

Р. Р. Гатауллин, Р. Р. Ишбердина, О. В. Шитикова,
Ф. Ф. Миннигулов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов^а

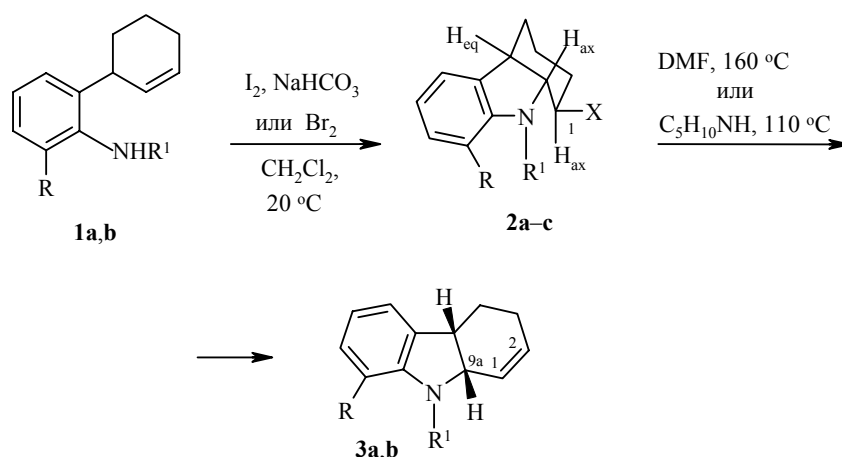
ПОЛУЧЕНИЕ 4,4а,9,9а-ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛОВ
И 1,3а,4,8b-ТЕТРАГИДРОЦИКЛОПЕНТ[*b*]ИНДОЛОВ

Галогеницилизацией мезилатов или тозилатов 2-(циклоалк-2-ен-1-ил)анилинов получены *N*-метан- или *N*-толуолсульфонил-1-галоген-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазолы, нагревание которых в ДМФА при 160 °С или в пиперидине при 110 °С приводит к 4,4а,9,9а-тетрагидро-3Н-карбазолам. Нагревание *N*-метансульфонил-1-иод-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[*b*]индола в ДМФА при 180–200 °С дает 1,3а,4,9b-тетрагидроциклопент[*b*]индол, тогда как при наличии *орто*-метильного заместителя реакция дегидроиодирования протекает в пиперидине при 110 °С с высокими выходами. Методом спектроскопии ЯМР ¹Н установлено влияние природы *орто*-заместителя *N*-мезил-1-иод-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[*b*]индола на конформационное равновесие циклопентанового кольца.

Ключевые слова: гексагидрокарбазолы, тетрагидрокарбазолы, циклопент[*b*]индолины, галогеницилизация, дегидроиодирование, конформация.

Тетрагидрокарбазолы и циклопент[*b*]индолины представляют интерес как промежуточные вещества в синтезе некоторых алкалоидов и их аналогов, благодаря чему привлекают внимание широкого круга исследователей к этой области органической химии [1, 2].

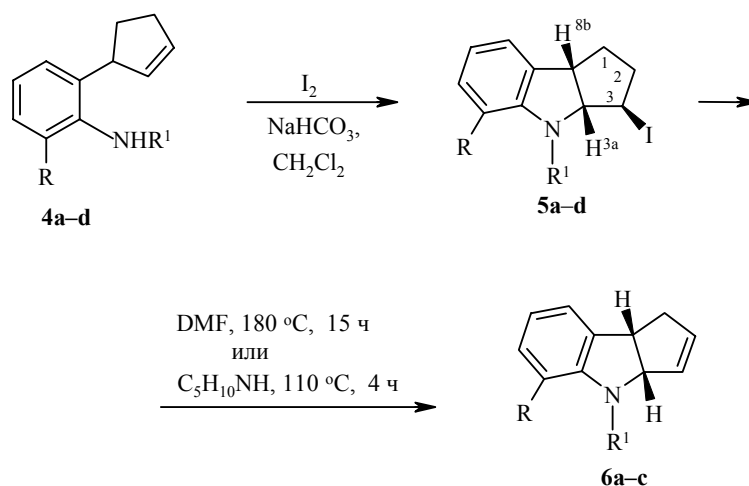
В предложенной работе мы публикуем результаты исследований по разработке новых методов синтеза 4,4а,9,9а-тетрагидрокарбазолов и 1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[*b*]индолинов галогеницилизацией 2-(циклогекс-2-ен-1-ил)- и 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилинов и последующим дегидрогалогенированием продуктов циклизации. Так, получаемые галогеницилизацией



1а, 2а,с, 3а R = H, R¹ = SO₂Me, 1b–3b R = Me, R¹ = Tos; 2 а, b, X = I, с X = Br

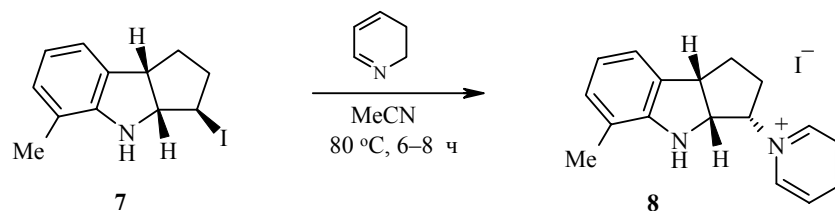
анилидов **1** [3] и **2** гексагидрокарбазолы **2a** [3] и **2b,c** при нагревании в ДМФА при 160 °С или в пиперидине при 110 °С образуют исключительно тетрагидрокарбазолы **3a,b** с сохранением *цис*-сочленения колец.

Полученные иодциклизацией мезилатов **4a,b** и тозилата **4c** индолины **5a–c** также подвергаются дегидроиодированию. При этом обнаружена зависимость условий элиминирования от природы *орто*-заместителя индолина. Соединение **5a** при нагревании в пиперидине при 110 °С остается без каких-либо изменений. Ожидаемое соединение **6a** удастся получить при проведении реакции в ДМФА при температуре масляной бани 180–200 °С в течение 15 ч с высоким выходом. Соединения же **5b** и **5c** уже при нагревании в пиперидине при 110 °С претерпевают дегидроиодирование с образованием индолинов **6b** и **6c** с хорошими выходами.



4–6 a R = H, R¹ = SO₂Me; **b** R = Me, R¹ = SO₂Me; **c** R = Me, R¹ = Tos; **4, 5 d** R = R¹ = H

В отличие от сульфониамидов, при отсутствии аминопротекторной группы в циклопент[*b*]индоле происходит замещение атома галогена. Например, иодид **7** [4] даже при нагревании в присутствии пиридина в MeCN дает четвертичную соль **8** с выходом 57%.



Структуры полученных соединений подтверждены спектрами ЯМР ^{13}C и ^1H . Метод двумерной спектроскопии CH-CORR применен для корреляции химических сдвигов углерод-протон. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме JMOD. Отнесение в спектрах ЯМР полученных соединений проведено методом двойного резонанса и на основании полученных данных оценено их конформационное состояние. Показано, что гексагидрокарбазолы **2a-c** имеют преимущественную конформацию с экваториальным расположением галогена, на что указывают большие КССВ протонов $\text{H}_{(9a)}$ и $\text{H}_{(1)}$ [5]. Соединения **5a-c** имеют *цис*-сочленение колец с характерной КССВ $J_{\text{H-3a,H-8b}} = 7.8-8.6$ Гц.

Зависимость условий элиминирования индолинов **5a-c** по-видимому связана с разными конформационными состояниями этих соединений. В соединениях **5d** и ранее описанном **7** [4] КССВ в спектрах ЯМР ^1H протона $\text{H}_{(3)}$ не превышают 2 Гц, протон при $\text{C}_{(3)}$ занимает псевдоэкваториальное положение, конформация циклопентанового фрагмента – *конверт* с псевдоаксиальными связями $\text{C}_{(3a)}-\text{N}$ и $\text{C}_{(3)}-\text{I}$, в соединении **5a** с мезильной группой в азотсодержащем кольце $J_{\text{H-3,Hax-2}}$ составляет уже 4.6 Гц, что свидетельствует о некотором изменении конформации пентанового цикла по сравнению с **7** и **5d**. Сигнал протона $\text{H}_{(3)}$ имеет вид дублета и при подавлении спин-спинового взаимодействия с протоном 2- H_{ax} в области δ 1.8 м. д. трансформируется в синглет. КССВ $J_{\text{H-3,H-3a}} = 0$ Гц, что возможно при условии, когда торсионный угол $\text{H}_{(3)}-\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(3a)}-\text{H}_{(3a)}$ близок к 90° .

В случае соединения **5b**, содержащего заместители в азотсодержащем и ароматическом фрагментах, КССВ протонов $\text{H}_{(3)}$ и $\text{H}_{(3a)}$ становится 6.0 Гц и наблюдаются $J_{\text{H-3,H-2a}} = 7.9$ и $J_{\text{H-3,H-2b}} = 6.0$ Гц, т. е. пентановое кольцо приобретает *твист*-форму с псевдоэкваториальным расположением иода, что, вероятно, связано с наличием *орто*-метильного заместителя фенильного кольца, который отталкивает аминопротекторную группу в сторону циклопентанового фрагмента. Версия о различной ориентации атома иода в соединениях **5a** и **5b** из-за различия механизмов реакции иодциклизации амидов **4a** и **4b** исключена, так как спектральные характеристики соединения **5b**, синтезированного иодциклизацией мезилата **4b**, идентичны с характеристиками этого же соединения, полученного метансульфонированием гетероцикла **7** в пиридине. Ориентация атома галогена в амине **7** ранее [4] была подтверждена NOE-экспериментами. Соединение **5c** аналогично соединению **5b** имеет заместители в азотсодержащем и ароматическом фрагментах. Как и следовало ожидать, соответствующие КССВ протона $\text{H}_{(3)}$, а значит и конформационное состояние этих соединений близки.

Обнаружено, что протоны $\text{H}_{(4a)}$ в частично гидрированных карбазолах **2a,b** и **3a,b** и аналогично протоны $\text{H}_{(8b)}$ в циклопент[*b*]индолах **5a-c**, **6a-c** испытывают разное экранирование в зависимости от природы заместителя сульфонильной группы, в результате чего сигнал этих протонов в соединениях **2b**, **3b**, **5c** и **6c** смещается в область сильного поля приблизительно на 0.6–0.8 м. д. по сравнению с мезилатами **2a**, **3a**, **5a,b** и **6a,b**.

Мультиплетный сигнал протона $\text{H}_{(4a)}$ в спектре тетрагидрокарбазола **3a** в области 3.7 м. д. при одновременном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами $\text{C}_{(3)}\text{H}_2-\text{C}_{(4)}\text{H}_2$, имеющими близкие химические сдвиги, приобретает вид дублета с КССВ $J_{\text{H-4a,H-9a}} = 8.4$ Гц, что

подтверждает сохранение *цис*-сочленения колец в продукте дегидрогалогенирования. Винальная КССВ 10.2 Гц протонов $H_{(1)}$ и $H_{(2)}$ олефинового фрагмента в области 5.9 и 6.0 м. д. характерна для циклогексенового кольца [5]. В соединениях **ба–с** значение аналогичной константы $J = \sim 6$ Гц и согласуется с данными для циклопентенильных соединений [5], а большая константа между протонами $H_{(3a)}$ и $H_{(8b)}$ свидетельствует о *цис*-сочленении колец.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в $CDCl_3$ (соединения **1–6**) и $DMCO-d_6$ (соединение **8**), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе C–H–N Analyzer M-185B. Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле 40/70 мкм фирмы Lancaster. Для качественного анализа ТСХ использовались силикофолы фирмы Люминофор (Россия) с обнаружением веществ УФ облучением (λ 254 нм) и иодом. Масс-спектры получены на спектрометре MX 1320 (70 эВ). Температуры плавления определялись на столике Voetius.

N-Толуолсульфонил-6-метил-2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин (1b). Реакционную смесь, состоящую из 13 ммоль 2-(циклогекс-2-ен-1-ил)-6-метиланилина и 19.5 ммоль *пара*-толуолсульфохлорида в 15 мл пиридина выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Добавляют 20 мл H_2O , перемешивают 30 мин и экстрагируют 40 мл $CHCl_3$. Органическую фазу промывают 20 мл 10% водного раствора $NaHCO_3$, 20 мл воды и высушивают над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 90%. Т. пл. 145–147 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.2–2.1 (4H, м, $2CH_2$); 2.2 (3H, с, CH_3); 2.4 (3H, с, CH_3); 3.5 (1H, м, CH); 5.7 (2H, м, $2CH$); 6.2 (1H, с, NH); 7.0–7.1 (2H, м, H-3,5); 7.1 (1H, т, $J = 7.0$, H-4); 7.2 (2H, д, $J = 8.2$, H-3',5'"); 7.6 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',6"). Найдено, %: C 69.94; H 6.41; N 3.82; S 9.01. $C_{20}H_{23}NO_2S$. Вычислено, %: C 70.35; H 6.79; N 4.10; S 9.39.

N-Толуолсульфонил-1-иод-8-метил-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазол (2b). Раствор 5 ммоль соединения **1b** и 10 ммоль I_2 в 30 мл CH_2Cl_2 выдерживают при комнатной температуре, контролируя ход реакции по ТСХ. По исчезновении исходного соединения реакционную смесь разбавляют 50 мл CH_2Cl_2 . Органический раствор промывают 60 мл 10% раствора $Na_2S_2O_3$, водой (2 \times 20 мл) и высушивают Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 96%. Т. пл. 215–220 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.0–2.3 (6H, м, $3CH_2$); 2.4 (3H, с, CH_3); 2.6 (3H, с, CH_3); 2.7 (1H, м, H-4a); 3.7 (1H, д. д. д, $J = 4.0$, $J = 10.2$, $J = 13.5$, H-1); 4.5 (1H, д. д, $J = 6.5$, $J = 10.2$, H-9a); 6.8 (1H, д, $J = 7.0$, H-7); 7.1–7.2 (2H, м, H-5,6); 7.2 (2H, д, $J = 8.1$, H-3',5'); 7.5 (2H, д, $J = 8.1$, H-2',6'). Найдено, %: C 51.03; H 4.35; I 26.79; N 2.65; S 6.41. $C_{20}H_{22}INO_2S$. Вычислено, %: C 51.40; H 4.74; I 27.15; N 3.00; S 6.86.

N-Метансульфонил-1-бром-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазол (2c). К раствору 1.25 ммоль сульфониламида **1b** в 20 мл CH_2Cl_2 при перемешивании добавляют 1.25 ммоль Br_2 в 1 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь оставляют на 30 мин при 20 °С при постоянном перемешивании. Растворитель упаривают. Полученный продукт перекристаллизовывают из 5 мл смеси $CHCl_3$ –*i*-PrOH, 7:3. Выпавший осадок с т. пл. 215–217 °С отфильтровывают. Выход 80%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.2–2.3 (6H, м, $3CH_2$); 3.1 (3H, с, CH_3); 3.8 (1H, м, H-4a); 4.0 (1H, д. д. д, $J = 4.0$, $J = 8.0$, $J = 11.5$, H-1); 4.5 (1H, д. д, $J = 7.7$, $J = 8.0$, H-9a); 7.2–7.5 (4H, м, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.2 ($C_{(3)}$); 24.0 ($C_{(4)}$); 33.9 ($C_{(2)}$); 39.3 ($C_{(4a)}$); 42.8 (CH_3); 52.1 ($C_{(1)}$); 70.8 ($C_{(9a)}$); 118.4 ($C_{(8)}$); 119.7 ($C_{(6)}$); 126.4 ($C_{(5)}$); 130.9 ($C_{(4b)}$); 137.4 ($C_{(7)}$); 140.6 ($C_{(8a)}$). Найдено, %: C 47.02; H 4.65; Br 23.97; N 4.01; S 9.45. $C_{13}H_{16}BrNO_2S$. Вычислено, %: C 47.28; H 4.88; Br 24.20; N 4.24; S 9.71.

N-Метансульфонил-4,4a,9,9a-тетрагидро-3H-карбазол (3a). Раствор 1.3 г 1-иодгексагидрокарбазола **2a** в 15 мл ДМФА нагревают 3 ч при 160 °С (при проведении реакции в пиперидине раствор соединения **2a** или **2c** в 10 мл пиперидина нагревают при 110 °С в течение 4 ч). По окончании реакции дегидроиодирования растворитель упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл CH_2Cl_2 и промывают водой (2 \times 20 мл). Органическую фазу

сушат Na_2SO_4 , растворитель упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из EtOH . Выход 98.7%. Т. пл. 111–113 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.9–2.2 (4H, м, 2CH_2); 2.9 (3H, с, CH_3); 3.7 (1H, м, H-4a); 4.8 (1H, д. д. д, $J = 1.0, J = 3.1, J = 8.4$, H-9a); 5.9 (1H, д. д. д, $J = 1.1, J = 3.1, J = 10.2$, H-2); 6.0 (1H, д. д. д, $J = 1.0, J = 3.3, J = 10.2$, H-1); 7.1–7.5 (4H, м, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.3 ($\text{C}_{(3)}$); 23.0 ($\text{C}_{(4)}$); 36.7 (SCH_3); 38.7 ($\text{C}_{(4a)}$); 61.2 ($\text{C}_{(9a)}$); 115.1 ($\text{C}_{(8)}$); 123.6 ($\text{C}_{(6)}$); 123.7 ($\text{C}_{(5)}$); 125.2 ($\text{C}_{(1)}$); 127.7 ($\text{C}_{(2)}$); 131.7 ($\text{C}_{(7)}$); 133.8 ($\text{C}_{(4b)}$); 141.0 ($\text{C}_{(8a)}$). Найдено, %: С 62.35; Н 5.75; N 5.28; S 12.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 62.63; Н 6.06; N 5.62; S 12.86.

N-Толуолсульфонил-8-метил-4,4a,9,9a-тетрагидро-3H-карбазол (3b) получают нагреванием 0.4 г (0.8 ммоль) 1-иодгексагидрокарбазола **2b** в 2 мл пиперидина при 110 °С в течение 4 ч. Обрабатывают аналогично соединению **3a**. Выход 98.2%. Т. пл. 168–170 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.6–1.9 (4H, м, 2CH_2); 2.4 (3H, с, CH_3); 2.6 (3H, с, CH_3); 2.5–2.6 (1H, м, H-4a); 4.8 (1H, д. д. д, $J = 1.9, J = 4.6, J = 7.0$, H-9a); 5.6 (1H, д. т, $J = 2.8, J = 10.2$, H-2); 6.0 (1H, д. д, $J = 5.0, J = 10.2$, H-1); 6.8 (1H, д, $J = 5.6$, H-5); 7.0–7.2 (4H, м, Ar); 7.4 (2H, д, $J = 8.2$, H-2',5'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.1, 21.5 (2CH_3); 19.8 ($\text{C}_{(3)}$); 21.8 ($\text{C}_{(4)}$); 37.6 ($\text{C}_{(4a)}$); 63.5 ($\text{C}_{(9a)}$); 120.1 ($\text{C}_{(8)}$); 120.5, 125.7, 126.3, 130.2, 131.1 ($\text{C}_{(5)}$, $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(7)}$, $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(2)}$); 127.4 ($\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(2)}$); 129.3 ($\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}$); 127.7, 133.3, 135.2, 138.7, 143.7 ($\text{C}_{(4b)}$, $\text{C}_{(8)}$, $\text{C}_{(8a)}$, $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(4)}$). Найдено, %: С 50.98; Н 4.43; I 26.76; N 2.71; S 6.43. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.40; Н 4.74; I 27.15; N 3.00; S 6.86.

N-Метансульфонил-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин (4a). Реакционную смесь, состоящую из 33 ммоль 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилина и 49.5 ммоль метансульфохлаорида в 15 мл пиридина выдерживают при комнатной температуре 24 ч. По окончании реакции пиридин упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл CH_2Cl_2 , промывают 10% водным раствором NaHCO_3 (20 мл), водой (2 × 20 мл) и высушивают над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают в вакууме. Вязкое оранжевое масло. Выход 93.6%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.6–1.8 (1H, м, CH); 2.4–2.7 (3H, м, CH_2 , CH); 3.0 (3H, с, CH_3); 4.0–4.2 (1H, м, CH); 5.7–5.8 (1H, м, HC=C); 6.0–6.1 (1H, м, C=CH); 6.7 (1H, уш. с, NH); 7.1–7.3 (3H, м, H Ar); 7.5 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 32.3, 32.4 (2CH_2); 39.7 (CH_3); 46.3 ($\text{C}_{(1)}$); 123.3 ($\text{C}_{(4)}$); 126.2 ($\text{C}_{(6)}$); 127.0 ($\text{C}_{(5)}$); 128.5 ($\text{C}_{(1)}$); 132.9 ($\text{C}_{(3)}$); 133.2 ($\text{C}_{(2)}$); 133.9 ($\text{C}_{(2)}$); 138.8 ($\text{C}_{(1)}$). Найдено, %: С 60.19; Н 5.95; N 5.23; S 13.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.73; Н 6.37; N 5.90; S 13.51.

N-Метансульфонил-6-метил-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин (4b) получают аналогично соединению **4a** из 3 ммоль 2-(циклопент-2-ен-1-ил)-6-метиланилина и 4.5 ммоль метансульфохлаорида. После хроматографирования через тонкий слой силикагеля (элюент CCl_4) выход 89%. R_f 0.2 (CH_2Cl_2). Т. пл. 115–116 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.6–1.7 (2H, м, CH_2); 2.1 (3H, с, CH_3); 2.4–2.5 (2H, м, CH_2); 3.0 (3H, с, SCH_3); 4.4 (1H, м, H-1'); 5.7 (1H, м, H-2'); 6.0 (1H, м, H-3'); 6.3 (1H, уш. с, NH); 7.1–7.2 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.5 (CH_3); 32.5 ($\text{C}_{(4)}$); 33.6 ($\text{C}_{(5)}$); 41.5 (SCH_3); 46.1 ($\text{C}_{(1)}$); 126.1 ($\text{C}_{(6)}$); 128.5 ($\text{C}_{(3)}$); 128.9 ($\text{C}_{(3)}$); 131.6 ($\text{C}_{(5)}$); 132.1 ($\text{C}_{(2)}$); 134.1 ($\text{C}_{(2)}$); 137.2 ($\text{C}_{(4)}$); 146.0 ($\text{C}_{(1)}$). Найдено, %: С 61.90; Н 6.65; N 5.34; S 12.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 62.12; Н 6.82; N 5.57; S 12.76.

N-Толуолсульфонил-6-метил-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин (4c). Смесь 6 ммоль 2-(циклопент-2-ен-1-ил)-6-метиланилина, 9 ммоль *para*-толуолсульфохлаорида и 10 мл пиридина выдерживают при комнатной температуре 24 ч, прибавляют 2 мл H_2O и пиридин упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 40 мл CHCl_3 , промывают 10% раствором NaHCO_3 (20 мл), водой (20 мл) и высушивают над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 98.4%. Т. пл. 132–135 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.0 (6H, м, 3CH_2); 2.1 (3H, с, CH_3); 4.1 (1H, м, CH); 5.4 (2H, м, 2CH); 6.2 (1H, с, NH); 7.0 (2H, д, $J = 8.1$, H-3'',5''); 7.1 (1H, т, $J = 7.0$, H-4); 7.3 (2H, м, H-3,5); 7.6 (2H, д, $J = 8.1$, H-2'',6''). Найдено, %: С 69.67; Н 6.43; N 4.27; S 9.77. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 69.69; Н 6.46; N 4.28; S 9.79.

N-Метансульфонил-3-иод-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопент[b]индол (5a). Раствор 5 ммоль соединения **4a** и 10 ммоль I_2 в 25 мл CH_2Cl_2 выдерживают при 20 °С, контролируя ход реакции по ТСХ. По исчезновении исходного сульфониламида **4a** реакционную смесь разбавляют 50 мл CH_2Cl_2 , отфильтровывают осадок. Органический раствор промывают 10% раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (60 мл), водой (2 × 20 мл) и высушивают Na_2SO_4 . После удаления

растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 96.8%. Т. пл. 150–153 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.8 (1H, д. д. д. д., $J_{\text{H-2b,H-3}} = 4.6$, $J_{\text{H-2b,H-1b}} = 6.5$, $J_{\text{H-2b,H-1a}} = 12.6$, $J_{\text{зем}} = 14.1$, H-2b); 1.9 (1H, д. д., $J_{\text{H-1b,H-2b}} = 6.5$, $J_{\text{зем}} = 12.6$, H-1b); 2.0 (1H, д. д., $J_{\text{H-2a,H-1a}} = 6.0$, $J_{\text{зем}} = 14.1$, H-2a); 2.7 (1H, т. д. д., $J_{\text{H-1a,H-2a}} = 6.0$, $J_{\text{H-1a,H-2b}} = 12.6$, $J_{\text{H-1a,H-8b}} = 8.6$, $J_{\text{зем}} = 12.6$, H-1a); 2.9 (3H, с, CH_3); 4.0 (1H, т., $J_{\text{H-8b,H-3a}} = 8.6$, $J_{\text{H-8b,H-1a}} = 8.6$, H-8b); 4.8 (1H, д., $J_{\text{H-3,H-2b}} = 4.6$, H-3); 4.9 (1H, д., $J_{\text{H-3a,H-8b}} = 8.6$, H-3a); 7.1 (1H, т., $J = 7.5$, H Ar); 7.1–7.2 (2H, м, H Ar); 7.4 (1H, д., $J = 7.6$, H Ar). Найдено, %: С 39.01; Н 2.90; I 34.21; N 3.33; S 8.40. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 39.68; Н 3.88; I 34.94; N 3.86; S 8.83.

N-Метансульфонил-3-нод-5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[b]индол (5b). Растворяют 2 ммоль соединения **4b** и 4 ммоль I_2 в 10 мл CH_2Cl_2 . Обрабатывают аналогично соединению **5a**. Выход 37%. Т. пл. 85–97 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.5–2.2 (4H, м, 2CH_2); 2.4 (3H, с, CH_3), 3.0 (3H, с, CH_3); 3.9 (1H, д. т., $J = 3.0$, $J = 8.1$, H-8b); 4.00 (1H, д. т., $J = 6.1$, $J = 7.9$, H-3); 5.0 (1H, д. д., $J = 6.1$, $J = 8.1$, H-3a); 7.0–7.2 (3H, м, H Ar). Найдено, %: С 41.06; Н 3.89; I 33.22; N 3.29; S 8.16. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 41.39; Н 4.27; I 33.64; N 3.71; S 8.50.

N-Толуолсульфонил-3-нод-5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[b]индол (5c). Растворяют 1.2 ммоль соединения **4c** и 2.4 ммоль I_2 в 10 мл CH_2Cl_2 . Обрабатывают аналогично соединению **5a**. Выход 65%. Т. пл. 174–177 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.5–1.8 (2H, м, CH_2); 1.9–2.0 (2H, м, CH_2); 2.1–2.2 (2H, м, CH_2); 2.4 (3H, с, CH_3), 2.6 (3H, с, CH_3); 2.8 (1H, д. т., $J = 3.0$, $J = 7.4$, H-8b); 4.1 (1H, д. т., $J = 5.0$, $J = 6.0$, H-3); 4.7 (1H, д. д., $J = 5.0$, $J = 7.7$, $\text{H}_{(3a)}$); 6.8 (1H, д., $J = 6.0$, H-8); 7.0–7.2 (4H, м, H Ar); 7.3 (2H, д., $J = 8.3$, H-2',5'). Найдено, %: С 49.90; Н 4.05; I 27.68; N 2.74; S 6.68. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 50.34; Н 4.45; I 27.99; N 3.09; S 7.07.

N-Метансульфонил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[b]индол (6a). Раствор 1.4 ммоль соединения **5a** в 2 мл ДМФА нагревают 15 ч при температуре 180–200 °С. Растворитель упаривают в вакууме, а остаток растворяют в 50 мл CH_2Cl_2 и промывают водой (2×20 мл). Органическую фазу сушат над Na_2SO_4 , удаляют растворитель в вакууме и остаток перекристаллизовывают из EtOH. Выход 90%. Т. пл. 115–118 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.5 (1H, д. кв., $J_1 = 1.9$, $J_{\text{зем}} = 16.9$, H-1a); 2.8 (3H, с, CH_3); 2.9 (1H, к. д. д., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 8.5$, $J_{\text{зем}} = 16.9$, H-1b); 4.0 (1H, т., $J = 8.5$, H-8b); 5.4 (1H, д., $J = 8.5$, H-3a); 5.8 (1H, д. д., $J = 2.0$, $J = 6.2$, H-2); 5.9 (1H, д. д., $J = 1.9$, $J = 6.2$, H-3); 7.0 (1H, т., $J = 7.5$, H-6); 7.1–7.2 (2H, м, H-7,8); 7.32 (1H, д., $J = 7.4$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.7 (CH_3), 39.6 ($\text{C}_{(1)}$), 42.2 ($\text{C}_{(8b)}$), 73.2 ($\text{C}_{(3a)}$), 114.9 ($\text{C}_{(7)}$), 124.1 ($\text{C}_{(5)}$), 125.0 ($\text{C}_{(6)}$), 128.1 ($\text{C}_{(8)}$), 129.4 ($\text{C}_{(2)}$), 133.7 ($\text{C}_{(3)}$), 135.8, 140.0 ($\text{C}_{(4a)}$, $\text{C}_{(8a)}$). Найдено, %: С 60.91; Н 2.17; N 5.21; S 13.32. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 61.25; Н 5.57; N 5.95; S 13.63.

N-Метансульфонил-5-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[b]индол (6b). Раствор 0.4 ммоль соединения **5b** в 10 мл пиперидина нагревают 4 ч при температуре 110 °С, растворитель упаривают в вакууме, а остаток растворяют в 50 мл CH_2Cl_2 и промывают водой (2×20 мл). Органическую фазу сушат над Na_2SO_4 , после удаления растворителя в вакууме выход сырого вещества **6b** 99%, по спектральным характеристикам – единственный продукт. После перекристаллизации из EtOH выход амида **6b** 82.8%. Т. пл. 156–159 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.3 (3H, с, CH_3); 2.5 (1H, д., $J_{\text{зем}} = 16.7$, H-1a); 2.6 (3H, с, CH_3); 2.8 (1H, д. д. к., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 7.2$, $J_{\text{зем}} = 16.7$, H-1b); 4.0 (1H, т., $J = 7.2$, H-8b); 5.4 1H, д. кв., $J = 2.0$, $J = 7.2$, H-3a); 5.63 (1H, д. д. д. д., $J = 0.8$, $J = 1.4$, $J = 2.0$, $J = 6.4$, H-2); 5.7 (1H, д. д. д. д., $J = 0.7$, $J = 0.9$, $J = 2.0$, $J = 6.4$, H-3); 7.0–7.1 (3H, м, H Ar). Найдено, %: С 62.28; Н 5.79; N 5.24; S 12.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 62.63; Н 6.06; N 5.62; S 12.86.

N-Толуолсульфонил-5-метил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[b]индол (6c). Раствор 1.2 ммоль соединения **5c** в 2 мл пиперидина нагревают 4 ч при температуре 110 °С, растворитель упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл CH_2Cl_2 и промывают водой (2×20 мл). Органическую фазу сушат над Na_2SO_4 , после удаления растворителя в вакууме выход сырого вещества **6c** 96%. После перекристаллизации из EtOH выход 60%. Т. пл. 165–168 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.3 (1H, д., $J_{\text{зем}} = 16.6$, H-1a); 2.4 (3H, с, CH_3); 2.6 (3H, с, CH_3); 2.6 (1H, д. д. д., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 7.6$, $J_{\text{зем}} = 16.6$, H-1b); 2.8 (1H, т., $J = 7.0$, H-8b); 5.2 (1H, д. кв., $J = 2.0$, $J = 7.0$, H-3a); 5.7 (1H, д. д., $J = 2.0$, $J = 6.0$, H-2); 5.8 (1H, д. д., $J = 1.9$, $J = 6.0$, H-3); 6.8 (1H, д., $J = 7.0$, H Ar); 7.0–7.1 (4H, м, H Ar); 7.3 (2H, д., $J = 8.6$, H-2',5'). Найдено, %: С 69.76; Н 5.47; N 3.98; S 9.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.13; Н 5.88; N 4.30; S 9.85.

Иодид 3-(5-метил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[*b*]индолил)пиридиния (8). Раствор 3 ммоль амина **7** в 20 мл MeCN и 6 ммоль пиридина нагревают при 75–80 °С в течение 6–8 ч, растворитель упаривают в вакууме, остаток растворяют в горячей воде, декантируют от смолистого нерастворившегося осадка, выпавшие по охлаждению до комнатной температуры кристаллы соединения **8** отфильтровывают и высушивают в вакууме. Выход 57%. Т. пл. 203–205 °С (H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3220 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.6–1.8 (2H, м, CH₂); 2.2–2.4 (2H, м, CH₂); 4.1 (1H, м, H-8b); 4.6 (1H, д, д, *J* = 10, *J* = 7.0, H-3a); 4.9 (1H, м, H-3); 6.0 (1H, уш. с, NH); 6.6 (1H, т, *J* = 7.3, H-7); 6.8 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 6.9 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 8.2 (2H, м, H-3',5'); 8.7 (1H, т, *J* = 7.7, H-4'); 9.3 (2H, д, *J* = 5.8, H-2',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 16.8 (CH₃); 31.1, 32.5 (2CH₂); 46.0 (C_(8b)); 69.1 (C₍₃₎); 79.7 (C_(3a)); 117.9 (C_(8a)); 118.0 (C₍₇₎); 128.2 (C_(3',5')); 128.4 (C₍₈₎); 130.8 (C₍₅₎); 143.6 (C_(2',6')); 145.6 (C_(4')); 148.3 (C_(4a)). Найдено, %: С 53.68; Н 5.36; I 33.25; N 7.11. С₁₇H₁₉I₂N₂. Вычислено, %: С 53.98; Н 5.06; I 33.55; N 7.41.

3-Иод-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопент[*b*]индол (5d). Растворяют 3 ммоль соединения **4d** и 6 ммоль I₂ в 10 мл CH₂Cl₂. Обрабатывают аналогично соединению **5a**. Выход 82%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.8–2.7 (4H, м, 2CH₂); 3.8 (1H, уш. с, NH); 4.0 (1H, т, *J* = 8.0, H-8b); 4.2 (1H, м, H-3); 4.8 (1H, д, д, *J*₁ = 1.1, *J*₂ = 8.0, H-3a); 6.5 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 6.7 (1H, д, т, *J*₁ = 0.9, *J*₂ = 8.3, H Ar); 7.0–7.1 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 46.32; Н 4.23; I 44.49; N 4.90. С₁₁H₁₂I₂N. Вычислено, %: С 46.34; Н 4.24; I 44.51; N 4.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы академика Г. А. Толстикова (грант Президента РФ № НШ-1488.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. A. Murphy, K. A. Scot, R. S. Sinclan, N. Lewis, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7295 (1997).
2. J. A. Murphy, F. Rasheed, S. Gastralldi, T. Ravishander, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1549 (1997).
3. Р. Р. Гатауллин, Ф. Ф. Миннигулов, А. А. Фатыхов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов, *ЖОрХ*, **37**, 1357 (2001).
4. Р. Р. Гатауллин, Т. В. Кажанова, Ф. Ф. Миннигулов, А. А. Фатыхов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1789 (2000).
5. E. Pretsch, T. Clerk, J. Seible, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 730 (1983).

*Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450054
e-mail: chemorg@anrb.ru
e-mail: railg@rambder.ru*

*Поступило 15.12.2003
После доработки 23.03.2006*

^a*Башкирский государственный аграрный
университет, Уфа 450001, Россия*