

Г. Г. Мазгарова<sup>1</sup>, Д. А. Складчиков<sup>1</sup>,  
В. П. Николаев<sup>1</sup>, Р. Р. Гатауллин<sup>1\*</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ВИНИЛИНДОЛИНА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 2-АЛКЕНИЛАНИЛИНОВ

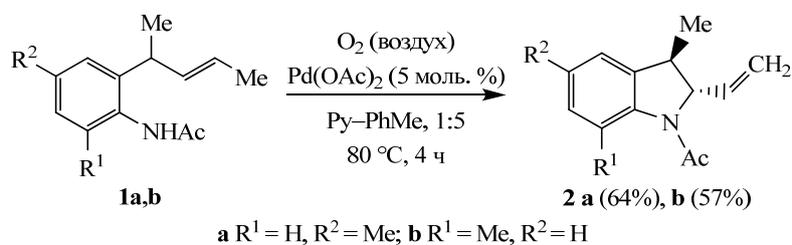
Кипячением *N*-ацил-2-(циклоалк-2-ен-1-ил)- или *N*-ацил-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилинов с Pd(OAc)<sub>2</sub> в смеси толуол–пиридин при барботировании воздуха получены производные 4,4а,9,9а-тетрагидрокарбазола, 1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]-, (2*R*\*,3*S*\*)-1-ацетил-2-винил-3-метил-, а также смесь (2*R*\*,3*S*\*)- и (2*R*\*,3*R*\*)-2-винил-3-метилиндолинов. Из 4-метил-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилина в этих условиях образуется 7-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индол, реакция которого с аллилбромидом приводит к 4-аллил-7-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индолу с хорошим выходом.

**Ключевые слова:** 1-ацил-2-винилиндолины, тетрагидрокарбазол, тетрагидроциклопента[*b*]индол, металлокомплексный катализ, окислительная циклизация.

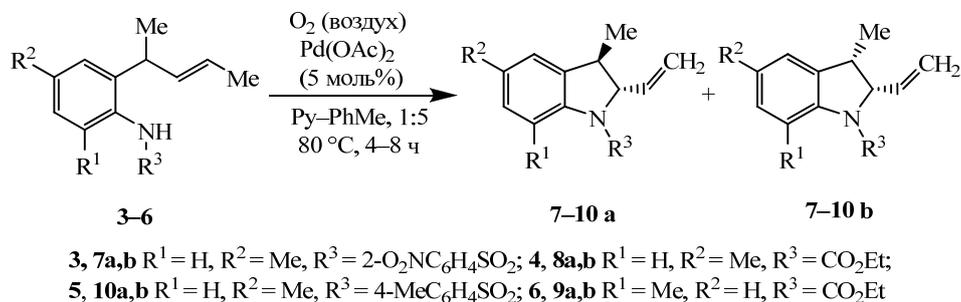
Производные 2-винилиндола находят применение в синтезе некоторых природных соединений, например, алкалоидов митомицинового [1] или ландуринового ряда [2], карбазолов различной степени гидрогенизации [3–10], пирроло[1,2-*a*]индольных структур [1, 11] и благодаря этому привлекают внимание исследователей [12–14]. В синтезе винилиндолов, кроме превращений различных производных индола [15, 16], используются также катализируемые палладием каскадные реакции *орто-гем*-дигаловиниланилинов с активированными алкенами [17]. Применение катализируемой комплексом палладия аналогичной циклизации 2-алкиниланилина также приводит к 2-винилиндолу [18].

Получение производных 2-винилиндолина из *o*-алкениланилинов с использованием металлокомплексного катализа исследовано на ограниченном числе примеров. Простейший представитель этого ряда – *N*-тозил-2-винилиндолин и 5-хлор-, 5- или 7-метилзамещённые аналоги получены в катализируемой комплексами палладия окислительной циклизации *N*-тозил-2-бутенил- или 2-прениланилинов при барботировании 1 атм. O<sub>2</sub> [19, 20]. *N*-Тозилаты или *N*-трифторацетаты 2-(2-алкилэтен-1-ил)- или 2-(3-фенилпропен-1-ил)индолина синтезированы в тандемной реакции, протекающей как последующая циклизация продукта катализируемого палладием кросс-сочетания галогеналкена с *N*-тозил- или *N*-трифторацетил-2-виниланилином [21, 22]. О синтезе такими способами аналогов 2-винилиндолина с заместителями в положении С-3 из *o*-алкениланилинов сведений в литературе практически нет. С целью получения 3-алкилзамещённых производных 2-винилиндолина в данной работе нами исследована катализируемая комплексами палладия окислительная циклизация *N*-ацил-2-(2-циклоалкен-1-ил)- и *N*-ацил-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилинов в толуоле в присутствии пиридина и при барботировании воздуха.

Хроматографированием реакционной смеси, полученной после гетероциклизации алкениланилида **1a** в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>, выделен винилиндолин **2a** с выходом 64%. В последующих фракциях содержится также небольшое количество *цис*-изомера с примесью исходного анилида **1a**. Из анилида с *орто*-метильной группой **1b** в этих условиях образуется в основном индолин **2b** также с *транс*-расположенными заместителями при атомах С-2 и С-3. *Цис*-изомер в этом случае не выделен. Взаимная ориентация метильной и винильной групп в пятичленном цикле индолина **2a** установлена с помощью экспериментов ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H индолина **2b** по мультиплетности сигналов в области алифатических протонов подобен спектру соединения **2a**. Как правило, КССВ *транс*-расположенных по отношению друг к другу вицинальных протонов в подобных пятичленных азотсодержащих циклах малы или практически равны нулю [23]. В данном случае в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединения **2a** сигнал протона 3-СН проявляется в виде дублета кватрето, малая КССВ которого (<sup>3</sup>J = 1.1 Гц) обусловлена взаимодействием с протоном 2-СН. Сигнал протона 3-СН в спектре соединения **2b** имеет вид кватрета, поскольку КССВ между протонами 3-СН и 2-СН близка к нулю.



Аналоги соединений **1a,b** с другими защитными группами у атома азота (соединения **3–6**) в условиях окислительной циклизации образуют два стереоизомера, которые хроматографированием разделить не удаётся. Так, при кипячении *N*-нитрофенилсульфонильного аналога **3** [24] в смеси пиридин–толуол с барботированием атмосферного воздуха через раствор в течение 8 ч конверсия составила 90%. В качестве продуктов реакции выделены *транс*- и *цис*-изомеры **7a,b** в соотношении ≈ 7:1. Этоксикарбонильные аналоги **4** и **6** в этих условиях со средними выходами дают соответственно *транс*- и *цис*-2-винил-3,5-индолины **8a,b** в соотношении 6:1 и **9a,b** в соотношении 7:2. В аналогичной окислительной циклизации тозилата **5** [24] также получена смесь *транс*- и *цис*-изомеров **10a,b**, но в соотношении 3:1.



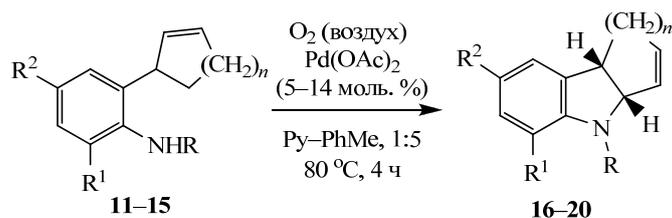
Соотношение изомеров определено измерением интегральной интенсивности удвоенных сигналов протонов 2-СН и 3-СН. После двукратной пере-

кристаллизации из этанола удаётся получить смесь изомеров **10a,b**, в которой содержание *транс*-изомера **10a** [24] достигает 98%. Спектральные характеристики *цис*-изомера **10b** установлены методом вычитания сигналов протонов соединения **10a**.

Сигналы протонов индолинового цикла и винильного фрагмента смеси 2-винилиндолинов имеют одинаковый характер. Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  смеси изомеров **9a,b**, записанных в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$ , показал, что наиболее характерными и сильно отличающимися как по значению химических сдвигов ( $\Delta\delta = 0.84$  м. д. в  $\text{CDCl}_3$ ), так и по мультиплетности оказались сигналы протонов 3-СН. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси индолинов **8a,b**, записанного в  $\text{CDCl}_3$ , разница значений химических сдвигов сигналов протонов 3-СН несколько ниже ( $\Delta\delta = 0.59$  м. д.). Для соединения **9a** с *транс*-ориентированными метильным и винильным заместителями в  $\text{CDCl}_3$  этот сигнал прослеживается в области 2.85 м. д. в виде квартета (КССВ с протонами метильной группы 7.0 Гц). Отсутствие КССВ с протоном 2-СН индолинового цикла свидетельствует о том, что двугранный угол между протонами 3-СН и 2-СН близок к  $90^\circ$ . У минорного изомера **9b** сигнал протона 3-СН проявляется в области 3.69 м. д. в виде квинтета с КССВ 7.3 Гц. Это позволяет предположить, что константы спин-спинового взаимодействия протона 3-СН и с метильными протонами, и с протоном 2-СН имеют значение близкое к 7.3 Гц, что возможно при *цис*-расположении протонов 3-СН и 2-СН относительно друг друга. В  $\text{CDCl}_3$  определить положение сигнала протона 2-СН для изомерного соединения **9b** не удаётся, поскольку этот сигнал попадает в область сигналов метиленовой группы этоксикарбонильного заместителя.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси соединений **9a,b** в  $\text{C}_6\text{D}_6$ , область сигнала протонов винильной группы и 2-СН имеет хорошее разрешение. Сигнал протона 2-СН минорного изомера **9b** в  $\text{C}_6\text{D}_6$  находится при 5.06 м. д. (триплет,  $^3J \approx 7.0$  Гц), а сигнал протона 3-СН прослеживается в области 3.33 м. д. в виде квинтета с КССВ около 7.0 Гц. Это позволяет надёжно отнести структуру соединения **9b** к изомеру с *цис*-ориентированными протонами. Кроме значений констант спин-спинового взаимодействия протонов 2-СН и 3-СН соединений **9a,b** мы рассмотрели также влияние метильного и винильного заместителей на значение химических сдвигов этих протонов. Известно [25], что *цис*-расположенный заместитель способствует смещению сигнала вицинального протона в область сильного поля, что и наблюдается для соединения **9a** (4.79 м. д. для протона 2-СН и 2.63 м. д. для протона 3-СН). В то же время сигналы этих же протонов у минорного изомера **9b** смещены в слабое поле и разница химических сдвигов составляет 0.27 м. д. для протона 2-СН и 0.7 м. д. для протона 3-СН.

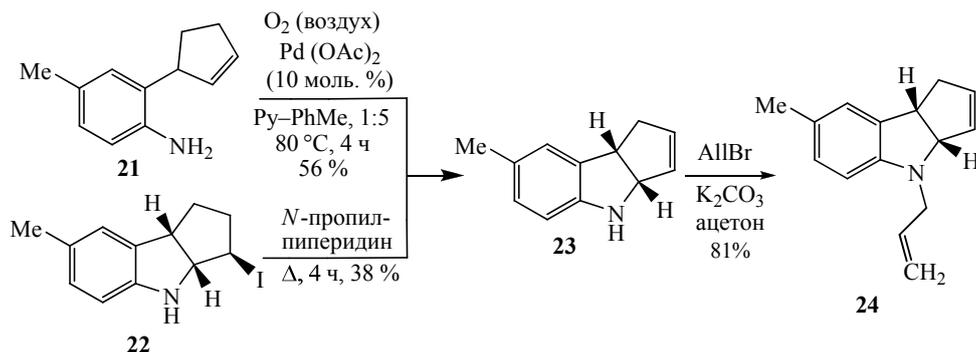
При кипячении в толуоле *N*-тозильных производных **11–13** и *N*-этоксикарбонильных аналогов **14, 15** в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и пиридина образуются индолины **16–20** с хорошими выходами (таблица). Продуктивность при использовании окислительной циклизации для получения соединения **16** (выход 82%) выше, чем при двустадийном варианте с применением реакций иодциклизация–дегидроиодирование (выход 69% на две стадии [26]). Вероятно, наличие *орто*-метильной группы затрудняет циклизацию соединения **13** в индолин **18**, при этом способе выход оказался как и при использовании варианта получения соединения **18** через стадии иодциклизация–дегидроиодирование [27, 28].



Конверсия соединений 11–15 и выходы продуктов циклизации 16–20

Исходное вещество	<i>n</i>	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Конверсия, %	Продукт реакции	Выход, %
<b>11</b>	1	Ts	H	Me	100	<b>16</b>	82
<b>12</b>	1	Ts	H	H	100	<b>17</b>	89
<b>13</b>	1	Ts	Me	H	66	<b>18</b>	52
<b>14</b>	1	CO <sub>2</sub> Et	H	Me	100	<b>19</b>	92
<b>15</b>	2	CO <sub>2</sub> Et	H	H	100	<b>20</b>	92

Циклизация амина **21** под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> в этих условиях приводит к индолину **23** с выходом 56%, что выше, чем при дегидроиодировании соединения **22** [26] в *N*-пропилпиперидине, где наряду с соединением **23** (выход 38%) была выделена также смесь неидентифицированных побочных продуктов. Реакцией гетероцикла **23** с бромистым аллилом в присутствии поташа получено *N*-аллильное производное **24** (выход 45% на две стадии).



Таким образом, окислительная циклизация 2-(циклопентен-1-ил)-4-метиланилина и *N*-ацил-2-(2-циклоалкен-1-ил)анилинов приводит к соответствующим 1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индолам или *N*-этоксикарбонил-4,4а,9,9а-тетрагидрокарбазолу. Из производных *N*-ацетил-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина в этих условиях получены соответствующие (2*S*\*,3*R*\*)-2-винил-3-метилиндолины с хорошими выходами, в то время как *N*-этоксикарбонильная, *N*-(2-нитрофенилсульфонильная) или *N*-(4-метилфенилсульфонильная) группы способствуют образованию также (2*S*\*,3*S*\*)-изомера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 Shimadzu. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (соединения **9a,b**) и CDCl<sub>3</sub> (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр соединения **2a** получен на приборе Therm-Finnigan MAT 95 XP в режиме прямого ввода в стандартных условиях (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Elemental Analyzer EURO EA-3000.

Температуры плавления определены на столике Voetius. Для колоночной хроматографии использован силикагель LS 40/100 мкм (Lankaster). Анализ ТСХ проведён на пластинах Sorbfil ЗАО Сорбполимер с обнаружением веществ парами иода.

***N*-{4-Метил-2-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенил}ацетамид (1a).** К раствору 5.11 г (29.22 ммоль) 4-метил-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина [29] в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании добавляют 3.87 г (38.00 ммоль) уксусного ангидрида, оставляют при комнатной температуре на 6 ч. Добавляют 20 мл воды, перемешивают, вносят порциями  $\text{NaHCO}_3$  до прекращения вспенивания ( $\geq 6.5$  г), добавляют 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 100 мл воды. Органический слой отделяют, промывают водой, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из петролейного эфира. Выход 5.52 г (87%). Белые кристаллы. Т. пл. 67–70 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.36 (3H, д,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.72 (3H, д,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2.14 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.47 (1H, кв,  $J = 7.0$ ,  $\text{CHMe}$ ); 5.33–5.60 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7.01 (1H, с, H-3); 7.04 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.27 (1H, уш. с, NH); 7.61 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar). Найдено, %: C 77.29; H 8.72; N 6.34.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 77.38; H 8.81; N 6.45.

***N*-{2-Метил-6-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенил}ацетамид (1b).** Получают аналогично соединению **1a** из 5.11 г (29.22 ммоль) 6-метил-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина [30, 31] и 3.87 г (38.00 ммоль) уксусного ангидрида в 20 мл метил-*трет*-бутилового эфира. Выход 5.13 г (81%). Т. пл. 107–110 °С (петролейный эфир). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, д,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.68 (3H, д,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2.16 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.22 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.51 (1H, кв,  $J = 7.0$ ,  $\text{CHMe}$ ); 5.33–5.59 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 6.73–7.25 (4H, м, H-3,4,5, NH). Найдено, %: C 77.28; H 8.74; N 6.36.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 77.38; H 8.81; N 6.45.

**(2*R*\*,3*S*\*)-1-Ацетил-2-винил-3,5-диметилиндолин (2a).** Раствор 0.217 г (1.0 ммоль) соединения **1a**, 0.022 г (0.1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в смеси 2 мл толуола и 0.4 мл пиридина нагревают в течение 4 ч при барботировании атмосферного воздуха. Растворитель упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2 г), элюент бензол. Выход 0.138 г (64%). Вязкая прозрачная жидкость.  $R_f$  0.3 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{EtOAc}$ , 9:1). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 992, 1395 ( $=\text{CH}_2$ ), 1633 ( $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ ), 1649 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, д,  $J = 7.1$ , 3- $\text{CH}_3$ ); 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.32 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.05 (1H, д, к,  $^3J = 1.1$ ,  $^3J = 7.1$ , 3- $\text{CH}$ ); 4.29–4.33 (1H, м, 2- $\text{CH}$ ); 5.10 (1H, д, д,  $^2J = 1.1$ ,  $^3J = 10.0$ ) и 5.15 (1H, д, д,  $^2J = 1.1$ ,  $^3J = 17.0$ ,  $=\text{CH}_2$ ); 5.84 (1H, д, д, д,  $^3J = 6.6$ ,  $^3J = 10.0$ ,  $^3J = 17.0$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.95 (1H, с, H-4); 7.04 (1H, д,  $^3J = 7.7$ , H Ar); 8.09 (1H, д,  $^3J = 7.7$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.0, 21.9, 23.7 (3 $\text{CH}_3$ ); 42.9 (C-3); 70.6 (C-2); 115.0, 117.0, 124.5, 128.3, 133.3, 135.1, 137.0, 139.3 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ , C-4a,5,6,7,8,8a); 168.8 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215.1 [ $\text{M}$ ] $^+$  (80), 173.1 [ $\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}$ ] $^+$  (56), 158.1 [ $\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_3$ ] $^+$  (100). Найдено, %: C 78.04; H 7.91; N 6.46.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.10; H 7.96; N 6.51.

**(2*R*\*,3*S*\*)-1-Ацетил-2-винил-3,7-диметилиндолин (2b)** получают аналогично индолину **2a** из 0.217 г (1 ммоль) соединения **1b**. Выход 0.123 г (57%). Вязкая прозрачная жидкость.  $R_f$  0.3 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{EtOAc}$ , 9:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $\text{CH}_3$ ); 2.25 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.91 (1H, к,  $^3J = 7.0$ , 3- $\text{CH}$ ); 4.45 (1H, д,  $^3J = 4.1$ , 2- $\text{CH}$ ); 5.09 (1H, д,  $^3J = 10.4$ ) и 5.20 (1H, д,  $^3J = 17.0$ ,  $=\text{CH}_2$ ); 5.81 (1H, д, д, д,  $^3J = 4.1$ ,  $^3J = 10.4$ ,  $^3J = 17.0$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.96–7.09 (3H, м, H Ar). Найдено, %: C 78.01; H 7.88; N 6.45.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.10; H 7.96; N 6.51.

**Этил-{4-метил-2-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенил}карбамат (4).** К суспензии 1.17 г (6.7 ммоль) 4-метил-2-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина [29] и 0.97 г (7.0 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 6 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании добавляют 0.75 г (6.9 ммоль) этилхлорформиата, перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Добавляют 20 мл воды, перемешивают, добавляют 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Органический слой отделяют, промывают водой, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент  $\text{C}_6\text{H}_6$ –гексан, 1:1). Выход 1.40 г (85%). Вязкая прозрачная жидкость,  $R_f$  0.6 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.25–1.45 (6H, м, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.75 (3H, д,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.45–3.55 (1H, м,  $\text{CHMe}$ ); 4.21 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 5.45–5.60 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 6.50 (1H, уш. с,

NH); 6.95 (1H, с, H Ar); 7.02 (1H, д,  $J = 7.7$ , H Ar); 7.55 (1H, уш. с, H Ar). Найдено, %: C 72.72; H 8.48; N 5.59.  $C_{15}H_{21}NO_2$ . Вычислено, %: C 72.84; H 8.56; N 5.66.

**Этил-{2-метил-6-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенил}карбамат (6).** Получают аналогично соединению **4** из 1.00 г (5.7 ммоль) 2-метил-6-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина [30, 31] и 0.63 г (5.8 ммоль) этилхлорформиата в присутствии 0.96 г (7.0 ммоль)  $K_2CO_3$  в 6 мл  $CH_2Cl_2$ . Выход 1.18 г (84%). Вязкая прозрачная жидкость,  $R_f$  0.6 ( $C_6H_6$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.25–1.45 (6H, м, 2 $CH_3$ ); 1.75 (3H, д,  $J = 6.0$ ,  $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.55–3.70 (1H, м,  $CHMe$ ); 4.22 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $CH_2$ ); 5.40–5.57 (2H, м,  $CH=CH$ ); 6.05 (1H, уш. с, NH); 7.01–7.20 (3H, м, H Ar). Найдено, %: C 72.76; H 8.49; N 5.61.  $C_{15}H_{21}NO_2$ . Вычислено, %: C 72.84; H 8.56; N 5.66.

**Смесь (2R\*,3S\*)- (7a) и (2R\*,3R\*)-2-винил-3,5-диметил-1-(2-нитрофенил)сульфонилиндолинов (7b)** получают аналогично индолину **2a** из 0.360 г (1 ммоль) соединения **3** нагреванием в течение 8 ч. Выход 0.222 г (62%). Вязкая прозрачная масса.  $R_f$  0.4 ( $C_6H_6$ –EtOAc, 6:1).

**Соединение 7a.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.92 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.94 (1H, д, к,  $^3J = 2.5$ ,  $^3J = 7.0$ , 3-CH); 4.57 (1H, т. д,  $^4J = 1.2$ ,  $^3J = 2.5$ ,  $^3J = 6.7$ , 2-CH); 5.10 (1H, т. д,  $^2J = 1.2$ ,  $^3J = 10.4$ ) и 5.34 (1H, т. д,  $^2J = 1.2$ ,  $^3J = 16.8$ , = $CH_2$ ); 5.81 (1H, д. д,  $^3J = 6.7$ ,  $^3J = 10.4$ ,  $^3J = 16.8$ , =CH); 6.88 (1H, с, H Ar); 7.04 (1H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.49 (1H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.51–7.55 (2H, м, H Ar); 7.65 (1H, д, т,  $^4J = 1.2$ ,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.85 (1H, д, д,  $^4J = 0.8$ ,  $^3J = 7.9$ , H Ar).

**Соединение 7b.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $CH_3$ ); 2.29 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.90 (1H, кв,  $^3J = 7.0$ , 3-CH); 4.95 (1H, д, д,  $^3J = 6.7$ ,  $^3J = 7.0$ , 2-CH); 5.12 (1H, т. д,  $^2J = 1.2$ ,  $^3J = 10.1$ ) и 5.32 (1H, т. д,  $^2J = 1.2$ ,  $^3J = 16.8$ , = $CH_2$ ); 5.90 (1H, д. д,  $^3J = 6.7$ ,  $^3J = 10.1$ ,  $^3J = 16.8$ , =CH); 6.95 (1H, с, H Ar); 7.15 (1H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.45–7.65 (4H, м, H Ar); 7.80 (1H, д, д,  $^4J = 1.5$ ,  $^3J = 8.2$ , H Ar). Найдено, %: C 60.24; H 5.01; N 7.79; S 8.86.  $C_{18}H_{18}N_2O_4S$ . Вычислено, %: C 60.32; H 5.06; N 7.82; S 8.95.

**Смесь этил-(2R\*,3S\*)- (8a) и этил-(2R\*,3R\*)-2-винил-3,5-диметилиндолин-1-карбоксилатов (8b)** получают аналогично индолину **2a** из 0.247 г (1 ммоль) соединения **4**. Выход 0.113 г (46%). Вязкая прозрачная жидкость.  $R_f$  0.3 ( $C_6H_6$ –EtOAc, 9:1).

**Соединение 8a.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.30 (3H, т,  $^3J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 1.33 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.00 (1H, д, к,  $^3J = 2.2$ ,  $^3J = 7.0$ , 3-CH); 4.27–4.31 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.42 (1H, д, д,  $^3J = 2.2$ ,  $^3J = 5.2$ , 2-CH); 5.07 (1H, д,  $^3J = 10.4$ ) и 5.19 (1H, д,  $^3J = 16.5$ , = $CH_2$ ); 5.82 (1H, д. д,  $^3J = 5.2$ ,  $^3J = 10.4$ ,  $^3J = 16.5$ , =CH); 6.95 (1H, с, H Ar); 7.02 (1H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 7.53 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar).

**Соединение 8b.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.30 (3H, т,  $^3J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 1.33 (3H, д,  $^3J = 7.1$ , 3- $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.59 (1H, кв,  $^3J = 7.1$ , 3-CH); 4.27–4.31 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.91 (1H, т,  $^3J = 7.1$ , 2-CH); 5.07 (1H, д,  $^3J = 10.4$ ) и 5.21 (1H, д,  $^3J = 16.5$ , = $CH_2$ ); 5.65 (1H, д. д,  $^3J = 7.1$ ,  $^3J = 10.4$ ,  $^3J = 16.5$ , =CH); 6.82 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 6.92 (1H, с, H Ar); 7.53 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar). Найдено, %: C 73.32; H 7.74; N 5.66.  $C_{15}H_{19}NO_2$ . Вычислено, %: C 73.44; H 7.81; N 5.71.

**Смесь этил-(2R\*,3S\*)- (9a) и этил-(2R\*,3R\*)-2-винил-3,7-диметилиндолин-1-карбоксилатов (9b)** получают аналогично индолину **2a** из 0.247 г (1 ммоль) соединения **6**. Выход 0.118 г (48%). Вязкая прозрачная жидкость.  $R_f$  0.3 ( $C_6H_6$ –EtOAc, 9:1).

**Соединение 9a.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.10 (3H, т,  $^3J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 1.25 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $CH_3$ ); 2.51 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.63 (1H, к,  $J = 7.0$ , 3-CH); 4.27–4.31 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.79 (1H, д, т,  $^2J = 1.3$ ,  $^3J = 5.5$ , 2-CH); 4.95 (1H, д, т,  $^2J = 1.3$ ,  $^3J = 10.4$ ) и 5.19 (1H, д, т,  $^2J = 1.3$ ,  $^3J = 16.8$ , = $CH_2$ ); 5.70 (1H, д. д,  $^3J = 5.5$ ,  $^3J = 10.4$ ,  $^3J = 16.8$ , =CH); 6.80–7.05 (3H, м, H Ar).

**Соединение 9b.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.95 (3H, д,  $^3J = 7.0$ , 3- $CH_3$ ); 1.30 (3H, т,  $^3J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 2.51 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.33 (1H, кв,  $^3J = 7.0$ , 3-CH); 4.27–4.31 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.97 (1H, д,  $^3J = 10.2$ ) и 5.23 (1H, д,  $^3J = 17.0$ , = $CH_2$ ); 5.06 (1H, т,  $^3J = 7.0$ , –CH); 5.53 (1H, д. д,  $^3J = 7.0$ ,  $^3J = 10.2$ ,  $^3J = 17.0$ , =CH); 6.80–7.05 (3H, м, H Ar). Найдено, %: C 73.30; H 7.72; N 5.61.  $C_{15}H_{19}NO_2$ . Вычислено, %: C 73.44; H 7.81; N 5.71.

**Смесь (2R\*,3S\*)- (10a) и (2R\*,3R\*)-2-винил-3,7-диметил-1-(4-метилфенил)-сульфонилиндолинов (10b)** получают аналогично индолину **2a** из 0.354 г

(1.1 ммоль) соединения **5**. Выход 0.247 г (70%). Аморфный порошок.  $R_f$  0.3 ( $C_6H_6$ –EtOAc, 9:1). Двукратной кристаллизацией из этанола получают 0.105 г образца соединения **10a**, спектральные характеристики которого идентичны характеристикам образца, описанным в работе [24]. Спектральные характеристики соединения **10b** устанавливали вычитанием сигналов *транс*-изомера **10a** из спектра смеси, обогащённой *цис*-изомером.

**Соединение 10b.** Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.11 (3H, д,  $^3J = 7.3$ , 3- $CH_3$ ); 2.31 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.38 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.05 (1H, кв,  $^3J = 7.3$ , 3-CH); 4.70 (1H, д, д,  $^3J = 7.3$ ,  $^3J = 8.4$ , 2-CH); 5.23 (1H, д,  $^3J = 10.3$ ) и 5.42 (1H, д,  $^3J = 17.1$ , = $CH_2$ ); 5.77 (1H, д, д, д,  $^3J = 7.6$ ,  $^3J = 10.3$ ,  $^3J = 17.1$ , =CH); 6.80 (1H, с, H-4); 7.04 (1H, д,  $^3J = 7.9$ , H Ar); 7.20 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.52 (1H, д,  $^3J = 7.9$ , H Ar); 7.62 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar). Найдено, %: C 69.47; H 6.25; N 4.04; S 9.58.  $C_{19}H_{21}NO_2S$ . Вычислено, %: C 69.69; H 6.46; N 4.28; S 9.79.

**N-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин (12).** К раствору 5.25 г (33.0 ммоль) 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилина [32] в 15 мл пиридина при перемешивании добавляют 9.43 г (49.5 ммоль) TsCl, реакционную смесь выдерживают при температуре 22 °C в течение 24 ч. Избыток пиридина упаривают в вакууме, остаток растворяют в 150 мл  $CH_2Cl_2$ , промывают 5% водным раствором HCl (50 мл), 10% водным раствором  $NaHCO_3$  (40 мл), водой (2 × 20 мл), сушат над  $Na_2SO_4$ . Растворитель упаривают в вакууме. Выход 9.72 г (94%). Вязкое прозрачное светлоранжеевое масло.  $R_f$  0.42 ( $C_6H_6$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.45–1.49 (2H, м,  $CH_2$ ); 2.16 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.31–2.35 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.87–3.95 (1H, м, 1'-CH); 5.42–5.93 (2H, м, CH=CH); 6.25 (1H, уш. с, NH); 7.05–7.40 (6H, м, H Ar), 7.65 (2H, д,  $^3J = 8.2$ , H-2'',6'' Ar). Найдено, %: C 68.86; H 5.95; N 4.38; S 10.11.  $C_{18}H_{19}NO_2S$ . Вычислено, %: C 68.98; H 6.11; N 4.47; S 10.23.

**Этил-[4-метил-2-(циклопент-2-ен-1-ил)фенил]карбамат (14).** К смеси 8.5 г (49.1 ммоль) циклопентениланилина **21** и 15 г  $K_2CO_3$  в 30 мл  $CH_2Cl_2$  добавляют по каплям 8 мл этилхлорформиата. Через 3 ч добавляют 200 мл  $CH_2Cl_2$  и 30 мл  $H_2O$  для разложения избытка этилхлорформиата. Органическую фазу отделяют, промывают водой (2 × 30 мл), сушат над  $Na_2SO_4$ , упаривают растворитель. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 10.8 г (90%). Т. кип. 144 °C (2 мм рт. ст.). Постепенно затвердевает. Т. пл. 57–59 °C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.30 (3H, т,  $^3J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 1.65–1.72 (2H, м,  $CH_2$ ); 2.30 (3H, с, 4- $CH_3$ ); 2.40–2.60 (2H, м,  $CH_2$ ); 3.95–4.10 (1H, м, 1'-CH); 4.23 (2H, к,  $^3J = 7.0$ , OCH $_2$ ); 5.79 (1H, д, к,  $^4J = 2.0$ ,  $^3J = 5.7$ , 3'-CH); 6.04 (1H, д, к,  $^4J = 2.0$ ,  $^3J = 5.7$ , 2'-CH); 6.75 (1H, уш. с, NH); 6.95 (1H, с, H-3); 7.04 (1H, д, д,  $^4J = 1.5$ ,  $^3J = 8.2$ , H-5); 7.59 (1H, д,  $^3J = 8.2$ , H-6). Найдено, %: C 73.37; H 7.76; N 5.64.  $C_{15}H_{19}NO_2$ . Вычислено, %: C 73.44; H 7.81; N 5.71.

**7-Метил-4-[(4-метилфенил)сульфонил]-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (16)** получают аналогично индолину **2a** из 0.155 г (0.500 ммоль) тозилата **11** [26], 0.015 г (0.067 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  в смеси 1.0 мл толуола и 0.2 мл пиридина. Выход 0.135 г (82%). Физико-химические характеристики соответствуют описанным в работе [26].

**4-[(4-Метилфенил)сульфонил]-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (17)** получают аналогично индолину **2a** из 0.313 г (1.00 ммоль) соединения **12** и 0.022 г (0.098 ммоль)  $Pd(OAc)_2$ . После хроматографирования реакционной смеси на колонке с силикагелем (элюент – бензол) соединение **17** в течение 24 ч кристаллизуется. Выход 0.276 г (89%). Т. пл. 117–119 °C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.80–2.92 (2H, м,  $CH_2$ ); 2.82 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.70 (1H, т,  $^3J = 8.3$ , 8b-CH); 5.38 (1H, д, т,  $J = 2.0$ ,  $J = 8.3$ , 3a-CH); 5.79–5.84 (1H, м, 2-CH); 5.88–5.94 (1H, м, 3-CH); 7.14 (1H, д,  $^3J = 7.4$ , H Ar); 7.22 (1H, д, д,  $^3J = 7.6$ ,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.30 (1H, д, д,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 7.6$ , H Ar); 7.31 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 7.54 (1H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.65 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar). Найдено, %: C 69.32; H 5.42; N 4.41; S 10.23.  $C_{18}H_{17}NO_2S$ . Вычислено, %: C 69.43; H 5.50; N 4.50; S 10.30.

**5-Метил-4-[(4-метилфенил)сульфонил]-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (18)** получают аналогично соединению **2a** из 0.155 г (0.500 ммоль) тозилата **13** [28] и 0.015 г (0.067 ммоль)  $Pd(OAc)_2$ . Очищают хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 0.081 г (52%). Физико-химические характе-

ристики соответствуют описанным в работе [28]. Дальнейшее элюирование даёт 0.053 г (34%) исходного тозилата **13**.

**Этил-7-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4-карбоксилат (19)**. получают аналогично соединению **2а** из 0.245 г (1 ммоль) соединения **14** и 0.015 г (0.067 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>. Выход 0.223 г (92%). Физико-химические характеристики соответствуют описанным в работе [26].

**Этил-(4аS\*,9аS\*)-4,4а,9,9а-тетрагидро-3H-карбазол-9-карбоксилат (20)** получают аналогично индолину **16** из 0.245 г (1 ммоль) соединения **15** [33]. Выход 0.224 г (92%). Вязкая прозрачная жидкость. R<sub>f</sub> 0.3 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOAc, 9:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.35 (3H, т, <sup>3</sup>J = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.90–2.25 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.69 (1H, м, 4а-CH); 4.35 (2H, к, <sup>3</sup>J = 7.0, CH<sub>2</sub>); 4.95 (1H, д, J = 8.3, 9а-CH); 5.75–6.00 (2H, м, 1,2-CH); 7.00 (1H, д, д, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>3</sup>J = 7.5, H Ar); 7.15 (1H, д, <sup>3</sup>J = 8.0, H Ar); 7.20 (1H, д, д, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>3</sup>J = 8.0, H Ar); 7.80 (1H, уш. с, H Ar). Найдено, %: С 73.96; Н 7.02; N 5.73. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 74.05; Н 7.04; N 5.76.

**7-Метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (23)**. А. Раствор 1.46 г (4.9 ммоль) соединения **22** [26] в 12 мл (82.0 ммоль) N-пропилпиперидина нагревают при кипении в течение 4 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывают 10% раствором NaHCO<sub>3</sub> до прекращения выделения CO<sub>2</sub>, 15 мл воды, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (25 г), элюент – бензол. Выход 0.32 г (38%). Вязкая тёмная масса. R<sub>f</sub> 0.4 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOAc, 10:1).

Б. Раствор 0.255 г (1.50 ммоль) соединения **21**, 0.033 г (0.15 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub> в 1 мл толуола и 0.2 мл пиридина нагревают в течение 4 ч в круглодонной колбе (V = 10 мл) с обратным холодильником при постоянном барботировании атмосферного воздуха. По окончании нагревания растворитель упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2 г), элюент – бензол. Выход 0.143 г (56%). Вязкая светло-коричневая масса. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.25 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>), 2.57 (1H, т. д, <sup>3</sup>J = 2.0, <sup>2</sup>J = 16.8) и 2.91 (1H, к. д. д, <sup>4</sup>J = 2.0, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>2</sup>J = 16.8, 1-CH<sub>2</sub>); 3.50 (1H, уш. с, NH); 4.00 (1H, т, <sup>3</sup>J = 8.0, 8b-CH); 4.85 (1H, т. д, <sup>3</sup>J = 2.0, <sup>3</sup>J = 8.0, 3а-CH); 5.60–5.95 (2H, м, 2,3-CH); 6.55 (1H, д, J = 7.8, H-5); 6.75 (1H, д, <sup>3</sup>J = 7.8, H-6); 6.85 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 84.08; Н 7.59; N 8.09. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N. Вычислено, %: С 84.17; Н 7.65; N 8.18.

**4-Аллил-7-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индол (24)**. Перемешивают суспензию 0.088 г (0.5 ммоль) соединения **23**, 0.062 г (0.8 ммоль) бромистого аллила и 0.14 г (1 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 3 мл ацетона, контролируя ход реакции ТСХ. Реакционную смесь разбавляют 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывают 10 мл воды. Сушат над КОН. После удаления растворителя в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – петролейный эфир. Выход 0.088 г (81%). Вязкая масса. R<sub>f</sub> 0.7 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOAc, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.25 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 2.57 (1H, кв. д, <sup>3</sup>J = 2.2, <sup>2</sup>J = 16.8) и 2.91 (1H, к. д. д, <sup>3</sup>J = 2.2, <sup>3</sup>J = 8.5, <sup>2</sup>J = 16.8, 1-CH<sub>2</sub>); 3.77 (1H, т. д. д, <sup>4</sup>J = 1.5, <sup>3</sup>J = 6.3, <sup>2</sup>J = 15.7) и 3.88 (1H, т. д. д, <sup>4</sup>J = 1.6, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>2</sup>J = 15.7, NCH<sub>2</sub>); 3.96 (1H, т. д. д, <sup>3</sup>J = 1.5, <sup>3</sup>J = 2.2, <sup>3</sup>J = 8.5, 8b-CH); 4.76 (1H, кв. д, <sup>3</sup>J = 1.5, <sup>3</sup>J = 8.5, 3а-CH); 5.19 (1H, д. к, <sup>2</sup>J = 1.5, <sup>3</sup>J = 10.0) и 5.31 (1H, д. к, <sup>2</sup>J = 1.5, <sup>3</sup>J = 17.0, =CH<sub>2</sub>); 5.83–5.87 (1H, м, 2-CH); 5.89–5.92 (1H, м, 3-CH); 5.98 (1H, д. д. д, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 6.0, <sup>3</sup>J = 10.0, <sup>3</sup>J = 17.0, CH=CH<sub>2</sub>); 6.33 (1H, д, <sup>3</sup>J = 7.8, H-5); 6.86 (1H, д, <sup>3</sup>J = 7.8, H-6); 6.90 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 85.18; Н 8.04; N 6.59. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N. Вычислено, %: С 85.26; Н 8.11; N 6.63.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Gonzalez-Perez, L. Perez-Serrano, L. Casarrubios, G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4765 (2002).
2. S. T. M. Orr, J. Tian, M. Niggemann, S. M. Martin, *Org. Lett.*, **13**, 5104 (2011).
3. R. Anthes, O. Bello, S. Benoit, C. K. Chen, E. Corbett, R. M. Corbett, A. J. DelMonte, S. Gingras, R. Livingston, J. Sausker, M. Soumeillant, *Org. Process Res. Dev.*, **12**, 168 (2008).

4. C.-B. Chen, X.-F. Wang, Y.-J. Cao, H.-G. Cheng, W.-J. Xiao, *J. Org. Chem.*, **74**, 3532 (2009).
5. H. Çavdar, N. Saraçoğlu, *J. Org. Chem.*, **71**, 7793 (2006).
6. T. G. Back, R. J. Bethell, M. Parvez, J. A. Taylor, *J. Org. Chem.*, **66**, 8599 (2001).
7. T. G. Back, A. Pandya, J. E. Wulff, *J. Org. Chem.*, **68**, 3299 (2003).
8. B. Biolatto, M. Kneeteman, E. Paredes, P. M. E. Mancini, *J. Org. Chem.*, **66**, 3906 (2001).
9. I. Chataigner, E. Hess, L. Toupet, S. R. Pietre, *Org. Lett.*, **3**, 515 (2001).
10. A. Chretien, I. Chataigner, N. L. Helias, S. R. Pietre, *J. Org. Chem.*, **68**, 7990 (2003).
11. G. A. Molander, M. H. Schmitt, *J. Org. Chem.*, **65**, 3767 (2000).
12. J. Sapi, Y. Grebille, J. P. Laronze, J. Levy, *Synthesis*, 383 (1992).
13. A. V. Butin, V. T. Abaev, T. A. Stroganova, A. V. Gutnov, *Molecules*, **2**, 62 (1997).
14. M. G. Uchuskin, N. V. Molodtsova, V. D. Abaev, I. A. Trushkov, A. V. Butin, *Tetrahedron*, **68**, 4252 (2012).
15. J. F. Teichert, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Synthesis*, 409 (2012).
16. D. Enders, C. Wang, X. Yang, G. Raabe, *Synlett*, 469 (2011).
17. Y.-Q. Fang, M. Lautens, *J. Org. Chem.*, **73**, 538 (2008).
18. M. S. Yu, L. L. de Leon, M. A. McGuire, G. Botha, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9347 (1998).
19. M. M. Rogers, J. E. Wendlandt, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Org. Lett.*, **8**, 2257 (2006).
20. R. C. Larock, T. R. Hightower, L. A. Hasvold, K. R. Peterson, *J. Org. Chem.*, **61**, 3584 (1996).
21. R. C. Larock, P. Pace, H. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2515 (1998).
22. R. C. Larock, P. Pace, H. Yang, C. E. Russel, S. Cacchi, G. Fabrizi, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1885 (1998).
23. K. H. Kang, J. Do, Y. S. Park, *J. Org. Chem.*, **77**, 808 (2012).
24. Г. Г. Мазгарова, А. М. Абсалямова, Р. Р. Гатауллин, *Журн. орган. химии*, **48**, 1201 (2012).
25. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, *Определение строения органических соединений*, Мир, БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва, 2000, с. 439.
26. Д. А. Складчиков, К. Ю. Супоницкий, И. Б. Абдрахманов, Р. Р. Гатауллин, *Журн. орган. химии*, **48**, 962 (2012).
27. Р. Р. Гатауллин, Р. Р. Ишбердина, А. В. Антипин, К. Ю. Супоницкий, Н. Н. Кабальнова, О. В. Шитикова, Л. В. Спирихин, М. Ю. Антипин, И. Б. Абдрахманов, *ХГС*, 1306 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1130 (2006).]
28. Р. Р. Гатауллин, Р. Р. Ишбердина, О. В. Шитикова, Ф. Ф. Миннигулов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов, *ХГС*, 1184 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1025 (2006).]
29. И. Б. Абдрахманов, З. Н. Сараева, Н. Г. Нигматуллин, В. Д. Комиссаров, Г. А. Толстиков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2303 (1989).
30. И. Б. Абдрахманов, В. М. Шарафутдинов, Н. Г. Нигматуллин, И. А. Сагитдинов, Г. А. Толстиков, *Журн. орган. химии*, **18**, 1466 (1982).
31. И. Б. Абдрахманов, В. М. Шарафутдинов, Г. А. Толстиков, *Журн. орган. химии*, **20**, 620 (1984).
32. И. Б. Абдрахманов, В. М. Шарафутдинов, Г. А. Толстиков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2160 (1982).
33. D. L. G. Clive, C. K. Wong, W. A. Kiel, S. M. Menchen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 379 (1978).

<sup>1</sup> Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН,  
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия  
e-mail: gataullin@anrb.ru

Поступило 29.11.2012