<sup>13b</sup>), 6.40 с (1H, C<sup>11b</sup>OH), 7.12 д (1H, H<sup>8</sup>, J 8.4 Гц), 7.25 с (1H, С<sup>4b</sup>OH), 7.43 д (1H, Н<sup>10</sup>, *J* 7.4 Гц), 7.63 т (1H, H<sup>2</sup>, J 7.5 Гц), 7.66 т (1H, H<sup>9</sup>, J 7.5 Гц), 7.76 д (1H, H<sup>I</sup>, J 7.6 Гц), 7.86 т (1H, H<sup>3</sup>, J 7.5 Гц), 8.04 д (1H, H<sup>4</sup>, J 7.8 Гц), 11.49 с (1H, C<sup>7</sup>OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, б, м.д.: 13.79 (С<sup>16</sup>), 19.90 (С<sup>15</sup>), 33.12 (С<sup>14</sup>), 43.43 (C<sup>13</sup>), 83.83 (C<sup>11b</sup>), 96.06 (C<sup>4b</sup>), 111.70 (C<sup>11a</sup>), 115.49  $(C^{6a}), 117.37 (C^{10}), 122.03 (C^8), 123.25 (C^1), 125.04$  $(C^4)$ , 130.68  $(C^2)$ , 134.04  $(C^{10a})$ , 134.93  $(C^{4a})$ , 136.14 (C<sup>3</sup>), 137.47 (C<sup>9</sup>), 146.48 (C<sup>5a</sup>), 148.12 (C<sup>12a</sup>), 160.67 (1C, C<sup>7</sup>), 175.61 (1C, C<sup>11</sup>), 184.81 (1C, C<sup>6</sup>), 196.61 (1C, C<sup>12</sup>). УФ-спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (log  $\epsilon$ ): 206 (3.06), 241 (2.84), 270 (2.66), 306 (2.46), 428 (2.19). Maccспектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 405 (100.0)  $[M]^+$ , 387 (16.4), 344 (26.7), 331 (45.7), 245 (20.7), 202 (14.7), 41 (21.55), 29 (34.5). Вычислено, %: С 65.25; Н 4.96; N 3.31. C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. Найдено, %: С 64.95; Н 4.11; N 3.35. *M* 405.41 + H<sub>2</sub>O.

13-R-Бензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)-трионы (3b–е). *a*. Соответствующий 4b,11bдигидрокси-5-R-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11*bH*)-трион (2b–е, 5 ммоль) выдерживали в смеси 25 мл ДМСО и 2 мл метансульфокислоты при перемешивании в течение 30 мин при 140–150°С. Выпавший после охлаждения до 20–25°С желто-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали 20–30 мл этанола, затем водой и вновь этанолом. Спектральные характеристики (ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФспектроскопия, РСА, масс-спектрометрия и элементный анализ) выделенных веществ **3b–е** совпадают с характеристиками, приведенными в работе [1].

**13-Бутилбензо**[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)-трион (3с). *б*. К раствору 0.39 г (1 ммоль) 2-(1-бутил-3-гидрокси-4,9-диоксо-4,9-дигидро-1*Н*бензо[*f*]индол-2-ил)бензойной кислоты в 10 мл пиридина добавляли 1 г (9 ммоль) уксусного ангидрида. Реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение 30–40 мин при 50°С. Охлажденную до 20–25°С реакционную массу вносили в смесь, состоящую из 50 г льда в 100 г воды, выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой. Выход 0.29 г (78%), т.пл. 286–288°С.

**13-Пропилбензо[***f***]изохромено[4**,**3**-*b***]индол-5**,**7**,**12**(*13H*)-трион (**3b**). Выход 1.29 г (72%), т.пл. 327–328°С, С<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>.

**13-Бутилбензо**[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)-трион (3с). Выход 1.81 г (95%) по методу *a*, т.пл. 286–288°С, С<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>.

**13-Изобутилбензо**[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трион (3d). Выход 1.48 г (78%), т.пл. 266–267°С, С<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>.

**13-(3-Метилбутил)бензо[***f***]изохромено[4,3-***b***]**индол-5,7,12(13*H*)-трион (**3е**). Выход 1.57 г (82%), т.пл. >350°С, С<sub>24</sub>Н<sub>1</sub>9NO<sub>4</sub>.

13-Бутил-8-гидроксибензо[f]изохромено[4,3*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трион (3j). 5-Бутил-4b.10.11bтригидрокси-4b,5-дигидробензо[*f*]индено[1,2-*b*]индол-6,11,12(11bH)-трион (2j, 0.12 г, 0.5 ммоль) выдерживали в смеси 4 мл ДМСО и 0.3 мл метансульфокислоты при перемешивании в течение 3 ч при 90°С. Выпавший после охлаждения до 20-25°С осадок желтого цвета отфильтровывали, промывали 20-30 мл этанола, затем водой и вновь этанолом. Выход 0.12 г (60%), т.пл. 280-283°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.97 т (3Н, Н<sup>17</sup>, *J* 7.3 Гц), 1.48 секстет (2H, H<sup>16</sup>, J 7.3 Гц), 1.85 секстет (2H, H<sup>15</sup>, J 7.3 Гц), 4.87 уш.с (2H, H<sup>14</sup>), 7.06 д (1H, H<sup>9</sup>, *J* 7.9 Гц), 7.47 д (1H, H<sup>11</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.52 т (1H, H<sup>10</sup>, *J* 7.6 Гц), 7.57–7.63 м (1Н, Н<sup>1</sup>), 7.90–7.96 м (2Н, Н<sup>2,3</sup>), 8.18 д (1H, H<sup>4</sup>, J 7.4  $\Gamma$ H), 12.18 c (1H, C<sup>8</sup>OH). CHERTP SIMP <sup>13</sup>C,  $\delta$ , M.d.: 13.18 (C<sup>17</sup>), 18.95 (C<sup>16</sup>), 31.42 (C<sup>15</sup>), 46.90 (C<sup>14</sup>), 114.80 (C<sup>7a</sup>), 118.91 (C<sup>11</sup>), 121.18 (C<sup>3</sup>), 121.35 (C<sup>6b</sup>), 123.84 (C<sup>9</sup>), 123.95 (C<sup>13a</sup>), 128.75 (C<sup>1</sup>), 128.84 (C<sup>12a</sup>), 131.48 (C<sup>4</sup>), 133.92 (C<sup>11a</sup>), 131.60 (C<sup>4a</sup>), 135.64  $(C^2)$ , 135.74  $(C^{13b})$ , 135.79  $(C^{10})$ , 135.94  $(C^{6a})$ , 159.50  $(C^{\delta})$ , 161.14  $(C^{5})$ , 174.65  $(C^{12})$ , 184.01  $(C^{7})$ . УФ-спектр, λ<sub>макс</sub>, нм (log ε): 230 (3.38), 243 (3.36), 296 (2.97), 337 (2.45), 424 (2.61). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %):  $387 (96.4) [M]^+$ , 344 (54.5), 303 (18.8), 331 (100.0), 190 (17.8), 57 (17.8), 41 (41.9), 29 (6.3). Вычислено, %: C 71.31; H 4.42; N 3.62; O 20.65. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Найдено, %: С 71.93; Н 4.37; N 3.81. М 387.40.

2-(1-Бутил-3-гидрокси-4,9-диоксо-4,9-дигидро-1*Н*-бензо[*f*]индол-2-ил)бензойная кислота (5). 13-Бутилбензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12-(13*H*)-трион (3с, 0.74 г, 2 ммоль) вносили в разогретую до 80°С смесь, состоящую из 15 мл ДМСО и 0.5 г КОН в 5 мл воды. и выдерживали при перемешивании в течение 2 ч. Охлажденную до 20-25°С реакционную массу выливали в смесь, состоящую из 50 г льда в 100 г воды и 10 мл НСІ (конц.), выпавший оранжевый осадок отфильтровывали, промывали водой. Выход 0.64 г (82%), т.пл. 98-101°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.67 т (3Н, Н<sup>13</sup>, J 7.3 Гц), 1.12 секстет (1H, H<sup>12</sup>, J 7.3 Гц), 1.45–1.57 м (2H, H<sup>11</sup>), 4.03–4.10 м (1H, H<sup>10a</sup>), 4.27–4.34 м (1H,  $H^{10b}$ ), 7.50 g (1H,  $H^{3'}$ , J7.5  $\Gamma$ u), 7.65 t (1H,  $H^{4'}$ , J7.7  $\Gamma$ u), 7.74т (1H, H<sup>5</sup>', *J* 7.5 Гц), 7.76–7.82 м (1H, H<sup>6.7</sup>), 8.04– 8.07 м (1H, H<sup>6',8</sup>, *J* 7.3 Гц), 8.10 д (1H, H<sup>5</sup>, *J* 7.0 Гц), 9.13 с (1H, C<sup>3</sup>OH), 12.50–13.30 уш.с (1H, C<sup>7'</sup>OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 13.30 (С<sup>13</sup>), 19.06 (С<sup>12</sup>), 31.71 (С<sup>11</sup>), 45.67 (С<sup>10</sup>), 114.17 (С<sup>3a</sup>), 123.52 (С<sup>9a</sup>), 125.59 (C<sup>8</sup>), 126.10 (C<sup>5</sup>), 128.29 (C<sup>1</sup>), 129.53 (C<sup>2</sup>), 129.71 (C<sup>4</sup>), 130.61 (C<sup>6</sup>), 132.07 (C<sup>5</sup>), 132.74 (C<sup>4a</sup>), 132.84 (C<sup>3</sup>), 132.97 [C<sup>6(7)</sup>], 133.26 (C<sup>2</sup>), 133.37  $[C^{6(7)}], 134.29 (C^{8a}), 141.60 (C^3), 167.25 (C^7), 173.15$ (C<sup>4</sup>), 180.02 (C<sup>9</sup>). УФ-спектр, λ<sub>макс</sub>, нм (log ε): 203 (2.93), 250 (2.90), 284 (2.75), 463 (2.27). Maccспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 389 (15.7) [*M*]<sup>+</sup>, 388 (22.3), 370 (52.1), 328 (18.2), 203 (21.3), 130 (14.7), 104 (33.1), 76 (14.2), 41 (38.0), 29 (42.9), Вычислено, %: С 70.94; Н 4.92; N 3.60. С23H19NO5. Найдено, %: С 70.36; H 3.89; N 3.68. M 389.41.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00663).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Горностаев Л.М., Халявина Ю.Г., Кузнецова А.С., Фоминых О.И., Тропина Д.А., Мурашова Е.В., Замилацков И.А., Чернышев В.В., *ЖОрХ*. 2016, *52*, 87. [Gornostaev, L.M., Khalyavina, Y.G., Kuznetsova, A.S., Fominykh, O.I., Tropina, D.A., Murashova, E.V., Chernyshev, V.V. *Russ. J. Org. Chem.*, 2016, *52*, 80.] doi 10.1134/S1070428016010152

- Zhou T., Pan G.-Y., Wang D.-L., Qian J.-H. *Hetero-cycles*. 2017, 94, 237. doi 10.3987/COM-16-13637
- Современные проблемы органической химии: материалы всероссийской науч. конф. с междунар. участием. Новосибирск, 4–9 июня 2017 г. Новосибирск: ФГБУН НИОХ СО РАН. 2017, 306.
- Горностаев Л.М., Фоминых О.И., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г., Гатилов Ю.В., Сташина Г.А. Изе. АН. Сер. хим. 2019, 1, 86. [Gornostaev L.M., Fominyh O.I., Lavrikova T.I., Khalyavina Yu.G., Gatilov Yu.V., Stashinad G.A. Russ. Chem. Bull. 2019, 1, 86.] doi 10.1007/s11172-019-2420-8
- Alchab F., Sibille E., Ettouati L., Bana E., Bouaziz Z., Mularoni A., Monniot E., Bagrel D., Jose J., Le Borgne M., Chaimbault P. *J. Enzyme Inhibit.Med. Chem.* 2016, *31*, 25. doi 10.1080/14756366.2016.1201480
- Pathak S., Das D., Kundu A., Maity S., Guchhait N., Pramanik A. *RSC Adv.* 2015, *5*, 17308. doi 10.1039/ c5ra01060h
- Bloch S., Nejman-Faleńczyk B., Pierzynowska K., Piotrowska E., Węgrzyn A., Marminon C., Bouaziz Z., Nebois P., Jose J., Le Borgne M., Saso L., Węgrzy G. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2018, 33, 639. doi 10.1080/14756366.2018.1444610
- Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, 188. [Silverstein R.M., Webster F.X. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2005, 171.]

- Steiner T. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48. doi 10.1002/ 1521-3773(20020104)41:1<48::aid-anie48>3.0.co;2-u
- Хоффман Р.В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979, 269. [Hoffmann R.W. Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1976.]
- Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакции. М.: Мир, 1972, 365. [Gammet L.P. Physical Organic Chemistry. Reaction rates, Equilibria and Mechanisms. New York, San Francisco, Düsseldorf, London, Mexico, Panama, Sydney, Toronto: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1970.]
- 12. Bullington J.L., Dodd J.H. J. Org. Chem. 1993, 58, 4833. doi 10.1021/jo00070a017
- Jiang B., Li Q.Y., Tu S.J., Li G. Org. Lett. 2012, 14, 5210. doi 10.1021/ol3023038
- Paul M., Hammett L. J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 2182. doi 10.1021/ja01302a027
- Эвери Г.Э. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978, 20, 48. [Avery H.E. Basic Reaction Kinetics and Mechanisms. Michigan: MACMILLAN, 1974.]
- 16. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), https://www.ccdc.cam.ac.uk/strucrures/
- 17. Rupert А.С. Пат. 614136 (1961). БЕЛ. С.А. 1962, 57, 15031.
- Бухтоярова А.Д., Рыбалова Т.В., Эктова Л.В. ЖОрХ.
  2010, 46, 860. [Bukhtoyarova, A.D., Rybalova, T.V., Ektova, L.V. Russ. J. Org. Chem. 2010, 46, 855.] doi 10.1134/S1070428010060126

## Peculiarities of Interaction of 2-Amino-1,4-naphthoquinones with 2,2-Dihydroxy-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dione

L. M. Gornostaev<sup>a,</sup> \*, O. I. Fominykh<sup>a</sup>, T. I. Lavrikova<sup>a</sup>, Yu. G. Khalyavina<sup>a</sup>, Yu. V. Gatilov<sup>b, c</sup>, and G. A. Stashina<sup>d,</sup> \*\*

<sup>a</sup> V.P. Astaf'ev Krasnoyarsk State Pedagogical University, 660049, Russia, Krasnoyarsk, ul. A. Lebedevoi 89 \*e-mail: gornostaev@kspu.ru

<sup>b</sup> N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva 9

<sup>c</sup> Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Pirogova 2

<sup>d</sup> N.D. Zelinsky Institute of the Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Leninsky pr. 47 \*\*e-mail: galina\_stashina@chemical-block.com

Received May 5, 2019; revised September 15, 2019; accepted September 20, 2019

The interaction of 2-amino-1,4-naphthoquinones with ninhydrin at 50–60°C in acetic acid leads to 4b,11bdihydroxy-4b,5-dihydrobenzo[f]indeno[1,2-b]indol-6,11,12(11bH)-trions. These products are isolated in the form of hydrates, and when heated in DMSO with methanesulfonic acid or in acetic acid in the presence of sulfuric acid, they turn into 13-R-benzo[f]isochromeno[4,3-b]indole-5,7,12(13H)-trions. The rate of conversion of 4b,11b-dihydroxy-4b,5-dihydrobenzo[f]indeno[1,2-b]indol-6,11,12(11bH)-trions to 13-R-benzo[f]isochromeno[4,3-b]indole-5,7,12(13H)-trions in solutions of sulfuric acid in acetic acid has a linear dependence on the acidity function of Hammett.

**Keywords:** 2-alkylamino-1,4-naphthoquinones, 4b,11b-dihydroxy-4b,5-dihydrobenzo[f]indeno[1,2-b]indole-6,11,12(11bH)-trions, 13-R-benzo[f]isohromeno[4,3-b]indole-5,7,12(13H)-trions, 2,2-dihydroxy-1H-inden-1,3-(2H)-dione, domino reactions, acid catalysis