

С. П. Ивонин, А. В. Лапандин, В. Г. Штамбург

### ИЗОМЕРИЗАЦИЯ (ГЕТ)АРИЛБЕНЗОИНОВ В ОСНОВНЫХ СРЕДАХ

$\alpha \rightarrow \beta$ -Изомеризация гетарильных аналогов несимметричных бензоинов в основных средах при нагревании является удобным препаративным методом получения  $\alpha$ -оксиацилпроизводных  $\pi$ -избыточных гетероциклов. При этом движущей силой изомеризации является образование термодинамически более стабильного продукта. Установлено, что увеличение разницы в электронодонорных свойствах (гет)арильных остатков способствует протеканию ( $\alpha \rightarrow \beta$ )-изомеризации.

**Ключевые слова:** бензоины,  $\pi$ -избыточные гетероциклы, изомеризация.

Бензоиновая конденсация является удобным методом синтеза бензоинов как симметричного, так и несимметричного строения [1]. Применение в качестве катализаторов тиазолиевых солей позволило не только увеличить общий выход и оптическую чистоту бензоинов, но и использовать данную реакцию как модельную для изучения образования связи С–С в природных системах, катализируемую ферментами (тиаминдифосфат) [2–11]. Изучение механизма бензоиновой конденсации и установление факта участия ацильного карбаниона в качестве интермедиата позволило получать в результате двухстадийной реакции менее стабильные несимметричные  $\alpha$ -бензоины [12–17], что невозможно в условиях классического проведения бензоиновой конденсации [1]. Однако  $\alpha$ -бензоины при этом образуются с небольшими выходами, а из гетарильных аналогов таким образом получены только фурановые и пиридиновые производные [17]. Альдегиды  $\pi$ -избыточных гетероциклов неактивны в условиях бензоиновой конденсации [18], поэтому, например, в случае синтеза  $\alpha$ -оксиацил индолов, обладающих фармакологической активностью, было использовано электрофильное ацилирование, требовавшее еще нескольких стадий для получения бензоинов [19, 20].

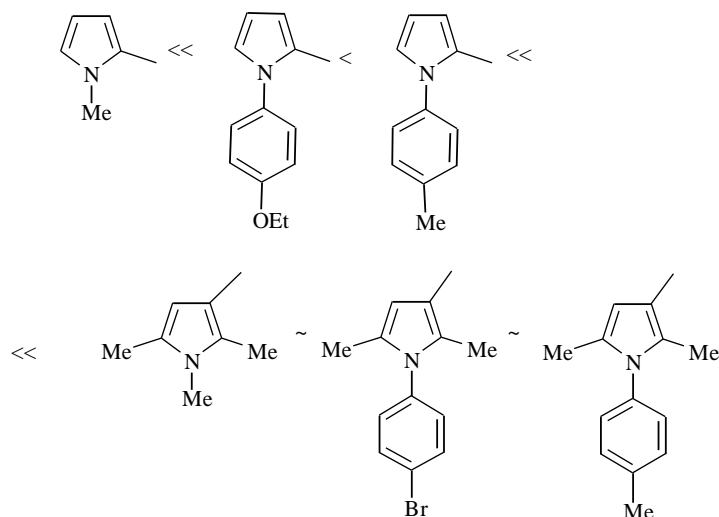
4'-Диметиламинобензоин ( $\alpha$ -изомер) может быть изомеризован в соответствующий  $\beta$ -изомер в основных средах [1], для получения же более стабильных гетарильных бензоинов было интересно использовать ( $\alpha \rightarrow \beta$ )-изомеризацию.

Исходными соединениями служили гетарильные аналоги  $\alpha$ -бензоинов, которые легко могут быть получены гидроксиметилированием арилглиоксалями соответствующих  $\pi$ -избыточных гетероциклов [21].

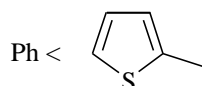
Нами найдено, что изомеризация  $\alpha$ -бензоинов **1–13** гладко протекает в присутствии триэтиламина как основания в кипящем спирте, в результате чего получены с высокими выходами соответствующие гетарильные аналоги  $\beta$ -бензоинов **14–26** (схема 1).



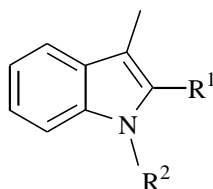




Наиболее активным является  $\alpha$ -бензоин **1**, в котором реакционный центр связан с наиболее электронодонорным остатком. Замена алкильного остатка у атома азота на менее электронодонорный арильный остаток увеличивает длительность изомеризации, при этом реакционный центр чувствителен к электронному эффекту заместителя в арильном ядре, поэтому пиррол **2** несколько более активен, чем **3**. В случае пирролов **4–6** гидроксикетонная группа связана с менее электронодонорным  $\beta$ -положением гетероцикла, поэтому продолжительность изомеризации увеличивается, а влияние электронного эффекта заместителя у атома азота нивелируется. Обратное влияние электронодонорных свойств наблюдается для (гет)-арильных остатков в правой части молекулы бензоина. Так, при увеличении донорности изомеризация замедляется (для Het = Ind), т. е. чем больше разница в электронодонорных свойствах (гет)арильных заместителей в молекуле бензоина, тем легче протекает изомеризация.



Увеличение объема заместителя в *o*-положении к  $\alpha$ -гидроксикетонной группе в гетарильном остатке в ряду производных 2-алкилиндолов (для R = Ph) приводит к замедлению ( $\alpha \rightarrow \beta$ )-изомеризации, что связано со стерическими препятствиями отрыва основанием протона у атома углерода. Увеличение длительности изомеризации производного 2-фенилиндола связано, по нашему мнению, дополнительно и с электроноакцепторным влиянием фенильного кольца.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных  $\beta$ -бензоинов можно отметить следующую закономерность: дублеты *o*-протонов незамещенного фенильного кольца смещены на 0.5–0.6 м. д. в более сильное поле по сравнению с таковыми в спектрах исходных  $\alpha$ -бензоинов [21]. Данная закономерность может быть использована для определения строения изомерных бензоинов, так как положение и форма сигналов указанных протонов схожи для изомеров одной серии [22].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены в ДМСО- $d_6$  на приборе Varian VXR-300 (300 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол–ацетон, 5:1, с проявлением в парах иода.

$\alpha$ -Бензоины **1–10**, **12**, **13** описаны нами в работе [21].

$\alpha$ -Бензоины **11**, **27** получены по общей процедуре [21].

**2-(2-*трет*-Бутил-1Н-индол-3-ил)-2-гидрокси-1-фенилэтанон (11)**. К раствору фенилглиоксала (5.00 ммоль) в бензоле (4 мл) приливают раствор 2-*трет*-бутилиндолола (5.00 ммоль) в бензоле (4 мл). Полученный раствор выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из бензола. Выход 66.3%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 142–144 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.49 (с, 9H, *t*-Bu); 5.29 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.4); 6.41 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.4); 6.76 (т, 1H, Н(6)Ind, *J* = 8.4); 6.92 (т, 1H, Н(5)Ind, *J* = 8.4); 7.19 (д, 1H, Н(7)Ind, *J* = 8.4); 7.25 (д, 1H, Н(4)Ind, *J* = 8.4); 7.34 (т, 2H, Н(3) и Н(5)Ar, *J* = 6.9); 7.46 (д, 1H, Н(4)Ar, *J* = 6.9); 7.82 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ar, *J* = 6.9); 10.72 (с, 1H, NH). Найдено, %: С 78.11; Н 6.87.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 78.15; Н 6.89.

**О,N-Бисдейтерий-2-гидрокси-2-(1Н-индол-3-ил)-1-фенилэтанон (27)**. Раствор фенилглиоксальдейтерооксида (5.00 ммоль), индолола (5.00 ммоль) и оксида дейтерия (0.1 ммоль) в бензоле (8 мл) кипятят 2 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают, кристаллизуют из толуола. Выход 58.0%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 180–182 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.39 (с, 1H, СНОD); 7.00 (т, 1H, Н(6)Ind, *J* = 8.1); 7.08 (т, 1H, Н(5)Ind, *J* = 8.1); 7.32 (д, 1H, Н(7)Ind, *J* = 8.1); 7.35 (с, 1H, Н(2)Ind); 7.40 (д, 1H, Н(7)Ind, *J* = 8.1); 7.51 (т, 2H, Н(3) и Н(5)Ph, *J* = 7.8); 7.67 (д, 1H, Н(4)Ph, *J* = 7.8); 8.02 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ph, *J* = 7.8). Найдено, %: С 75.73; N 5.52.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{D}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 75.87; N 5.53.

**Общая процедура изомеризации  $\alpha$ -бензоинов 1–13, 27** (таблица, схемы 1, 2). Раствор  $\alpha$ -бензоина (1.50 ммоль) и триэтиламина (0.21 мл, 1.80 ммоль) в этаноле (6 мл) кипятят указанное в таблице время. Полученный раствор упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют. Таким образом, получены:

**2-Гидрокси-1-(1-метил-1Н-пиррол-2-ил)-2-фенилэтанон (14)**. Выход 50.5%. Бесцветные призмы из гексана. Т. пл. 107–108 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.84 (с, 3H, NMe); 5.58 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.7); 5.70 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.7); 6.05 (д, 1H, Н(4)Pyr, *J* = 3.9, *J* = 2.4); 7.05 (д, 1H, Н(5)Pyr, *J* = 2.4); 7.20 (д, 1H, Н(4)Ph, *J* = 6.9); 7.21 (д, 1H, Н(3)Pyr, *J* = 3.9); 7.27 (т, 2H, Н(3) и Н(5)Ph, *J* = 6.9); 7.42 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ph, *J* = 6.9). Найдено, %: С 72.53; Н 6.10.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 72.54; Н 6.09.

**2-Гидрокси-1-[1-(4-этоксифенил)-1Н-пиррол-2-ил]-2-фенилэтанон (15)**. Выход 80.4%. Светло-желтый порошок из 80% этанола. Т. пл. 78–79 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.40 (т, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , *J* = 7.0); 4.10 (кв, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , *J* = 7.0); 5.60 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.6); 5.64 (д, 1H, СНОH, *J* = 5.6); 5.88 (д, 1H, Н(4)Pyr, *J* = 3.9, *J* = 2.4); 6.04 (д, 1H, Н(5)Pyr, *J* = 2.4); 6.87 (д, 1H, Н(3)Pyr, *J* = 3.9); 7.04 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ar, *J* = 8.7); 7.36 (д, 1H, Н(4)Ph, *J* = 7.8); 7.45 (д, 2H, Н(3) и Н(6)Ar, *J* = 8.7); 7.47 (т, 2H, Н(3) и Н(5)Ph, *J* = 7.8); 7.58 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ph, *J* = 7.8). Найдено, %: С 74.79; Н 5.99.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 74.75; Н 5.96.

**2-Гидрокси-1-[1-(*n*-толил)-1Н-пиррол-2-ил]-2-фенилэтанон (16)**. Выход 70.3%. Масло из гексана. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.38 (с, 3H, 4-MeAr); 5.71 (д, 1H, СНОH, *J* = 6.3); 5.82 (д, 1H, СНОH, *J* = 6.3); 6.30 (д, 1H, Н(4)Pyr, *J* = 3.9, *J* = 3.9); 6.93 (д, 2H, Н(2) и Н(6)Ar, *J* = 9.0); 7.17 (д, 2H, Н(3) и Н(5)Ar, *J* = 9.0); 7.25 (д, 1H, Н(5)Pyr,

$J = 3.9$ ); 7.29 (д, 1H, H(3)Pyr,  $J = 3.9$ ); 7.31 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 8.1$ ); 7.34 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 8.1$ ); 7.44 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 8.1$ ). Найдено, %: C 78.27; H 5.59.  $C_{16}H_{17}NO_2$ . Вычислено, %: C 78.33; H 5.88.

**2-Гидрокси-1-(1,2,5-триметил-1H-пиррол-3-ил)-2-фенилэтанон (17).** Выход 64.7%. Бесцветные пластинки из бензола. Т. пл. 135–136 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.08 (с, 3H, 5-MePyr); 2.45 (с, 3H, 2-MePyr); 3.31 (с, 3H, 1-MePyr); 5.26 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.7$ ); 5.53 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.7$ ); 6.29 (с, 1H, H(4)Pyr); 7.18 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 6.9$ ); 7.27 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 6.9$ ); 7.36 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 6.9$ ). Найдено, %: C 74.01; H 7.04.  $C_{15}H_{17}NO_2$ . Вычислено, %: C 74.05; H 7.04.

**1-[1-(4-Бромфенил)-2,5-диметил-1H-пиррол-3-ил]-2-гидрокси-2-фенилэтанон (18).** Выход 92.6%. Светло-желтый порошок из 80% этанола. Т. пл. 160–161 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.91 (с, 3H, 5-MePyr); 2.25 (с, 3H, 2-MePyr); 5.39 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.7$ ); 5.55 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.7$ ); 6.44 (с, 1H, H(4)Pyr); 7.22 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 7.5$ ); 7.23 (д, 2H, H(2) и H(6)Ar,  $J = 8.4$ ); 7.31 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 7.5$ ); 7.42 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 7.5$ ); 7.68 (д, 2H, H(3) и H(5)Ar,  $J = 8.4$ ). Найдено, %: C 62.53; H 4.71.  $C_{20}H_{18}BrNO_2$ . Вычислено, %: C 62.51; H 4.72.

**2-Гидрокси-1-[2,5-диметил-1-(*n*-толил)-1H-пиррол-3-ил]-2-фенилэтанон (19).** Выход 85.8%. Светло-желтый порошок из 80% этанола. Т. пл. 126–127 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.89 (с, 3H, 5-MePyr); 2.24 (с, 3H, 4-MeAr); 2.40 (с, 3H, 2-MePyr); 5.29 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.3$ ); 5.52 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.3$ ); 6.37 (с, 1H, H(4)Pyr); 7.09 (д, 2H, H(2) и H(6)Ar,  $J = 8.1$ ); 7.21 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 6.9$ ); 7.28 (д, 2H, H(3) и H(5)Ar,  $J = 8.1$ ); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 6.9$ ); 7.41 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 6.9$ ). Найдено, %: C 78.98; H 6.65.  $C_{21}H_{21}NO_2$ . Вычислено, %: C 78.97; H 6.63.

**2-Гидрокси-1-(1H-индол-3-ил)-2-фенилэтанон (20).** Выход 85.9%. Бесцветные призмы из толуола. Т. пл. 194–196 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.70 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 4.2$ ); 5.77 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 4.2$ ); 7.12 (т, 1H, H(6)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.15 (т, 1H, H(5)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.20 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 7.3$ ); 7.28 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 7.3$ ); 7.40 (д, 1H, H(7)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.51 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 7.3$ ); 8.18 (д, 1H, H(4)Ind,  $J = 8.1$ ); 8.43 (д, 1H, H(2)Ind,  $J = 3.0$ ); 11.88 (д, 1H, H(1)Ind,  $J = 3.0$ ). Найдено, %: C 76.47; H 5.21.  $C_{16}H_{13}NO_2$ . Вычислено, %: C 76.48; H 5.21.

**2-Гидрокси-1-(2-метил-1H-индол-3-ил)-2-фенилэтанон (21).** Выход 71.4%. Бесцветные призмы из бензола. Т. пл. 175–176 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.41 (с, 3H, Me); 5.72 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.0$ ); 5.90 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.0$ ); 7.16 (т, 1H, H(6)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.22 (т, 1H, H(5)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.24 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 7.8$ ); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 7.8$ ); 7.45 (д, 1H, H(7)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.54 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 7.8$ ); 7.83 (д, 1H, H(4)Ind,  $J = 7.2$ ); 11.88 (с, 1H, H(1)Ind). Найдено, %: C 76.87; H 5.73.  $C_{17}H_{15}NO_2$ . Вычислено, %: C 76.96; H 5.70.

**2-Гидрокси-1-(1,2-диметил-1H-индол-3-ил)-2-фенилэтанон (22).** Выход 73.9%. Бесцветные кристаллы из этанола. Т. пл. 185 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.50 (с, 3H, 2-MeInd); 3.70 (с, 3H, 1-MeInd); 5.69 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.9$ ); 5.94 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 5.9$ ); 7.19 (т, 1H, H(6)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.22 (т, 1H, H(5)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.27 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 6.3$ ); 7.37 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 6.3$ ); 7.43 (д, 1H, H(7)Ind,  $J = 8.1$ ); 7.49 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 6.3$ ); 8.04 (д, 1H, H(4)Ind,  $J = 8.1$ ). Найдено, %: C 77.35; H 6.06.  $C_{18}H_{17}NO_2$ . Вычислено, %: C 77.40; H 6.13.

**2-Гидрокси-2-фенил-1-(2-фенил-1H-индол-3-ил)этанон (23).** Выход 90.9%. Белый порошок из смеси бензол–гексан. Т. пл. 151–152 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.79 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.0$ ); 5.83 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 6.0$ ); 7.17 (т, 1H, H(6)Ind,  $J = 6.9$ ); 7.21 (т, 1H, H(5)Ind,  $J = 6.9$ ); 7.23 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.35–7.40 (м, 5H, 2-PhInd); 7.45 (д, 1H, H(7)Ind,  $J = 6.9$ ); 7.53 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.77 (д, 1H, H(4)Ind,  $J = 6.9$ ); 11.51 (с, 1H, H(1)Ind). Найдено, %: C 80.59; H 5.18.  $C_{22}H_{17}NO_2$ . Вычислено, %: C 80.71; H 5.23.

**1-(2-*tert*-Бутил-1H-индол-3-ил)-2-гидрокси-2-фенилэтанон (24).** Выход 80.0%. Бесцветные призмы из бензола. Т. пл. 222–224 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.61 (с, 9H, *t*-Bu); 5.97 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 8.1$ ); 6.22 (д, 1H,  $CHOH$ ,  $J = 8.1$ ); 7.17 (т, 1H, H(6)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.21 (т, 1H, H(5)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.24 (д, 1H, H(4)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.45 (д, 1H, H(7)Ind,  $J = 7.2$ ); 7.54 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph,  $J = 7.9$ ); 7.83 (д, 1H, H(4)Ind,  $J = 7.2$ ); 12.10 (с, 1H, H(1)Ind). Найдено, %: C 78.09; H 6.77.  $C_{20}H_{21}NO_2$ . Вычислено, %: C 78.15; H 6.89.

**2-Гидроксн-1-(1Н-индол-3-ил)-2-(тиофен-2-ил)этанон (25).** Выход 52.7%. Бесцветные иглы из этанола. Т. пл. 162–163 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.06 (д, 1H, СНОH, J = 4.5); 6.13 (д, 1H, СНОH, J = 4.5); 6.93 (т, 1H, H(4)Th, J = 4.8); 7.13 (д, 1H, H(3)Th, J = 4.8); 7.20 (т, 1H, H(6)Ind, J = 7.8); 7.22 (т, 1H, H(5)Ind, J = 7.8); 7.40 (д, 1H, H(5)Th, J = 4.8); 7.48 (д, 1H, H(7)Ind, J = 7.8); 8.19 (д, 1H, H(4)Ind, J = 7.8); 8.57 (с, 1H, H(2)Ind); 12.05 (с, 1H, H(1)Ind). Найдено, %: С 65.34; Н 4.27. С<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 65.35; Н 4.31.

**2-Гидроксн-1-(5-метилфуран-2-ил)-2-фенилэтанон (26).** Выход 90.3%. Бесцветные иглы из этанола. Т. пл. 150–151 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.33 (с, 3H, 5-MeFur); 5.63 (д, 1H, СНОH, J = 3.9); 5.94 (д, 1H, СНОH, J = 3.9); 6.24 (д, 1H, H(4)Fur, J = 3.0); 7.21 (д, 1H, H(4)Ph, J = 7.5); 7.29 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph, J = 7.5); 7.43 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph, J = 7.5); 7.46 (д, 1H, H(3)Fur, J = 3.0). Найдено, %: С 72.19; Н 5.62. С<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 72.21; Н 5.59.

**О,N-Бисдейтерий-2-гидроксн-1-(1Н-индол-3-ил)-2-фенилэтанон (28).** Выход 80.9%. Бесцветные призмы из толуола. Т. пл. 198–200 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 5.80 (с, 1H, СНОD); 7.16 (т, 1H, H(6)Ind, J = 9.6); 7.19 (т, 1H, H(5)Ind, J = 9.6); 7.23 (д, 1H, H(4)Ph, J = 8.1); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph, J = 8.1); 7.46 (д, 1H, H(7)Ind, J = 9.6); 7.54 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph, J = 8.1); 8.21 (д, 1H, H(4)Ind, J = 9.6); 8.54 (с, 1H, H(2)Ind). Найдено, %: С 75.84; N 5.49. С<sub>16</sub>H<sub>11</sub>D<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 75.87; N 5.53.

**2-Метоксн-1-(1-метил-1Н-индол-3-ил)-2-фенилэтанон (29).** К перемешиваемому раствору α-бензоина **28** (380 мг, 1.50 ммоль) в ДМСО (5 мл) приливают последовательно 10% водный раствор NaOH (0.60 мл, 1.50 ммоль) и диметилсульфат (0.57 мл, 6.00 ммоль). Полученную смесь перемешивают. Приливают 20 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из 80% этанола. Выход 51.8%. Светло-желтый порошок. Т. пл. 132–133 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 3.40 (с, 3H, NMe); 3.88 (с, 3H, OMe); 5.33 (с, 1H, СНОMe); 7.18 (т, 1H, H(6)Ind, J = 8.4); 7.21 (т, 1H, H(5)Ind, J = 8.4); 7.25 (д, 1H, H(7)Ind, J = 8.4); 7.30 (т, 2H, H(3) и H(5)Ph, J = 7.5); 7.46 (д, 1H, H(4)Ph, J = 7.5); 7.51 (д, 2H, H(2) и H(6)Ph, J = 7.5); 8.19 (д, 1H, H(4)Ind, J = 8.4); 8.57 (с, 1H, H(2)Ind). Найдено, %: С 77.36; Н 6.10; N 5.00. С<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 77.40; Н 6.13; N 5.01.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (№ 0101U00159).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. S. Ide, J. S. Buck, in *Organic Reactions*, Ed. R. Adams, Wiley, N. Y., 1948, **4**, 269; В. Айд, И. С. Бак, *Органические реакции*, под ред. Р. Адамса, Изд-во иностр. лит., Москва, 1948, **4**, 229.
2. Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng, F. J. Jordan, *J. Org. Chem.*, **59**, 7714 (1994).
3. Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.*, **96**, 721 (1996).
4. R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.*, **98**, 1997 (1998).
5. M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.*, **66**, 5124 (2001).
6. H. Iding, T. Dünwald, L. Greiner, A. Liese, M. Müller, P. Segert, J. Grötzinger, A. S. Demir, M. Pohl, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1483 (2000).
7. T. Dünwald, A. S. Demir, P. Siegert, M. Pohl, M. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2161 (2000).
8. A. S. Demir, M. Pohl, E. Janzen, M. Müller, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 633 (2001).
9. A. S. Demir, Ö. Şeşenoglu, E. Eren, B. Hosrik, M. Pohl, E. Janzen, D. Kolter, R. Feldmann, P. Dünkelmann, M. Müller, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 96 (2002).
10. M. Pohl, B. Lingen, M. Müller, *Chem. Eur. J.*, **8**, 5288 (2002).
11. P. Dünkelmann, D. Kolter-Jung, A. Nitsche, A. S. Demir, P. Siegert, B. Lingen, M. Baumann, M. Pohl, M. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12084 (2002).
12. J. P. Kuebrich, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1220 (1971).
13. R. E. Koenigkramer, H. Zimmer, *J. Org. Chem.*, **45**, 3994 (1980).
14. I. Lantos, P. E. Bender, K. A. Razgaitis, B. M. Sutton, M. J. DiMartino, D. E. Griswold, D. T. Walz, *J. Med. Chem.*, **27**, 72 (1984).

15. M. D. Rozwadowska, *Tetrahedron*, **41**, 3135 (1985).
16. T. Kurihara, K. Santo, S. Harusawa, R. Yoneda, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 4777 (1987).
17. A. Clerici, O. Porta, *J. Org. Chem.*, **58**, 2889 (1993).
18. M. S. Kim, J. S. Gong, I.-S. H. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 149 (1992).
19. М. Н. Преображенская, Л. М. Орлова, С. С. Либерман, Г. С. Мосина, В. Г. Авраменко, Н. П. Сорокина, Н. Н. Суворов, *Хим.-фарм. журн.*, **6**, № 1, 32 (1972).
20. J. Bergman, J. E. Bäckvall, *Tetrahedron*, **31**, 2063 (1975).
21. S. P. Ivonin, A. V. Lapandin, A. A. Anishchenko, V. G. Shtamburg, *Synth. Commun.*, **34**, 439 (2004).
22. S. Yoshima, K. Yamamoto, *Yakugaku Zasshi*, **92**, 359 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 5264 (1972).

*Днепропетровский национальный университет,  
Днепропетровск 49050, Украина  
e-mail: ivonin@dp.ukrtel.net*

*Поступило в редакцию 14.11.2003*