

*Посвящается профессору В. И. Минкину
в связи с юбилеем*

А. В. Карчава*, И. С. Шулева, А. А. Овчаренко, М. А. Юрковская

**2- И 3-ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛИНДОЛЫ –
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ НЕЗАМЕЩЕННОГО ИНДОЛА
В РЕАКЦИЯХ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ**

N-Алкилирование 2- и 3-фенилсульфонилиндолов в различных условиях и последующее удаление активирующей фенилсульфонильной группы в результате восстановительного десульфонилирования никелем Ренея приводят к N-алкилиндолам с высоким выходом. 2-Фенилсульфонилиндол легко вступает в реакцию Мицунобу, в то время как 3-изомер в этих условиях относительно инертен.

Ключевые слова: индолы, N-алкилирование, восстановительное десульфонилирование, реакция Мицунобу.

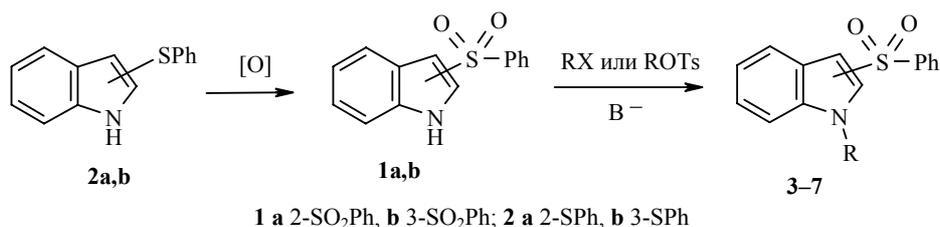
С позиций медицинской химии производные индола являются одним из наиболее важных классов гетероциклических соединений [1]. Это обусловлено широким распространением индольного фрагмента в структурах природных и синтетических биологически активных соединений, обладающих самыми разнообразными видами активности. К настоящему времени известно огромное многообразие эффективных синтетических методов построения индольной бициклической системы и её модификации [2, 3], тем не менее поиск новых, надёжных и простых в осуществлении синтетических превращений в ряду производных индола остаётся актуальной задачей.

Очевидно, что прямое N-алкилирование индола представляет собой наиболее привлекательный метод получения N-алкилзамещённых производных. Для успешного осуществления такого процесса обычно предварительно генерируют индолил-анион, однако, амбидентные свойства индолил-аниона способствуют образованию продуктов N- и C-алкилирования и N,C-диалкилирования [2, 4, 5]. Селективность реакции индолил-аниона и алкилирующего агента существенно зависит от природы катиона, растворителя и строения алкилирующего агента и, хотя варьированием этих факторов можно добиться высокой селективности процесса, проблема селективного получения продукта N-алкилирования индола требует специфического решения в каждом конкретном случае [2, 6–8]. Для решения этой проблемы были предложены специальные синтетические приемы, основанные на использовании межфазного катализа [9–11], ионных жидкостей в качестве растворителя [12, 13], других специальных растворителей [14, 15] и оснований [16], алкилирующих агентов [17], а также микроволнового облучения [18]. Кроме того, процесс

генерирования индолил-аниона из N-незамещенного индола и его не содержащих акцепторных заместителей производных требует использования стехиометрического количества сильных оснований, что в значительной степени ограничивает набор функциональных групп, толерантных к условиям реакции. Важно также отметить, что при использовании вторичных алкилирующих агентов (особенно галогенидов) элиминирование в значительной степени конкурирует с алкилированием, что связано с высокой основностью индолил-анионов, не содержащих акцепторных заместителей [2]. Индолил-анионы с акцепторными заместителями в положении 2 или 3 вступают в реакции прямого N-алкилирования гораздо легче. Во-первых, для генерирования таких индолил-анионов обычно достаточно использования слабых неорганических или органических оснований; во-вторых, акцепторные заместители значительно снижают их основность, что позволяет использовать вторичные алкилирующие реагенты, и, в-третьих, конкурирующее C-алкилирование при реакциях акцепторно замещенных индолил-анионов не наблюдается [2]. Эти обстоятельства позволили нам предложить новый общий подход к селективному получению различных N-замещенных индолов, основанный на первоначальном N-алкилировании производных индола, содержащих активирующий акцепторный заместитель в положении 2 или 3, и последующем удалении этого заместителя в продукте N-алкилирования. Мы предположили, что роль такого активирующего акцепторного заместителя может выполнять фенилсульфонильная группа, которую легко впоследствии удалить в результате восстановительного десульфо-нирования [19].

2- и 3-Фенилсульфонилиндолы (**1a** и **1b**), которые мы предлагаем использовать в качестве синтетических эквивалентов незамещенного индола в реакциях N-алкилирования, могут быть легко получены окислением соответствующих сульфидов **2a** [20] и **2b** [21]. Как было описано ранее, окисление (индол-3-ил)фенилсульфида (**2b**) 3-хлорпербензойной кислотой приводит к соответствующему сульфону **1b** с высоким выходом [22]. Использование этого же реагента для окисления изомерного сульфида **2a** позволило нам получить соответствующий сульфону **1a** лишь с выходом 52%. Наиболее эффективным окислителем для осуществления этого превращения оказался OXONE[®] ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) [23], выход соединения **1b** в этом случае составил 94%.

Результаты, полученные нами при изучении прямого N-алкилирования сульфонов **1a** и **1b** алкилгалогенидами и сульфонатами, представлены в табл. 1. Мы варьировали основания, используемые для генерирования индолил-анионов, а также использовали первичные и вторичные алкилирующие реагенты. Практически во всех случаях использования (индол-3-ил)фенилсульфона (**1b**) в качестве субстрата соответствующие продукты N-алкилирования были получены с высоким выходом. При тех же условиях алкилирование аниона (индол-2-ил)фенилсульфона (**1a**) реализовалось значительно труднее. Ни в одних из предложенных нами условий мы не наблюдали полной конверсии субстрата даже при значительном увеличении времени реакции.



Т а б л и ц а 1

Прямое N-алкилирование индолилфенилсульфонов 1a,b

Субстрат	RX	Условия*	Время реакции, ч	Продукт алкилирования	Выход, %**	
1a	MeI	A	4	3a	(12)	
		A	8		(34)	
		Б	8		(45)	
	Me ₂ CHI	A	12	4a	(<10)	
		Б	12		(35)	
		В	18		(27)	
	Phth(CH ₂) ₃ Br***	Б	12	5a	(23)	
		В	12		(<10)	
1b	Me ₂ CHI	Г	12	4b	90	
		Д	12		94	
	Phth(CH ₂) ₃ Br	A	12	5b	45	
		В	12		60	
		Д	12		76	
	NCCH ₂ Br	A	8	6b	65	
		Д	10		81	
	PhOCH ₂ CH ₂ Ts		A	18	7b	72
			Б	12		50
Д			8	80		
Е			12	71		

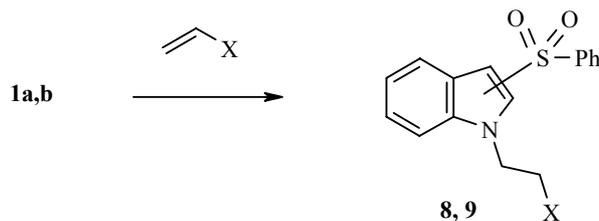
* А: K₂CO₃ (2 экв.), RX (2 экв.), ацетон, кипячение; Б: NaN (1.1 экв.), RX (1.3 экв.), ДМФА, 25 °С; В: K₂CO₃ (2 экв.), RX (2 экв.), ДМФА, 60 °С; Г: NaN (1.1 экв.), RX (1.3 экв.), ДМФА, 60 °С; Д: 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (1.1 экв.), RX (1.1 экв.), ДМФА, 25 °С; Е: *t*-BuOK (1.1 экв.), RX (1.1 экв.), ДМФА, 25 °С.

** В скобках приведены выходы, определённые методом ЯМР ¹H, во всех остальных случаях – выходы выделенных продуктов реакции.

*** Phth = фталимидо.

Известно, что N-алкилпроизводные индола могут быть получены не только при прямом алкилировании, но и в результате сопряжённого присоединения к акцепторам Михаэля. Мы также изучили возможность использования фенилсульфониндолов **1a,b** в качестве субстратов в таких процессах.

При взаимодействии сульфонов **1a,b** с этиловым эфиром и нитрилом акриловой кислоты были получены соответствующие продукты N-алкилирования, однако в случае 2-фенилсульфониндола **1a** выходы были заметно ниже (табл. 2). По-видимому, умеренная реакционная способность аниона сульфона **1a** в реакциях прямого алкилирования и сопряжённого присоединения связана с пространственными затруднениями, создаваемыми фенилсульфонильной группой вблизи нуклеофильного центра.



Т а б л и ц а 2

N-Алкилирование фенилсульфонилидолов **1a,b в условиях реакции сопряженного присоединения**

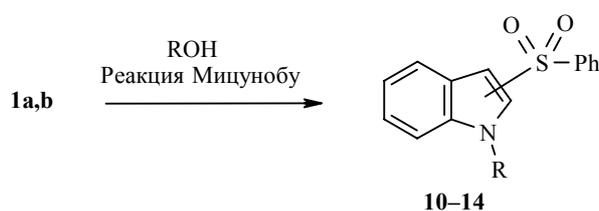
Субстрат	X	Температура, °С*	Время реакции, ч	Продукт алкилирования	Выход, %**
1a	CN	25	8	8a	65
1b	CN	25	8	8b	82
	CO ₂ Me	25	12	9b	80
		69	10		92

* Условия реакции: Triton B (8 моль %), CH₂=CH₂X (2.5 экв.), ТГФ.

Другой возможный вариант получения N-алкилированных производных индола основан на применении реакции Мицунобу [24]. Известно, что при использовании стандартной окислительно-восстановительной системы (эфир азодикарбоновой кислоты – Ph₃P) субстратами обычно служат производные индола, содержащие акцепторные заместители, такие как C≡N [25], COR [26], CO₂R [26], SO₂Ph [27] в пиррольном фрагменте. Сообщалось также о возможности алкилирования 5-броминдола в условиях реакции Мицунобу при использовании цианометилентриметилфосфорана (СММР) первичными и вторичными спиртами [28], однако использование этой окислительно-восстановительной системы сопряжено с рядом экспериментальных сложностей. Мы изучили возможность N-алкилирования в условиях реакции Мицунобу модельных индолилсульфонов **1a,b** первичными и вторичными спиртами при использовании стандартной окислительно-восстановительной системы (диизопропиловый эфир азодикарбоновой кислоты (DIAD) – Ph₃P) (табл. 3). В этих условиях мы обнаружили обратное соотношение реакционной способности индолилсульфонов **1a,b**. (Индол-2-ил)фенилсульфон (**1a**) легко алкилировался как первичными, так и вторичными спиртами. Следует отметить, что алкилирование сульфона **1a** 1-фенилбутанолом-2 сопровождалось образованием незначительного количества (18%) 1-фенилбутена-1, продукта дегидратации спирта. Реакция же сульфона **1b** с первичным гексиловым спиртом привела к образованию продукта алкилирования лишь с выходом 30%, в то время как вторичные спирты оказались вовсе не реакционноспособными по отношению к этому субстрату – выходы продуктов алкилирования не превышали 10%. Использование альтернативной окислительно-восстановительной системы (дипиперидид азодикарбоновой кислоты (ADDP) –

трибутилфосфин) [29], обычно более эффективной в случае субстратов с низкой NH-кислотностью, не привело к увеличению выхода. Такое существенное различие в поведении изомерных индолилсульфонов в реакции Мицунобу, связано, на наш взгляд, с более высокой NH-кислотностью индолил-2-сульфона **1a**, чем изомерного индолил-3-сульфона (**1b**).

Важная особенность реакции Мицунобу заключается в её стереоспецифичности [24], она протекает с обращением конфигурации используемого хирального спирта. Это обстоятельство делает её надёжным методом получения нерацемических соединений при использовании оптически активных вторичных спиртов. Так при алкилировании субстрата **1a** этиловым эфиром (*S*)-молочной кислоты нами был получен энантимерно чистый этиловый эфир (*R*)-1-(2-фенилсульфонил)индол-1-ил)пропионовой кислоты.



Т а б л и ц а 3

N-Алкилирование фенилсульфонилндолов **1a,b
в условиях реакции Мицунобу**

Субстрат	ROH	Продукт реакции	Условия*	Выход, %**
1a	PhOCH ₂ CH ₂ OH	10a	А	55
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	11a	А	90
	Ph(CH ₃)CHОН	12a	А	68
	PhCH ₂ CH(CH ₂ Me)OH	13a	А	70***
	(<i>R,S</i>)-НОСН(Ме)СО ₂ Et	(<i>R,S</i>)- 14a	А	68
	(<i>S</i>)-НОСН(Ме)СО ₂ Et	(<i>R</i>)- 14a	А	68
1b	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	11b	А	25
			Б	30
	Ph(CH ₃)CHОН	12b	А	(<10)
			Б	
	PhCH ₂ (CH ₂ Me)CHОН	13b	Б	(<10)
(<i>S</i>)-НОСН(Ме)СО ₂ Et	(<i>R</i>)- 14b	Б	(<10)	

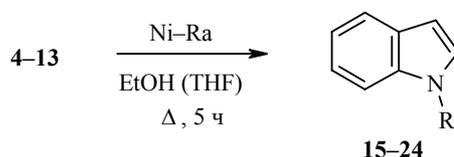
* А: DIAD (1.5 экв.), Ph₃P (1.5 экв.), ТГФ, 25 °С, 24 ч; Б: ADDP (1.5 экв.), Вu₃P (1.5 экв.), ТГФ, 48 °С, 24 ч.

** Выходы, определенные методом ГХМС, приведены в скобках, во всех остальных случаях – выходы выделенных соединений.

*** Также выделен PhCH=CHCH₂Me с выходом 18%.

Для осуществления восстановительного десульфониления полученных нами N-алкилированных индолилсульфонов мы изучили

возможность применения различных восстановительных систем. Одна из систем, широко используемая для осуществления этого превращения – Mg, метанол [30, 31] – оказалась неприемлемой для решения нашей задачи. Даже при использовании большого избытка магния (20 моль Mg на 1 моль сульфона), проведении реакции при кипячении, при ультразвуковом облучении, замене метанола на этанол и добавлении в реакционную смесь солей Hg²⁺ [19] заметной конверсии исходных сульфонов отмечено не было. Устойчивыми оказались N-алкилсульфоны индольного ряда и к действию коммерчески доступного никеля Ренея [32]. В то же время, свежеприготовленный катализатор, использованный в количестве 3.5 г на 1 ммоль субстрата, позволил нам осуществить восстановительное десульфонилирование N-алкилиндолсульфонов и получить соответствующие N-замещённые индолы с высоким выходом (табл. 4) практически во всех случаях. Реакцию проводили в этаноле или ТГФ (в зависимости от растворимости субстрата) при кипячении. Субстраты, содержащие циано- (**6b**, **8a**, **8b**) и фталимидную (**5b**) группы, претерпевают в этих условиях более глубокое восстановление с участием этих групп.



Т а б л и ц а 4

**Восстановительное десульфонилирование
N-алкил-2(3)-фенилсульфониндолов**

Субстрат	Продукт реакции	R	Растворитель	Выход, %	Выход по двум стадиям, %
4b	15	Me ₂ CH	EtOH	92	86
5b	16	Phth(CH ₂) ₃	ТГФ	89*	68
6b	17	NCCH ₂	ТГФ	86**	72
7b	18	PhOCH ₂ CH ₂	EtOH	88	63
8a	19	NCCH ₂ CH ₂	ТГФ	93**	71
8b	19	NCCH ₂ CH ₂	ТГФ	90**	74
9b	20	MeO ₂ CCH ₂ CH ₂	ТГФ	84	77
10a	18	PhOCH ₂ CH ₂	EtOH	85	26
11a	21	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	EtOH	96	86
11b	21	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	EtOH	93	28
12a	22	PhCHMe	EtOH	77	69
13a	23	PhCH ₂ CHEt	EtOH	81	57
(<i>R,S</i>)- 14a	(<i>R,S</i>)- 24	(<i>R,S</i>)-MeCHCO ₂ Et	EtOH	74	50
(<i>R</i>)- 14a	(<i>R</i>)- 24	(<i>R</i>)-MeCHCO ₂ Et	EtOH	74	49

* Выход гексагидрофталиimidного производного.

** Выход продукта восстановления нитрильной группы.

В табл. 4 приведены выходы N-алкилиндолов, рассчитанные по совокупности двух стадий – N-алкилирования сульфонов и их последующего восстановительного десульфонилирования. Ранние исследования

по синтезу оптически активных β -аминокислот с применением восстановительного десульфонилования никелем Ренея на одной из стадий показали отсутствие рацемизации хирального центра при атоме азота [33, 34]. Определение энантиомерной чистоты полученного индола **24** (>98% *ee*), выполненное с применением метода ВЭЖХ с хиральной неподвижной фазой, подтвердили предполагаемое нами отсутствие рацемизации на стадии восстановительного десульфонилования.

Предложенная нами методология получения 1-алкилиндолов, основанная на N-алкилировании индолилфенилсульфонов и их последующем восстановительном десульфониловании, может быть успешно применена для синтеза некоторых труднодоступных 1-алкилиндолов, например производных индола, содержащих хиральный заместитель при атоме азота. В действительности эта методология дополняет разработанные ранее в нашей лаборатории приемы синтеза таких соединений [25, 35, 36] и отличается простотой и надёжностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе UR-20 для чистых соединений (жидкости) или для их суспензий в вазелиновом масле (твёрдые соединения). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker AMX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , химические сдвиги приведены относительно сигнала остаточных протонов растворителя (2.49 м. д.). Хромато-масс-спектральные исследования проводились с использованием газового хроматографа Carlo Erba/Kratos Series4200 (колонка Ultra-1, 25 м, 0.25 мм, HP), масс-спектральный детектор ITD-700 (Finnigan MAT), ионизация электронным ударом (70 эВ). Значения удельного вращения измерены на поляриметре Jasco DIP-360. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHN-микроанализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинках Sorbifil-UV, элюент гексан–этилацетат, 6:1, проявление в УФ свете. Хроматографическое разделение реакционных смесей проводилось методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (0.040–0.063 мм, Merck), элюирование системой гексан–этилацетат, 10:1. Температуры плавления определены в открытых капиллярах, приведённые значения не исправлены. Все коммерчески доступные реагенты использовались без предварительной очистки.

(Индол-2-ил)фенилсульфид (2a) [20] и **(индол-3-ил)фенилсульфид (2b)** [21] были получены по описанным ранее методикам.

(Индол-2-ил)фенилсульфон (1a). К охлаждаемому (0 °С) и перемешиваемому раствору 2.24 г (10 ммоль) сульфида **2a** в 40 мл метанола добавляют по каплям 40 мл 49.5% раствора OXONE® в воде. Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре 8 ч, выливают в 50 мл ледяной воды, экстрагируют этилацетатом (4 × 75 мл), объединённые экстракты промывают насыщенным раствором NaCl, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из EtOAc. Выход 2.42 г (94%). Т. пл. 149–152 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.13 (1H, т, *J* = 7.5, H-5); 7.23 (1H, с, H-3); 7.31 (1H, т, *J* = 8.3, H-6); 7.45 (1H, д, *J* = 8.1, H-7); 7.61–7.73 (4H, м, H-4, *m*-, *p*-H{ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ }); 8.02 (2H, д, *J* = 7.4, *o*-H{ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ }); 12.41 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 116.2; 120.2; 122.0; 123.6; 127.9; 128.8; 132.2 (2C); 129.9; 133.1 (2C); 135.4; 144.1; 147.2. Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 257 [$\text{M}]^+$ (75), 193 (15), 132 (100), 104 (19), 89 (31), 77 (25). Найдено, %: C 65.49; H 4.28; N 5.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 65.35; H 4.31; N 5.44.

(Индол-3-ил)фенилсульфон (**1b**) получают окислением сульфида **2b** 3-хлорпербензойной кислотой аналогично описанной ранее методике [22]. Выход 87%. Т. пл. 147–149 °С (из этанола) (т. пл. 147 °С (из смеси пентан–бензол) [22]). Параметры спектра ЯМР ^1H полученного соединения совпадают с описанными ранее [22].

Алкилирование сульфонов 1a,b алкилгалогенидами и сульфатами (общая методика). А. К раствору 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 10 мл сухого ацетона добавляют 0.552 г (4 ммоль) K_2CO_3 , перемешивают 30 мин при 25 °С, затем прибавляют 4 ммоль алкилирующего агента, полученную смесь перемешивают при кипячении (здесь и далее, время реакции указано в табл. 1), охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом (60 мл), объединённые органические экстракты промывают водой (2 × 50 мл), сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме.

Б. К раствору 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 15 мл сухого ДМФА добавляют порциями 88 мг (2.2 ммоль) 60% суспензии NaN в минеральном масле, перемешивают 30 мин при 25 °С, добавляют 2.6 ммоль алкилирующего агента, перемешивают при комнатной температуре, растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 50 мл этилацетата, промывают водой (2 × 50 мл), сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме.

В. К раствору 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 15 мл сухого ДМФА добавляют 0.552 г (4 ммоль) K_2CO_3 , перемешивают 30 мин при 25 °С, прибавляют 4 ммоль алкилирующего агента, перемешивают при 60 °С, охлаждают, растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 50 мл этилацетата, промывают водой (2 × 50 мл), сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме.

Г. Аналогично методу В, реакцию смесь перемешивают при 60 °С.

Д. К раствору 0.32 г (2.2 ммоль) ДБУ (или 0.19 г (2 ммоль) диизопропилэтиламина) в 10 мл ДМФА при перемешивании добавляют раствор 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 5 мл ДМФА, перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем добавляют по каплям раствор 2.2 ммоль алкилирующего агента в 10 мл ДМФА. Перемешивание продолжают при комнатной температуре, затем смесь выливают в 50 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз ледяной водой, перекристаллизовывают из этанола.

Е. К раствору 1 г (3.9 ммоль) сульфона **1a,b** в 25 мл ДМФА прибавляют порциями 0.49 г (4.3 ммоль) *t*-BuOK и 4.29 ммоль алкилирующего агента в 5 мл ДМФА, перемешивают при 25 °С, растворитель удаляют в вакууме, остаток обрабатывают 100 мл ледяной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола.

1-Изопропил-3-фенилсульфонилиндол (4b). Т. пл. 148–151 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.50 (6H, д, *J* = 6.0, CH_3); 4.84 (1H, септ, *J* = 6.0, CH); 7.17–7.35 (2H, м); 7.52–7.63 (3H, м); 7.69 (1H, д, *J* = 7.8, H-4); 7.99 (1H, д, *J* = 7.0, H-7); 8.35 (1H, с, H-2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 299 [M^+] (100), 284 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (68), 257 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$] (13), 193 (17), 143 (20), 132 (32), 116 (16), 77 (20). Найдено, %: C 68.25; H 5.71; N 4.71. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 68.20; H 5.72; N 4.68.

3-Фенилсульфонил-1-(3-фталимидопропил)индол (5b). Т. пл. 200–202 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.13 (2H, м, CH_2); 3.63 (2H, м, CH_2); 4.35 (2H, м, CH_2); 7.27 (2H, м); 7.59 (3H, м); 7.68 (1H, д, *J* = 7.9, H-4); 7.77 (1H, д, *J* = 7.9, H-7); 7.81–7.91 (4H, м); 7.97 (2H, д, *J* = 6.6, Phth); 8.36 (1H, с, H-2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 444 [M^+] (100), 284 (12), 270 (29), 160 (39), 143 (76), 130 (76), 77 (32). Найдено, %: C 67.57; H 4.49; N 6.34. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 67.55; H 4.54; N 6.30.

3-Фенилсульфонил-1-цианометилиндол (6b). Т. пл. 148–151 °С (из этанола).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.63 (2H, с, CH_2); 7.29–7.45 (2H, м); 7.54–7.66 (2H, м); 7.72 (1H, д, $J = 8.4$, H-4); 7.84 (1H, т, $J = 7.8$, H-6); 7.98 (2H, д, $J = 8.1$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 8.00 (1H, д, $J = 6.8$, H-7); 8.34 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 [M] $^+$ (100), 257 [$\text{M}^+ - \text{CHCN}$] (6), 203 (17), 192 (32), 171 (61), 103 (13), 77 (20). Найдено, %: С 64.87; Н 4.04; N 9.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 64.85; Н 4.08; N 9.45.

1-Фенилоксиэтил-3-фенилсульфониндол (7b). Т. пл. 164–166 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.32 (2H, т, $J = 5.0$); 4.69 (2H, т, $J = 5.0$); 6.83 (2H, д, $J = 7.8$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$); 6.91 (1H, т, $J = 7.8$, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$); 7.20–7.35 (4H, м); 7.51–7.63 (3H, м); 7.70–7.82 (2H, м); 7.96 (2H, д, $J = 7.2$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 8.31 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 [M] $^+$ (90), 284 [$\text{M}^+ - \text{OPh}$] (9), 270 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OPh}$] (100), 236 (15), 206 (13), 143 (47), 129 (23); 77 (65). Найдено, %: С 69.99; Н 5.04; N 3.73. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 70.00; Н 5.07; N 3.71.

Алкилирование сульфонов 1a,b в условиях реакции сопряженного присоединения (общая методика). К раствору 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 20 мл сухого ТГФ добавляют 2 капли раствора Triton В[®] (40% в MeOH), затем при перемешивании добавляют по каплям раствор 5 ммоль метилакрилата (или акрилонитрила) в 5 мл ТГФ, перемешивают при 25 или 69 °С (время указано в табл. 2) добавляют 10 мл 10% уксусной кислоты, концентрируют в вакууме. Остаток обрабатывают водой, декантируют и перекристаллизовывают из этанола.

2-Фенилсульфонил-1-(2-цианоэтил)индол (8a). Т. пл. 146–148 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.86 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2); 4.66 (2H, т, $J = 6.9$, CH_2); 7.22 (1H, т, $J = 7.3$, H-5); 7.42 (1H, т, $J = 7.8$, H-6); 7.46 (1H, с, H-3); 7.67 (2H, т, $J = 7.7$, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 7.72–7.89 (3H, м); 8.01 (2H, т, $J = 7.2$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 [M] $^+$ (100), 270 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CN}$] (62), 222 (32), 204 (38), 178 (20), 91 (51), 77 (26). Найдено, %: С 65.77; Н 4.54; N 8.98. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65.79; Н 4.55; N 9.03.

3-Фенилсульфонил-1-(2-цианоэтил)индол (8b). Т. пл. 179–181 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.14 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2); 4.62 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2); 7.29 (2H, м); 7.53–7.65 (3H, м); 7.72–7.82 (2H, м); 7.97 (2H, д, $J = 6.7$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 8.38 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 [M] $^+$ (84), 270 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CN}$] (100), 206 (14), 185 (10), 129 [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph} - \text{CH}_2\text{CN}$] (16); 77 [Ph] (23). Найдено, %: С 65.84; Н 4.49; N 9.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 65.81; Н 4.52; N 9.01.

Метилловый эфир 3-(3-фенилсульфониндол-1-ил)пропионовой кислоты (9b). Т. пл. 159–161 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.93 (2H, т, $J = 7.7$, CH_2); 3.55 (3H, с, CH_3); 4.56 (2H, т, $J = 7.7$, CH_2); 7.19–7.34 (2H, м); 7.53–7.63 (2H, м); 7.66 (1H, д, $J = 8.5$, H-4); 7.77 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 7.96 (2H, д, $J = 7.4$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 8.25 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 [M] $^+$ (100), 270 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$] (66), 206 (20), 143 (13), 128 (12), 77 (19). Найдено, %: С 63.00; Н 4.90; N 4.06. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 62.96; Н 4.99; N 4.08.

Алкилирование сульфонов 1a,b в условиях реакции Мицунобу (общая методика). В атмосфере аргона к раствору 0.51 г (2 ммоль) сульфона **1a** или **1b** в 50 мл сухого ТГФ последовательно добавляют 0.76 г (3 ммоль) трифенилфосфина и 3 ммоль спирта. Затем при перемешивании и охлаждении (0 °С) добавляют по каплям раствор 0.6 г (3 ммоль) диизопропилового эфира азодикарбоновой кислоты в 20 мл ТГФ, перемешивают 24 ч при 25 °С, растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют.

1-(2-Фенилоксиэтил)-2-фенилсульфониндол (10a). Т. пл. 155–157 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.02 (2H, т, $J = 5.4$, CH_2); 4.75 (2H, т, $J = 5.4$, CH_2); 6.64 (2H, д, $J = 7.8$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$); 6.88

(1H, т, $J = 7.4$, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$); 7.19 (1H, т, $J = 7.5$, H-5); 7.34–7.50 (2H, м); 7.61–7.78 (7H, м); 8.00 (2H, д, $J = 7.8$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 [M^+] (81), 284 [$\text{M}^+ - \text{OPh}$] (79), 270 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OPh}$] (67), 236 (47), 204 (43); 143 (100), 91 (52), 77 (8). Найдено, %: С 69.99; Н 5.09; N 3.69. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 70.00; Н 5.07; N 3.71.

1-Гексил-2-фенилсульфонилиндол (11a). Т. пл. 58–60 °С (из гексана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.81 (3H, т, $J = 6.9$, CH_3); 1.34–1.38 (8H, м, $(\text{CH}_2)_4$); 4.28 (2H, т, $J = 7.4$, CH_2); 7.18 (1H, т, $J = 7.5$, H-5); 7.37 (1H, т, $J = 7.8$, H-6); 7.42 (1H, с, H-3); 7.56 (2H, д, $J = 8.6$, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 7.66–7.96 (5H, м). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341 [M^+] (30), 270 (13), 200 [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph}$] (100), 130 (48), 91 (20), 77 (13). Найдено, %: С 70.40; Н 6.71; N 4.14. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.35; Н 6.79; N 4.10.

1-Гексил-3-фенилсульфонилиндол (11b). Т. пл. 72–74 °С (из гексана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 (3H, т, $J = 5.7$, CH_3); 1.21–1.79 (8H, м, $(\text{CH}_2)_4$); 4.26 (2H, т, $J = 6.8$, CH_2); 7.20–7.32 (4H, м); 7.52–7.65 (4H, м); 7.89 (1H, д, $J = 7.8$, H-4); 8.30 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341 [M^+] (100), 270 (25), 200 (19), 236 (47), 130 (50), 77 (31). Найдено, %: С 70.36; Н 6.76; N 4.16. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.35; Н 6.79; N 4.10.

2-Фенилсульфонил-1-(1-фенилэтил)индол (12a). Аморфное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.57 (3H, д, $J = 7.1$, CH_3); 6.17 (1H, к, $J = 7.1$, CH); 6.88–7.01 (2H, м); 7.06–7.11 (2H, м); 7.19–7.27 (3H, м); 7.51 (1H, с, H-3); 7.64 (2H, т, $J = 7.8$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 7.71–7.79 (3H, м); 8.01 (2H, д, $J = 8.1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 361 [M^+] (21), 257 [$\text{M}^+ - \text{PhCH}=\text{CH}_2$] (90), 219 (23), 132 (45), 105 [$\text{PhCH}=\text{CH}_2$] (100), 77 (23). Найдено, %: С 73.10; Н 5.26; N 3.90. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.10; Н 5.30; N 3.88.

1-(1-Фенилбут-2-ил)-3-фенилсульфонилиндол (13a). Аморфное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100–1300 (SO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.10 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3); 1.56 (1H, м); 2.11 (1H, м); 2.95 (1H, м); 3.25 (1H, м); 4.85 (1H, м); 7.06 (2H, д, $J = 6.8$, $o\text{-C}_6\text{H}_5$); 7.15–7.27 (4H, м); 7.38 (1H, т, $J = 7.8$, H-5); 7.43 (1H, с, H-2); 7.62–7.68 (2H, м); 7.74 (1H, м); 7.81 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 7.86–7.95 (3H, м). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 389 [M^+] (15), 298 [$\text{M}^+ - \text{PhCH}_2$] (85), 157 [$\text{M}^+ - \text{PhCH}_2 - \text{SO}_2\text{Ph}$] (100), 91 (32), 77 (8). Найдено, %: С 74.00; Н 5.88; N 3.59. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 74.00; Н 5.95; N 3.60.

Этиловый эфир (R,S)-2-(3-фенилсульфонилиндол-1-ил)пропионовой кислоты ((R,S)-14a). Аморфное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100–1300 (SO_2), 1740 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.9 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 1.48 (3H, д, $J = 7.4$, CHCH_3); 3.93–3.99 (2H, м, OCH_2); 5.65 (1H, м, CH); 7.20 (1H, т, $J = 7.8$, H-5); 7.27 (1H, д, $J = 7.7$, H-4); 7.36 (1H, т, $J = 7.5$, H-6); 7.50 (1H, с, H-3); 7.64 (2H, т, $J = 7.1$, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$); 7.73 (3H, м); 7.79 (1H, д, $J = 7.8$, H-7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 357 [M^+] (30), 284 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Et}$] (84), 216 (12), 143 [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph}^+ - \text{CO}_2\text{Et}$] (100), 115 [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph}^+ - \text{MeCHCO}_2\text{Et}$] (12), 77 (12). Найдено, %: С 63.89; Н 5.29; N 3.89. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 63.85; Н 5.36; N 3.92.

Этиловый эфир (R)-2-(3-фенилсульфонилиндол-1-ил)пропионовой кислоты ((R)-14a) получают из этилового эфира (S)-молочной кислоты, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 17^\circ$ (без растворителя), $> 98\%$ ee. Аморфное вещество. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 2.5^\circ$ ($c = 1.2$, этанол). Найдено, %: С 63.91; Н 5.33; N 3.94. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 63.85; Н 5.36; N 3.92.

Восстановительное десульфонилирование N-алкил-2(3)-фенилсульфонил-индолов (общая методика). К раствору 1 ммоль N-алкил-2(3)-фенилсульфонил-индолов в 25 мл этанола или ТГФ (см. табл. 4) добавляют 3.5 г свежеприготовленного никеля Реня [37], полученную смесь перемешивают при 382

кипячении до полного исчезновения исходного сульфона. Катализатор отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 20 мл этилацетата, промывают водой (2 × 30 мл), сушат Na₂SO₄, концентрируют и хроматографируют.

1-Изопропилиндол (15). Выход 0.146 г (92%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Параметры спектра ЯМР ¹H полученного соединения совпадают с описанными ранее [38].

2-[3-(1H-Индол-1-ил)пропил]гексагидро-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион (16). Выход 0.27 г (89%), аморфное соединение. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.25–1.43 (4H, м); 1.50–1.79 (4H, м); 1.87–1.91 (2H, м); 2.87–2.94 (2H, м); 3.66–3.42 (2H, м); 4.15–4.12 (2H, м); 6.43 (1H, д, J = 3.1, H-3); 7.04 (1H, т, J = 8.4, H-5); 7.12 (1H, т, J = 8.4, H-6); 7.40 (1H, д, J = 3.1, H-2); 7.44 (1H, д, J = 8.1, H-7); 7.54 (1H, д, J = 7.8, H-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 310 [M]⁺ (76), 194 (15), 157 [M⁺–RH] (17), 144 [M⁺–RCH₂] (22), 130 [M⁺–RCH₂CH₂] (100), 117 [M⁺–RCH₂CH₂CH₂] (15), 103 [R=N(CO)₂C₆H₁₀] (6). Найдено, %: С 73.58; Н 7.09; N 9.01. C₁₉H₂₂N₂O₂. Вычислено, %: С 73.52; Н 7.14; N 9.03.

1-(2-Аминоэтил)индол (17). Выход 0.140 г (86%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Параметры спектра ЯМР ¹H полученного соединения совпадают с описанными ранее [39].

1-(2-Фенилоксиэтил)индол (18). Выход 0.21 г (88%). Бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 4.29 (2H, т, J = 5.3, CH₂); 4.58 (2H, т, J = 5.3, CH₂); 6.86–6.95 (4H, м); 7.03 (1H, т, J = 7.5, H-5); 7.12–7.18 (2H, м); 7.43 (1H, д, J = 3.2, H-2); 7.55 (2H, т, J = 7.7, m-C₆H₅O); 7.60 (1H, т, J = 7.6, H-6). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 237 [M]⁺ (47), 144 [M⁺ – PhO] (10), 130 [M⁺ – CH₂OPh] (100), 103 (8), 89 (9), 77 (15). Найдено, %: С 81.01; Н 6.33; N 5.91. C₁₆H₁₅NO. Вычислено, %: С 80.98; Н 6.37; N 5.90.

1-(3-Аминопропил)индол (19). Выход 0.25 г (93%). Бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.14 (2H, т, J = 7.1, CH₂); 1.99–2.15 (2H, м, CH₂); 4.28 (2H, т, J = 6.8, CH₂); 6.45 (1H, м, H-3); 7.03 (1H, т, J = 7.2, H-5); 7.13 (1H, м, H-4); 7.39 (1H, д, J = 2.8, H-2); 7.47–7.58 (2H, м, H-6,7). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 172 [M⁺ – H₂] (2), 158 [M⁺ – NH₂] (3), 131 (100), 117 (15), 58 (23), 44 (17). Найдено, %: С 75.85; Н 8.13; N 16.11. C₁₁H₁₄N₂. Вычислено, %: С 75.82; Н 8.10; N 16.08.

Метилловый эфир 3-(индол-1-ил)пропионовой кислоты (20). Выход 0.17 г (86%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Параметры спектра ЯМР ¹H полученного соединения совпадают с описанными ранее [40].

1-Гексилиндол (21). Выход 0.20 г (96%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.85–1.24 (9H, м); 1.74 (2H, м); 4.13 (2H, м); 6.41 (1H, д, J = 2.8, H-3); 7.00 (1H, т, J = 7.8, H-5); 7.11 (1H, т, J = 7.2, H-6); 7.35 (1H, д, J = 3.2, H-2), 7.45 (1H, д, J = 7.1, H-7); 7.53 (1H, д, J = 7.15, H-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 201 [M]⁺ (38), 130 [M⁺ – C₅H₁₁] (100), 117 [M⁺ – C₆H₁₂] (10). Найдено, %: С 83.57; Н 9.48; N 6.91. C₁₄H₁₉N. Вычислено, %: С 83.53; Н 9.51; N 6.96.

1-(1-Фенилэтил)индол (22). Выход 0.17 г (77%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.95 (3H, д, J = 7.1, CH₃); 5.70 (1H, к, J = 7.1, CH); 6.59 (1H, д, J = 3.2, H-3); 7.08–7.18 (4H, м); 7.22–7.34 (5H, м); 7.66 (1H, д, J = 7.1, H-7). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 221 [M]⁺ (79), 117 [M⁺ – PhCH=CH₂] (100), 105 [CH₂=CHPh] (96), 89 (35). Найдено, %: С 86.80; Н 6.88; N 6.35. C₁₆H₁₅N. Вычислено, %: С 86.84; Н 6.83; N 6.33.

1-(1-Фенилбутил-2-ил)индол (23). Выход 0.20 г (81%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.79 (3H, т, J = 7.1, CH₃); 1.97 (2H, м); 3.16 (2H, м); 4.45 (1H, м, CH); 6.53 (1H, д, J = 3.2, H-3); 7.00 (2H, д, J = 6.3, H-7); 7.06–7.35 (7H, м); 7.63 (1H, д, J = 7.8, H-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 249 [M]⁺

(12), 158 [$M^+ - PhCH_2$] (100), 117 [$M^+ - MeCH_2CH=CHPh$] (17), 91 [$PhCH_2$] (12).
Найдено, %: С 86.71; Н 7.57; N 5.68. $C_{18}H_{19}N$. Вычислено, %: С 86.75; Н 7.63;
N 5.62.

Этиловый эфир (R,S)-2-(индол-1-ил)пропионовой кислоты ((R,S)-24).
Выход 0.16 г (74%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CO). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J, Гц):
1.15 (3H, т, J = 7.7, OCH_2CH_3); 1.73 (3H, д, J = 7.9, $CHCH_3$); 4.12 (2H, м,
 OCH_2CH_3); 5.76 (1H, м, $CHCH_3$); 6.49 (1H, д, J = 3.1, H-3); 7.08 (2H, м); 7.42 (2H,
м); 7.55 (1H, д, J = 7.8, H-4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 217 [M^+] (18), 144 [$M^+ -$
COOEt] (100), 117 (10), 89 (10), 43 (58). Найдено, %: С 71.93; Н 6.88; N 6.48.
 $C_{13}H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45.

Этиловый эфир (R)-2-(индол-1-ил)пропионовой кислоты ((R)-24). Выход
0.16 г (74%). Светло-жёлтая вязкая жидкость. $[\alpha]_D^{20} - 13.5^\circ$ (EtOH, 3.2). Найдено, %:
С 71.91; Н 6.93; N 6.42. $C_{13}H_{15}NO_2$. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. A. Horton, G. T. Bourne, M. L. Smythe, *Chem. Rev.*, **103**, 893 (2003).
2. R. J. Sundberg, *Indoles*, Acad. Press, San Diego, 1996.
3. G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.*, **106**, 2875 (2006).
4. K. Sukata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 280 (1983).
5. W. C. Guda, D. J. Mathre, *J. Org. Chem.*, **45**, 3172 (1980).
6. M. G. Reinecke, J. F. Sebastian, H. W. Jonson, Jr., C. Pyun, *J. Org. Chem.*, **37**, 3066 (1972).
7. B. Cardillo, G. Casnati, A. Pochini, A. Ricca, *Tetrahedron*, **23**, 3771 (1967).
8. G. M. Rubottom, J. C. Chabala, *Synthesis*, 566 (1972).
9. E. Santaniello, C. Farach, F. Pointi, *Synthesis*, 617 (1979).
10. A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, *Synthesis*, 124 (1976).
11. V. Bocchi, G. Casnati, A. Dossena, *Synthesis*, 414 (1976).
12. Y. R. Jorapur, J. M. Jeong, D. Y. Chi, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 2435 (2006).
13. Г. Вавилина, А. Зицманис, С. Дроздова, П. Мекш, М. Клявиньш, *XTC*, 676 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 530 (2008)].
14. H. Normant, T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1866 (1965).
15. D. M. Fink, *Synlett*, 2396 (2004).
16. S. Hayat, Atta-ur-Rahman, M. I. Choudhary, K. M. Khan, W. Schumann, E. Bayer, *Tetrahedron*, **50**, 9951 (2001).
17. T. Kunieda, B. Witkop, *J. Org. Chem.*, **35**, 3981 (1970).
18. D. Bogdal, J. Pielichowski, K. Jaskot, *Heterocycles*, **45**, 715 (1991).
19. C. Najera, M. Yus, *Tetrahedron*, **55**, 10547 (1999).
20. P. Hamel, Y. Girard, J. Atkinson, *J. Org. Chem.*, **57**, 2695 (1992).
21. J. Atkinson, P. Hamel, Y. Girard, *Synth. Commun.*, 480, (1988).
22. G. Brogini, D. Diliddo, G. Zecchi, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 89 (1991).
23. B. M. Frost, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1289 (1981).
24. K. C. Kumara Swamy, N. N. Bhuvan Kumar, E. Balaraman, K. V. P. Pavan Kumar, *Chem. Rev.*, **109**, 2551 (2009).
25. Н. Е. Голанцов, А. В. Карчава, З. А. Старикова, Ф. М. Долгушин, М. А. Юровская, *XTC*, 1540 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1290 (2005)].
26. S. S. Bhagwat, C. Guck, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3477 (1994).
27. S. Caddick, C. L. Shering, S. N. Wadman, *Tetrahedron Lett.*, **56**, 469 (2006).
28. A. Bombur, G. Casi, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2187 (2002).
29. T. Tsunoda, T. Yamanya, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1640 (1993).
30. G. H. Lee, I. K. Youn, E. B. Choi, H. K. Lee, G. H. Yon, H. C. Yang, C. S. Pak, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 1263 (2004).

31. A. C. Brown, L. A. Carpino, *J. Org. Chem.*, **50**, 1749 (1985).
32. G. H. Lee, E. B. Choi, E. Lee, C. S. Pak, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4541 (1993).
33. W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1034 (1952).
34. R. Mazingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1013 (1943).
35. А. В. Куркин, Д. С. Белов, М. А. Юровская, *XГС*, 1391 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1123 (2008)].
36. A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, T. R. Wagner, B. L. Zybailov, Y. G. Bundel, *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 2895 (1995).
37. L. W. Covert, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4116 (1932).
38. M. Botta, F. De Angelis, R. Nicoletti, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 501 (1979).
39. A. M. Cuardo, M. P. Matia, J. L. Garsia, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *Synth. Commun.*, **21**, 535 (1991).
40. M.-L. Bennasar, E. Zulaica, B. A. Sufi, J. Bosch, *Tetrahedron*, **52**, 8601 (1996).

Московский государственный университет
им. М. М. Ломоносова, Химический факультет,
Москва 119991, Россия
e-mail: karchava@org.chem.msu.ru

Поступило 25.01.2010