

И. Мельника¹, К. Бриньгис¹, М. Каткевич^{1*}

СИНТЕЗ *N*-МЕТИЛКАРБАЗОЛОВ
ИЗ *N*-(2-ИОДАРИЛ)-*N*-МЕТИЛАНИЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ
трет-БУТОКСИДА КАЛИЯ И БРОМИДА ЖЕЛЕЗА(II)

Разработан эффективный и доступный метод получения *N*-метилкарбазолов из *N*-(2-иодарил)-*N*-метиланилинов. Циклизация происходит в присутствии *трет*-бутоксидка калия и бромида железа(II) по механизму радикального гомолитического замещения. Если заместители в арильных группах находятся в *мета*-положении по отношению к аминогруппе, образуются два региоизомера.

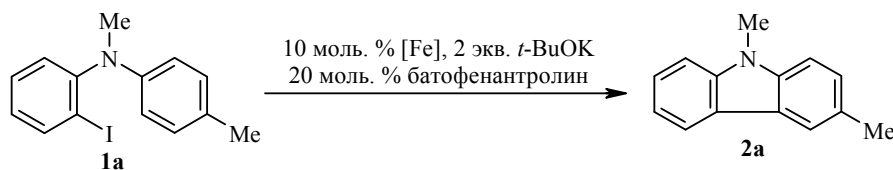
Ключевые слова: карбазол, внутримолекулярное образование диарильной связи, катализ железом(II), радикальное гомолитическое ароматическое замещение, циклизация.

Производные карбазолов являются основными составляющими структуры многих алкалоидов [1, 2]. Карбазолы широко применяются в медицине, электронике, химии полимеров. Например, эллиптицин используется в качестве противоопухолевого препарата [3, 4], карведилол – для лечения гипертензии, сердечной недостаточности и ишемической болезни сердца [5, 6]. Благодаря интенсивной флуоресценции карбазолы используются в качестве флуоресцентных маркеров раковых клеток [7], исследуются как перспективные материалы для солнечных батарей [8–10], оптоэлектроники [11–18] и проводящих полимеров [19, 20].

Методы получения карбазолов подробно рассмотрены в обзорных статьях [1, 2, 21]. Одним из методов синтеза карбазолов из α -галогендиариламинов является реакция гомолитического ароматического замещения, в которой радикалы инициируются при помощи УФ облучения, а реакция проводится в жидком аммиаке [22]. Относительно недавно были открыты новые методы генерации арилрадикалов из арилгалогенидов в присутствии *трет*-бутоксидов калия или натрия, диаминных лигандов [23–25] и солей железа [26–28]. Эти методы использовались для синтеза диарильных соединений, в котором источником второго арилкомпонента был растворитель [23–29], а также для внутримолекулярного образования диарильных связей, в результате чего были получены шести- и семичленные циклы [30, 31]. Так как в этих новых методах не требуется ни дорогих и токсичных реагентов, УФ облучения, использования жидкого аммиака, ни каких-либо других специальных способов генерации радикалов, мы решили проверить возможность их применения для замыкания центрального цикла карбазола.

Вначале нами была проведена реакция циклизации *N*-(2-иодфенил)-*N*-метиланилина (**1a**) в условиях, описанных в работе [26]: 10 моль. % Fe(OAc)₂, 20 моль. % батофенантролина (4,7-дифенил-1,10-фенантролина), *t*-BuOK при 80 °С в толуоле. При этом, однако, не наблюдалось ни образования карбазола **2a**, ни конверсии исходного соединения **1a** (табл. 1, опыт 1).

В результате замены толуола на пиридин карбазол **2a** образовался, но с достаточно низким выходом (табл. 1, опыт 2). Значительное увеличение выхода



Т а б л и ц а 1

Условия синтеза карбазола **2a**

Опыт	Соль железа	Батофенантролин	Температура, °С	Время, ч	Растворитель	Выход (ГХ)*, %
1	Fe(OAc) ₂	+	80	21	Толуол	0
2	Fe(OAc) ₂	+	80	21	Пиридин	29
3	Fe(OAc) ₂	+	110	21	Пиридин	82
4	FeBr ₂	+	110	21	Пиридин	86 (71)**
5	–	+	110	21	Пиридин	77
6	FeBr ₂	–	110	21	Пиридин	63
7	–	–	110	21	Пиридин	20
8	FeBr ₂	–	110	1	Пиридин	57
9	FeBr ₂	–	110	1	ДМСО	98
10	FeBr ₂	–	22	1	ДМСО	88
11	–	+	22	1	ДМСО	95
12	FeBr ₂ ***	–	22	1	ДМСО	99 (92)**

* Количественный выход соединения **2a** определен газохроматографически с использованием метода внутреннего стандарта.

** Выделенный выход.

*** 20 моль. %.

продукта было достигнуто повышением температуры реакции до 110 °С (опыт 3). Замена Fe(OAc)₂ на FeBr₂ (опыт 4) при прочих равных условиях приводит к небольшому увеличению выхода карбазола **2a**. Примечательно, что соединение **2a** образуется с хорошим выходом даже когда батофенантролин (опыт 5) и FeBr₂ (опыт 6) использовались по отдельности. При отсутствии батофенантролина и FeBr₂ в реакционной смеси также образуется немного карбазола (опыт 7). Следовательно, дальнейшие исследования велись, используя в качестве катализаторов или соли железа, или фенантролины. При проведении реакции в ДМСО в присутствии FeBr₂ при 110 °С соединение **2a** образуется с выходом 98% за 1 ч (опыт 9). За это же время в ДМСО реакция проходит уже при комнатной температуре с выходами 88 и 95% соответственно (опыты 10, 11). Увеличение длительности реакции существенно не влияет на выход карбазола, но удвоение количества FeBr₂ позволило достичь почти количественного выхода карбазола **2a**.

Замена батофенантролина на более доступные 1,10-фенантролин, 2,9-диметил- или 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролины, а также на 2,2'-бипиридин дали выходы соединения **2a** от 7 до 38%, что сравнимо с реакцией без катализатора (табл. 1, опыт 7).

Среди других солей железа при комнатной температуре в ДМСО за 1 ч реакцию катализируют Fe(acac)₂ (99%), FeV₂F₈·6H₂O (86%) и FeCl₂·2ТГФ (42%). С катализаторами Fe(acac)₃, Fe(OAc)₂, FeF₂ выход карбазола **2a** был ниже 30%. Так как FeBr₂ менее гигроскопичен и более стабилен, чем Fe(acac)₂, а по сравнению с батофенантролином – значительно дешевле, он был выбран для дальнейших исследований. Если заменить *t*-BuOK на *t*-BuONa при оптимальных условиях реакции (табл. 1, опыт 12), то выход соединения **2a** снижается до 18%, а в присутствии КОН или K₂CO₃ карбазол **2a** практически не образуется.

Карбазолы из 2-иод-*N*-ариланилинов образуются также в условиях палладиевого катализа [32, 33], и известны случаи, когда в катализированных солями железа реакции немалую роль играют примеси других переходных металлов [34]. Однако, как показали наши эксперименты, в присутствии очень чистого FeBr₂ (>99.995%) выход карбазола **2a** был идентичен полученному с 98% FeBr₂, значит наличие примесей других переходных металлов не оказывает существенного влияния на ход реакции.

Реакция, вероятнее всего, происходит по радикальному механизму, потому что в присутствии ловушки радикалов – 2,2,6,6-тетрамилпиперидин-*N*-оксида (TEMPO) выход карбазола сократился до 4%.

Полученные нами оптимальные условия проведения реакции (табл. 1, опыт 12) были применены для циклизации ряда *N*-(2-иодарил)-*N*-метиланилинов **1a–n** с целью проверки возможности и ограничения предлагаемого метода синтеза *N*-метилкарбазолов (табл. 2).

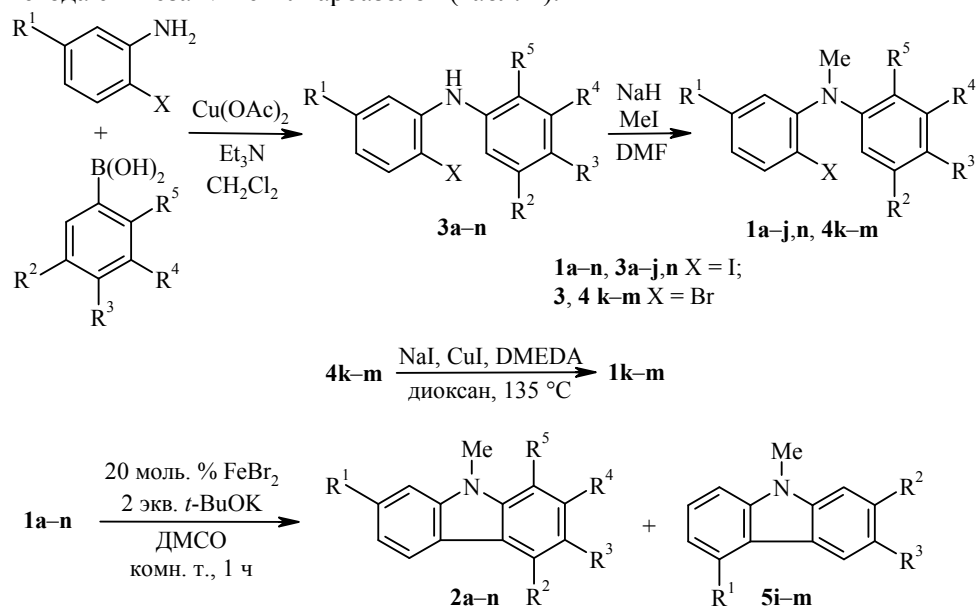


Таблица 2

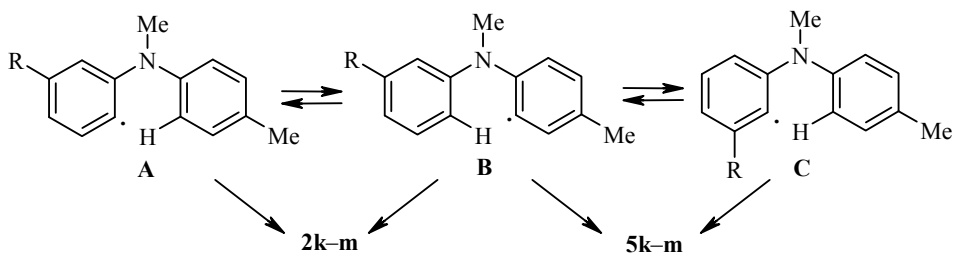
Синтез карбазолов **2a–n** и **5i–m**

Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Выход 2 или 2 + 5 , %	Соотношение 2 : 5
1–3 a	H	H	Me	H	H	92	–
1–3 b	H	H	H	H	H	94	–
1–3 c	H	H	OEt	H	H	90	–
1–3 d	H	H	F	H	H	94	–
1–3 e	H	F	H	F	H	28	–
1–3 f	H	H	CF ₃	H	H	75	–
1–3 g	H	H	NO ₂	H	H	42	–
1–3 h	H	H	COOMe	H	H	52	–
1–3, 5 i	H	CF ₃	H	H	H	77	2 : 1
1–3, 5 j	H	OMe	H	H	H	91	2 : 1
1–5 k	Me	H	Me	H	H	84	2.5 : 1
1–5 l	CF ₃	H	Me	H	H	75	5.9 : 1
1–5 m	F	H	Me	H	H	82	3.5 : 1
1–3 n	H	H	H	H	OMe	0	–

Используемые для исследования *N*-(2-иодарил)-*N*-метиланилины **1a–n** были получены из 2-иод- или 2-броманилинов и борных кислот по методу Чана–Лама–Эванса [35–37], с последующим *N*-метилированием полученных диариламинов **3a–n** и реакцией обмена брома на иод в соединениях **4k–m** по методу Клапара–Бухвальда [38].

Карбазолы **2a–d** были получены с отличными выходами (табл. 2). *N*-Метил-2,4-дифторкарбазол (**2e**) был выделен только с 28% выходом. Если *N*-арильный заместитель содержит трифторметил- (соединение **1f**), нитро- (соединение **1g**) или карбоксиметильную (соединение **1h**) группу в *para*-положении, реакции не достигают полной конверсии за 1 ч, при этом в случае карбоксиметилзамещённого соединения **1h** наблюдается также образование соответствующей карбоновой кислоты. При использовании *meta*-замещённых *N*-(2-иодфенил)-*N*-метиланилинов **1i,j** в результате реакции образуются два региоизомера **2i,j** и **5i,j** в соотношении 2:1.

Были проведены реакции с производными 2-иоданилина, содержащими заместитель в положении 5 (соединения **1k–m**), в результате чего также были получены смеси изомеров 2,6- и 3,5-дизамещённых карбазолов (табл. 2). Образование изомеров **5k–m** можно объяснить процессами переноса радикала водорода, как это наблюдалось в синтезах дибензофуранов, дибензотиофенов и флуоренонов по методу циклизации Пшорра [39]. Так, генерируемые из соответствующих иодидов арилрадикалы **A** дают карбазолы **2k–m**. В результате миграции радикала водорода появляются арилрадикалы **B** и **C**, из которых образуются изомеры **5k–m**.



В случае *N*-(2-иодфенил)-*N*-метиланилина, замещённого в *ortho*-положении метоксигруппой (соединение **1n**), циклизация не происходит даже при увеличении времени и температуры, причём исходное соединение со временем частично (8%) дегалогенируется. Реакции не идут также с *N*-(2-бромфенил)-*N*-метиланилинами и со вторичными анилинами, при этом исходные соединения остаются неизменными.

Таким образом, разработан эффективный и доступный метод получения *N*-метилкарбазолов из *N*-(2-иодарил)-*N*-метиланилинов, который не требует использования дорогих и токсичных переходных металлов, а также какой-либо специальной техники для генерирования радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian Mercury 400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (2.49 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Температуры плавления определены на приборе Optimelt. Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Merck (0.035–0.070 мм), элюент – петролейный эфир (т. кип. 40–65 °С).

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений

Соединение	Т. пл., °С	Выход, %	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д. (J, Гц)	Найдено, m/z [M] ⁺ Брутто формула Вычислено, m/z [M] ⁺
1	2	3	4	5	6
1a	Масло	96	7.95 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI) 7.38 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.4, H ArI); 7.21 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI); 7.03–6.95 (3H, м, H ArI, H Tol); 6.51–6.46 (2H, м, H Tol); 3.19 (3H, с, NCH ₃); 2.26 (3H, с, CH ₃)	150.9; 146.5; 140.2; 130.0; 129.5; 129.4; 127.9; 127.0; 113.8; 101.2; 39.4; 20.3.	324.0235 C ₁₄ H ₁₃ IN 324.0249
1c	Масло	99	7.93 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.3, H ArI); 7.36 (1H, т. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI); 7.18 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.3, H ArI); 6.99 (1H, т. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI); 6.80–6.76 (2H, м, H ArOEt); 6.57–6.52 (2H, м, H ArOEt); 3.97 (2H, к, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃); 3.17 (3H, с, NCH ₃); 1.37 (3H, т, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃)	151.8; 151.5; 143.2; 140.2; 129.9; 128.9; 127.5; 115.7; 115.3; 100.9; 63.9; 40.0; 15.0	354.0343 C ₁₅ H ₁₇ INO 354.0355
1d	Масло	97	7.95 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI); 7.39 (1H, т. д, J = 7.9, J = 1.5, H ArI); 7.19 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.6, H ArI); 6.99 (1H, т. д, J = 7.9, J = 1.6, H ArI); 6.93–6.86 (2H, м, H ArF); 6.52–6.45 (2H, м, H ArF); 3.18 (3H, с, NCH ₃)	156.1 (д, J = 237.1); 150.7; 145.2 (д, J = 1.5); 140.4; 130.1; 129.3; 128.1; 115.4 (д, J = 22.7); 114.7 (д, J = 7.8); 100.9; 39.7	328.0014 C ₁₃ H ₁₂ FIN 327.9999
1e	Масло	91	8.01–7.93 (1H, м, H Ar); 7.48–7.39 (1H, м, H Ar); 7.25–7.20 (1H, м, H Ar); 7.10–7.01 (1H, м, H Ar); 6.23–6.13 (1H, м, H Ar); 6.03–5.92 (2H, м, H Ar); 3.19 (3H, с, NCH ₃)	164.0 (д. д, J = 243.9, J = 15.5); 150.6 (т, J = 13.4); 148.8; 140.5; 130.3; 129.8; 129.1; 100.4; 95.9 (д. д, J = 20.3, J = 8.0); 92.5 (т, J = 26.6); 39.1	345.9973 C ₁₃ H ₁₁ F ₂ IN 345.9904
1f	Масло	98	7.98 (1H, д. д, J = 8.0, J = 1.4, H ArI); 7.46–7.38 (3H, м, H ArI, H ArCF ₃); 7.23 (1H, д. д, J = 7.8, J = 1.6, H ArI); 7.06 (1H, т. д, J = 7.8, J = 1.6, H ArI); 6.54–6.49 (2H, м, H ArCF ₃); 3.25 (3H, с, NCH ₃)	150.6; 149.1; 140.6; 130.3; 129.8; 128.9; 126.3 (к, J = 3.9); 123.8 (к, J = 271.2); 119.0 (к, J = 32.9); 112.2; 100.6; 39.0	377.9959 C ₁₄ H ₁₂ F ₃ IN 377.9967
1g	143–144	98	8.11–8.05 (2H, м, H ArNO ₂); 7.99 (1H, д. д, J = 7.9, J = 1.3, H ArI); 7.48 (1H, т. д, J = 7.9, J = 1.3, H ArI); 7.25 (1H, д. д, J = 7.8, J = 1.5, H ArI); 7.11 (1H, т. д, J = 7.8, J = 1.5, H ArI); 6.51–6.37 (2H, м, H ArNO ₂); 3.32 (3H, с, NCH ₃)	152.9; 148.0; 140.8; 138.4; 130.5; 129.6; 129.6; 126.0; 111.5; 99.5; 39.3	354.9999 C ₁₃ H ₁₂ IN ₂ O ₂ 354.9944

1h	77–79	90	7.99–7.95 (1H, м, H Ar); 7.89–7.84 (2H, м, H Ar); 7.46–7.41 (1H, м, H Ar); 7.26–7.22 (1H, м, H Ar); 7.09–7.03 (1H, м, H Ar); 6.50–6.44 (2H, м, H Ar); 3.84 (3H, с, OCH ₃); 3.27 (3H, с, NCH ₃)	167.3; 151.7; 149.0; 140.5; 131.2; 130.3; 129.9; 129.0; 118.6; 111.9; 100.3; 51.5; 39.0	368.0165 C ₁₅ H ₁₅ INO ₂ 368.0148
1i	Масло	99	8.06–7.95 (1H, м, H Ar); 7.50–7.39 (1H, м, H Ar); 7.33–7.19 (2H, м, H Ar); 7.11–6.96 (2H, м, H Ar); 6.85–6.75 (1H, м, H Ar); 6.68–6.58 (1H, м); 3.26 (3H, с, NCH ₃)	149.4; 148.5; 140.5; 131.4 (κ, J = 32.2); 130.3; 129.7; 129.3; 128.8; 124.4 (κ, J = 272.6); 116.4; 114.0 (κ, J = 3.9); 109.0 (κ, J = 3.9); 100.7; 39.1	377.9964 C ₁₄ H ₁₂ F ₃ IN 377.9967
1j	Масло	97	7.99–7.94 (1H, м, H Ar); 7.43–7.37 (1H, м, H Ar); 7.28–7.22 (1H, м, H Ar); 7.14–7.08 (1H, м, H Ar); 7.04–6.98 (1H, м, H Ar); 6.38–6.32 (1H, м, H Ar); 6.18–6.10 (2H, м, H Ar); 3.76 (3H, с, OCH ₃); 3.22 (3H, с, NCH ₃)	160.5; 150.2; 149.9; 140.3; 130.0; 129.8; 129.6; 128.2; 106.6; 102.3; 101.1; 100.0; 50.1; 39.2	340.0219 C ₁₄ H ₁₅ INO 340.0198
1k	Масло	52	7.84–7.78 (1H, м, H Ar); 7.06–6.98 (3H, м, H Ar, H Tol); 6.85–6.79 (1H, м, H Ar); 6.53–6.46 (2H, м, H Tol); 3.18 (3H, с, NCH ₃); 2.29 (3H, с, CH ₃); 2.27 (3H, с, CH ₃)	150.7; 146.5; 140.3; 139.7; 130.1; 129.5; 129.0; 126.8; 113.7; 96.9; 39.3; 20.8; 20.3	338.0386 C ₁₅ H ₁₇ IN 338.0406
1l	51–52	50	8.12–8.04 (1H, м, H Ar); 7.48–7.43 (1H, м, H Ar); 7.24–7.18 (1H, м, H Ar); 7.09–7.00 (2H, м, H Tol); 6.55–6.48 (2H, м, H Tol); 3.23 (3H, с, NCH ₃); 2.28 (3H, с, CH ₃)	151.7; 145.9; 141.0; 132.6 (κ, J = 33.3); 129.7; 128.1; 125.7 (κ, J = 4.0); 124.0 (κ, J = 3.8); 123.5 (κ, J = 272.1); 114.5; 105.4; 39.6; 20.4	392.0116 C ₁₅ H ₁₄ F ₃ IN 392.0123
1m	Масло	55	7.94–7.82 (1H, м, H Ar); 7.09–7.01 (2H, м, H Tol); 7.00–6.92 (1H, м, H Ar); 6.81–6.73 (1H, м, H Ar); 6.58–6.51 (2H, м, H Tol); 3.20 (3H, с, NCH ₃); 2.28 (3H, с, CH ₃)	163.8 (д, J = 249.5); 152.6 (д, J = 9.2); 146.0; 140.8 (д, J = 9.0); 129.6; 128.0; 116.2 (д, J = 21.4); 115.2 (д, J = 21.7); 114.7; 93.6; 39.6; 20.4	342.0182 C ₁₄ H ₁₄ FIN 342.0155
1n	76–78	97	7.84 (1H, д, д, J = 7.9, J = 1.4, H Ar); 7.30–7.25 (1H, м, H Ar); 7.07 (1H, д, д, J = 7.9, J = 1.4, H Ar); 7.05–6.99 (1H, м, H Ar); 6.90–6.85 (2H, м, H Ar); 6.82–6.75 (2H, м, H Ar); 3.73 (3H, с, OCH ₃); 3.18 (3H, с, NCH ₃)	153.1; 152.7; 140.3; 139.7; 128.8; 125.1; 123.6; 123.4; 121.3; 121.0; 112.4; 97.1; 55.7; 41.0	340.0230 C ₁₄ H ₁₅ INO 340.0199
2c	85–87	–*	8.07–8.03 (1H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, J = 2.5, H-4); 7.49–7.44 (1H, м, H Ar); 7.38–7.35 (1H, м, H Ar); 7.30 (1H, д, J = 8.8, H-1); 7.23–7.18 (1H, м, H Ar); 7.14 (1H, д, д, J = 8.8, J = 2.5, H-2); 4.17 (2H, κ, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃); 3.82 (3H, с, NCH ₃); 1.49 (3H, τ, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃)	152.8; 141.5; 136.1; 125.6; 123.0; 122.6; 120.2; 118.3; 115.4; 109.0; 108.5; 104.5; 64.5; 29.1; 15.1	226.1263 C ₁₅ H ₁₆ NO 226.1232
2d	68–69	–	7.95–7.91 (1H, м, H Ar); 7.64 (1H, д, д, J = 8.9, J = 2.5, H-4); 7.42–7.36 (1H, м, H Ar); 7.29–7.26 (1H, м, H Ar); 7.18 (1H, д, д, J = 8.8, J = 4.2, H-1); 7.15–7.07 (2H, м, H Ar); 3.71 (3H, с, NCH ₃)	157.3 (д, J = 235.1); 141.8; 137.4; 126.2; 123.1 (д, J = 10.2); 122.3 (д, J = 4.0); 120.5; 118.8; 113.3 (д, J = 25.6); 108.9 (д, J = 9.4); 108.7; 106.0 (д, J = 24.1); 29.2	200.0879 C ₁₃ H ₁₁ FN 200.0876

1	2	3	4	5	6
2e	78–79	–	8.16 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar); 7.49 (1H, т, $J = 7.7$, H Ar); 7.40–7.36 (1H, м, H Ar); 7.29 (1H, т, $J = 7.7$, H Ar); 6.87 (1H, д, д, $J = 9.5$, $J = 2.0$, H Ar); 6.70 (1H, т, д, $J = 10.0$, $J = 2.0$, H Ar); 3.79 (3H, с, NCH ₃)	161.5 (д, д, $J = 243.2$, $J = 12.4$); 158.0 (д, д, $J = 251.2$, $J = 15.5$); 140.9; 125.5; 122.4; 120.0; 108.3; 94.8 (д, $J = 23.4$); 94.5 (д, $J = 23.4$); 91.7 (д, $J = 4.1$); 91.4 (д, $J = 4.1$); 29.5	218.0871 C ₁₃ H ₁₀ F ₂ N 218.0781
2f	62–63	–	8.35 (1H, д, $J = 1.4$, H-4); 8.13–8.09 (1H, м, H Ar); 7.70 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.4$, H-2); 7.57–7.52 (1H, м, H Ar); 7.44–7.41 (1H, м, H Ar); 7.41 (1H, д, $J = 8.6$, H-1); 7.33–7.28 (1H, м, H Ar); 3.84 (3H, с, NCH ₃)	142.3; 141.5; 126.6; 125.4 (к, $J = 271.2$); 122.5 (к, $J = 3.9$); 122.3; 121.0 (к, $J = 31.9$); 120.5; 119.8; 117.8 (к, $J = 3.9$); 108.9; 108.4; 29.2	250.0867 C ₁₄ H ₁₁ F ₃ N 250.0844
2i	Масло	–	8.40–8.35 (1H, м, H Ar); 7.64–7.50 (4H, м, H Ar); 7.49–7.44 (1H, м, H Ar); 7.35–7.30 (1H, м, H Ar); 3.90 (3H, с, NCH ₃)	141.5; 141.3; 126.7; 124.8 (к, $J = 271.9$); 124.6; 123.5 (к, $J = 4.7$); 123.1 (к, $J = 33.8$); 119.7; 116.5 (к, $J = 5.9$); 112.3; 108.6; 29.7; 29.2	250.0954 C ₁₄ H ₁₁ F ₃ N 250.0844
2j	95–96	–	8.40–8.35 (1H, м, H Ar); 7.51–7.37 (3H, м, H Ar); 7.30–7.24 (1H, м, H Ar); 7.07–7.03 (1H, м, H Ar); 6.74–6.70 (1H, м, H Ar); 4.11 (3H, с, OCH ₃); 3.85 (3H, с, NCH ₃)	156.3; 142.5; 140.2; 126.4; 124.7; 123.0; 119.1 (2C); 111.8; 107.8; 101.5; 100.0; 55.4; 29.3	212.1113 C ₁₄ H ₁₄ NO 212.1075
2k	77–78	–	7.95–7.91 (1H, м, H Ar); 7.87–7.83 (1H, м, H Ar); 7.27–7.23 (2H, м, H Ar); 7.18–7.15 (1H, м, H Ar); 7.06–7.01 (1H, м, H Ar); 3.78 (3H, с, NCH ₃); 2.57 (3H, с, CH ₃); 2.54 (3H, с, CH ₃)	141.7; 139.4; 135.6; 128.0; 126.4; 123.0; 120.3; 120.1; 120.0; 119.9; 108.6; 108.0; 29.0; 22.3; 21.4	210.1276 C ₁₅ H ₁₆ N 210.1283
2l	119–120	–	8.13–8.08 (1H, м, H Ar); 7.93–7.89 (1H, м, H Ar); 7.63–7.59 (1H, м); 7.46–7.40 (1H, м, H Ar); 7.38–6.30 (2H, м, H Ar); 3.85 (3H, с, NCH ₃); 2.54 (3H, с, CH ₃)	140.2; 128.9; 128.4; 127.2 (к, $J = 32.2$); 125.8 (к, $J = 128.7$); 122.0; 121.9; 120.8; 120.4; 115.2 (к, $J = 3.9$); 108.5; 105.6 (к, $J = 4.2$); 29.2; 21.3; 20.9	264.0994 C ₁₅ H ₁₃ F ₃ N 264.1000
2m+5m	–	–	8.05 (0.22H, с, H-4 (5m)); 7.97 (0.78H, д, д, $J = 8.5$, $J = 5.7$, H-3 (2m)); 7.85 (0.78H, с, H Ar (2m)); 7.39–7.28 (2.22H, м, H Ar (2m+5m)); 7.10–7.02 (1H, м, H Ar (2m+5m)); 6.98–6.87 (1H, м, H Ar (2m+5m)); 3.83 (0.66H, с, NCH ₃ (5m)); 3.79 (2.34H, с, NCH ₃ (2m)); 2.57 (0.66H, с, CH ₃ (5m)); 2.56 (2.34H, с, CH ₃ (2m))		
3a	Масло	90	7.75 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.5$, H ArI); 7.19–7.03 (6H, м, H Ar); 6.60–6.55 (1H, м, H Ar); 5.85 (1H, уш. с, NH); 2.34 (3H, с, CH ₃)	144.6; 139.4; 139.2; 130.1; 130.0; 129.0; 121.2; 114.9; 87.8; 67.1; 20.8	310.0073 C ₁₃ H ₁₃ IN 310.0093

3c	61–63	42	7.72 (1H, д. д, $J = 7.9, J = 1.4$, H ArI); 7.15–7.07 (3H, м, H Ar); 6.90–6.85 (3H, м, H Ar); 6.52 (1H, д. д. д, $J = 8.7, J = 7.9, J = 1.4$, H ArI); 5.75 (1H, уш. с, NH); 4.03 (2H, κ, $J = 7.0$, OCH ₂ CH ₃); 1.42 (3H, τ, $J = 7.0$, OCH ₂ CH ₃)	155.8; 145.7; 139.3; 134.4; 129.1; 124.6; 120.4; 119.5; 115.4; 113.7; 63.8; 14.9	340.0266 C ₁₄ H ₁₅ INO 340.0199
3d	Масло	66	7.76 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 1.7$, H ArI); 7.20–6.98 (6H, м, H Ar); 6.62–6.57 (1H, м, H Ar); 5.9–5.8 (1H, уш. с, NH)	159.0 (д, $J = 242.4$); 144.7; 139.5; 137.8 (д, $J = 3.1$); 129.1; 123.1 (д, $J = 7.8$); 121.5; 116.2 (д, $J = 22.6$); 114.7; 87.7	313.9822 C ₁₂ H ₁₀ FIN 313.9842
3e	35–36	55	7.86–7.81 (1H, м, H Ar); 7.35–7.28 (2H, м, H Ar); 6.81–6.75 (1H, м, H Ar); 6.59–6.50 (2H, м, H Ar); 6.43–6.36 (1H, м, H Ar); 5.95 (1H, уш. с, NH)	163.9 (д. д, $J = 246.5, J = 15.6$); 145.4 (τ, $J = 12.7$); 141.9; 139.8; 129.2; 124.4; 119.4; 100.1 (д. д, $J = 20.2, J = 8.6$); 96.4 (τ, $J = 26.0$); 91.5	331.9800 C ₁₂ H ₉ F ₂ IN 331.9748
3f	Масло	69	7.84 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 1.5$, H ArI); 7.57–7.49 (2H, м, H Ar); 7.35–7.25 (2H, м, H Ar); 7.14–7.06 (2H, м, H Ar); 6.79–6.74 (1H, м, H ArI); 6.05 (1H, уш. с, NH)	145.7; 142.1; 139.8; 129.2; 126.8 (κ, $J = 4.0$); 124.4 (κ, $J = 271.3$); 124.1; 122.9 (κ, $J = 33.0$); 118.8; 116.8; 91.4	363.9795 C ₁₃ H ₁₀ F ₃ IN 363.9810
3g	140–143	40	8.17–8.11 (2H, м, H Ar); 7.88 (1H, д. д, $J = 7.9, J = 0.9$, H ArI); 7.44–7.32 (2H, м, H Ar); 7.00–6.93 (2H, м, H Ar); 6.92–6.85 (1H, м, H ArI); 6.15 (1H, уш. с, NH)	149.2; 140.7; 140.6; 140.0; 129.4; 126.1 (2C); 121.9; 114.6; 93.7	340.9857 C ₁₂ H ₁₀ IN ₂ O ₂ 340.9787
3h	Масло	40	7.97–7.92 (2H, м, H Ar); 7.83 (1H, д. д, $J = 7.9, J = 1.4$, H ArI); 7.37 (1H, д. д, $J = 8.1, J = 1.5$, H ArI); 7.32–7.26 (1H, м, H ArI); 7.05–7.00 (2H, м, H Ar); 6.79–6.74 (1H, м, H ArI); 6.05 (1H, уш. с, NH); 3.88 (3H, с, OCH ₃)	166.8; 147.0; 141.8; 139.8; 131.5; 129.1; 124.3; 122.4; 119.4; 115.9; 91.7; 51.8	353.9980 C ₁₄ H ₁₃ INO ₂ 353.9991
3i	Масло	71	7.85–7.81 (1H, м, H Ar); 7.41 (1H, τ, $J = 8.0$, H Ar); 7.35–7.32 (1H, м, H Ar); 7.29–7.22 (4H, м, H Ar); 6.76–6.70 (1H, м, H Ar); 5.95 (1H, уш. с, NH)	143.0; 142.7; 139.8; 131.9 (κ, $J = 32.2$); 130.0; 129.2; 123.8 (κ, $J = 272.0$); 123.4; 121.6; 118.4 (κ, $J = 3.9$); 117.3; 115.1 (κ, $J = 3.9$); 90.2	363.9912 C ₁₃ H ₁₀ F ₃ IN 363.9810
3j	Масло	72	7.82–7.76 (1H, м, H Ar); 7.29–7.19 (3H, м, H Ar); 6.75–6.57 (4H, м, H Ar) 5.95 (1H, уш. с, NH); 3.81 (3H, с, OCH ₃)	160.7; 143.6; 143.4; 139.5; 130.2; 129.0; 122.2; 116.6; 112.1; 107.8; 105.3; 89.2; 55.3	326.0057 C ₁₃ H ₁₃ INO 326.0042
3k	Масло	67	7.41–7.37 (1H, м, H Ar); 7.19–7.14 (2H, м, H Ar); 7.11–7.06 (2H, м, H Ar); 6.99–6.96 (1H, м, H Ar); 6.56–6.51 (1H, м, H Ar); 6.0–5.9 (1H, уш. с, NH); 2.36 (3H, с, CH ₃); 2.23 (3H, с, CH ₃)	141.8; 138.9; 138.2; 132.6; 132.5; 130.0; 121.4; 121.3; 115.6; 108.3; 21.3; 20.8	276.0389 C ₁₄ H ₁₅ BrN 276.0388
3l	Масло	67	7.63–7.58 (1H, м, H Ar); 7.30–7.28 (1H, м, H Ar); 7.23–7.17 (2H, м, H Ar); 7.13–7.07 (2H, м, H Ar); 6.93–6.88 (1H, м, H Ar); 6.15 (1H, уш. с, NH); 2.38 (3H, с, CH ₃)	143.0; 137.4; 134.2; 133.2; 130.7 (κ, $J = 32.8$); 130.3; 126.6 (κ, $J = 272.7$); 122.4; 115.9 (κ, $J = 3.9$); 114.0 (κ, $J = 1.6$); 110.4 (κ, $J = 3.9$); 20.9.	330.0142 C ₁₄ H ₁₂ BrFN ₃ 330.0105

1	2	3	4	5	6
3m	Масло	79	7.43 (1H, д. д, $J = 9.0, J = 6.1$, H-3); 7.21–7.16 (2H, м, H Tol); 7.12–7.07 (2H, м, H Tol); 6.80 (1H, д. д, $J = 11.3, J = 2.9$, H-6); 6.45–6.38 (1H, м, H-4); 6.11 (1H, уш. с, NH); 2.36 (3H, с, CH ₃)	162.9 (д, $J = 234.0$); 143.9 (д, $J = 10.6$); 137.7; 133.9; 133.4 (д, $J = 10.6$); 130.2; 122.4; 106.6 (д, $J = 22.7$); 104.8 (д, $J = 3.1$); 101.3 (д, $J = 27.7$); 20.9	280.0156 C ₁₃ H ₁₂ BrFN 280.0137
3n	Масло	7	7.80 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 1.4$, H Ar); 7.31 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 1.4$, H Ar); 7.27–7.19 (2H, м, H Ar); 6.96–6.87 (3H, м, H Ar); 6.64 (1H, т. д, $J = 7.8, J = 1.6$, H Ar); 6.32 (1H, уш. с, NH); 3.91 (3H, с, OCH ₃)	149.3; 143.4; 139.6; 131.8; 128.9; 122.2; 121.4; 120.7; 116.7; 116.6; 110.9; 90.0; 55.8	326.0098 C ₁₃ H ₁₃ INO 326.0042
4k	Масло	99	7.57–7.51 (1H, м, H ArBr); 7.08–7.05 (1H, м, H ArBr); 7.04–6.99 (2H, м, H Tol); 6.97–6.92 (1H, м, H ArBr); 6.55–6.49 (2H, м, H Tol); 3.22 (3H, с, NCH ₃); 2.29 (3H, с, CH ₃); 2.27 (3H, с, CH ₃)	147.0; 146.5; 139.0; 133.6; 130.6; 129.5; 128.4; 126.8; 120.6; 113.7; 39.2; 20.8; 20.3	290.0533 C ₁₅ H ₁₇ BrN 290.0544
4l	Масло	99	7.83–7.76 (1H, м, H ArBr); 7.55–7.47 (1H, м, H ArBr); 7.39–7.31 (1H, м, H ArBr); 7.09–7.01 (2H, м, H Tol); 6.60–6.52 (2H, м, H Tol); 3.26 (3H, с, NCH ₃); 2.28 (3H, с, CH ₃)	148.1; 145.9; 134.8; 131.4 (κ, $J = 33.2$); 129.7; 128.3; 127.7 (κ, $J = 1.6$); 126.4 (κ, $J = 3.8$); 123.5 (κ, $J = 272.6$); 123.5 (κ, $J = 3.8$); 114.7; 39.5; 20.4	344.0316 C ₁₅ H ₁₄ BrF ₃ N 344.0262
4m	Масло	99	7.64–7.57 (1H, м, H ArBr); 7.07–7.02 (2H, м, H Tol); 7.00–6.97 (1H, м, H ArBr); 6.89–6.83 (1H, м, H ArBr); 6.61–6.55 (2H, м, H Tol); 3.23 (3H, с, NCH ₃); 2.27 (3H, с, CH ₃)	162.6 (д, $J = 257.6$); 148.9 (д, $J = 9.2$); 146.0; 134.7 (д, $J = 10.2$); 129.6; 128.2; 117.8 (д, $J = 4.1$); 116.4 (д, $J = 22.5$); 114.9; 114.3 (д, $J = 22.5$); 39.5; 20.4	294.0319 C ₁₄ H ₁₄ BrFN 294.0294
5i	121–122	–	8.20–8.12 (2H, м, H Ar); 7.67 (1H, с, H-1); 7.60–7.54 (1H, м, H Ar); 7.51–7.44 (2H, м, H Ar); 7.33–7.28 (1H, м, H Ar); 3.90 (3H, с, NCH ₃)	141.9; 140.1; 127.4 (κ, $J = 31.9$); 127.0; 124.5 (κ, $J = 168.5$); 121.8; 120.9; 120.5; 119.5; 115.5 (κ, $J = 3.9$); 108.8; 105.7 (κ, $J = 4.1$); 29.7; 29.2	250.0935 C ₁₄ H ₁₁ F ₃ N 250.0844
5j	93–94	–	8.03–7.95 (2H, м, H Ar); 7.45–7.35 (2H, м, H Ar); 7.25–7.19 (1H, м, H Ar); 6.89–6.84 (2H, м, H Ar); 3.96 (3H, с, OCH ₃); 3.82 (3H, с, NCH ₃)	159.1; 142.3; 141.1; 124.3; 122.9; 121.0; 119.4; 118.9; 116.7; 108.1; 107.2; 92.8; 55.7; 29.7	212.1109 C ₁₄ H ₁₄ NO 212.1075
5k	125–126	–	8.04–7.98 (1H, м, H Ar); 7.43–7.35 (1H, м, H Ar); 7.34–7.31 (2H, м, H Ar); 7.29–7.23 (1H, м, H Ar); 7.04–6.98 (1H, м, H Ar); 3.84 (3H, с, NCH ₃); 2.91 (3H, с, CH ₃); 2.58 (3H, с, CH ₃)	141.3; 139.3; 133.4; 127.9; 126.3; 125.2; 123.5; 122.6; 121.1; 120.2; 107.8; 105.9; 29.1; 21.6; 20.9	210.1273 C ₁₅ H ₁₆ N 210.1283
5l	73–74	–	8.17–8.12 (1H, м, H Ar); 7.62–7.47 (3H, м, H Ar); 7.41–7.34 (2H, м, H Ar); 3.89 (3H, с, NCH ₃); 2.57 (3H, с, CH ₃)	141.7; 139.7; 129.0; 128.1; 124.8 (κ, $J = 271.9$); 124.4; 123.3 (κ, $J = 4.7$); 123.0 (κ, $J = 33.1$); 120.0; 118.6; 116.2 (κ, $J = 5.9$); 112.2; 108.3; 29.2; 21.6	264.0994 C ₁₅ H ₁₃ F ₃ N 264.1000

* Выходы соединений **2a–m**, **5i–m** приведены в табл. 2.

ВЭЖХ очистка соединений **2i-1** и **5i-1** проведена на хроматографической системе Shimadzu SPD-20A с использованием колонки Waters XBridge™ Prep C18 5 μm OBD™, элюент H₂O–MeCN, 40:60 (поток 6 мл/мин, УФ детектор 254 нм). Масс-спектры высокого разрешения записаны на хроматографе Acquity UPLC (Waters) с масс-спектрометром Q-TOF (Micromass), ионизация электрораспылением.

N-(2-Галогенарил)анилины 3a-n (общая методика). К смеси 1.5 г/ммоль молекулярных сит (4Å), 1 экв. 2-галогенанилина и 1.1 экв. Cu(OAc)₂, помещённых в оснащённую хлоркальциевой трубкой колбу, добавляют 4 мл/ммоль CH₂Cl₂ и 2 экв. Et₃N, затем добавляют 2 экв. арилборной кислоты и перемешивают полученную смесь при комнатной температуре в течение 20 ч. Реакционную смесь фильтруют через вату, упаривают, остаток разделяют на хроматографической колонке. Спектр ЯМР ¹H соединения **3b** соответствует приведённому в работе [40]. Спектральные характеристики соединений **3a,c-n** приведены в табл. 3.

N-(2-Галогенарил)-N-метиланилины 1a-j,n, 4k-m (общая методика). Раствор 1 экв. *N*-(2-галогенарил)анилина **3a-n** в 5 мл/ммоль абс. ДМФ охлаждают до 0 °С, добавляют 2 экв. NaH (60% суспензия в минеральном масле) и перемешивают смесь при 0 °С в течение 10 мин. Далее добавляют 3 экв. MeI и перемешивают при 0 °С 10 мин, потом ещё 10 мин при комнатной температуре, добавляют 10 мл H₂O, смесь экстрагируют три раза EtOAc, органические слои объединяют, промывают насыщенным раствором NaCl. Экстракт сушат над Na₂SO₄, фильтруют, упаривают, остаток разделяют на хроматографической колонке.

N-(2-Иодарил)-N-метиланилины 1k-m (общая методика). К смеси 1 экв. *N*-(2-бромфенил)анилина **4k-m**, 4 экв. NaI, 0.1 экв. CuI, 0.2 *N,N*-диметилэтилендиамина, помещённой в толстостенную ампулу высокого давления, добавляют 4 мл/ммоль абс. диоксана и перемешивают при 135 °С до 6 сут. Ход реакции анализируют на газовом хроматографе. По окончании реакции к смеси добавляют H₂O и экстрагируют три раза EtOAc, органические слои объединяют и промывают насыщенным раствором NaCl. Экстракт сушат над Na₂SO₄, фильтруют, упаривают и разделяют остаток на хроматографической колонке.

Спектр ЯМР ¹H соединения **1b** соответствует приведённому в работе [41]. Спектральные характеристики соединений **1a,c-n** приведены в табл. 3.

N-Метилкарбазолы 2a-m, 5i-m (общая методика). К смеси 1 экв. *N*-метил-*N*-(2-иодфенил)анилина **1a-m**, 2 экв. *t*-BuOK и 20 моль. % FeBr₂ в токе аргона добавляют 7 мл/ммоль ДМСО и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем к смеси добавляют H₂O и экстрагируют три раза EtOAc, органические слои объединяют и промывают насыщенным раствором NaCl. Экстракт сушат над Na₂SO₄, фильтруют, упаривают, остаток разделяют на хроматографической колонке. Соединения **2k-1** и **5k-1** дополнительно отчищают с помощью ВЭЖХ. Соединения **2m** и **5m** разделить не удалось.

Спектры ЯМР ¹H *N*-метилкарбазолов **2a** [42], **2b** [43], **2g** [44] и **2h** [45] соответствуют литературным данным. Спектральные характеристики соединений **2c-f,i-m** и **5i-m** приведены в табл. 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского фонда регионального развития ERAF в рамках проекта № 2DP/2.1.1.0/10/APIA/VIAA/066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.-J. Knolker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.*, **102**, 4303 (2002).
2. H.-J. Knolker, *Top. Curr. Chem.*, **244**, 115 (2005).
3. M. Stiborova, J. Sejbal, L. Borek-Dohalska, D. Aimova, J. Poljakova, K. Forsterova, M. Rupertova, J. Wiesner, J. Hudecek, M. Wiessler, E. Frei, *Cancer Res.*, **64**, 8374 (2004).

4. M. Stiborova, C. A. Bieler, M. Wiessler, E. Frei, *Biochem. Pharmacol.*, **62**, 1675 (2001).
5. I. Horiuchi, T. Nozawa, N. Fujii, H. Inoue, M. Honda, T. Shimizu, M. Taguchi, Y. Hashimoto, *Biol. Pharm. Bull.*, **31**, 976 (2008).
6. M. Packer, M. R. Bristow, J. N. Cohn, W. S. Colucci, M. B. Fowler, E. M. Gilbert, N. H. Shusterman, *N. Engl. J. Med.*, **334**, 1349 (1996).
7. C.-C. Chang, I.-C. Kuo, J.-J. Lin, Y.-C. Lu, C.-T. Chen, H.-T. Back, P.-J. Lou, T.-C. Chang, *Chem. Biodiversity*, **1**, 1377 (2004).
8. K. Srinivas, C. R. Kumar, M. A. Reddy, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Giribabu, *Synth. Met.*, **161**, 96 (2011).
9. E. M. Barea, C. Zafer, B. Gultekin, B. Aydin, S. Koyuncu, S. Icli, F. F. Santiago, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19840 (2010).
10. O. D. Is, F. B. Koyuncu, S. Koyuncu, E. Ozdemir, *Polymer*, **51**, 1663 (2010).
11. V. Peciuraite, S. Grigalevicius, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, *J. Photochem. Photobiol. A*, **182**, 38 (2006).
12. S. Grigalevicius, M.-H. Tsai, J. V. Grazulevicius, C.-C. Wu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **174**, 125 (2005).
13. K.-M. Yeh, C.-C. Lee, Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5180 (2008).
14. V. Vaitkeviciene, A. Kruzinauskiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, R. Rutkaite, V. Jankauskas, *Synth. Met.*, **158**, 383 (2008).
15. H.-Y. Wang, F. Liu, L.-H. Xie, C. Tang, B. Peng, W. Huang, W. Wei, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 6961 (2011).
16. H.-S. Woo, S. Cho, T.-W. Kwon, D.-K. Park, Y.-B. Kim, R. Czerw, D. L. Carroll, J.-W. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **46**, 981 (2005).
17. R. M. Adhikari, L. Duan, L. Hou, Y. Qiu, D. C. Neckers, B. K. Shah, *Chem. Mater.*, **21**, 4638 (2009).
18. A. Ryan, B. Tuffy, S. Horn, W. J. Blau, M. O. Senge, *Tetrahedron*, **67**, 8248 (2011).
19. J. Doskocz, M. Doskocz, S. Roszak, J. Soloducho, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13989 (2006).
20. O. D. Is, F. B. Koyuncu, S. Koyuncu, E. Ozdemir, *Polymer*, **51**, 1663 (2010).
21. J. Roy, A. K. Jana, D. Mal, *Tetrahedron*, **68**, 6099 (2012).
22. M. E. Buden, V. A. Vaillard, S. E. Martin, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.*, **74**, 4490 (2009).
23. C.-L. Sun, H. Li, D.-G. Yu, M. Yu, X. Zhou, X.-Y. Lu, K. Huang, S.-F. Zheng, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Nat. Chem.*, **2**, 1044 (2010).
24. E. Shirakawa, K.-I. Itoh, T. Higashino, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15537 (2010).
25. W. Liu, H. Cao, H. Zhang, H. Zhang, K. H. Chung, C. He, H. Wang, F. Y. Kwong, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16737 (2010).
26. F. Vallee, J. J. Mousseau, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1514 (2010).
27. W. Liu, H. Cao, A. Lei, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 2004 (2010).
28. H. Li, C.-L. Sun, M. Yu, D.-G. Yu, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem.-Eur. J.*, **17**, 3593 (2011).
29. W. Liu, H. Cao, J. Xin, L. Jin, A. Lei, *Chem.-Eur. J.*, **17**, 3588 (2011).
30. D. S. Roman, Y. Takahashi, A. B. Charette, *Org. Lett.*, **13**, 3242 (2011).
31. B. S. Bhakuni, A. Kumar, S. J. Balkrishna, J. A. Sheikh, S. Konar, S. Kumar, *Org. Lett.*, **14**, 2838 (2012).
32. Z. Liu, R. C. Larock, *Tetrahedron*, **63**, 347 (2007).
33. R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, 2310 (2002).
34. S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 5586 (2009).
35. P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2941 (1998).
36. D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2937 (1998).
37. D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2933 (1998).

38. A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14844 (2002).
39. S. Karady, J. M. Cummins, J. J. Dannenberg, E. del Rio, P. G. Dormer, B. F. Marcune, R. A. Reamer, T. L. Sordo, *Org. Lett.*, **5**, 1175 (2003).
40. Z. Liu, R. C. Larock, *Org. Lett.*, **5**, 4673 (2003).
41. Y. Chen, C.-H. Cho, R. C. Larock, *Org. Lett.*, **11**, 173 (2009).
42. X. Han, X. Lu, *Org. Lett.*, **11**, 2381 (2009).
43. S.-Y. Zhao, H.-Q. Zhang, D.-Q. Zhang, Z.-Y. Shao, *Synth. Commun.*, **42**, 128 (2012).
44. L. W. Deady, R. M. D. Sette, *Aust. J. Chem.*, **54**, 177 (2001).
45. U. Pindur, R. Adam, *Heterocycles*, **31**, 587 (1990).

¹ Латвийский институт органического синтеза,
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия
e-mail: martins@osi.lv

Поступило 13.12.2012