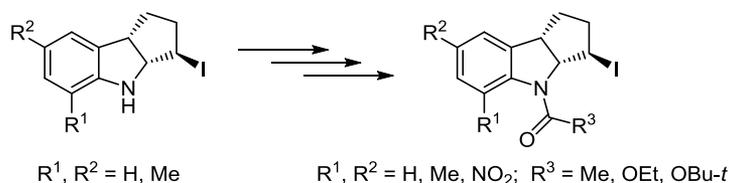


Синтез и свойства 4-ацетил- и 4-алкоксикарбонил-3-иодгексагидроциклопента[*b*]индолов

Рамиль Н. Хуснитдинов¹, Раил Р. Гатауллин^{1*}

¹ Уфимский институт химии РАН,
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия
e-mail: gataullin@anrb.ru

Поступило 14.04.2015
Принято после доработки 28.09.2015

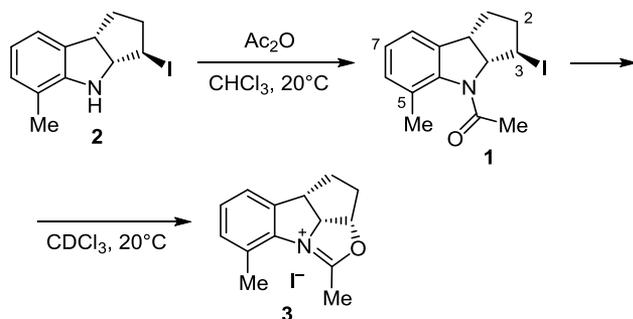


Синтезированы *N*-этоксикарбонил-, *N*-*tert*-бутоксикарбонил- и *N*-ацетил-3-иод-5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолы, а также *N*-ацетил-3-иод-5-метил-7-нитро- и *N*-ацетил-3-иод-7-метил-5-нитро-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолы.

Ключевые слова: гексагидроциклопента[*b*]индолы, изомеризация, нитрование.

При получении некоторых β- и γ-галогеналкиламидов происходят последующие самопроизвольные трансформации, приводящие к замыканию цепи в оксазолиевый или оксазиниевый гетероцикл с кватернизацией атома азота.^{1–5} Ранее^{6,7} нами было показано, что *N*-ацетил-3-иод-5,8-диметил- и *N*-ацетил-3-иод-5-метокси-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолы в растворе изомеризуются в соединения тетрациклической структуры. Соединение **1**, получаемое ацетилированием индолина **2**⁸ уксусным ангидридом, хотя и удастся выделить в чистом виде, но уже через сутки, независимо от того, находится оно в растворе или в твердом состоянии, становятся заметны следы его превращения в четвертичную соль **3** (схема 1).⁹ При кипячении в бензоле процесс изомеризации завершается в течение нескольких часов. В то же время

Схема 1



аналоги соединения **1** с ароматными группами при атоме азота,⁹ а также *N*-ацетильные аналоги без метильной или метоксильной группы при атоме С-5 подобной изомеризации не подвергаются даже при нагревании.^{10,11} Последующие трансформации с образованием новых связей С–О или С–N обнаружены также при галогенциклизации *N*-алкоксикарбонилалкениланилинов¹² и *N*-аллилмочевин.¹³

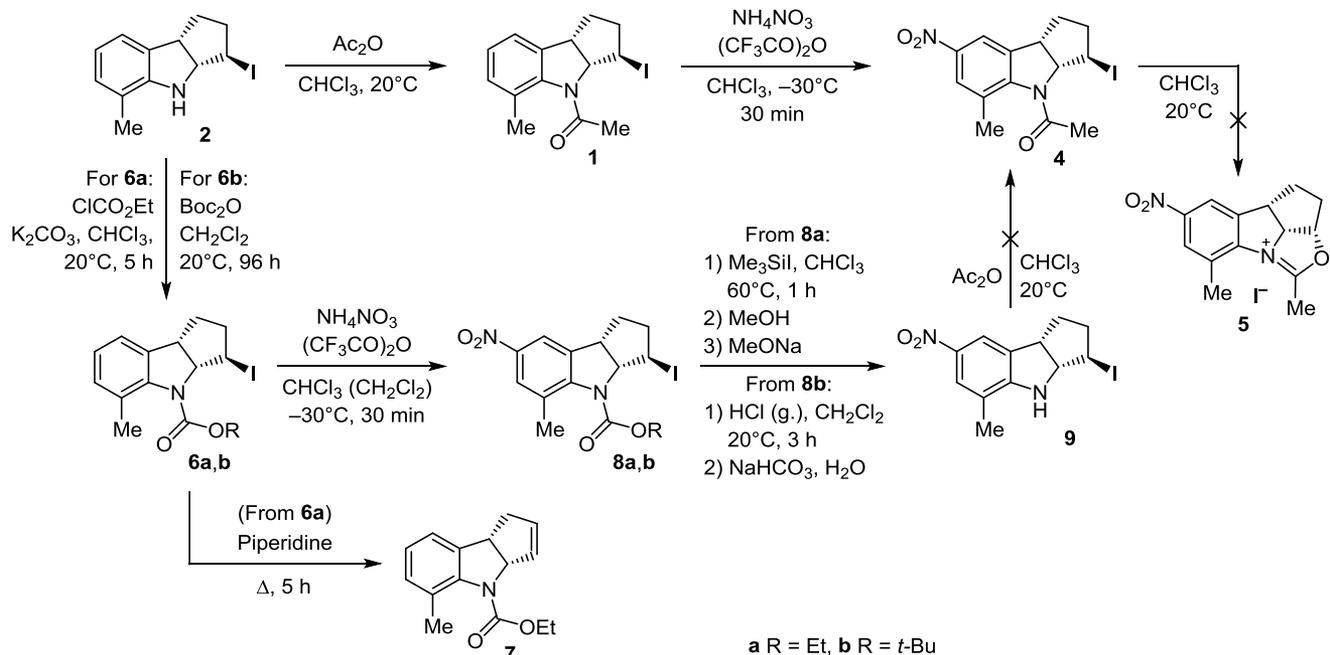
В данной работе мы исследовали возможность последующих трансформаций *N*-алкоксикарбонильных аналогов и 7-нитропроизводного индолина **1**, а также его 7-метил-5-нитрозамещенного региоизомера.

Ацетилированием индолина **2** уксусным ангидридом получали амид **1**,⁸ который без очистки нитровали трифторацетилнитратом, после чего хроматографированием на силикагеле выделяли соединение **4**. Однако в течение 30 сут в спектрах ЯМР соединения **4** не появляется никаких признаков его изомеризации в соль **5** (схема 2).

Взаимодействием соединения **2** с этилхлорформиатом получали индолин **6а**, который устойчив при нагревании до 70 °С, а при его кипячении в пиперидине образовался продукт дегидрогалогенирования **7**.

Нитрованием индолина **6а** синтезировали нитропроизводное **8а**. При удалении этоксикарбонильной группы нагреванием соединения **8а** в присутствии Me₃SiI¹⁴ (схема 2) гетероцикл **9** получен с низким выходом (8%). В то же время проведенное нами в аналогичных условиях пробное удаление этокси-

Схема 2

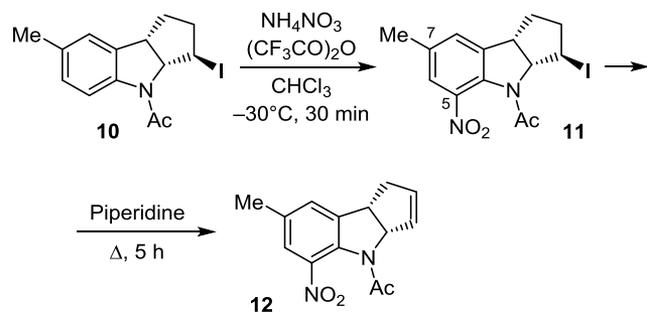


карбонильной группы в 7-метил-*N*-этоксикарбонил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индоле протекает достаточно хорошо с образованием 7-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индола.¹⁵ Лучшие результаты при снятии алкоксикарбонильной группы получены при использовании в качестве защитной группы при атоме азота легкоудаляемого *трет*-бутоксикарбонильного (Boc) фрагмента. Реакцией индолина **2** с ди(*трет*-бутил)дикарбонатом синтезировано устойчивое к дальнейшим внутримолекулярным превращениям соединение **6b**. Нитрованием индолина **6b** и последующим удалением Boc-группы получали ограниченно растворимый в CH₂Cl₂, CHCl₃ и ацетоне гидроксид соединения **9**, который обработкой раствором NaHCO₃ переводили в соответствующее основание **9**. Попытка ацетилирования полученного нитроиндолина **9** уксусным ангидридом в пиридине оказалась безуспешной: после обработки реакционной смеси было выделено исходное соединение **9**.

С целью установления влияния нитрогруппы при атоме С-5 ароматического цикла на возможную изомеризацию, нитрованием индолина **10** мы синтезировали соединение **11** (схема 3), которое, однако, не подвергается изомеризации даже при нагревании. При кипячении индолина **11** в пиперидине с хорошим выходом образуется продукт дегидроиодирования – соединение **12**.¹⁶

Состав и структура полученных соединений установлены спектральными методами и подтверждены элементным анализом. Нитрование соединений **1**, **6a,b**, **10** исключительно по атому С-7 или С-5 мы предположили по появлению двух однопротонных синглетов в области сигналов протонов ароматического цикла в спектрах ЯМР ¹H (для индолинов **4**, **8a,b** при 7.86–7.87 и 7.95–7.96 м. д., для соединения **11** – при 7.21 и 7.47 м. д.).

Схема 3



Таким образом, синтезированы *N*-ацетил-7-метил-5-нитро- и *N*-ацетил-3-иод-5-метил-7-нитро-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолы и показано, что наличие нитрогруппы препятствует их изомеризации в тетрациклическую структуру. Установлено, что *N*-этоксикарбонил- и *N*-(*трет*-бутоксикарбонил)-3-иод-5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолы также не подвержены дальнейшей внутримолекулярной циклизации.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре IR Prestige 21 (Shimadzu). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker AM 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl₃ (спектр ЯМР ¹H гидрокорида соединения **8** – в смеси ДМСО-*d*₆-ацетон-*d*₆ 1:4), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ¹³C зарегистрированы с применением метода *J*-модулированного спинового эха. Масс-спектры записаны на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu), колонка Luna 5μ C(18) 150×4.6 мм, сорбент октадецилсилан, подвижная фаза

MeCN–H₂O, 95:5. Методы ионизации: химическая ионизация при атмосферном давлении (соединения **6a,b**, **9**) и ионизация электрораспылением (остальные соединения). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Elemental Analyzer EURO EA-3000. Содержание иода определено колбовым методом Шённигера с последующим потенциометрическим титрованием. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле MN Kieselgel 60 (40–100 мкм), элюент PhH. Для качественного анализа ТСХ использовали пластины Sorbfil (ЗАО Сорбполимер, Краснодар), элюент PhH, визуализация в парах иода.

(3R*,3aR*,8bS*)-4-Ацетил-3-иод-5-метил-7-нитро-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол (4). К раствору 0.141 г (0.42 ммоль) индолина **1** в 3 мл абс. CHCl₃ при –30 °С добавляют трифторацетилнитрат, приготовленный из 0.051 г (0.64 ммоль) NH₄NO₃ и 0.61 мл (4.32 ммоль) (CF₃CO)₂O в 1 мл CHCl₃. Через 30 мин реакционную смесь выливают на лед (≈ 30 г) и экстрагируют 50 мл CHCl₃. Органическую фазу промывают 10 мл H₂O и сушат над Na₂SO₄. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией. Выход 0.110 г (68%), аморфная масса. Полученный продукт растворяют в 2 мл горячего EtOH, охлаждают и получают 0.054 г (33%) темно-желтых кристаллов, т. пл. 132–134 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.61–1.73 (1H, м, 1-CH_A); 1.98–2.14 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.26 (3H, с, CH₃); 2.41 (3H, с, CH₃); 2.51–2.64 (1H, м, 2-CH_B); 4.55 (1H, т, J = 8.0, 8b-CH); 4.31–4.40 (1H, м, 3-CH); 5.11 (1H, д, J = 2.0, J = 8.0, 3a-CH); 7.86 (1H, с) и 7.96 (1H, с, H-6,8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.2 (CH₃); 23.9 (CH₃); 30.1 (C-3); 31.9, 36.4 (C-1,2); 45.3 (C-8b); 76.8 (C-3a); 117.0, 126.6 (C-6,8); 129.1, 137.8, 145.4, 146.3 (C-4a,5,7,8a); 169.5 (C=O). Найдено, %: C 43.41; H 3.85; I 32.69; N 7.14. C₁₄H₁₅I₂N₂O₃. Вычислено, %: C 43.54; H 3.92; I 32.86; N 7.25.

Этил-(3R*,3aR*,8bS*)-3-иод-5-метил-2,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(1H)-карбоксилат (6a). К суспензии 0.300 г (1 ммоль) индолина **2** и 0.276 г (2 ммоль) K₂CO₃ в 5 мл абс. CHCl₃ при перемешивании добавляют 0.22 г (2 ммоль) этилхлорформиата. Реакционную смесь перемешивают при 20 °С, ход реакции контролируют методом ТСХ. После исчезновения исходного индолина **2** (через 5 ч) в реакционную смесь добавляют 10 мл H₂O, перемешивают 30 мин, продукт экстрагируют 50 мл CHCl₃, органическую фазу сушат над MgSO₄. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией. Выход 0.32 г (86%), белые кристаллы, т. пл. 72–73 °С (EtOH), R_f 0.3 (PhH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1729 (C=O), 1475, 1464, 1450, 1422, 1388, 1373, 1334, 1321, 1306, 1290, 1259, 1228, 1204, 1161, 1130, 1049, 765, 750, 730, 579, 530. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.38 (3H, т, J = 7.0, OCH₂CH₃); 1.54–1.67 (1H, м, 1-CH_A); 1.83–2.05 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.29 (3H, с, 5-CH₃); 2.46–2.59 (1H, м, 2-CH_B); 3.95 (1H, т, J = 8.3, 8b-CH); 4.20–4.30 (2H, м, OCH₂CH₃); 4.37–4.40 (1H, м, 3-CH); 5.14 (1H, д, J = 2.0, J = 8.3, 3a-CH); 6.97–7.02 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.5 (OCH₂CH₃); 20.7 (5-CH₃); 32.7

(C-3); 32.8, 35.8 (C-1,2); 44.3 (C-8b); 62.1 (OCH₂CH₃); 76.3 (C-3a); 121.4, 124.4, 130.6 (C-6,7,8); 126.6, 135.9, 140.5 (C-4a,5,8a); 154.3 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 372 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 48.43; H 4.81; I 34.05; N 3.68. C₁₅H₁₈I₂NO₂. Вычислено, %: C 48.53; H 4.89; I 34.19; N 3.77.

трет-Бутил-(3R*,3aR*,8bS*)-3-иод-5-метил-2,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(1H)-карбоксилат (6b). К раствору 1.2 г (4 ммоль) индолина **2** в 3 мл абс. CH₂Cl₂ добавляют 1.1 г (5 ммоль) ди(трет-бутил)-дикарбоната. Реакционную смесь перемешивают несколько минут и оставляют при комнатной температуре на 96 ч. Затем добавляют 30 мл H₂O и 150 мл CH₂Cl₂, встряхивают 15 мин, органическую фазу отделяют и сушат над MgSO₄. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией. Выход 1.2 г (75%), прозрачная вязкая жидкость, R_f 0.68 (PhH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 1476, 1464, 1367, 1337, 1325, 1308, 1296, 1267, 1257, 1164, 1129, 768, 578, 550, 528. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.47–1.63 (1H, м, 2-CH_A); 1.57 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.83–2.09 (2H, м, 1-CH₂); 2.26 (3H, с, CH₃); 2.47–2.59 (1H, м, 2-CH_B); 3.96 (1H, т, J = 8.3, 8b-CH); 4.44–4.45 (1H, м, 3-CH); 5.08 (1H, д, J = 8.3, 3a-CH); 6.96–7.05 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.7 (5-CH₃); 28.4 (C(CH₃)₃); 33.0, 35.6 (C-1,2); 33.8 (C-3); 44.3 (C-8b); 76.6 (C-3a); 81.2 (C(CH₃)₃); 121.3, 124.4, 126.3; 130.7 (C-6,7,8); 135.7, 140.8 (C-4a,5,8a); 153.2 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 400 [M+H]⁺ (3), 172 (100). Найдено, %: C 51.03; H 5.48; I 31.62; N 3.40. C₁₇H₂₂I₂NO₂. Вычислено, %: C 51.14; H 5.55; I 31.78; N 3.51.

Этил-(3aR*,8bR*)-5-метил-3a,8b-дигидроциклопента[b]индол-4(1H)-карбоксилат (7). Раствор 1.00 г (2.7 ммоль) соединения **6a** в 5 мл пиперидина кипятят в течение 5 ч. Избыток пиперидина упаривают в вакууме, к остатку добавляют 10 мл H₂O и 50 мл CHCl₃, встряхивают в делительной воронке, органический слой отделяют и сушат над MgSO₄. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией. Выход 0.53 г (81%), белый порошок, т. пл. 78–80 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.34 (3H, т, J = 7.0, OCH₂CH₃); 2.28 (3H, с, 5-CH₃); 2.53 (1H, д, J = 16.7, 1-CH_A); 2.89 (1H, д, д, J = 2.0, J = 8.0, J = 16.7, 1-CH_B); 4.01 (1H, т, J = 8.0, 8b-CH); 4.21–4.34 (2H, м, OCH₂CH₃); 5.52–5.56 (1H, м, 3a-CH); 5.75–5.84 (2H, м, 2,3-CH); 7.00–7.02 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.7 (OCH₂CH₃); 20.5 (5-CH₃); 39.3 (C-1); 42.7 (C-8b); 61.7 (OCH₂CH₃); 72.3 (C-3a); 121.6, 124.7, 130.4, 130.5, 132.5 (C-2,3,6,7,8); 128.0, 138.1, 142.3 (C-4a,5,8a); 154.7 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 285 [M+MeCN]⁺ (20), 244 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 73.94; H 6.97; N 5.70. C₁₅H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 74.05; H 7.04; N 5.76.

Этил-(3R*,3aR*,8bS*)-3-иод-5-метил-7-нитро-2,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(1H)-карбоксилат (8a) получают аналогично соединению **4** из 0.74 г (2.0 ммоль) индолина **6a**, растворенного в 3 мл абс. CHCl₃, и трифторацетилнитрата, приготовленного из 0.24 г (3.0 ммоль) NH₄NO₃ и 3.06 мл (21.7 ммоль)

(CF₃CO)₂O в 2 мл CHCl₃. Выход 0.36 г (44%), светло-желтые иглы, т. пл. 126–127 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.41 (3H, т, J = 7.0, OCH₂CH₃); 1.55–1.65 (1H, м, 1-CH_A); 1.91–2.11 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.35 (3H, с, 5-CH₃); 2.56–2.70 (1H, м, 2-CH_B); 4.04 (1H, т, J = 8.2, 8b-CH); 4.22–4.32 (2H, м, OCH₂CH₃); 4.42–4.49 (1H, м, 3-CH); 5.18 (1H, д, J = 8.0, 3a-CH); 7.87 (1H, с) и 7.96 (1H, с, H-6,8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.5 (OCH₂CH₃); 21.1 (CH₃); 31.6 (C-3); 33.2, 35.5 (C-1,2); 44.1 (C-8b); 62.8 (OCH₂CH₃); 77.4 (C-3a); 117.4, 127.1 (C-6,8); 126.8, 137.3, 144.8, 146.3 (C-4a,5,7,8a); 153.3 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 417 [M+H]⁺ (41), 338 (100). Найдено, %: C 43.21; H 4.04; I 30.35; N 6.64. C₁₅H₁₇N₂O₄. Вычислено, %: C 43.29; H 4.12; I 30.49; N 6.73.

трет-Бутил-(3R*,3aR*,8bS*)-3-иод-5-метил-7-нитро-2,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(1H)-карб-оксилат (8b) получают аналогично соединению **4** из 1.19 г (3.0 ммоль) индолина **6b**, растворенного в 2 мл абс. CH₂Cl₂, и трифторацетилнитрата, приготовленного из 0.48 г (6.0 ммоль) NH₄NO₃ и 3.15 мл (22.3 ммоль) (CF₃CO)₂O в 2 мл CH₂Cl₂. Выход 0.81 г (61%), светло-желтые иглы, т. пл. 145–146 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1730 (C=O), 1597, 1513, 1462, 1368, 1345, 1326, 1311, 1294, 1267, 1257, 1157, 1118, 766, 580, 550, 529. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.52–1.65 (1H, м, 1-CH_A); 1.59 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.90–2.08 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.32 (3H, с, 5-CH₃); 2.57–2.70 (1H, м, 2-CH_B); 4.04 (1H, т, J = 8.2, 8b-CH); 4.50 (1H, д, J = 7.0, 3-CH); 5.13 (1H, д, J = 8.0, 3a-CH); 7.86 (1H, с) и 7.95 (1H, с, H-6,7). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.9 (5-CH₃); 28.2 (C(CH₃)₃); 32.4 (C-3); 33.2, 35.2 (C-1,2); 43.9 (C-8b); 77.6 (C-3a); 82.5 (C(CH₃)₃); 117.3, 126.9 (C-6,8); 126.3, 137.2, 144.4, 146.6 (C-4a,5,7,8a); 152.2 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 258 (100), 217 [M-Вос-Н+H]⁺ (35). Найдено, %: C 45.81; H 4.63; I 28.39; N 6.18. C₁₇H₂₁N₂O₄. Вычислено, %: C 45.96; H 4.76; I 28.56; N 6.31.

(3R*,3aR*,8bS*)-3-Иод-5-метил-7-нитро-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол (9).

Метод I. Этоксикарбонильную группу удаляют по литературной методике.¹⁴ Раствор 0.47 г (1.11 ммоль) соединения **7a** и 0.23 г (1.15 ммоль) Me₃SiI в 2 мл CHCl₃ нагревают при температуре 60 °С в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 мл MeOH. Смесь перемешивают, растворитель упаривают в вакууме, к остатку добавляют раствор MeONa, приготовленный из 0.03 г Na в 1 мл MeOH. Затем добавляют 5 мл H₂O, продукт экстрагируют 50 мл *t*-BuOMe. Между органическим и водным слоями образуется труднорастворимая в различных растворителях темная масса. Органическую фазу отделяют и сушат над MgSO₄. После удаления растворителя получают 0.05 г сырого продукта реакции, из которого колоночной хроматографией выделяют чистое соединение **9**. Выход 0.03 г (8%), желтые кристаллы, т. пл. 192–194 °С (EtOH).

Метод II. В раствор 0.19 г (0.43 ммоль) соединения **8b** в 2 мл CH₂Cl₂ в течение 30 мин барботируют газообразный HCl, после чего реакционную смесь

оставляют на 3 ч в закрытом реакторе при комнатной температуре. Выпавший гидрохлорид соединения **9** отфильтровывают. Выход 0.08 г (50%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 184–186 °С (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3357, 1600, 1557, 1542, 1460, 1443, 1377, 1350, 580, 567, 544. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.77–1.90 (1H, м, 1-CH_A); 2.07–2.26 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.14 (3H, с, 5-CH₃); 2.52–2.65 (1H, м, 2-CH_B); 4.00 (1H, т, J = 8.6, 8b-CH); 4.47 (1H, д, J = 3.4, 3-CH); 4.94 (1H, д, J = 8.6, 3a-CH); 7.80 (2H, с, H-6,7). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 258 (100), 217 [M-Н+HCl+H]⁺ (39). Суспензию 0.06 г (0.15 ммоль) полученного гидрохлорида соединения **9** в 15 мл CH₂Cl₂ встряхивают с раствором 0.10 г NaHCO₃ в 1 мл H₂O. По мере встряхивания осадок постепенно растворяется в CH₂Cl₂. Органическую фазу отделяют, сушат над MgSO₄, растворитель упаривают в вакууме. Выход 0.05 г (95%), желтые кристаллы, т. пл. 192–194 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3336 (NH), 1597, 1462, 1377, 1293, 1278, 1265, 1241, 1082, 586, 555, 542. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.83–1.97 (1H, м, 1-CH_A); 2.06–2.42 (2H, м, 1-CH_B, 2-CH_A); 2.12 (3H, с, 5-CH₃); 2.54–2.66 (1H, м, 2-CH_B); 3.98 (1H, т, J = 8.7, 8b-CH); 4.26 (1H, м, 3-CH); 4.64 (1H, уш. с, NH); 4.92 (1H, д, J = 8.7, 3a-CH); 7.83 (1H, с) и 7.86 (1H, с, H-6,7). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 16.6 (CH₃); 33.6, 35.3 (C-1,2); 34.1 (C-3); 45.0 (C-8b); 74.6 (C-3a); 119.0, 126.4 (C-6,8); 115.4, 131.3, 139.2, 154.6 (C-4a,5,7,8a). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 386 [M+H+MeCN]⁺ (17), 345 [M+H]⁺ (59), 258 (100). Найдено, %: C 41.74; H 3.73; I 36.68; N 7.98. C₁₂H₁₃N₂O₂. Вычислено, %: C 41.88; H 3.81; I 36.87; N 8.14.

(3R*,3aR*,8bS*)-4-Ацетил-3-иод-7-метил-5-нитро-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол (11) получают аналогично соединению **1** из 0.34 г (1.0 ммоль) индолина **10** и трифторацетилнитрата, приготовленного из 0.14 г (1.5 ммоль) NH₄NO₃ и 2.10 г (1.4 мл, 10.0 ммоль) (CF₃CO)₂O в 2 мл CHCl₃. Выход сырого продукта 0.28 г (74%), по спектрам ЯМР представляющего собой практически чистое соединение **11**. Полученный продукт перекристаллизовывают из 10 мл EtOH. Выход чистого продукта 0.14 г (37%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 158–159 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.69–1.77 (1H, м, 2-CH_A); 2.01 (1H, д, J = 5.7, J = 12.9, 1-CH_A); 2.14 (1H, д, J = 4.7, J = 14.2, 2-CH_B); 2.31 (3H, с, CH₃); 2.37 (3H, с, CH₃); 2.60–2.66 (1H, м, 1-CH_B); 4.08 (1H, т, J = 8.0, 8b-CH); 4.53 (1H, д, J = 4.8, 3-CH); 5.15 (1H, д, J = 8.0, 3a-CH); 7.21 (1H, с) и 7.47 (1H, с, H-6,8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (CH₃); 23.2 (CH₃); 31.4 (C-3); 32.6, 36.0 (C-1,2); 45.5 (C-8b); 76.6 (C-3); 123.3, 129.1 (C-6,8); 131.5, 135.6, 138.7, 140.1 (C-4a,5,7,8a); 168.9 (C=O). Найдено, %: C 43.42; H 3.83; I 32.71; N 7.16. C₁₄H₁₅N₂O₃. Вычислено, %: C 43.54; H 3.92; I 32.86; N 7.25.

(3aR*,8bR*)-4-Ацетил-7-метил-5-нитро-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (12) получают аналогично соединению **7** из 0.19 г (0.5 ммоль) индолина **11** при кипячении в 3 мл пиперидина. Выход сырого продукта 0.12 г (93%). По данным ТСХ и спектров ЯМР это единственный продукт реакции. После

перекристаллизации из EtOH получают 0.09 г (70%) соединения **12** в виде желтых кристаллов, т. пл. 193–194 °С (т. пл. 192–196 °С¹⁶). Физико-химические характеристики полученного соединения идентичны характеристикам, описанным в литературе.¹⁶

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант Поволжье_р_№ 97011_а.

Список литературы

1. Zlokazov, M. V.; Lozanova, A. V.; Veselovsky, V. V. *Mendeleev Commun.* **2003**, 13, 242.
2. Zlokazov, M. V.; Lozanova, A. V.; Veselovsky, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53, 547. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, 53, 521.]
3. Lozanova, A. V.; Ugurchieva, T. M.; Zlokazov, M. V.; Stepanov, A. V.; Veselovsky, V. V. *Mendeleev Commun.* **2006**, 16, 15.
4. Lozanova, A. V.; Ugurchieva, T. M.; Veselovsky, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 130. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 56, 124.]
5. Lozanova, A. V.; Stepanov, A. V.; Veselovsky, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, 59, 1237. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2010**, 59, 1211.]
6. Likhacheva, N. A.; Abdrakhmanov, I. B.; Gataullin, R. R. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77, 654. [*Журн. общ. химии* **2007**, 77, 700.]
7. Likhacheva, N. A.; Korlyukov, A. A.; Gataullin, R. R. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 394. [*Журн. орган. химии* **2009**, 45, 406.]
8. Gataullin, R. R.; Kazhanova, T. V.; Minnigulov, F. F.; Fatykhov, A. A.; Spirikhin, L. V.; Abdrakhmanov, I. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2000**, 49, 1767. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2000**, 49, 1789.]
9. Bagamanova, M. A.; Gataullin, R. R. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 611. [*Журн. общ. химии* **2015**, 85, 447.]
10. Skladchikov, D. A.; Suponitskii, K. Yu.; Abdrakhmanov, I. B.; Gataullin, R. R. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 957. [*Журн. орган. химии* **2012**, 48, 962.]
11. Gataullin, R. R.; Likhacheva, N. A.; Suponitskii, K. Yu.; Abdrakhmanov, I. B. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 1310. [*Журн. орган. химии* **2007**, 43, 1316.]
12. Agejas, J.; Delgado, F.; Vaquero, J. J.; García-Navío, J. L.; Lamas, C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8025.
13. Jong, S. D.; Nosal, D. G.; Wardrop, D. J. *Tetrahedron* **2012**, 68, 4067.
14. Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 315.
15. Mazgarova, G. G.; Skladchikov, D. A.; Nikolaev, V. P.; Gataullin, R. R. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 49, 689. [*Химия гетероцикл. соединений* **2013**, 49, 739.]
16. Gataullin, R. R.; Skladchikov, D. A.; Fatykhov, A. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 272. [*Журн. орган. химии* **2013**, 49, 280.]