

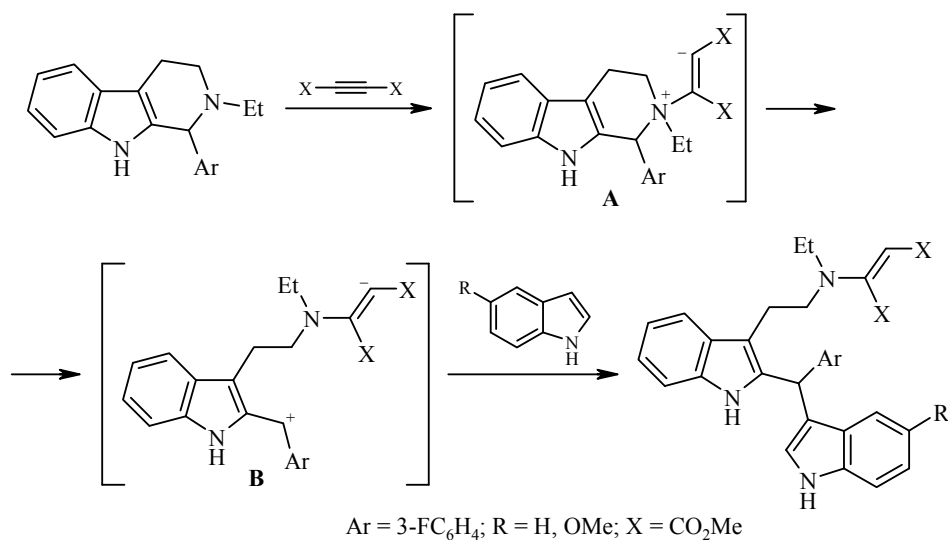
Л. Г. Воскресенский<sup>1\*</sup>, Т. Н. Борисова<sup>1</sup>, Т. М. Червякова<sup>1</sup>,  
 А. А. Титов<sup>1</sup>, А. В. Козлов<sup>1</sup>, Е. А. Сорокина<sup>1</sup>,  
 Р. Самавати<sup>1</sup>, А. В. Варламов<sup>1</sup>

**СИНТЕЗ 6-АРИЛЗАМЕЩЁННЫХ АЗОЦИНО[5,4-*b*]ИНДОЛОВ  
 ИЗ 1-АРИЛЗАМЕЩЁННЫХ 2-ЭТИЛТЕТРАГИДРО-β-КАРБОЛИНОВ**

Проведена оптимизация реакции расширения тетрагидропиридинового кольца в 1-арилзамещённых тетрагидро-β-карболинах действием активированных алкинов, позволяющая получить целевые индолоазоцины с выходами выше 70%. Показано, что заместители в 1-арильном кольце и у индольного атома азота оказывают влияние на скорость и селективность трансформации.

**Ключевые слова:** азоциноиндолы, активированные алкины, домино-реакция, расширение цикла.

Индолы, конденсированные со средними циклами, привлекают внимание химиков-синтетиков и фармацевтов своей разнообразной и высокой биологической активностью. Азоциноиндолы, содержащие два фармакофорных фрагмента, входят в состав большого числа алкалоидов [1, 2]. Однако описанные в литературе методы синтеза азоциноиндолов немногочисленны, многостадийны и, как правило, дают невысокие выходы целевых продуктов [3]. Ранее нами предложен метод синтеза тетрагидроазоцино[5,4-*b*]- и тетрагидроазоцино[4,5-*b*]индолов, основанный на домино-реакции расширения тетрагидропиридинового фрагмента в β- и γ-карболинах под действием активированных алкинов [4, 5]. В ацетонитриле выходы 6-метил(изопропил, бензил)-тетрагидроазоцино[5,4-*b*]индолов составили 40–50%. В метаноле реакция сопровождалась расщеплением тетрагидропиридинового кольца карболинов с участием молекулы метанола [5]. Из 6-арилзамещённых тетрагидроазоцино[5,4-*b*]индолов указанной выше домино-реакцией получены только 6-(2-фторфенил)- и 6-(4-фторфенил)тетрагидроазоциноиндолы.



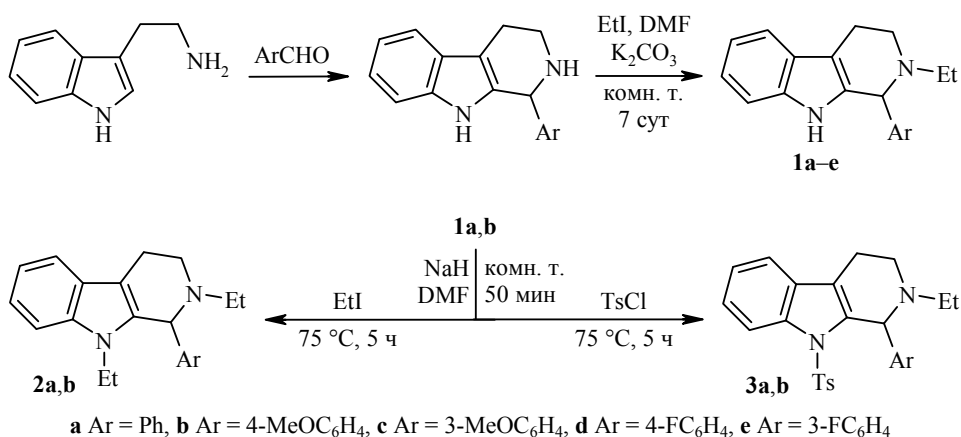
На примере трансформации 1-(*m*-фторфенил)замещённого  $\beta$ -карболина действием диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) в присутствии индола или 5-метоксииндола было установлено, что первоначальный аммонийный цвиттер-ион **A** расщепляется по связи C(1)–N, давая открытый катион **B**. Электрофильное замещение последнего в индольной "ловушке" даёт дииндолларилметан [6].

Первичный биологический скрининг показал, что азоцино[5,4-*b*]- и азоцино[4,5-*b*]индолы эффективно ингибируют ацетил- и бутирилхолинэстеразы, на основе которых могут быть созданы антинейродегенеративные препараты [5]. Азоцины, конденсированные с 4-аминопиримидиновым фрагментом, при первичном скрининге проявили высокую цитотоксическую активность. Однако химические трансформации тетрагидроазоциноиндолов до сих пор не исследованы.

Наши научные интересы связаны с изучением химических трансформаций 6-арилзамещённых азоцино[5,4-*b*]индолов, для синтеза которых будет использована домино-реакция 1-арилзамещённых тетрагидро- $\beta$ -карболинов с активированными алкинами. Эта реакция должна быть оптимизирована таким образом, чтобы 6-арилзамещённые тетрагидроазоциноиндолы можно было получать с хорошими выходами.

С этой целью было изучено влияние электронных эффектов заместителей в арильном фрагменте в положении 1, заместителей у атома азота индольного цикла и в алкинах, а также типа растворителя и катализаторов на скорость и селективность расширения тетрагидропиридинового кольца в карболинах.

*N*-Этилкарболины **1a,c-e** получали действием этилиодида на  $\beta$ -карболины, синтезированные по методике [5]. Соединение **1b** описано в той же работе.

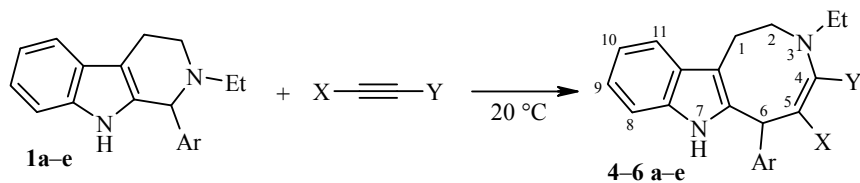


9-Этил- и 9-тозилпроизводные **2a,b** и **3a,b** получали действием этилиодида или тозилхлорида на натриевые производные соединений **1a,b**, образующиеся в результате реакций соединений **1a,b** с гидридом натрия в ДМФА.

Домино-реакцию 1-арилзамещённых карболинов **1a-e** с метилпропиолатом, ацетилацетиленом и ДМАД изучали в хлористом метиле, ацетонитриле, трифторэтаноле без катализаторов, а также в присутствии CuI и 1-метилпиррола. Выходы азоциноиндолов в зависимости от условий проведения реакции представлены в таблице.

Метилпропиолат и ацетилацетилен реагируют с карболинами **1a-c** в дихлорметане при 20 °С, образуя соответствующие азоцины **4-6 a-c** с выходами 31–92%. ДМАД с трудом взаимодействует с карболинами при 40 °С и

избытке алкина, образуя многокомпонентные смеси, из которых хроматографически выделены азоцины **6a–e** с невысокими выходами (опыты 6, 11, 17, 20, 29). Выходы азоциноиндолов с *para*-замещённой фенильной группой (опыты 7, 10, 18, 19) существенно выше, чем в случае *meta*-замещённых арильных фрагментов (опыты 12, 16, 21, 26). Полученные результаты хорошо



**4** X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H; **5** X = COMe, Y = H; **6** X = Y = CO<sub>2</sub>Me;  
**a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **e** Ar = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Выходы азоциноиндолов **4–6 a–e** в зависимости от условий проведения реакции\*

Опыт	Карболин	Алкин	Растворитель	Катализатор**	Время реакции	Азоцин (выход, %)
1	<b>1a</b>	МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	7 д	<b>4a</b> (73)
2			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1-МеПур	10 д	<b>4a</b> (61)
3			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	10 д	<b>4a</b> (83)
4		АА	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	2 д	<b>5a</b> (34)
5			MeCN	–	2 д	<b>5a</b> (65)
6		ДМАД***	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	15 д	<b>6a</b> (25)
7	<b>1b</b>	МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	8 д	<b>4b</b> (75)
8			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1-МеПур	10 д	<b>4b</b> (86)
9			CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	–	1 ч	<b>4b</b> (29)
10		АА	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	2 д	<b>5b</b> (92)
11		ДМАД	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	15 д	<b>6b</b> (25)
12	<b>1c</b>	МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	3 д	<b>4c</b> (31)
13			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1-МеПур	5 д	<b>4c</b> (72)
14			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	3 д	<b>4c</b> (75)
15			MeCN	–	3 д	<b>4c</b> (71)
16		АА	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	2 д	<b>5c</b> (76)
17		ДМАД	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	15 д	<b>6c</b> (2)
18	<b>1d</b>	МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	4 д	<b>4d</b> (84)
19		АА	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	4 д	<b>5d</b> (77)
20		ДМАД	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	9 д	<b>6d</b> (9)
21	<b>1e</b>	МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	2 д	<b>4e</b> (56)
22			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1-МеПур	7 д	<b>4e</b> (47)
23			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	7 д	<b>4e</b> (78)
24			CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	–	4.5 ч	<b>4e</b> (62)
25			MeCN	–	7 д	<b>4e</b> (89)
26		АА	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	3 д	<b>5e</b> (45)
27			CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	–	1 ч	<b>5e</b> (60)
28			MeCN	–	7 д	<b>5e</b> (44)
29		ДМАД	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	11 д	<b>6e</b> (27)

\* МП – метилпропионат, АА – ацетилацетилен, 1-МеПур – 1-метилпиррол.

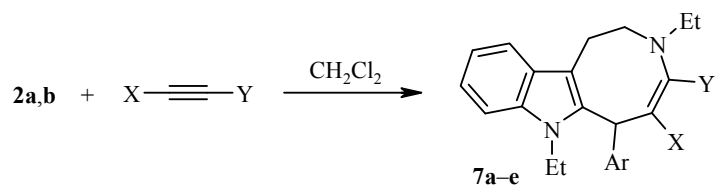
\*\* 1-Метилпиррол использовали в количестве 1.2 экв., CuI – в количестве 30 моль. %.

\*\*\* Реакции с ДМАД проводят при 40 °С и 5 экв. алкина

согласуются с предложенным химизмом процесса, включающим образование "открытого" катиона **B**, генерация и стабильность которого определяются электронными эффектами заместителей в арильном фрагменте при атоме С-1 в соответствии со значениями констант Гаммета  $\sigma$  и  $\sigma^+$  для метоксигрупп и атома фтора [7]. Добавка CuI в количестве 30 моль. % по отношению к карболину позволяет повысить выход азоциноиндолов **4a,c,e** (опыты 3, 14, 23) до 75–83% (т. е., на 22–41%). Эффективно влияние и 1-метилпиррола: в его присутствии (1.2 экв.) выход азоциноиндолов **4b,c** возрастает до 86 и 72% соответственно (опыты 8, 13). Использование в качестве растворителя ацетонитрила позволяет существенно повысить выход азоцинов **4c,e** (опыты 15, 25).

В работах [8, 9] на двух примерах было показано, что при взаимодействии *N*-тозиллиндолизиноиндолов с ДМАД происходит расщепление тетрагидропиридинового фрагмента и образование полициклической структуры с фрагментом спиро[индол-3,4'-пиридина], что обусловлено уменьшением электронной плотности в положении 3 индольного кольца за счёт акцепторного эффекта тозильной группы. Чтобы проверить влияние заместителя у индольного атома азота на трансформацию тетрагидропиридинового кольца под действием алкинов нами изучены реакции *N*-этил- и *N*-тозилзамещённых карболинов **2a,b** и **3a,b** с терминальными алкинами.

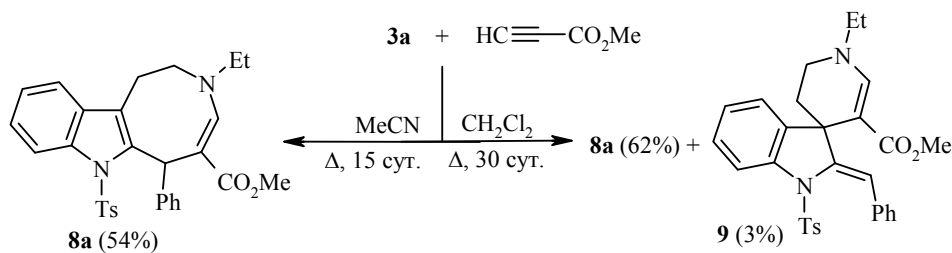
Карболин **2a** реагирует с метилпропиолатом, ацетилацетиленом и ДМАД в дихлорметане при 30 °С, образуя азоцино[5,4-*b*]индолы **7a–c**. Реакция карболина **2b** с метилпропиолатом и ацетилацетиленом проходит при комнатной температуре, давая азоцины **7d,e**.



**7a–c** Ar = Ph, **d,e** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **a,d** X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H; **b,e** X = COMe, Y = H; **c** X = Y = CO<sub>2</sub>Me

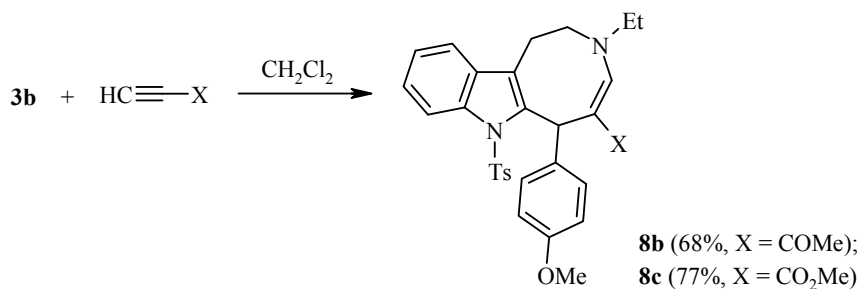
Более высокая реакционная способность *n*-метоксифенилпроизводного **2b** и более высокие выходы азоциноиндолов **7d,e** (63 и 68%), по-видимому, обусловлены стабилизацией *para*-метоксифенильным радикалом "открытого" катиона **B**.

*N*-Тозилзамещённый карболин **3a** реагирует с метилпропиолатом только при кипячении в ацетонитриле или дихлорметане, причём для завершения реакции требуется 10-кратный избыток алкина и длительное время (2–4 недели). В свою очередь, с ДМАД в дихлорметане карболин **3a** не реагирует даже при продолжительном нагревании.



При взаимодействии карболина **3a** с метилпропиолатом в ацетонитриле выделен только азоциноиндол **8a**, из реакции с метилпропиолатом в дихлорметане кроме азоциноиндола **8a** получен также спиро[индол-3,4'-пиридин] **9**.

*para*-Метоксифенилзамещённый *N*-тозилкарболин **3b** более активен в реакции с алкинами в дихлорметане. Так, при взаимодействии с ацетилацетиленом уже при комнатной температуре образуется азоциноиндол **8b** с выходом 68%. Реакция с метилпропиолатом проходит при кипячении за 10 сут, соответствующий азоцин **8c** получен с выходом 77%.



Таким образом, показано, что электронные эффекты и положение заместителя в арильном фрагменте 1-арил-2,3,4,9-тетрагидрокарболинов влияют на скорость и селективность расширения тетрагидропиридинового цикла молекулы карболина. Выход соответствующих азоциноиндолов, как правило, выше в ряду производных с *para*-замещённой арильной группой. Показано, что использование катализаторов (CuI и 1-метилпиррола), а также подбор растворителей позволяют получать 6-арил-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индолы с выходами более 70%, что делает возможным изучение их реакционной способности. Введение донорной этильной группы к атому азота индольного цикла карболинов существенно не сказывается на характере превращений. Наличие при атоме азота индольного фрагмента акцепторного (тозильного) заместителя снижает скорость реакции карболинов с алкинами, при этом преимущественно образуются азоциноиндолы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборе JEOL JNM-ECS400 (400 МГц, соединения **1a,c-e**, **2a**, **3b**, **7c**, **8b**) и JEOL JNM-ECA 600 (600 МГц, остальные соединения). Растворитель ДМСО-*d*<sub>6</sub> (соединение **5c**) или CDCl<sub>3</sub> (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС или остаточные сигналы растворителя. Масс-спектры LCMS зарегистрированы на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100 Series, масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (электрораспыление) и детектор ELSD Sedex 75. Элементный анализ осуществлён на приборе EuroEA-3000. Температуры плавления определены на приборе SMP 10. Для тонкослойной хроматографии использованы пластины Sorbfil и Alufol (проявление парами иода, растворами KMnO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), для колоночной хроматографии – силикагель фирмы Acros (0.04–0.06 мм), 60 Å.

Все использованные в работе растворители очищены дистилляцией. Метилпропиолат, ацетилацетилен и ДМАД приобретены у фирмы Acros Organics и использованы без дополнительной очистки.

**Синтез исходных *N*-этилзамещённых β-карболинов 1a,c-e** (общая методика). К раствору 18 ммоль соответствующего 1-арил-β-карболина в 45 мл ДМФА добавляют

4.47 г (32 ммоль)  $K_2CO_3$ . Затем прикапывают 2.63 г (23 ммоль) EtI. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 7 сут. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc). Добавляют 30 мл  $H_2O$  и экстрагируют смесь  $EtOAc-Et_2O$ , 1:1. Органический слой сушат над  $MgSO_4$ , растворитель отгоняют в вакууме, остаток ДМФА удаляют на масляном насосе. Полученное масло кристаллизуют в MeOH.

**1-Фенил-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (1a).** Выход 2.73 г (55%), жёлтые кристаллы, т. пл. 134–136 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д. (*J*, Гц): 1.08 (3H, т, *J* = 7.6,  $NCH_2CH_3$ ); 2.41–2.45 (1H, м,  $NCH_2CH_3$ ); 2.66–2.75 (2H, м, 4- $CH_B$ ,  $NCH_2CH_3$ ); 2.82–2.85 (1H, м) и 3.31 (1H, д, т, *J* = 4.1, *J* = 11.7, 3- $CH_2$ ); 2.93–3.01 (1H, м, 4- $CH_A$ ); 4.59 (1H, с, 1-CH); 7.05–7.11 (2H, м, H-6,7); 7.12–7.16 (1H, м, H-5); 7.19 (1H, уш. с, NH); 7.27–7.37 (5H, м, H Ph); 7.49–7.53 (1H, м, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 277  $[M+H]^+$ . Найдено, %: C 82.49; H 7.33; N 10.19.  $C_{19}H_{20}N_2$ . Вычислено, %: C 82.57; H 7.29; N 10.14.

**1-(3-Метоксифенил)-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-β-карболин (1c).** Выход 3.03 г (55%), жёлтое аморфное вещество, т. пл. 82–84 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, т, *J* = 6.9,  $NCH_2CH_3$ ); 2.38–2.42 (1H, м,  $NCH_2CH_3$ ); 2.64–2.74 (2H, м, 4- $CH_B$ ,  $NCH_2CH_3$ ); 2.79–2.85 (1H, м, 4- $CH_A$ ); 2.92–3.00 (1H, м) и 3.31 (1H, д, т, *J* = 3.4, *J* = 11.7, 3- $CH_2$ ); 3.74 (3H, с,  $OCH_3$ ); 4.54 (1H, с, 1-CH); 6.83 (1H, д, д, *J* = 2.0, *J* = 8.2, H Ar); 6.91 (1H, уш. с, H Ar); 6.94 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.03–7.09 (2H, м, H-6,7); 7.12–7.16 (1H, м, H Ar); 7.21–7.27 (1H, м, H-5); 7.49 (1H, д, *J* = 8.2, H-8); 7.67 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 307  $[M+H]^+$ . Найдено, %: C 78.36; H 7.27; N 9.11.  $C_{20}H_{22}N_2O$ . Вычислено, %: C 78.40; H 7.24; N 9.14.

**1-(4-Фторфенил)-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (1d).** Выход 2.70 г (51%), бесцветные кристаллы, т. пл. 120–122 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д. (*J*, Гц): 1.12 (3H, т, *J* = 7.2,  $NCH_2CH_3$ ); 2.44–2.51 (1H, м) и 2.69–2.74 (1H, м, 4- $CH_2$ ); 2.76–2.82 (1H, м) и 3.37 (1H, д, т, *J* = 4.8, *J* = 11.7, 3- $CH_2$ ); 2.87–2.91 (1H, м) и 2.96–3.04 (1H, м,  $NCH_2CH_3$ ); 4.71 (1H, с, 1-CH); 7.02–7.04 (2H, м, H Ar); 7.07–7.14 (2H, м, H Ar); 7.19 (1H, д, *J* = 7.6, H-5); 7.31 (1H, уш. с, NH); 7.32–7.37 (2H, м, H-6,7); 7.52 (1H, д, *J* = 7.6, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 295  $[M+H]^+$ . Найдено, %: C 77.92; H 6.21; N 9.72.  $C_{19}H_{19}FN_2$ . Вычислено, %: C 77.52; H 6.51; N 9.52.

**1-(3-Фторфенил)-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-β-карболин (1e).** Выход 3.97 г (75%), жёлтое аморфное вещество, т. пл. 106–108 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, т, *J* = 6.9,  $NCH_2CH_3$ ); 2.39–2.43 (1H, м,  $NCH_2CH_3$ ); 2.64–2.72 (2H, м, 4- $CH_B$ ,  $NCH_2CH_3$ ); 2.80–2.85 (1H, м, 4- $CH_A$ ); 2.89–2.98 (1H, м) и 3.24–3.30 (1H, м, 3- $CH_2$ ); 4.58 (1H, с, 1-CH); 6.97 (1H, т, д, *J* = 2.8, *J* = 11.0, H Ar); 7.04–7.11 (3H, м, H-6,7, H Ar); 7.14 (1H, д, *J* = 7.6, H-5); 7.18 (1H, д, д, *J* = 1.4, *J* = 6.9, H Ar); 7.21 (1H, с, NH); 7.26–7.31 (1H, м, H Ar); 7.50 (1H, д, *J* = 7.6, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 295  $[M+H]^+$ . Найдено, %: C 77.54; H 6.52; N 9.54.  $C_{19}H_{19}FN_2$ . Вычислено, %: C 77.52; H 6.51; N 9.52.

**Синтез β-карболинов 2a,b и 3a,b** (общая методика). К раствору 8 ммоль β-карболина **1a,b** в 25 мл абс. ДМФА в атмосфере аргона при комнатной температуре добавляют порциями 0.4 г (10 ммоль) NaH (60% суспензия в масле), а через 50 мин по каплям добавляют 1.4 г (9 ммоль) EtI или 1.4 г (1.1 ммоль) TsCl. Реакционную смесь перемешивают при 75 °С в течение 5 ч. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc–гексан, 1:5). Растворитель удаляют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1.5 × 20 см), элюент EtOAc–гексан, 1:20. Соединения **2a,b** представляют собой коричневые масла, соединения **3a,b** – бесцветные кристаллы.

**1-Фенил-2,9-диэтил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (2a).** Выход 2.1 г (84%). Спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3H, т, *J* = 7.3, 2- $CH_2CH_3$ ); 1.22 (3H, т, *J* = 7.2, 9- $CH_2CH_3$ ); 2.61–2.72 (2H, м, 2- $CH_2CH_3$ ); 2.76–2.81 (1H, м, 4- $CH_B$ ); 2.88–3.09 (3H, м, 3- $CH_2$ , 4- $CH_A$ ); 3.64–3.73 (1H, м) и 3.78–3.87 (1H, м, 9- $CH_2CH_3$ ); 4.91 (1H, с, 1-CH); 7.10–7.14 (1H, м, H Ar); 7.17–7.20 (3H, м, H Ar); 7.23–7.31 (4H, м, H Ar); 7.58 (1H, д, *J* = 7.8, H-5). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{отн.}$ , %): 304  $[M]^+$  (28), 303 (7), 248 (16), 247 (80), 246 (92), 232 (14), 230 (14), 228 (19), 227 (100), 218 (18), 217 (38), 216 (10), 197 (8), 172 (6),

152 (6), 143 (7), 128 (5), 115 (10), 104 (4), 91 (6), 77 (9), 56 (10), 42 (16). Найдено, %: С 82.90; Н 7.94; N 9.11. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 82.85; Н 7.95; N 9.20.

**1-(4-Метоксифенил)-2,9-диэтил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (2b).** Выход 2.0 г (68%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.98 (3H, т, *J* = 7.2, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.22 (3H, т, *J* = 7.2, 9-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.60–2.66 (1H, м) и 2.67–2.73 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.76–2.80 (1H, м) и 2.94–2.99 (1H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.90 (1H, д. д. д, *J* = 3.1, *J* = 5.2, *J* = 12.0) и 3.04 (1H, д. д. д, *J* = 4.6, *J* = 9.4, *J* = 12.0, 3-CH<sub>2</sub>); 3.67–2.73 (1H, м) и 3.80–3.87 (1H, м, 9-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.88 (1H, с, 1-CH); 6.82 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.10–7.13 (3H, м, H Ar); 7.17–7.19 (1H, м, H Ar); 7.26 (1H, д, *J* = 7.6, H-8); 7.58 (1H, д, *J* = 8.3, H-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 334 [M]<sup>+</sup> (28), 333 (8), 305 (5), 278 (19), 277 (72), 276 (58), 262 (22), 247 (24), 246 (96), 245 (12), 234 (11), 233 (10), 232 (9), 230 (15), 228 (18), 227 (100), 218 (22), 217 (37), 205 (24), 204 (36), 197 (12), 172 (10), 168 (9), 167 (15), 156 (6), 143 (8), 138 (6), 130 (7), 121 (11), 115 (12), 102 (5), 91 (5), 77 (11), 56 (18), 42 (18). Найдено, %: С 79.28; Н 7.60; N 8.56. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 79.01; Н 7.84; N 8.38.

**9-[4-Метилфенил]сульфонил-1-фенил-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (3a).** Выход 2.68 г (78%). Т. пл. 182–184 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1168 (S=O), 1364 (S=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.57–2.63 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.67–2.73 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.86–2.92 (2H, м, 3-CH<sub>B</sub>, NCH<sub>A</sub>CH<sub>3</sub>); 2.95–3.01 (1H, м, 3-CH<sub>A</sub>); 5.62 (1H, с, 1-CH); 6.99 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.10 (2H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.20–7.24 (3H, м, H Ar); 7.27–7.30 (3H, м, H Ar); 7.33–7.35 (1H, м, H Ar); 7.48 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 8.16 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar). Масс-спектр, *m/z*: 431 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 72.45; Н 6.02; N 6.48. C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 72.53; Н 6.09; N 6.51.

**9-[4-Метилфенил]сульфонил-1-(4-метоксифенил)-2-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин (3b).** Выход 1.66 г (45%). Т. пл. 105–107 °С (Et<sub>2</sub>O–гексан). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1169 (S=O), 1365 (S=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.30 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.56–2.62 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.65–2.72 (1H, м, NCH<sub>B</sub>CH<sub>3</sub>); 2.87–2.92 (2H, м, 3-CH<sub>B</sub>, NCH<sub>A</sub>CH<sub>3</sub>); 2.95–3.00 (1H, м, 3-CH<sub>A</sub>); 3.79 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.58 (1H, с, 1-CH); 6.74 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.00–7.01 (4H, м, H Ar); 7.28–7.31 (3H, м, H Ar); 7.33–7.36 (1H, м, H Ar); 7.48 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 8.17 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar). Масс-спектр, *m/z*: 461 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.78; Н 6.00; N 6.30. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 70.41; Н 6.13; N 6.08.

**Взаимодействие карболинов 1a–e, 2a,b, 3a,b с алкинами.** К раствору 1.09 ммоль β-карболина 1a–e, 2a,b, 3a,b в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeCN или CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH добавляют 2.18 ммоль метилпропиолата или ацетилацетилену или 5.45 ммоль ДМАД. Реакционную смесь перемешивают при 20 °С в течение времени, указанного в таблице, контролируя ход реакции методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc–гексан, 1:3). Реакцию с ДМАД проводят при 40 °С. Растворитель удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают. Азоцины 6a,b, 7b,c,d, 8b, 9 выделяют колоночной хроматографией на колонке с силикагелем (1.5 × 20 см), элюенты указаны в описаниях соединений. Выходы азоцинов в зависимости от используемых реагентов и условий реакции указаны в таблице.

**Взаимодействие тетрагидрокарболинов 1a–e с метилпропиолатом в присутствии *N*-метилпиррола** (общая методика). К раствору 1.09 ммоль β-карболина 1a–e в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 0.110 г (1.20 ммоль) метилпропиолата и 0.105 г (1.30 ммоль) *N*-метилпиррола. Реакционную смесь перемешивают при 30 °С в течение времени, указанного в таблице. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc–гексан, 1:3). Растворитель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют в Et<sub>2</sub>O. Выходы азоцинов 4a–e представлены в таблице.

**Взаимодействие тетрагидрокарболинов 1a,c,e с метилпропиолатом в присутствии CuI** (общая методика). К раствору 1.09 ммоль β-карболина 1a,c,e в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 0.110 г (1.20 ммоль) метилпропиолата и 0.062 г (0.32 ммоль) CuI. Реакционную смесь перемешивают при 30 °С в течение времени, указанного в таблице. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc–гексан, 1:3). Растворитель

отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют в Et<sub>2</sub>O. Выходы азоцинов **4a,c,e** представлены в таблице.

Соединения, полученные с применением *N*-метилпиррола или CuI, по своим физико-химическим и спектральным характеристикам идентичны соединениям, полученным без использования катализатора.

**Метил-6-фенил-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (4a).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 186–188 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1644 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.14 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.72 (1H, т, д, *J* = 2.5, *J* = 15.8) и 3.65 (1H, т, д, *J* = 2.5, *J* = 15.8, 2-CH<sub>2</sub>); 2.96 (1H, д, т, *J* = 4.1, *J* = 14.4) и 3.09–3.15 (1H, м, 1-CH<sub>2</sub>); 3.15–3.26 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.75 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.94 (1H, с, 6-CH); 7.08–7.14 (3H, м, H Ph); 7.15–7.18 (2H, м, H Ph); 7.24 (2H, т, *J* = 7.6, H-9,10); 7.33 (1H, д, *J* = 8.3, H-11); 7.48 (1H, д, *J* = 7.6, H-8); 7.73 (1H, с, H-4); 8.14 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 361 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 76.56; H 6.74; N 7.82. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 76.64; H 6.71; N 7.77.

**Метил-6-(4-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (4b).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 232–234 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1603 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.19 (3H, т, *J* = 7.6, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.72 (1H, д, т, *J* = 2.0, *J* = 13.9) и 3.80 (1H, т, д, *J* = 2.0, *J* = 13.9, 2-CH<sub>2</sub>); 2.99 (1H, д, т, *J* = 3.4, *J* = 15.1) и 3.16 (1H, т, д, *J* = 4.1, *J* = 13.7, 1-CH<sub>2</sub>); 3.20–3.31 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.74 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.75 (3H, с, ArOCH<sub>3</sub>); 6.25 (1H, с, 6-CH); 6.74 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 6.93 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.10 (1H, т, *J* = 7.6, H-9); 7.15 (1H, т, *J* = 7.6, H-10); 7.32 (1H, д, *J* = 8.3, H-11); 7.47 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 7.49 (1H, с, H-4); 8.33 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 391 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 73.87; H 6.65; N 7.37. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 73.82; H 6.71; N 7.17.

**Метил-6-(3-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (4c).** Светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 184–186 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1647 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.09 (3H, т, *J* = 7.6, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.73 (1H, д, т, *J* = 2.8, *J* = 15.5) и 2.93 (1H, д, т, *J* = 2.8, *J* = 15.5, 1-CH<sub>2</sub>); 3.06–3.12 (1H, м) и 3.62–3.66 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.12–3.20 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.67 (3H, с, ArOCH<sub>3</sub>); 3.69 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.86 (1H, с, 6-CH); 6.62–6.70 (3H, м, H Ar); 7.06 (1H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.08–7.15 (2H, м, H-9,10); 7.28 (1H, д, *J* = 8.2, H-11); 7.42 (1H, д, *J* = 7.6, H-8); 7.66 (1H, с, H-4); 8.15 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 391 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 73.97; H 6.76; N 7.11. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 73.82; H 6.71; N 7.17.

**Метил-6-(4-фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (4d).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 161–163 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1646 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.17 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.73 (1H, д, т, *J* = 2.8, *J* = 16.5) и 3.14–3.19 (1H, м, 1-CH<sub>2</sub>); 3.00 (1H, д, т, *J* = 4.1, *J* = 15.1) и 3.61–3.67 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.19–3.30 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.76 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.89 (1H, с, 6-CH); 6.94 (2H, т, *J* = 8.9, H Ar); 7.06–7.11 (2H, м, H Ar); 7.13 (1H, т, *J* = 6.9, H-10); 7.19 (1H, т, *J* = 8.3, H-9); 7.35 (1H, д, *J* = 7.6, H-11); 7.49 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 7.74 (1H, с, H-4); 8.11 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 379 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 72.92; H 6.16; N 7.48. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 73.00; H 6.13; N 7.40.

**Метил-6-(3-фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (4e).** Светло-серые кристаллы, т. пл. 208–212 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1602 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.16 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.74–2.77 (1H, м, 1-CH<sub>B</sub>); 2.99–3.02 (1H, м) и 3.58–3.62 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.15–3.25 (3H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1-CH<sub>A</sub>); 3.76 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.93 (1H, с, 6-CH); 6.82–6.85 (2H, м, H Ar); 6.89 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.12 (1H, т, *J* = 7.6, H-10); 7.17–7.20 (2H, м, H-9, H Ar); 7.33 (1H, д, *J* = 8.3, H-11); 7.48 (1H, д, *J* = 7.6, H-8); 7.73 (1H, с, H-4); 8.19 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 379 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 73.11; H 5.88; N 7.47. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 73.00; H 6.13; N 7.40.

**1-(6-Фенил-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил)этанон (5a).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 280–283 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1633 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.05 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.54–2.56 (1H, м, 1-CH<sub>B</sub>); 3.00–3.14 (2H, м, 2-CH<sub>B</sub>, NCH<sub>B</sub>CH<sub>3</sub>); 3.23–3.29 (2H, м,



1-CH<sub>A</sub>, NCH<sub>A</sub>CH<sub>3</sub>); 3.41–3.54 (1H, м, 2-CH<sub>A</sub>); 6.19 (1H, с, 6-CH); 6.85 (2H, д,  $J = 7.8$ , H-11, H Ph); 6.92 (1H, т,  $J = 7.3$ , H Ph); 6.94–6.96 (1H, м, H Ph); 7.00 (1H, т,  $J = 7.3$ , H-10); 7.08 (1H, т,  $J = 7.3$ , H-9); 7.20 (2H, т,  $J = 7.3$ , H Ph); 7.36 (1H, д,  $J = 7.9$ , H-8); 7.64 (1H, с, H-4). Масс-спектр,  $m/z$ : 345 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 80.12; Н 7.05; N 8.21. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 80.20; Н 7.02; N 8.13.

**1-[6-(4-Метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил]-этанон (5b).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 248–250 °С (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1555 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18 (3H, т,  $J = 7.6$ , NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.75 (1H, д, т,  $J = 2.0$ ,  $J = 15.1$ ) и 2.99 (1H, д, т,  $J = 3.8$ ,  $J = 15.1$ , 1-CH<sub>2</sub>); 3.16 (1H, т, д,  $J = 3.8$ ,  $J = 13.0$ ) и 3.80 (1H, т, д,  $J = 2.0$ ,  $J = 13.0$ , 2-CH<sub>2</sub>); 3.20–3.31 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.74 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.25 (1H, с, 6-CH); 6.74 (2H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 6.92 (2H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 7.10 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-10); 7.15 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-9); 7.32 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-11); 7.47 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-8); 7.49 (1H, с, H-4); 8.33 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 375 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 77.02; Н 6.94; N 7.28. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 76.98; Н 7.00; N 7.48.

**1-[6-(3-Метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил]-этанон (5c).** Бесцветные кристаллы, т. пл. >292 °С (с разл., Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.06 (3H, т,  $J = 6.9$ , NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.24 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.54–2.62 (1H, м) и 3.46–3.55 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.03–3.14 (1H, м, 1-CH<sub>B</sub>); 3.24–3.36 (3H, м, 1-CH<sub>A</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.60 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.15 (1H, с, 6-CH); 6.38 (1H, с, H Ar); 6.46 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 6.74 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 6.92 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-10); 7.00 (1H, т, H-9); 7.13 (1H, т,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.21 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-11); 7.36 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-8); 7.62 (1H, с, H-4); 10.92 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 375 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 76.92; Н 6.97; N 7.55. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 76.98; Н 7.00; N 7.48.

**1-[6-(4-Фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил]-этанон (5d).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194 °С (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1551 (C=C), 1628 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18 (3H, т,  $J = 7.6$ , NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.73 (1H, д, т,  $J = 3.4$ ,  $J = 16.5$ ) и 3.00 (1H, д, т,  $J = 4.8$ ,  $J = 16.5$ , 1-CH<sub>2</sub>); 3.17 (1H, т, д,  $J = 4.8$ ,  $J = 13.8$ ) и 3.65–3.68 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.20–3.31 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.28 (1H, с, 6-CH); 6.86 (2H, т,  $J = 8.9$ , H Ar); 6.90–6.97 (2H, м, H Ar); 7.10 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-9); 7.15 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-10); 7.32 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-8); 7.46 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-11); 7.49 (1H, с, H-4); 7.66 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 363 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 76.14; Н 6.43; N 7.78. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>FN<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 76.22; Н 6.40; N 7.73.

**1-[6-(3-Фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил]-этанон (5e).** Бесцветные кристаллы, т. пл. >278 °С (с разл., Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1609 (C=C), 1633 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.20 (3H, с, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.78 (1H, д, т,  $J = 2.7$ ,  $J = 15.8$ ) и 3.02 (1H, д, т,  $J = 2.7$ ,  $J = 15.8$ , 1-CH<sub>2</sub>); 3.16 (1H, д, д,  $J = 4.6$ ,  $J = 13.7$ ) и 3.68 (1H, т, д,  $J = 2.3$ ,  $J = 13.3$ , 2-CH<sub>2</sub>); 3.20–3.34 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.32 (1H, с, 6-CH); 6.70–6.78 (1H, м, H Ar); 6.77–6.84 (2H, м, H-10, H Ar); 7.07 (3H, м, H-9, H Ar); 7.33 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-11); 7.47 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-8); 7.50 (1H, с, H-4); 8.30 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 363 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 76.20; Н 6.40; N 7.67. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>FN<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 76.22; Н 6.40; N 7.73.

**Диметил-6-фенил-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-4,5-ди-карбоксилат (6a).** Элюент для колоночной хроматографии – EtOAc–гексан, 1:1. Жёлтые кристаллы, т. пл. 198–200 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1683, 1727 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.91 (3H, т,  $J = 6.9$ , NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.43 (1H, д, д,  $J = 3.7$ ,  $J = 14.4$ , 1-CH<sub>B</sub>); 2.80–2.84 (1H, м, NCH<sub>B</sub>CH<sub>3</sub>); 3.04–3.21 (2H, м, 1-CH<sub>A</sub>, NCH<sub>A</sub>CH<sub>3</sub>); 3.25 (1H, д, д,  $J = 5.9$ ,  $J = 15.1$ ) и 3.53 (1H, д, д,  $J = 4.1$ ,  $J = 14.4$ , 2-CH<sub>2</sub>); 3.73 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.79 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.99 (1H, с, 6-CH); 7.13 (1H, д,  $J = 7.3$ , H Ph); 7.15–7.20 (4H, м, H Ph); 7.23 (2H, т,  $J = 7.3$ , H-9,10); 7.36 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-11); 7.49 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-8); 8.19 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 419 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 71.67; Н 6.29; N 6.76. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 71.75; Н 6.26; N 6.69.

**Диметил-6-(4-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-4,5-дикарбоксилат (6b).** Элюент для колоночной хроматографии – EtOAc–гексан, 1:5. Выход 0.12 г (25%), бесцветные кристаллы, т. пл. 209–211 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1681, 1717 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 (3H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.44 (1H, д. д, *J* = 3.7, *J* = 16.1, 1-CH<sub>B</sub>); 2.78–2.84 (1H, м, NCH<sub>B</sub>CH<sub>3</sub>); 3.16–3.25 (2H, м, 1-CH<sub>A</sub>, NCH<sub>A</sub>CH<sub>3</sub>); 3.25 (1H, д. д, *J* = 4.8, *J* = 13.8) и 3.58 (1H, д. т, *J* = 4.3, *J* = 13.8, 2-CH<sub>2</sub>); 3.72 (3H, с, ArOCH<sub>3</sub>); 3.76 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.78 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.92 (1H, с, 6-CH); 6.76 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 6.98 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.12 (1H, т, *J* = 7.6, H-10); 7.18 (1H, т, *J* = 7.6, H-9); 7.34 (1H, д, *J* = 8.3, H-11); 7.49 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 8.15 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 449 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 69.78; H 6.45; N 6.00. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 69.63; H 6.29; N 6.25.

**Диметил-6-(3-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-4,5-дикарбоксилат (6c).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 131–132 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1669, 1738 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 (3H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.49 (1H, д. д, *J* = 4.0, *J* = 16.0) и 3.17 (1H, д. д, *J* = 5.9, *J* = 16.0, 1-CH<sub>2</sub>); 2.79–2.83 (1H, м) и 3.05–3.14 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.26 (1H, д. д, *J* = 5.9, *J* = 15.1) и 3.59 (1H, т. д, *J* = 4.1, *J* = 15.1, 2-CH<sub>2</sub>); 3.69 (3H, с, ArOCH<sub>3</sub>); 3.72 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.77 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.95 (1H, с, 6-CH); 6.64 (1H, с, H Ar); 6.68–6.71 (2H, м, H-9,10); 7.12 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 7.13–7.20 (2H, м, H Ar); 7.36 (1H, д, *J* = 7.8, H-11); 7.48 (1H, д, *J* = 7.8, H-8); 8.11 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 449 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 69.49; H 6.25; N 6.37. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 69.63; H 6.29; N 6.25.

**Диметил-6-(4-фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-4,5-дикарбоксилат (6d).** Жёлтые кристаллы, т. пл. 208–210 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1686, 1727 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.43 (1H, д. д, *J* = 7.3, *J* = 16.2) и 3.16 (1H, т. д, *J* = 5.5, *J* = 16.2, 1-CH<sub>2</sub>); 2.78–2.83 (1H, м) и 3.06–3.12 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.27 (1H, д. д, *J* = 5.5, *J* = 14.4) и 3.49 (1H, т. д, *J* = 3.4, *J* = 14.4, 2-CH<sub>2</sub>); 3.73 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.78 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.93 (1H, с, 6-CH); 6.90–6.93 (2H, м, H Ar); 6.29–7.07 (2H, м, H Ar); 7.13 (1H, т, *J* = 7.6, H-10); 7.19 (1H, т, *J* = 7.6, H-9); 7.35 (1H, д, *J* = 7.6, H-11); 7.49 (1H, д, *J* = 7.6, H-8); 8.16 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 437 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 68.71; H 5.80; N 6.47. C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 68.79; H 5.77; N 6.42.

**Диметил-6-(3-фторфенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-4,5-дикарбоксилат (6e).** Темно-жёлтые кристаллы, т. пл. 202–205 °C (Et<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1683, 1728 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.89 (3H, т, *J* = 6.9, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.44 (1H, д. д, *J* = 2.8, *J* = 14.7) и 3.47 (1H, т. д, *J* = 4.1, *J* = 14.7, 2-CH<sub>2</sub>); 3.04–3.12 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.15 (1H, д. д, *J* = 5.5, *J* = 16.5) и 3.26 (1H, д. д, *J* = 5.5, *J* = 16.5, 1-CH<sub>2</sub>); 3.71 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.76 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.95 (1H, с, 6-CH); 6.76 (1H, д, *J* = 10.3, H Ar); 6.83 (2H, т, *J* = 8.3, H-9,10); 7.10 (1H, т, *J* = 6.9, H Ar); 7.13–7.18 (2H, м, H-11, H Ar); 7.32 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.47 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 8.18 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 437 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 68.85; H 5.58; N 6.43. C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 68.79; H 5.77; N 6.42.

**Метил-6-фенил-3,7-диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-5-карбоксилат (7a).** Карболин **2a** реагирует с метилпропиолатом в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 30 °C в течение 5 сут. Выход 0.21 г (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 148–150 °C (EtOAc–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1684 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.13 (3H, т, *J* = 7.3, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.32 (3H, т, *J* = 7.3, 7-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.69–2.74 (1H, м) и 2.95 (1H, д. д, *J* = 2.5, *J* = 4.5, *J* = 14.8, 1-CH<sub>2</sub>); 3.16–3.24 (3H, м, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>B</sub>); 3.60–3.65 (1H, м, 2-CH<sub>A</sub>); 3.77 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.23–4.29 (1H, м) и 4.36–4.42 (1H, м, 7-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.30 (1H, с, 6-CH); 7.10–7.17 (4H, м, H Ph); 7.22 (1H, т, *J* = 7.3, H Ph); 7.25–7.27 (2H, м, H-9,10); 7.35 (1H, д, *J* = 8.3, H-11); 7.50 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 7.74 (1H, с, H-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 388 [M]<sup>+</sup> (69), 359 (4), 357 (5), 332 (6), 331 (16), 330 (10), 329 (31), 317 (15), 311 (12), 284 (14), 272 (16), 260 (11), 258 (18), 256 (16), 230 (16), 225 (18), 217 (12), 194 (23), 180 (10), 172 (15), 171 (100), 156 (14), 154 (20), 143 (32), 128 (10), 115 (13), 105 (4), 91 (10), 77 (5), 58 (8), 56 (6). Найдено, %: C 76.90; H 7.50; N 7.05. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 77.29; H 7.26; N 7.21.

**1-(6-Фенил-3,7-диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-5-ил)этанон (7b).** Карболин **2a** реагирует с ацетилацетиленом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $30^\circ\text{C}$  в течение 5 сут. Элюент для колоночной хроматографии –  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:2. Выход 0.11 г (28%), бесцветные кристаллы, т. пл.  $170\text{--}172^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ –гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1638 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.29 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.37 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.74 (1H, д, т,  $J = 2.8$ ,  $J = 16.5$ ,  $1\text{-CH}_\text{B}$ ); 2.98 (1H, д, д, д,  $J = 2.5$ ,  $J = 5.0$ ,  $J = 14.7$ ) и 3.72 (1H, д, т,  $J = 2.8$ ,  $J = 14.7$ ,  $2\text{-CH}_2$ ); 3.19–3.30 (3H, м,  $1\text{-CH}_\text{A}$ ,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.20–4.26 (1H, м) и 4.29–4.36 (1H, м,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.72 (1H, с,  $6\text{-CH}$ ); 7.05 (2H, д,  $J = 7.6$ , H Ph); 7.10–7.15 (2H, м, H Ph); 7.20–7.25 (3H, м, H-9,10, H Ph); 7.34 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-11); 7.50 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-8); 7.52 (1H, с, H-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 372 [ $\text{M}$ ] $^+$  (88), 329 (30), 316 (9), 315 (19), 301 (64), 300 (20), 299 (13), 286 (14), 285 (23), 272 (66), 259 (29), 258 (100), 243 (19), 230 (18), 217 (11), 186 (8), 172 (14), 171 (42), 156 (12), 143 (29), 128 (11), 115 (19), 91 (10), 72 (8), 58 (42), 44 (10), 43 (38). Найдено, %: C 80.25; H 7.70; N 7.32.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 80.61; H 7.58; N 7.52.

**Диметил-6-фенил-3,7-диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-4,5-дикарбоксилат (7c).** Карболин **2a** реагирует с ДМАД в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $30^\circ\text{C}$  в течение 5 сут. Элюент для колоночной хроматографии –  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:15. Выход 0.21 г (41%), бесцветные кристаллы, т. пл.  $180\text{--}182^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ –гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1678 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.89 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.33 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.43 (1H, д, д,  $J = 3.9$ ,  $J = 16.3$ ) и 3.11–3.20 (1H, м,  $1\text{-CH}_2$ ); 2.72–2.81 (1H, м) и 2.99–3.08 (1H, м,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.23–3.28 (1H, м) и 3.53 (1H, д, т,  $J = 4.4$ ,  $J = 14.1$ ,  $2\text{-CH}_2$ ); 3.77 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 3.78 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 4.24–4.37 (2H, м,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.32 (1H, с,  $6\text{-CH}$ ); 7.11–7.14 (3H, м, H Ph); 7.16–7.19 (1H, м, H Ph); 7.21–7.27 (3H, м, H-9,10, H Ph); 7.37 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-11); 7.51 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-8). Масс-спектр,  $m/z$ : 447 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 72.59; H 6.46; N 6.21.  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 72.62; H 6.77; N 6.27.

**Метил-6-(4-метоксифенил)-3,7-диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]-индол-5-карбоксилат (7d).** Карболин **2b** реагирует с метилпропиолатом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре в течение 4 нед. Элюент для колоночной хроматографии –  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:2. Выход 0.29 г (63%), жёлтые кристаллы, т. пл.  $64\text{--}67^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ –гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1669 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.13 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.31 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.71 (1H, д, т,  $J = 2.8$ ,  $J = 16.5$ ,  $1\text{-CH}_\text{B}$ ); 2.95 (1H, д, д, д,  $J = 2.6$ ,  $J = 5.0$ ,  $J = 14.5$ ) и 3.69 (1H, д, т,  $J = 2.8$ ,  $J = 14.5$ ,  $2\text{-CH}_2$ ); 3.14–3.25 (3H, м,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ,  $1\text{-CH}_\text{A}$ ); 3.76 (3H, с,  $\text{ArOCH}_3$ ); 3.77 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 4.22–4.28 (1H, м) и 4.34–4.40 (1H, м,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.22 (1H, с,  $6\text{-CH}$ ); 6.80 (2H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.02–7.04 (2H, м, H Ar); 7.10–7.12 (1H, м, H-9(10)); 7.19–7.22 (1H, м, H-10(9)); 7.34 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-11); 7.49 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-8); 7.73 (1H, с, H-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 418 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 417 (34), 400 (12), 363 (34), 361 (28), 360 (22), 359 (20), 343 (22), 333 (14), 315 (15), 302 (65), 301 (25), 300 (30), 288 (30), 273 (26), 253 (13), 252 (22), 251 (16), 250 (14), 230 (18), 225 (30), 223 (17), 207 (32), 195 (19), 181 (30), 172 (38), 171 (29), 169 (24), 156 (34), 143 (32), 133 (28), 127 (19), 126 (39), 114 (26), 102 (25), 80 (9), 78 (17), 71 (40), 64 (13), 62 (19), 55 (31), 53 (30), 42 (12). Найдено, %: C 74.78; H 7.00; N 6.20.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 74.61; H 7.22; N 6.69.

**1-[6-(4-Метоксифенил)-3,7-диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-b]индол-5-ил]этанон (7e).** Карболин **2b** реагирует с ацетилацетиленом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре в течение 4 нед. Выход в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.30 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл.  $169\text{--}172^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ –гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.28 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.35 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.73 (1H, д, т,  $J = 2.8$ ,  $J = 16.5$ ,  $1\text{-CH}_\text{B}$ ); 2.98 (1H, д, д, д,  $J = 2.5$ ,  $J = 5.2$ ,  $J = 14.8$ ) и 3.74–3.80 (1H, м,  $2\text{-CH}_2$ ); 3.19–3.29 (3H, м,  $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$  и  $1\text{-CH}_\text{A}$ ); 3.76 (3H, с,  $\text{ArOCH}_3$ ); 4.19–4.25 (1H, м) и 4.28–4.34 (1H, м,  $7\text{-CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.63 (1H, с,  $6\text{-CH}$ ); 6.78 (2H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 6.94 (2H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 7.09–7.12 (1H, м, H-9(10)); 7.19–7.22 (1H, м, H-10(9)); 7.33 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-11); 7.49 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-8); 7.50 (1H, с, H-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 402 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 359 (32), 345 (24), 344 (12), 332 (20),

331 (67), 330 (13), 316 (12), 315 (21), 314 (13), 303 (18), 302 (72), 301 (11), 289 (27), 288 (99), 171 (21), 143 (13), 58 (16), 43 (11). Найдено, %: С 77.90; Н 7.50; N 7.05. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 77.58; Н 7.51; N 6.96.

**Метил-7-[(4-метилфенил)сульфонил]-6-фенил-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (8a).** Карболин **3a** кипятят с 10-кратным избытком метилпропиолата в MeCN в течение 15 сут. Выход 0.30 г (54%), бесцветные кристаллы, т. пл. 197–199 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1169 (S=O), 1365 (S=O), 1671 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.99 (3H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.27 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.40 (1H, д. д. д, *J* = 2.1, *J* = 3.4, *J* = 16.7) и 3.52 (1H, д. д. д, *J* = 5.7, *J* = 13.8, *J* = 16.7, 1-CH<sub>2</sub>); 2.87 (1H, д. д. д, *J* = 2.1, *J* = 5.9, *J* = 14.8) и 3.47–3.53 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.06–3.12 (1H, м) и 3.14–3.20 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.78 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.86 (2H, д, *J* = 7.6, H Ar); 6.97 (1H, с, 6-CH); 7.04 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.08 (1H, д, *J* = 6.9, H Ar); 7.09–7.12 (2H, м, H Ar); 7.27–7.30 (1H, м, H-9(10)); 7.34–7.37 (1H, м, H-10(9)); 7.39 (1H, д, *J* = 7.6, H-11); 7.61 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.72 (1H, с, H-4); 8.37 (1H, д, *J* = 8.3, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 515 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 69.93; Н 5.86; N 5.41. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 70.02; Н 5.88; N 5.44.

При кипячении карболина **3a** с 10-кратным избытком метилпропиолата в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 30 сут. кроме азоциноиндола **8a** (выход 62%) получен также спиро[индол-3,4'-пиридин] **9** (выход 3%).

**1-{7-[(4-Метилфенил)сульфонил]-6-(4-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-ил}этанон (8b).** Карболин **3b** реагирует с ацетил-ацетиленом в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре в течение 4 сут. Элюент для колоночной хроматографии – EtOAc–гексан, 1:1. Выход 0.37 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 230–232 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1169 (S=O), 1367 (S=O), 1655 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.03 (3H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.26 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.32 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.39 (1H, д. д. д, *J* = 1.8, *J* = 3.8, *J* = 16.9) и 3.05 (1H, д. д. д, *J* = 5.9, *J* = 13.8, *J* = 16.9, 1-CH<sub>2</sub>); 2.91 (1H, д. д. д, *J* = 1.8, *J* = 5.9, *J* = 14.8) и 3.56–3.61 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.10–3.16 (1H, м) и 3.17–3.23 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.72 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.60 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 6.62–6.64 (2H, м, H Ar); 6.99 (1H, с, 6-CH); 7.05 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.27–7.30 (1H, м, H-9(10)); 7.34–7.36 (1H, м, H-10(9)); 7.40 (1H, д, *J* = 7.6, H-11); 7.50 (1H, с, H-4); 7.69 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 8.39 (1H, д, *J* = 8.3, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 529 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.36; Н 6.06; N 5.27. C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 70.43; Н 6.10; N 5.30.

**Метил-7-[(4-метилфенил)сульфонил]-6-(4-метоксифенил)-3-этил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азоцино[5,4-*b*]индол-5-карбоксилат (8c).** Карболин **3b** реагирует с метилпропиолатом при кипячении в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 10 сут. Выход 0.36 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 205–207 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1171 (S=O), 1369 (S=O), 1667 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.99 (3H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.41 (1H, д. д. д, *J* = 2.1, *J* = 3.4, *J* = 16.7) и 3.02 (1H, д. д. д, *J* = 5.7, *J* = 13.5, *J* = 16.7, 1-CH<sub>2</sub>); 2.88 (1H, д. д. д, *J* = 2.1, *J* = 5.7, *J* = 14.8) и 3.53–3.58 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 3.06–3.12 (1H, м) и 3.14–3.20 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.74 (3H, с, ArOCH<sub>3</sub>); 3.77 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.65 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 6.77–6.78 (2H, м, H Ar); 6.88 (1H, с, 6-CH); 7.05 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.27–7.29 (1H, м, H-9(10)); 7.33–7.36 (1H, м, H-10(9)); 7.39 (1H, д, *J* = 7.6, H-11); 7.61 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.70 (1H, с, H-4); 8.36 (1H, д, *J* = 8.9, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 545 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 68.12; Н 5.90; N 5.42. C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 68.36; Н 5.92; N 5.14.

**Метил-(2Z)-2-бензильден-1-[(4-метилфенил)сульфонил]-1'-этил-1,2,5',6'-тетрагидро-1'H-спиро[индол-3,4'-пиридин]-3'-карбоксилат (9)** получают в качестве побочного продукта при кипячении карболина **3a** с метилпропиолатом в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с последующим разделением смеси колоночной хроматографией (элюент EtOAc–гексан, 1:5). Выход 0.02 г (3%), жёлтые кристаллы, т. пл. 144–146 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1170 (S=O), 1364 (S=O), 1685 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.82 (1H, д. д. д, *J* = 3.4, *J* = 5.2, *J* = 13.3) и 2.86 (1H, д. т, *J* = 4.5, *J* = 13.3, 5'-CH<sub>2</sub>); 1.14–1.19 (1H, м) и 3.17–3.21 (1H, м, 6'-CH<sub>2</sub>); 1.26 (3H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 3.25–3.33 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.31 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.04 (1H, с,

=C<sub>H</sub>-Ph); 6.89 (1H, д, *J* = 6.9, H Ar); 7.08–7.11 (3H, м, H Ar); 7.18–7.20 (1H, м, H Ar); 7.25–7.26 (1H, м, H Ar); 7.30–7.32 (2H, м, H Ar); 7.45 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.56 (2H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.68 (1H, с, H-2'); 7.78 (1H, д, *J* = 8.3, H-4). Масс-спектр, *m/z*: 515 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 69.95; Н 5.85; N 5.40. С<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 70.02; Н 5.88; N 5.44.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-0031 и 13-03-90431 Укр\_ф\_а).*

*Авторы выражают благодарность ЦКП ФХИ РУДН за выполнение элементного анализа и регистрацию ИК спектров.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Caron, A. Graftieaux, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, C. Delaude, *Phytochemistry*, **28**, 1241 (1989).
2. M. Zeches, T. Ravao, B. Richard, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, R. Verpoorte, *J. Natural Products*, **50**, 714 (1987).
3. L. G. Voskressensky, L. N. Kulikova, T. N. Borisova, A. V. Varlamov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **96**, 81 (2008).
4. L. G. Voskressensky, T. N. Borisova, L. N. Kulikova, A. V. Varlamov, M. Catto, C. Altomare, A. Carotti, *Eur. J. Org. Chem.*, 3128 (2004).
5. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, Л. Н. Куликова, Е. Г. Долгова, А. И. Клейменов, Е. А. Сорокина, А. А. Титов, А. В. Варламов, *ХГС*, 703 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 587 (2007).]
6. Л. Г. Воскресенский, Л. Н. Куликова, А. С. Касаточкина, А. В. Листратова, Ф. А. Тозе, Т. Н. Борисова, А. В. Варламов, *ХГС*, 1253 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1013 (2010).]
7. А. С. Днепровский, Т. Н. Темникова, *Теоретические основы органической химии*, Химия, Ленинград, 1991, с. 86.
8. Á. González-Gómez, G. Domínguez, U. Amador, J. Pérez-Castells, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 5467 (2008).
9. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, А. А. Титов, А. В. Листратова, Л. Н. Куликова, А. В. Варламов, В. Н. Хрусталева, Г. Г. Александров, *Изв. АН, Сер. хим.*, **6**, 1218 (2012). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 1231 (2012).]

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия  
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

Поступило 21.03.2014