

И. В. Тайдаков\*, Т. Я. Дутова<sup>а</sup>, Е. Н. Сидоренко<sup>а</sup>,  
С. С. Красносельский<sup>б</sup>

УДОБНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА ИНДОЛОВ  
ПО ЛЕЙМГРУБЕРУ–БАЧО:  
ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-НИТРО-β-ПИРРОЛИДИНОСТИРОЛОВ  
СИСТЕМОЙ FeCl<sub>3</sub>–АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ–N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Предложена новая каталитическая система (FeCl<sub>3</sub>–C<sub>акт</sub>–N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) для восстановительной циклизации β-диалкиламино-2-нитростирола в соответствующие индолы (синтез Леймгрубера–Бачо). Показано, что различные замещённые индолы могут быть получены в данных условиях с высокими выходами.

**Ключевые слова:** енамины, индолы, β-диалкиламино-2-нитростиролы, синтез Леймгрубера–Бачо, восстановительная циклизация.

Восстановление енаминов, получаемых конденсацией *o*-метилнитробензолов с ацетальными ДМФА (синтез Леймгрубера–Бачо), является одним из широко используемых методов синтеза индольного ядра, содержащего заместители в положении 4–7 [1].

Наиболее часто стадию конденсации проводят в ДМФА, нагревая исходный 2-метил-1-нитробензол с коммерчески доступным диметилацеталем ДМФА. В случае менее активных субстратов, полезными могут быть также диметилацеталь *N*-пирролидинилформамаида [2] или триалкиламинометаны [3], однако их необходимо специально синтезировать. Описано также применение смеси диметилацетала ДМФА с эквимолярным количеством пирролидина [4]. Данная смесь действует подобно свободному диметилацеталу *N*-пирролидинилформамаида, который, очевидно, генерируется *in situ*.

Восстановление енаминов обычно проводят путем каталитического гидрирования молекулярным водородом в присутствии палладиевого катализатора (Pd/C), гидразина в присутствии палладиевого или скелетного никелевого (Ni/Re) катализатора, под действием производных Ti(III), Fe(II), Sn(II), а также других восстановителей. Более подробный обзор применяемых методов приведён в литературе [5].

К сожалению, каждый из указанных методов имеет недостатки – каталитическое гидрирование требует специального оборудования, кроме того, довольно часто затрагиваются заместители в субстрате, например группа ОВп или атомы галогенов. Никелевый катализатор заметно растворим в присутствии кислорода воздуха в реакционной массе, содержащей гидразин и аммиак, а следы ионов никеля в растворе часто затрудняют выделение индолов, вызывая их осмоление.

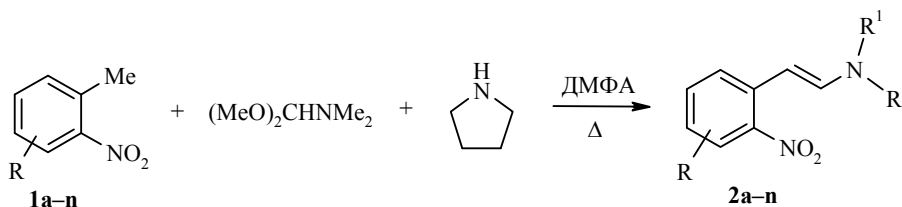
Ранее [6] мы сообщали, что система FeCl<sub>3</sub>–активированный уголь

является превосходным катализатором восстановления ароматических и гетероциклических нитросоединений гидразингидратом до аминов. Данная система была впервые предложена в работе [7] в 1975 г., однако не нашла широкого применения в органическом синтезе.

Катализатор генерируется *in situ*, при добавлении  $N_2H_4 \cdot H_2O$  к водно-спиртовой суспензии активированного угля, содержащей  $FeCl_3$ . Основными достоинствами данного катализатора являются доступность, высокая активность, устойчивость к каталитическим ядам и отсутствие загрязнения реакционной смеси ионами железа.

В настоящей работе мы попытались расширить границы применения системы  $FeCl_3-C_{акт}-N_2H_4 \cdot H_2O$  в синтезе и использовать её для получения индолов по методу Леймгрубера–Бачо.

Исходные 2-метил-1-нитробензолы **1a–n** были превращены в енамины **2a–g, i–l** (табл. 1) обработкой диметилацеталем ДМФА в присутствии пирролидина в сухом ДМФА, без добавления пирролидина – в соединении **2h, m, n**.



**1, 2 a** R = 4-MeO, **b** R = 4-BnO, **c** R = 4-*i*-PrO, **d** R = 4-(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O),  
**e** R = 4-(3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), **f** R = 3-Cl, **g** R = 5-(2,5-Me<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), **h** R = 4-(CF<sub>2</sub>HO),  
**i** R = 4-(CF<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>O), **j** R = 4-(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), **k** R = 5-Me, **l** R = 5-MeO, **m** R = 5-Br,  
**n** R = 5-Cl; **2 a–g, i–l** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, **h, m, n** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me

Т а б л и ц а 1

Выходы, соотношения реагентов и условия реакций				
Соединение	Соотношение диметилацеталь ДМФА/субстрат, моль/моль	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
<b>2a</b>	1.2	110	5	65
<b>2b</b>	1.2	110	5	86
<b>2c</b>	1.2	110	5	85
<b>2d</b>	1.1	100	8	82
<b>2e</b>	1.1	100	8	77
<b>2f</b>	1.2	110	8	61
<b>2g</b>	1.2	110	10	86
<b>2h</b>	1.2*	110	10	55
<b>2i</b>	1.1	95	10	72
<b>2j</b>	1.1	100	10	74
<b>2k</b>	1.3	100	8	63
<b>2l</b>	1.2	115	20	55
<b>2m</b>	1.5*	115	20	63
<b>2n</b>	1.5*	115	20	73

\* Без добавления пирролидина; выход в расчёте на NMe<sub>2</sub>-производное.

Для успешного проведения последующего восстановления очень важно, чтобы енамины были отделены от побочных продуктов реакции, в

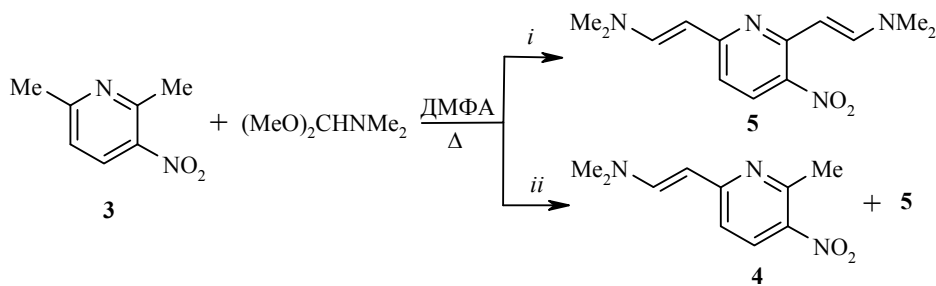
частности, от нелетучего N-формилпирролидина. Как правило, соединения **2** кристаллизуются из реакционных смесей и могут быть поэтому легко выделены. Дополнительная очистка перекристаллизацией не проводилась.

Для субстратов, склонных к нуклеофильному ароматическому замещению, например 5-галоген-2-метил-1-нитрозамещённых бензолов (**1m,n**), замещение атома галогена на пирролидин может конкурировать с образованием енамина. В этом случае пирролидин не добавляют, но время реакции значительно увеличивается.

Енамины **2** представляют собой умеренно устойчивые соединения тёмно-красного цвета, состоящие, по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , из переменных количеств (*E*)- $\beta$ -(пирролидино)- и (*E*)- $\beta$ -(*N,N*-диметиламино)нитростиролов. Обычное содержание примеси (*N,N*-диметиламино)стирола составляет 2–10%, но она не мешает дальнейшему восстановлению, и её отделение не является необходимым.

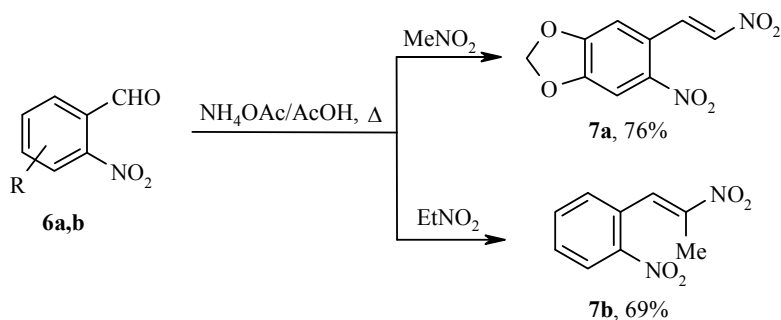
Следует указать, что соединения **2** разлагаются при длительном хранении при комнатной температуре, а также неустойчивы на силикагеле, что делает их хроматографическую очистку невозможной, и затрудняет мониторинг течения реакции методом ТСХ.

Мы также исследовали возможность использования описываемого метода для синтеза азаиндола (1H-пирроло[3,2-*b*]пиридина), для чего в качестве исходного соединения использовали относительно доступный 2,6-диметил-3-нитропиридин (**3**). Его взаимодействие с диметилацеталем ДМФА (без добавления пирролидина) при соотношении реагентов 1:1.3 приводит к образованию смеси енаминов **4** и **5**, в соотношении 7:3 (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ), что соответствует литературным данным [8] по относительной активности метильных групп в соединении **3**. К сожалению, разделить соединения **4** и **5** нам не удалось. При соотношении реагентов 1:3 образуется только биспроизводное **5**.



*i* 1:3, 110 °C, 15 ч, 75%; *ii* 1:1.3, 110 °C, 10 ч

Наконец последним типом соединений, которые были исследованы, являются структурно близкие к соединениям **2** 2-нитро- $\beta$ -нитростирола **7a,b**, полученные по известным методикам конденсацией замещённых 2-нитробензальдегидов **6a,b** с нитрометаном [8] и нитроэтаном [9] соответственно.



**6 a** R = 1,3-( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), **b** R = H

Восстановление и циклизацию всех синтезированных соединений проводили в одностипных условиях: соотношение реагентов – 5% (мольных)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20% (мольных) тонкоизмельчённого активированного угля и 10 моль  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 1 моль субстрата, содержащего одну нитрогруппу. В качестве растворителя применяли этанол или 2-пропанол в количестве, достаточном для растворения исходного нитросоединения.

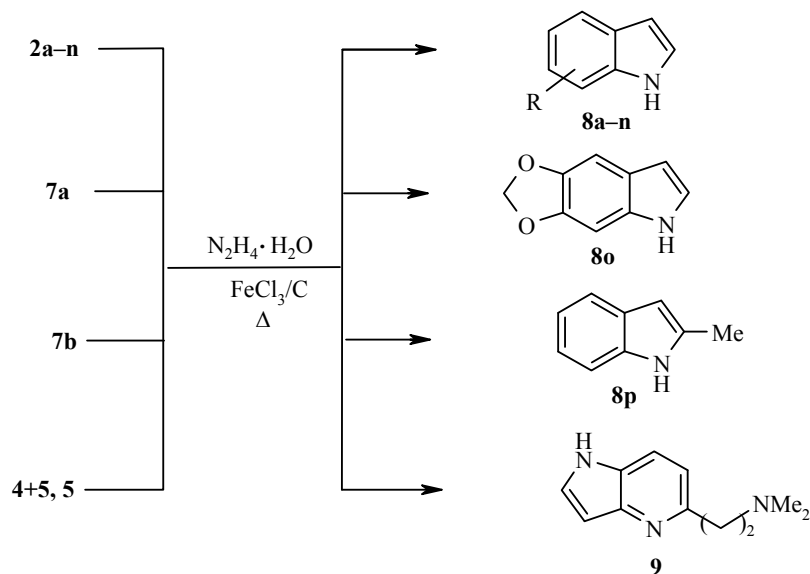
Порядок смешения реагентов является определяющим фактором для успешного проведения реакции. Лучшие результаты были достигнуты при применении следующей методики: сначала готовят катализатор, добавляя к раствору  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тонкодисперсный уголь при интенсивном перемешивании, после чего прибавляют по каплям всё количество гидразингидрата и нагревают смесь приблизительно до  $50^\circ\text{C}$ . В полученную суспензию добавляют нитропроизводное небольшими порциями в сухом виде или в растворе и нагревают 2–10 ч до завершения реакции.

Обработка реакционной массы чрезвычайно проста – катализатор отфильтровывают и растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают подходящими методами. Выходы, как правило, высокие (табл. 2).

Описываемый метод накладывает некоторые ограничения на структуру субстрата. Так, соединения, содержащие группы CN, COOR, COOH, COR, CONH<sub>2</sub> и некоторые другие, не удаётся восстановить указанным методом. 2-Нитро-β-нитростирола **7a,b** восстанавливаются с умеренными выходами, сопоставимыми с таковыми, достигаемыми при использовании других восстановителей [9].

Отдельно следует остановиться на восстановлении производных пиридина **4** и **5**. Предполагалось, что в процессе циклизации также будет происходить восстановление кратной связи в боковой цепи. В пробных экспериментах восстановлению была подвергнута смесь соединений **4** и **5**.

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси показал, что такое восстановление действительно происходит, но целевое соединение **9** присутствует в ней в количестве порядка 10%, причём попытки хроматографически выделить его в чистом виде оказались безуспешными.



**8 a** R = 5-MeO, **b** R = 5-BnO, **c** R = 5-*i*-PrO, **d** R = 5-(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O),  
**e** R = 5-(3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), **f** R = 4-Cl, **g** R = 6-(2,5-Me<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), **h** R = 5-(CF<sub>2</sub>HO),  
**i** R = 5-(CF<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>O), **j** R = 5-(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), **k** R = 6-Me, **l** R = 6-MeO, **m** R = 6-Br,  
**n** R = 6-Cl

Т а б л и ц а 2

Условия реакций и выходы индольных производных

Соединение	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
<b>8a</b>	EtOH	75	5	91
<b>8b</b>	2-PrOH	80	5	95
<b>8c</b>	EtOH	75	5	85
<b>8d</b>	2-PrOH	80	8	77
<b>8e</b>	2-PrOH	80	8	79
<b>8f</b>	EtOH	75	5	32
<b>8g</b>	2-PrOH	80	5	86
<b>8h</b>	EtOH	75	3	58
<b>8i</b>	EtOH	75	3	72
<b>8j</b>	EtOH	75	3	92
<b>8k</b>	EtOH	75	5	81
<b>8l</b>	EtOH	75	7	93
<b>8m</b>	EtOH	75	7	93
<b>8n</b>	EtOH	75	7	96
<b>8o</b>	2-PrOH	80	5	37
<b>8p</b>	2-PrOH	80	5	41
<b>9*</b>	2-PrOH	80	10	10**
<b>9</b>	2-PrOH	80	15	12

\* Восстановление смеси **4** и **5**.

\*\* По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, соединение не было выделено.

При восстановлении чистого соединения **5**, анализ спектра ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей показал, что содержание азаиндола **9** составляет приблизительно 40%, но после хроматографии и кристаллизации выход составил только 12%. Константы и спектральные данные полученного нами соединения **9** соответствуют известным из литературы [11]. Вероятно, используемые нами условия не являются подходящими для получения производных азаиндола.

Таким образом, было показано, что система  $\text{FeCl}_3\text{-C}_{\text{акт}}\text{-N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  может служить удобным дополнением к классическому набору восстановителей, применяемых для получения индолов по методу Леймгрубера–Бачо. Границы применимости и ограничения данного метода в настоящий момент изучаются.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборах Bruker AC-300 (300, 283 и 50 МГц соответственно) и AC-200 (200 МГц, только спектры  $^1\text{H}$ ) при 25 °С, растворители:  $\text{CDCl}_3$  (соединения **1d,e,g-j**, **2a-n**, **5**, **8a-c,f-n,p**),  $\text{DMCO-d}_6$  (соединения **8d,e,o**) и  $\text{CD}_3\text{OD}$  (соединение **9**). Внутренний стандарт ТМС для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , и внешний стандарт  $\text{CFCl}_3$  для спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Масс-спектры ЭУ получены на приборе Finnigan Incos 50 с прямым вводом образца в ионный источник, энергия 70 эВ. ТСХ выполнена на пластинках Silica gel 60F<sub>256</sub> (Merck, Германия), проявление в УФ свете, колоночная – на силикагеле 60, фракция 0.06–0.2 мм (Merck). Температуры плавления определены в открытых капиллярах на приборе MRM-1HV (Shorpp, Germany).

Диметилацеталь ДМФА и пирролидин (Acros Organics, Бельгия) использовали без дополнительной очистки. ДМФА (ос. ч.) предварительно перегоняли над  $\text{CaH}_2$  в вакууме и хранили над молекулярными ситами 4Å. Активированный уголь марки Norit SA2 (Acros) в виде порошка использовали без дополнительной обработки.

Соединения **1a** [12], **1b** [13], **1c** [14] были синтезированы по известным методикам. Замещённые *o*-метилнитробензолы **1h-j** были получены от компании ArtChem GmbH (Berlin-Buch, Германия), а соединения **1f,k-n** от компании Sigma-Aldrich (США).

**4-(Дифторметокси)-2-метил-1-нитробензол (1h)**. Т. пл. 30–30.5 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.05 (1H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 7.05 (2H, м, H Ar); 6.65 (1H, т,  $J = 52.7$ ,  $\text{HCF}_2$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –83.2 (2F, д,  $J = 73.0$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 203  $[\text{M}]^+$  (17), 186 (64), 136  $[\text{M} - \text{OCF}_2\text{H}]^+$  (35), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (100).

**4-(2,2-Дифторэтокси)-2-метил-1-нитробензол (1i)**. Т. пл. 32–33 °С. Т. кип. 160–162 °С (6 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.1 (1H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 6.85 (2H, м, H Ar); 6.15 (1H, т. т,  $J_1 = 40.5$ ,  $J_2 = 4.4$ ,  $\text{HCF}_2$ ); 4.25 (2H, т. д,  $J_1 = 8.0$ ,  $J_2 = 4.4$ ,  $\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –126.3 (2F, д. т,  $J_1 = 55.0$ ,  $J_2 = 14.3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 217  $[\text{M}]^+$  (52), 200 (100), 136  $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}]^+$  (34), 65  $[\text{CH}_2\text{HCF}_2]^+$  (100), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (79).

**2-Метил-1-нитро-4-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)бензол (1j)**. Т. кип. 138–140 °С (4 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.1 (1H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 6.85 (2H, м, H Ar); 6.05 (1H, м,  $\text{HCF}_2$ ); 4.45 (2H, т,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –125.6 (2F, с,  $\text{CF}_2$ ), –139.7 (2F, д,  $J = 55.0$ ,  $\text{CHF}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 267  $[\text{M}]^+$  (18), 250 (43), 136  $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]^+$  (10), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (100).

**Соединения 1d и 1e** (общая методика). К раствору 15.3 г (100 ммоль) 3-метил-4-нитрофенола в 90 мл ДМФА добавляют 13.8 г (100 ммоль) безводного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и нагревают до 50 °С. При этой температуре медленно добавляют 110 ммоль

соответствующего бензилхлорида, повышают температуру до 100 °С и перемешивают ещё 3 ч. По окончании реакции охлаждают, выливают при интенсивном перемешивании в 500 мл ледяной воды и отделяют выпавший осадок фильтрованием. Промывают на фильтре водой и сушат на воздухе.

**2-Метил-1-нитро-4-[(4-фторбензил)окси]бензол (1d).** Выход 84%, т. пл. 101–102 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.10 (1H, м, H Ar); 7.45 (2H, м, H Ar); 7.10 (2H, м, H Ar); 6.85 (2H, м, H Ar); 5.10 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –114.1 (1F, с). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 164.3; 162.0; 161.0; 142.4; 137.0; 131.6 (д,  $J = 3.3$ ); 129.5 (д,  $J = 8.3$ ); 127.5; 118.3; 115.7 (д,  $J = 21.0$ ); 112.5; 69.8; 21.6. Найдено, %: С 64.38; Н 4.69; N 5.41.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}_3$ . Вычислено, %: С 64.36; Н 4.63; N 5.36.

**4-[(3-Метил-4-нитрофенокси)метил]-1,2-дихлорбензол (1e).** Выход 91%, т. пл. 135–136 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.1 (1H, м, H Ar); 7.50 (2H, м, H Ar); 7.25 (1H, м, H Ar); 6.85 (2H, м, H Ar); 5.1 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 161.5; 142.6; 137.0; 136.0; 133.0; 132.3; 130.5; 129.2; 127.5; 126.5; 118.4; 112.5; 68.8; 21.6. Найдено, %: С 54.08; Н 3.77; N 4.63.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 53.87; Н 3.55; N 4.49.

**2,5-Диметил-1-(4-метил-3-нитрофенил)-1H-пиррол (1g).** Раствор 13.7 г (90 ммоль) 4-метил-3-нитроанилина и 11.7 мл (100 ммоль, 11.4 г) гександиона-2,5 в 150 мл  $\text{AcOH}$  нагревают 2 ч при 110 °С. Растворитель отгоняют в вакууме (10 мм рт. ст., температура бани 50 °С), выливают в 250 мл 10% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и отделяют выпавший осадок. Растворяют его в эфире, сушат  $\text{MgSO}_4$  и упаривают до начала кристаллизации. Добавляют равный объём гексана, охлаждают и отделяют осадок. Выход 18.3 г (88%) жёлтого кристаллического соединения. Т. пл. 93–94 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.9 (1H, с, H Ar); 7.55 (1H, м, H Ar); 7.4 (1H, м, H Ar); 5.95 (2H, с,  $\text{CH}$  пиррола); 2.7 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.1 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 149.1; 146.9; 133.5; 132.6; 131.9; 127.6; 123.3; 106.5; 18.9; 12.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 230  $[\text{M}]^+$  (100), 184  $[\text{M} - \text{NO}_2]^+$  (28). Найдено, %: С 69.18; Н 6.17; N 12.42.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 67.81; Н 6.13; N 12.17.

**Енамины 2** (общая методика). В атмосфере азота нагревают раствор 50 ммоль *o*-метилнитробензола **1**, 7.8 мл (60 ммоль, 7 г) диметилацетата ДМФА и 4.9 мл (60 ммоль, 4.2 г) пирролидина в 40 мл ДМФА в условиях, указанных в табл. 1 (соотношение 1:1.2:1.2; в других случаях берут реагентов, соответственно, больше или меньше). При синтезе соединений **2h,m,n** и **4, 5** пирролидин не добавляют. Затем из горячей массы отгоняют летучие вещества в вакууме (10 мм рт. ст., температура бани 90 °С), остаток смешивают с 50 мл горячего метанола. Кристаллизация может наступать сразу, или через некоторое время. Массу с кристаллами дополнительно выдерживают 3 ч при 0 °С, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре небольшим количеством охлаждённого до –20 °С метанола. Сушат в вакууме. Хранят при –18 °С в тёмном закрытом контейнере. Используют для восстановления без дополнительной очистки. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  указаны только сигналы основного соединения.

**1-[(E)-2-(5-Метокси-2-нитрофенил)винил]пирролидин (2a).** Т. пл. 67–68 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.95 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.25 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 6.85 (1H, с, H Ar); 6.5 (1H, м,  $\text{CH}=\text{}$ ); 6.05 (1H, д,  $J = 11.0$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ); 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.35 (4H, м,  $\text{CH}_2$  пирролидина); 2.0 (4H, м,  $\text{CH}_2$  пирролидина).

**1-[(E)-2-[5-(Бензилокси)-2-нитрофенил]винил]пирролидин (2b).** Т. пл. 96–97 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.75 (1H, д,  $J = 12.1$ , H Ar); 7.25 (6H, м, H Ar); 6.9 (2H, м, H Ar +  $\text{CH}=\text{}$ ); 5.20 (1H, д,  $J = 12.1$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ); 5.0 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.10 (4H, м,  $\text{CH}_2$  пирролидина); 1.8 (4H, м,  $\text{CH}_2$  пирролидина).

**1-[(E)-2-(5-Изопропокси-2-нитрофенил)винил]пирролидин (2c)** кристаллизуется после выдерживания 24 ч при 0 °С. Т. пл. 59–60 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.95 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.20 (1H, д,  $J = 11.2$ , H Ar); 6.85 (1H, с, H Ar); 6.5

(1H, д,  $J = 8.5$ , CH=); 6.05 (1H, д,  $J = 11.2$ , CH=); 4.65 (1H, к,  $J = 6.0$ , CH); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 1.95 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 1.45 (6H, д,  $J = 6.0$ , CH<sub>3</sub>).

**1-[(E)-2-[2-Нитро-5-(4-фторбензил)оксифенил]винил]пирролидин (2d)**  
кристаллизуется после выдерживания 24 ч при 0 °С. Т. пл. 93–94 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.54 (3H, м, H Ar); 7.13 (2H, м, H Ar); 6.8 (1H, м, H Ar); 6.75 (1H, д,  $J = 8.4$ , CH=); 6.61 (1H, м, H Ar); 6.05 (1H, д,  $J = 11.1$ , CH=); 5.05 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3.39 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 2.1 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: -115.8 (1F, с).

**1-[(E)-2-[5-[(3,4-Дихлорбензил)окси]-2-нитрофенил]винил]пирролидин (2e)**  
Т. пл. 68–70 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.9 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.50 (2H, м, H Ar); 7.3 (2H, м, H Ar); 6.9 (1H, с, H Ar); 6.5 (1H, м, CH=); 6.0 (1H, д,  $J = 11.2$ , CH=); 5.05 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 2.0 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина).

**1-[(E)-2-(6-Нитро-2-хлорфенил)винил]пирролидин (2f)**. Вязкое некристаллизующееся масло. Т. кип. 111 °С (0.03 мм рт. ст.) [4]. При более высоком давлении разлагается. Чистота, по данным спектра ЯМР <sup>1</sup>H, 70%. Используют без дальнейшей очистки. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 8.2 (1H, м, H Ar); 7.35 (2H, м, H Ar); 6.7 (1H, д,  $J = 9.0$ , CH=); 5.2 (1H, д,  $J = 9.0$ , CH=); 3.4 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 2.1 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина).

**2,5-Диметил-1-[3-нитро-4-[(E)-2-пирролидин-1-илвинил]фенил]-1H-пиррол (2g)**. Т. пл. 103–105 °С (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.8 (1H, с, H Ar); 7.55 (2H, д,  $J = 11.0$ , H Ar); 7.45 (1H, д,  $J = 16.0$ , CH=); 5.9 (3H, с, CH= + CH пиррола); 3.4 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 2.1 (6H, с, CH<sub>3</sub>); 2.0 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина).

**(E)-2-[5-(Дифторметокси)-2-нитрофенил]-N,N-диметилаэтиленамин (2h)**  
Т. пл. 65–68 °С. Соответствующее производное с пирролидином жидкое при комнатной температуре. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.90 (1H, д,  $J = 9.2$ , H Ar); 7.10 (1H, с, H Ar); 6.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , H Ar); 6.65 (1H, д,  $J = 13.8$ , CH=); 6.57 (1H, т,  $J = 72.8$ , HCF<sub>2</sub>); 5.90 (1H, д,  $J = 13.8$ , CH=); 2.95 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. ( $J$ , Гц): -82.2 (2F, д,  $J = 74.0$ ).

**1-[(E)-2-[5-(2,2-Дифторэтокси)-2-нитрофенил]винил]пирролидин (2i)**  
Т. пл. 128–129 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.95 (1H, д,  $J = 10.0$ , H Ar); 7.25 (1H, м, CH=); 6.87 (1H, м, H Ar); 6.48 (1H, м, H Ar); 6.12 (1H, т, м,  $J_1 = 57.0$ , HCF<sub>2</sub>); 6.05 (1H, м, CH=); 4.23 (2H, т, д,  $J_1 = 12.9$ ,  $J_2 = 3.9$ , CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 1.96 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. ( $J$ , Гц): -126.2 (2F, д, т,  $J_1 = 56.0$ ,  $J_2 = 14.2$ ).

**1-[(E)-2-[2-Нитро-5-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)фенил]винил]пирролидин (2j)**  
Т. пл. 106–107 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.95 (1H, д,  $J = 9.2$ , H Ar); 7.25 (1H, д,  $J = 13.1$ , CH=); 6.87 (1H, с, H Ar); 6.47 (1H, м, H Ar); 6.3–5.8 (2H, м, CH= + CHF<sub>2</sub>); 4.4 (2H, т,  $J = 11.2$ , CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 1.96 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. ( $J$ , Гц): -125.6 (2F, с); -139.7 (2F, д,  $J = 54.4$ ).

**1-[(E)-2-(4-Метил-2-нитрофенил)винил]пирролидин (2k)**. Т. пл. 69–70 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.7 (1H, с, H Ar); 7.35 (1H, м, H Ar); 7.20 (2H, м, H Ar + CH=); 5.8 (1H, д,  $J = 12.0$ , CH=); 3.3 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 2.3 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.0 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина).

**1-[(E)-2-(4-Метокси-2-нитрофенил)винил]пирролидин (2l)**. Тёмно-красное полужидкое вещество при комнатной температуре. Выпадает в виде кристаллов из холодного метанола и может быть выделено фильтрованием на охлаждаемой льдом

воронке. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.4 (2H, м, H Ar); 7.1 (1H, д,  $J = 12.2$ , CH=); 6.95 (1H, м, H Ar); 5.85 (1H, д,  $J = 12.2$ , CH=); 3.8 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина); 1.95 (4H, м, CH<sub>2</sub> пирролидина).

**(E)-2-(4-Бром-2-нитрофенил)-N,N-диметилаэтиленамин (2m)**. Т. пл. 81–82 °С.



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.98 (1H, с, H Ar); 7.32 (2H, м, H Ar); 6.95 (1H, м, H Ar); 6.05 (1H, д,  $J = 13.1$ , CH=); 5.80 (1H, д,  $J = 13.1$ , CH=); 2.92 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

**(E)-2-(2-Нитро-4-хлорфенил)-N,N-диметилэтиленамин (2n).** Т. пл. 51–52 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.85 (1H, с, H Ar); 7.30 (2H, м, H Ar); 6.95 (1H, д,  $J = 13.2$ , CH=); 5.83 (1H, д,  $J = 13.8$ , CH=); 2.92 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

**(E,E)-2,2'-(3-Нитропиридин-2,6-диил)бис(N,N-диметилэтиленамин) (5).** Т. пл. 129–131 °С (т. пл. 131 °С [11]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.97 (1H, д,  $J = 13.9$ , CH=); 7.95 (1H, д,  $J = 14.0$ , CH=); 7.5 (1H, д,  $J = 13.9$ , H Ar); 6.33 (1H, д,  $J = 14.0$ , H Ar); 6.31 (1H, д,  $J = 8.9$ , CH=); 5.1 (1H, д,  $J = 13.9$ , CH=); 2.95 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.9 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

**Индолы 8, 9** (общая методика). К раствору 1.1 г (4.1 ммоль)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл спирта (этанола или 2-пропанола) добавляют 1.7 г порошкообразного угля и при перемешивании нагревают до 40–50 °С. При этой же температуре приливают 48.5 мл (50.2 г, 1 моль) 100% гидразингидрата и выдерживают смесь 0.5 ч. Затем небольшими порциями прибавляют 100 ммоль енамина **2** с такой скоростью, чтобы температура не превышала 70 °С и выделение газов было бы не слишком бурным. По окончании добавления субстрата смесь кипятят 2–10 ч до окончания реакции (контроль по ТСХ). Охлаждают, отделяют осадок и растворитель отгоняют в вакууме. Остаток перегоняют или перекристаллизовывают.

**5-Метокси-1H-индол (8a).** Т. кип. 148–150 °С (4–5 мм рт. ст.). Т. пл. 55–56 °С (из лигроина). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.96 (1H, уш. с, NH); 7.17 (1H, д,  $J = 8.3$ , H Ar); 7.07 (2H, м, H Ar); 6.85 (1H, м, H Ar); 6.4 (1H, м, CH пиррольные); 3.82 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ).

**5-(Бензилокси)-1H-индол (8b).** Т. пл. 99–102 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.90 (1H, уш. с, NH); 7.45 (2H, м, H Ar); 7.35 (3H, м, H Ar); 7.16 (2H, м, H Ar); 7.02 (1H, м, H Ar); 6.90 (1H, м, H Ar); 6.42 (1H, м, CH пиррольные); 5.06 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ).

**5-Изопропокси-1H-индол (8c).** Т. кип. 136–137 °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.16 (1H, уш. с, NH); 7.22 (3H, м, H Ar); 6.92 (1H, м, H Ar); 6.51 (1H, с, CH пиррольные); 4.58 (1H, м,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.42 (6H, д,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 151.9; 131.3; 128.4; 125.1; 114.3; 111.8; 106.6; 102.1; 71.7; 22.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 175  $[\text{M}]^+$  (25), 133  $[\text{M} - i\text{-Pr}]^+$  (100). Найдено, %: С 75.43; Н 7.56; N 8.12.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 75.40; Н 7.48; N 7.99.

**5-[(4-Фторбензил)окси]-1H-индол (8d).** Т. пл. 130.0–130.5 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 10.95 (1H, уш. с, NH); 7.49 (2H, м, H Ar); 7.2 (5H, м, H Ar + CH пиррольные); 6.81 (1H, д,  $J = 11.2$ , H Ar); 6.33 (1H, с, CH пиррольные); 5.05 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –115.6 (1F, с). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 163.0; 160.1; 152.2; 131.0; 129.6 (д,  $J = 8.6$ ); 128.2; 125.7; 115.0 (д,  $J = 8.6$ ); 111.9; 111.7; 103.4; 100.9; 69.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 241  $[\text{M}]^+$  (50), 132  $[\text{M} - 4\text{-F-Bn}]^+$  (83), 109  $[\text{M} - 4\text{-F-Bz}]^+$  (100). Найдено, %: С 74.51; Н 5.12; N 5.90.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FNO}$ . Вычислено, %: С 74.67; Н 5.01; N 5.81.

**5-[(3,4-Дихлорбензил)окси]-1H-индол (8e).** Т. пл. 120.5–121 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 10.96 (1H, уш. с, NH); 7.63 (2H, м, H Ar); 7.42 (1H, д,  $J = 7.9$ , CH пиррольные); 7.28 (2H, м, H Ar); 7.10 (1H, с, H Ar); 6.80 (1H, с,  $J = 11.8$ , H Ar); 6.32 (1H, с, CH пиррольные); 5.09 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 151.8; 139.0; 131.3; 131.0; 130.4; 129.1; 127.9; 127.4; 125.9; 112.0; 111.7; 103.5; 100.9; 68.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 292  $[\text{M}]^+$  (13), 131  $[\text{M} - \text{H}]^+$  (21), 132  $[\text{M} - \text{H-Bz}]^+$  (100), 104 (61). Найдено, %: С 61.59; Н 3.56; N 4.71.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ . Вычислено, %: С 61.67; Н 3.79; N 4.79.

**4-Хлор-1H-индол (8f)** выделяют хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -гексан, 3:2, по объему) и затем перегоняют в вакууме. Т. кип. 129–131 °С (4–5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.15 (1H, уш. с, NH); 7.25 (1H, м, H Ar); 7.1 (2H, м, H Ar + CH пиррольные); 6.64 (1H, м, CH пиррольные).

**6-(2,5-Диметил-1Н-пиррол-1-ил)-1Н-индол (8g).** Т. пл. 188–189 °С (из водного этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.28 (1Н, уш. с, NH); 7.70 (1Н, м, CH); 7.27 (3Н, м, Н Ar); 6.96 (1Н, м, CH); 6.65 (1Н, с, CH); 5.59 (2Н, с, СН пиррольные); 2.06 (6Н, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 135.7; 131.8; 127.8; 127.0; 126.6; 120.3; 119.2; 110.8; 105.1; 101.1; 12.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210  $[\text{M}]^+$  (100), 209  $[\text{M} - \text{H}]^+$  (67), 154 (35). Найдено, %: С 80.09; Н 6.57; N 13.51.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Вычислено, %: С 79.97; Н 6.71; N 13.32.

**5-(Дифторметокси)-1Н-индол (8h).** Т. кип. 116–117 °С (2 мм рт. ст.). Соединение быстро темнеет на воздухе при комнатной температуре. Хранить следует при  $-18$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.23 (1Н, уш. с, NH); 7.35 (3Н, м, CH); 7.04 (1Н, д,  $J = 8.5$ , CH); 7.57 (1Н, с, CH); 6.53 (1Н, т,  $J = 74.8$ ,  $\text{CHF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц):  $-80.1$  (1F, д,  $J = 75.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 133.6; 128.3; 126.0; 120.5; 120.0; 115.3; 113.7; 111.9; 111.4; 102.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183  $[\text{M}]^+$  (100), 132  $[\text{M} - \text{H} - \text{R}_\text{F}]^+$  (73), 104  $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$  (60), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (40). Найдено, %: С 59.19; Н 3.99; N 7.31.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}$ . Вычислено, %: С 59.02; Н 3.85; N 7.65.

**5-(2,2-Дифторэтокс)-1Н-индол (8i).** Т. кип. 141–142 °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  м. д. ( $J$ , Гц): 8.08 (1Н, уш. с, NH); 7.30 (1Н, д,  $J = 9.2$ , CH); 7.19 (2Н, с, CH); 6.95 (1Н, м, CH); 6.55 (1Н, с, CH); 6.14 (1Н, т. т,  $J_1 = 55.2$ ,  $J_2 = 4.6$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 4.25 (2Н, т. д,  $J_1 = 13.8$ ,  $J_2 = 3.9$ ,  $\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц):  $-125.8$  (1F, д. т,  $J_1 = 56.0$ ,  $J_2 = 15.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 152.3; 131.6; 125.5; 125.1; 117.2; 114.0; 112.4; 112.0 (т,  $J_1 = 12.4$ ,  $J_2 = 8.6$ ); 104, 102.2 (т,  $J_1 = 18.3$ ,  $J_2 = 6.2$ ); 68.3 (т,  $J = 28.3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197  $[\text{M}]^+$  (72), 132  $[\text{M} - \text{H} - \text{R}_\text{F}]^+$  (100), 104  $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$  (67), 77 (20), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (20). Найдено, %: С 61.13; Н 4.34; N 7.19.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_2\text{NO}$ . Вычислено, %: С 60.91; Н 4.60; N 7.10.

**5-(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)-1Н-индол (8j).** Т. пл. 64–65 °С (из гептана). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.13 (1Н, уш. с, NH); 7.24 (3Н, м, CH); 6.90 (1Н, д,  $J = 8.6$ , CH); 6.52 (1Н, с, CH); 6.15 (1Н, т. т,  $J_1 = 53.2$ ,  $J_2 = 5.2$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 4.40 (2Н, т,  $J = 11.8$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-126.1$  (2F, с,  $\text{CF}_2$ ),  $-140.4$  (2F, д,  $J = 59.0$ ,  $\text{CHF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 152.2; 131.9; 128.3; 125.6; 118.0 (т,  $J_1 = 28.0$ ); 114.9 (т,  $J_1 = 28.0$ ); 112.5; 112.1 (м); 109.3 (т,  $J_1 = 35.0$ ); 105.9 (т,  $J_1 = 35.0$ ); 104.7; 102.5; 66.8 (т,  $J = 31.0$ ). Выделенные сигналы принадлежат атомам углерода фрагмента  $\text{CHF}_2\text{CF}_2$  и представляют собой суперпозицию двух триплетов триплетов с  $J_2 = 250.0$  Гц. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 247  $[\text{M}]^+$  (77), 132  $[\text{M} - \text{H} - \text{R}_\text{F}]^+$  (100), 104  $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$  (55), 51  $[\text{HCF}_2]^+$  (25). Найдено, %: С 53.21; Н 3.79; N 5.61.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{NO}$ . Вычислено, %: С 53.45; Н 3.67; N 5.67.

**6-Метил-1Н-индол (8k).** Т. кип. 112–113 °С (4–5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.65 (1Н, уш. с, NH); 7.52 (1Н, д,  $J = 8.1$ , Н Ar); 6.95 (3Н, м, Н Ar + СН пиррольные); 6.46 (1Н, м, СН пиррольные); 2.45 (3Н, с,  $\text{CH}_3$ ).

**6-Метокси-1Н-индол (8l).** Т. пл. 95.0–95.5 °С (из гептана). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.03 (1Н, уш. с, NH); 7.55 (1Н, д,  $J = 8.5$ , Н Ar); 7.10 (1Н, с, Н Ar); 6.86 (2Н, м, Н Ar); 6.51 (1Н, с, Н Ar); 3.87 (3Н, с,  $\text{OCH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 147  $[\text{M}]^+$  (100), 132  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  (100), 104  $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$  (49).

**6-Бром-1Н-индол (8m).** Т. пл. 92.0–92.5 °С (из гептана). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.05 (1Н, уш. с, NH); 7.57 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н Ar); 7.35 (1Н, с, Н Ar); 7.14 (2Н, м, Н Ar); 6.55 (1Н, с, Н Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 153  $[\text{M}, \text{Cl}^{37}]^+$  (32), 151  $[\text{M}, \text{Cl}^{35}]^+$  (100), 116  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  (17), 89  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{HCN}]^+$  (30).

**6-Хлор-1Н-индол (8n).** Т. пл. 96–97 °С (из гептана). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.13 (1Н, уш. с, NH); 7.53 (2Н, м, Н Ar); 7.24 (2Н, м, Н Ar); 6.55 (1Н, с, Н Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197  $[\text{M}, \text{Br}^{81}]^+$  (97), 195  $[\text{M}, \text{Br}^{79}]^+$  (100), 116  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  (88), 89  $[\text{M} - \text{Br} - \text{HCN}]^+$  (43).

**5Н-[1,3]Диоксоло[4,5- $f$ ]индол (8o).** Т. пл. 107–109 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.65 (1Н, уш. с, NH); 7.20 (2Н, м, Н Ar); 6.95 (1Н, с, Н Ar);

6.45 (1H, м, ArH); 5.85 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O).

**2-Метил-1H-индол (8p)**. Т. пл. 56–58 °С (из гексана). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7.48 (1H, м, H Ar); 7.42 (1H, уш. с, NH); 7.09 (3H, м, H Ar + CH пиррольные); 6.16 (1H, м, CH пиррольные); 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>).

**(E)-N,N-Диметил-2-(1H-пирроло[3,2-b]пиридин-5-ил)этанамин (9)** выделяют хроматографией на силикагеле (элюент EtOAc–MeOH, 9:1) и кристаллизуют из смеси гексан–EtOAc. Т. пл. 173–174 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 8.21 (1H, д, J = 8.9, H Ar); 7.90 (1H, м, H Ar); 7.53 (1H, д, J = 8.9, H Ar); 6.90 (1H, м, H Ar); 3.90 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.65 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.00 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*Мы благодарны компании Art-Chem GmbH (Германия) за поддержку данной работы, а также за предоставленные образцы исходных соединений.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. J. Sundberg, in: *Best Synthetic Methods*, O. Meth-Cohn (Ed.), Acad. Press, London, 1996, p.7.
2. W. Leimgruber, A. D. Batcho, in: *Third International Congress of Heterocyclic Chemistry*, Jpn., 1971, August 23–27.
3. L. I. Kruse, *Heterocycles*, **16**, 1119 (1981).
4. W. Leimgruber, A. D. Batcho, *Organic Synthesis*, R. L. Danheiser (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990, Coll. vol. 7, p. 34 [1985, vol. 63, p. 214].
5. R. D. Clark, D. B. Repke, *Heterocycles*, **22**, 1119 (1984).
6. И. В. Тайдаков, Т. Я. Дутова, Е. Н. Сидоренко, С. С. Красносельский, в кн.: *Тез. докл. V Международной конф. молодых ученых по органической химии InterYCOS-2009, Санкт-Петербург, 21–28 июня 2009*, с. 41.
7. T. Hirashima, O. Manare, *Chem. Lett.*, 259 (1975).
8. F. Dallacker, D. Bernabei, *Monatsh. Chem.*, **98**, 785 (1967).
9. R. L. Augustine, A. J. Gustavsen, S. F. Wanat, I. C. Pattison, K. S. Houghton, G. Koletar, *J. Org. Chem.*, **38**, 3004 (1973).
10. I. Mahadevan, M. Rasmussen, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 359 (1992).
11. J. Siu, I. R. Baxendale, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 160 (2004).
12. R. D. Haworth, A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2982 (1923).
13. F. Bergel, A. L. Morrison, *J. Chem. Soc.*, 49 (1943).
14. K. H. Buchheit, R. Gamse, R. Giger, D. Hoyer, F. Klein, E. Kloppner, H. J. Pfannkuche, H. Mattes, *J. Med. Chem.*, **38**, 2331 (1995).

Институт пластмасс им. Г. С. Петрова,  
Перовский проезд, 35, Москва 111024, Россия  
e-mail: taidakov@gmail.com

<sup>a</sup>ФГУП "Государственный научный центр  
по антибиотикам", ул. Нагатинская, 3а,  
Москва 117105, Россия

<sup>b</sup>Российский университет дружбы народов,  
Факультет физико-математических и  
естественных наук, ул. Орджоникидзе, 3,  
Москва 117198, Россия

Поступило 22.03.2010