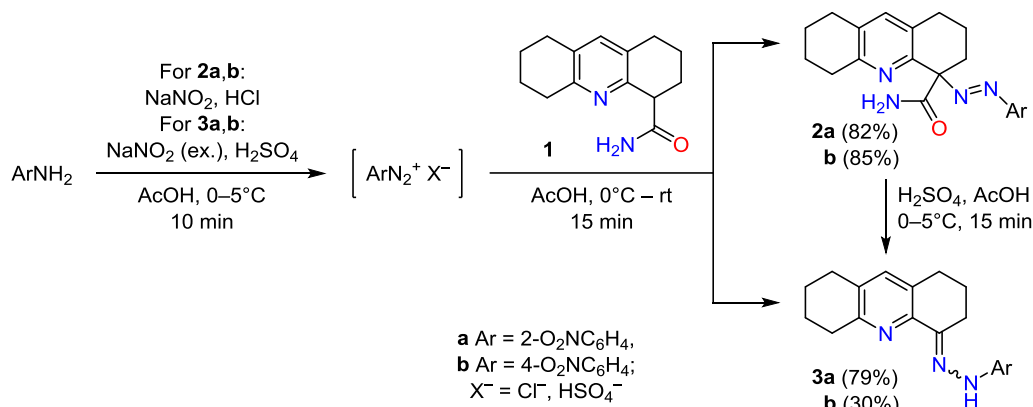


Схема 1

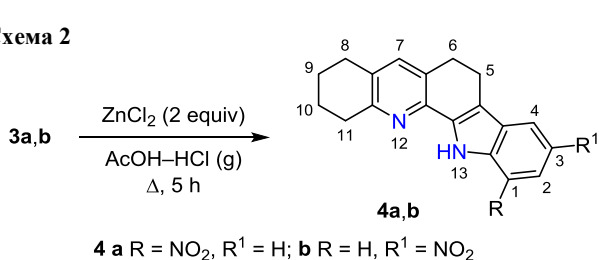


гидразонам **3a,b**.¹⁵ Также арилгидразоны **3a,b** удалось получить встречным синтезом – обработкой азосоединений **2a,b** избытком H₂SO₄ в уксусной кислоте (схема 1).

Очевидно, что образование арилгидразонов **3a,b** происходит через промежуточные азосоединения **2a,b**. Элиминирование карбоксамидной группы из соединений **2a,b** в случае применения избытка нитрита натрия в концентрированной серной кислоте объясняется гидролизом амидной группы избытком катиона нитрозония до карбоксильной группы^{16–18} с последующим отщеплением углекислого газа и образованием арилгидразонов **3a,b**. Аналогичная реакция не протекает в соляной кислоте, вероятно, из-за недостаточной активности образующегося нитрозил-хлорида.

Из арилгидразонов **3a,b** в условиях реакции Фишера были синтезированы новые производные индола **4a,b**. Однако из-за наличия дезактивирующей нитрогруппы в арильном фрагменте арилгидразонов **3a,b** выходы индолов **4a,b** составили 15%. Реакция протекала при кипячении в уксусной кислоте, насыщенной сухим HCl, с добавлением избытка безводного хлорида цинка в течение 5 ч (схема 2). Реакция без хлорида цинка протекала значительно хуже, что объясняется дополнительным катализирующим действием кислоты Льюиса.¹⁹

Схема 2

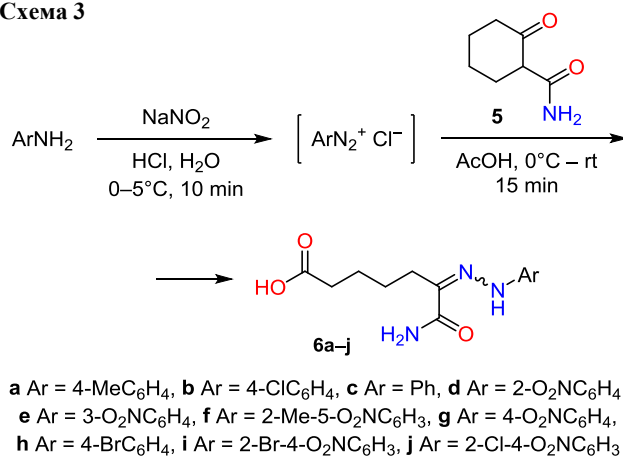


Полученные соединения **4a,b** можно рассматривать как производные 2-(2'-пиридил)индола, в которых конформация внутренней полости закреплена этилиденовым мостиком. Близкие по структуре мостиковые пиридининдолы могут применяться для связывания с солями переходных металлов.²⁰

В литературе имеются сведения о раскрытии циклогексанового цикла в реакции этилового эфира 2-оксо-

циклогексанкарбоновой кислоты с различными солями арилдиазония с образованием соответствующих арилгидразонов. Последующей циклизацией полученных гидразонов по реакции Фишера были получены замещенные индолы, которые проявляют значительную фармакологическую активность.^{21–30} Однако данные о взаимодействии амида 2-оксоциклогексанкарбоновой кислоты (**5**) с солями арилдиазония отсутствуют. В связи с этим в реакции азосочетания был опробован и этот амид, который по данным спектроскопии ЯМР ¹H в растворе ДМСО находится преимущественно в енольной форме³¹ (см. файл сопроводительных материалов). Существование соединения **5** в енольной форме позволяет провести реакцию с широким набором солей арилдиазония в смеси соляной и уксусной кислот, в результате которой образуются продукты раскрытия цикла – полифункциональные *N*-арилгидразоны **6a–j** (схема 3).

Схема 3



Строение синтезированных соединений **6a–j** установлено на основании ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также масс-спектрометрии. Согласно данным спектров ЯМР ¹H, записанных в ДМСО-*d*₆, соединения **6a–c, h–j** находятся в (*Z*)-конфигурации, в то время как соединения **6d–g** – в (*E*)-конфигурации. В пользу образования (*Z*)-изомеров свидетельствует положение сигнала протона NH в области 12–13 м. д. Такое сильное смещение сигнала

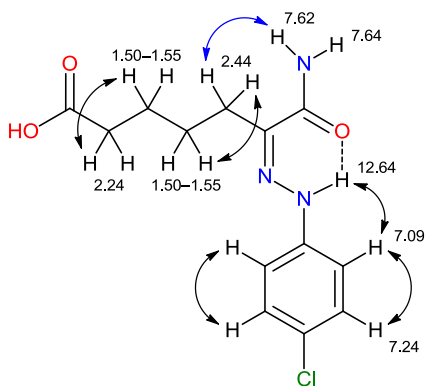


Рисунок 1. Корреляции в спектре NOESY арилгидраза 6b.

лов протонов NH в слабое поле обусловлено образованием шестичленного цикла с водородной связью (рис. 1). В случае же (*E*)-изомеров сигналы протонов NH смещаются в область более сильного поля – 10–11 м. д., а сигналы протонов амидной группы расходятся примерно на 0.5 м. д., что связано с образованием пятичленного цикла с водородной связью (рис. 2). По данным спектров ЯМР ^1H , записанных в $\text{DMCO-}d_6$, соединения **6a–j** находятся исключительно в виде одного из (*Z*)- или (*E*)-изомеров, тогда как в спектрах, записанных в CDCl_3 , присутствуют сигналы обоих изомеров. Плохая растворимость соединений **6a–j** в хлороформе не позволяет записать хорошие спектры ЯМР в этом растворителе. Дополнительно для соединений **6b,e** были записаны двумерные спектры гомоядерной корреляции NOESY, а для соединения **6a** выполнен эксперимент ЯМР DEPT-135.

При анализе двумерного спектра NOESY арилгидраза **6b** (рис. 1) было однозначно установлено, что это соединение в растворе $\text{DMCO-}d_6$ находится в виде (*Z*)-изомера. Так, наличие кросс-пиков между протонами амидной (7.62 и 7.64 м. д.) и метиленовой 5- CH_2 (2.44 м. д.) групп указывает на их пространственную близость, что наряду со слабопольным сигналом протона гидразонового фрагмента подтверждает образование (*Z*)-изомера.

Характеристичным сигналом в спектре NOESY соединения **6e** (рис. 2) является кросс-пик между протоном гидразонового фрагмента (9.97 м. д.) и протонами метиленовой группы 5- CH_2 (2.59 м. д.), что возможно только в случае образования (*E*)-изомера.

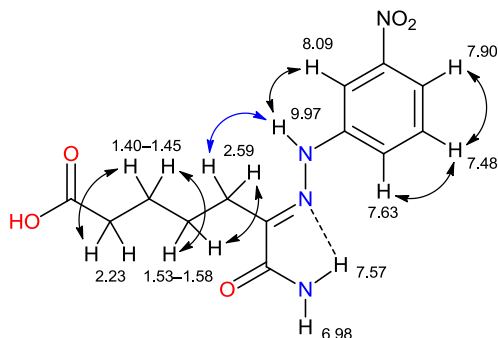
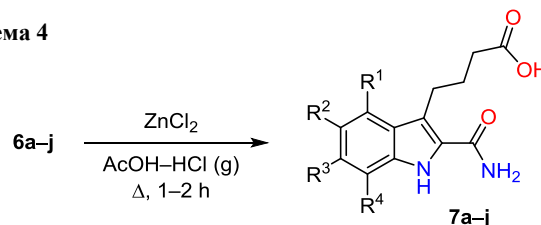


Рисунок 2. Корреляции в спектре NOESY арилгидраза 6e.

Арилгидразоны **6a–j**, полученные путем раскрытия амида **5** по реакции Яппа–Клингемана, были использованы нами в качестве субстратов в синтезе производных 4-(индол-3-ил)масляных кислот **7a–j** (схема 4). Синтез индолов по реакции Фишера проводили кипячением арилгидразонов **6a–j** в ледяной уксусной кислоте, насыщенной газообразным HCl, с добавлением избытка безводного хлорида цинка. В этих условиях реакция протекает за 1–1.5 ч.

Схема 4



- a** $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; **b** $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$;
c $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; **d** $\text{R}^4 = \text{NO}_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;
e $\text{R}^3 = \text{NO}_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$; **f** $\text{R}^1 = \text{NO}_2$, $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;
g $\text{R}^2 = \text{NO}_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; **h** $\text{R}^2 = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$;
i $\text{R}^2 = \text{NO}_2$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$; **j** $\text{R}^2 = \text{NO}_2$, $\text{R}^4 = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$

В ИК спектрах соединений **7a–j** в области 3500–3100 cm^{-1} присутствует интенсивная полоса поглощения группы OH, связанной водородной связью. Колебаниям амидной группы NH_2 в ИК спектрах соответствуют две полосы поглощения при 3295 и 3158 cm^{-1} . Сигналы протонов NH и CONH_2 в спектрах ЯМР ^1H индолов **7a–j** проявляются в виде уширенных синглетов при 11.0–11.4 и 7.0–7.48 м. д. соответственно. Характерным отличием спектров ЯМР ^{13}C соединений **7a–j** и исходных арилгидразонов является отсутствие сигнала одной метиленовой группы. В слабопольной части спектра два синглетных сигнала в области 174.3 и 162.8 м. д. принадлежат атомам углерода карбоксильной и карбоксамидной групп.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения ранее неизвестных полифункциональных *N*-арилгидразонов реакцией солей арилдиазония с циклогексанон-2-карбоксамидом и амидом 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбоновой кислоты в условиях реакции Яппа–Клингемана. Арилгидразоны октагидроакридин-4-она также были получены гидролизом амидной группы соответствующих азосоединений под действием серной кислоты. Кипячением в уксусной кислоте, насыщенной газообразным HCl с добавлением хлорида цинка, все полученные арилгидразоны циклизуются по реакции Фишера с образованием индолилмасляных кислот и нитро-6,8,9,10,11,13-гексагидро-5*H*-индоло[3,2-*c*]акридинол. Синтезированные соединения являются высокофункциональными и могут служить в качестве низкомолекулярных строительных блоков в органическом синтезе.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре PerkinElmer Spectrum One в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре

Bruker Avance II 400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 (соединения **2a,b**, **3a,b**, **4a,b**, **6h-j**, **7a-j**), ДМСО- d_6 -CF₃CO₂D, 10:1 (спектр ЯМР ¹³C соединения **3a**) или ДМСО- d_6 -CCl₄, 10:1 (соединение **6a**), а также на спектрометре Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 (соединения **6b-g**); внутренний стандарт ТМС. Время смешивания в эксперименте NOESY – 0.8 с. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре VG7070 в режиме бомбардировки быстрыми атомами. Десорбция ионов из раствора в *meta*-нитробензиловом спирте осуществлена пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ. Элементный анализ выполнен на приборе LECO CHN-900. Температуры плавления определены на приборе Electrothermal 9100 Digital. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silicagel 60 F₂₅₄ (Merck) в системе элюентов CHCl₃-*i*-PrOH, 10:1, проявление в парах иода.

Синтез соединений 2a,b (общая методика). При механическом перемешивании и охлаждении льдом к 20 мл конц. HCl добавляют 0.69 г (0.01 моль) сухого NaNO₂ и 1.38 г (0.01 моль) *ortho*- или *para*-нитроанилина в 30 мл AcOH, смесь перемешивают в течение 10 мин. К образовавшейся соли диазония при охлаждении льдом через капельную воронку добавляют раствор 2.30 г (0.01 моль) карбоксиамида **1** в 15 мл AcOH. Смесь перемешивают в течение 15 мин, добавляют 50 мл H₂O и нейтрализуют 1 н. раствором K₂CO₃ до pH 8–9.

4-[(E)-(2-Нитрофенил)дiazенил]-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбоксиамид (2a). Выход 3.10 г (82%), оранжевый порошок, т. пл. 135–137 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3414 (NH₂), 2937–2856 (–(CH₂)_n–), 1677 (C=O), 1530 (*as* NO₂), 1453 (N=N), 1348 (*sym* NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.69–1.73 (6H, м, 6,7,8-CH₂); 2.22–2.26 (2H, м, 5-CH₂); 2.66–2.70 (6H, м, 1,2,3-CH₂); 7.18 (1H, с, H-9); 7.52 (1H, с) и 7.62 (1H, с, CONH₂); 7.52–7.54 (1H, м, H Ar); 7.69 (1H, т, ³*J* = 8.3, H Ar); 7.78 (1H, т, ³*J* = 8.3, H Ar); 8.02 (1H, д, ³*J* = 8.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 172.7 (CONH₂); 154.3; 154.0; 151.1; 148.2 (C-9); 144.0; 136.9; 131.1; 130.6; 124.6; 123.2; 81.6 (C-4); 31.6; 31.1 (8-CH₂); 27.6 (3-CH₂); 27.5; 22.6; 22.1; 17.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 380 [M+H]⁺ (30). Найдено, %: C 63.22; H 5.66; N 18.59. C₂₀H₂₁N₅O₃. Вычислено, %: C 63.31; H 5.58; N 18.46.

4-[(E)-(4-Нитрофенил)дiazенил]-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбоксиамид (2b). Выход 3.22 г (85%), желтый порошок, т. пл. 170–171 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3429 (NH₂), 2926–2854 (–(CH₂)_n–), 1595 (*as* NO₂), 1481 (N=N), 1348 (*sym* NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.69–1.73 (6H, м, 6,7,8-CH₂); 2.16–2.23 (2H, м, 5-CH₂); 2.60–2.70 (6H, м, 1,2,3-CH₂); 7.22 (1H, с, H-9); 7.61 (2H, уш. с, CONH₂); 7.87 (2H, д, ³*J* = 8.7, H-2,6 Ar); 8.31 (2H, д, ³*J* = 8.3, H-3,5 Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 174.6 (CONH₂); 154.2; 151.1; 146.0; 144.2 (C-9); 137.0; 134.0; 131.3; 130.8; 124.1; 82.1 (C-4); 32.0; 31.3; 28.1; 27.9; 23.1; 22.6; 17.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 380 [M+H]⁺ (40). Найдено, %:

C 63.49; H 5.42; N 18.62. C₂₀H₂₁N₅O₃. Вычислено, %: C 63.31; H 5.58; N 18.46.

Синтез арилгидразонов 3a,b из азосоединений 2a,b (общая методика). При механическом перемешивании и охлаждении льдом к 15 мл конц. H₂SO₄ через капельную воронку добавляют раствор 3.79 г (0.01 моль) азосоединения **2a** или **2b** в 15 мл AcOH. Смесь перемешивают в течение 15 мин, добавляют 50 мл H₂O и нейтрализуют 2 н. раствором K₂CO₃ до pH 8–9.

(2-Нитрофенил)гидразон (4E)-2,3,5,6,7,8-гексагидроакридин-4(1H)-она (3a). Выход 2.65 г (79%), красный порошок, т. пл. 236–238 °С (с разл., MeOH–ДМФА). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3312 (NH), 2934–2860 (–(CH₂)_n–), 1614 (C=N), 1578 и 1328 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.77–1.94 (8H, м) и 2.75–2.86 (6H, м, 7CH₂); 6.93–6.99 (1H, м, H Ar); 7.26 (1H, с, H-9); 7.68–7.75 (1H, м, H Ar); 8.04–8.07 (1H, м, H-6 Ar); 8.14–8.17 (1H, м, H-3 Ar); 10.75 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.4; 146.1 (C=N); 141.0; 140.0; 139.7; 136.6; 136.5; 136.1; 132.9; 126.0; 121.0; 117.6; 27.7; 27.5; 27.1; 24.4; 21.1; 21.0; 19.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 337 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 67.77; H 6.11; N 16.79. C₁₉H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 67.84; H 5.99; N 16.65.

(4-Нитрофенил)гидразон (4E)-2,3,5,6,7,8-гексагидроакридин-4(1H)-она (3b). Выход 1.01 г (30%), оранжевый порошок, т. пл. 280–282 °С (с разл., *i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3414 (NH), 2923–2854 (–(CH₂)_n–), 1595 (C=N), 1547 и 1321 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.79–1.92 (8H, м) и 2.80–2.82 (6H, м, 7CH₂); 7.56 (2H, д, ³*J* = 9.1, H-2,6 Ar); 7.74 (1H, с, H-9); 8.15 (2H, д, ³*J* = 9.1, H-3,5 Ar); 10.48 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.4; 150.2; 143.4 (C=N); 141.6; 140.7; 139.5; 133.9; 133.5; 125.4; 113.1; 29.3; 27.3; 27.1; 25.4; 21.5; 21.3; 20.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 337 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 67.78; H 6.12; N 16.75. C₁₉H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 67.84; H 5.99; N 16.65.

Синтез индолов 4a,b (общая методика). В круглодонной колбе объемом 100 мл смешивают 3.36 г (0.01 моль) арилгидразона **3a,b**, 3.36 г (0.02 моль) ZnCl₂ и 30 мл AcOH, насыщенной газообразным HCl (5.5 г HCl / 100 мл AcOH). Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, выливают на лед и нейтрализуют 2 н. раствором K₂CO₃ до pH 5. Выпавший осадок отфильтровывают.

1-Нитро-6,8,9,10,11,13-гексагидро-5H-индоло[3,2-с]-акридин (4a). Выход 0.05 г (15%), коричневый порошок, т. пл. 130–132 °С (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.75–1.84 (4H, м, 2CH₂); 2.72–2.74 (2H, м, CH₂); 2.85–2.87 (2H, м, CH₂); 3.01–3.03 (4H, м, 2CH₂); 7.27 (1H, т, ³*J* = 7.8, H Ar); 7.38 (1H, с, H-7); 8.06 (1H, д, ³*J* = 7.8, H Ar); 8.10 (1H, д, ³*J* = 7.8, H Ar); 10.64 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 320 [M+H]⁺ (48). Найдено, %: C 71.58; H 5.26; N 13.09. C₁₉H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: C 71.46; H 5.37; N 13.16.

3-Нитро-6,8,9,10,11,13-гексагидро-5H-индоло[3,2-с]-акридин (4b). Выход 0.05 г (15%), оранжевый порошок, т. пл. 230–232 °С (водн. ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.84 (4H, м, 2CH₂); 2.73–3.10 (8H, м, 4CH₂); 7.41 (1H, с, H-9); 7.55 (1H, д, ³*J* = 8.3, H Ar);

7.99 (1H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 8.50 (1H, с, H-4); 12.15 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 320 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 71.35; Н 5.49; N 13.25. $C_{19}H_{17}N_3O_2$. Вычислено, %: С 71.46; Н 5.37; N 13.16.

Спектры ЯМР ^{13}C соединений **4a,b** не удалось зарегистрировать из-за их низкой растворимости в $DMCO-d_6$, CF_3COOD , $CDCl_3$.

Синтез соединений 6a–j (общая методика). В смеси 5 мл H_2O и 6 мл конц. HCl растворяют 0.01 моль соответствующего амина. Затем при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом добавляют 0.69 г (0.01 моль) сухого $NaNO_2$. К полученному раствору соли диазония при перемешивании и охлаждении льдом добавляют раствор 1.41 г (0.01 моль) карбоната **5** в 20 мл $AsOH$. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин, затем нейтрализуют 15% раствором $NaOH$ до нейтральной среды и отфильтровывают образовавшийся осадок.

(6Z)-7-Амино-6-[(4-метилфенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6a). Выход 2.03 г (70%), желтый порошок, т. пл. 164–165 °С (водн. $MeOH$), R_f 0.15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3434 (OH), 3345 (*as* NH_2), 3334 (*sym* NH_2), 3233 (N–H), 1688 (C=O), 1645 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.62–1.64 (4H, м, 3,4- CH_2); 2.20–2.21 (2H, м, 2- CH_2); 2.24 (3H, с, CH_3); 2.43–2.44 (2H, м, 5- CH_2); 6.92 (2H, д, $^3J = 8.3$, H-2,6 Ar); 6.97 (2H, д, $^3J = 8.3$, H-3,5 Ar); 7.32 (2H, с, $CONH_2$); 11.73 (1H, с, CO_2H); 12.84 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.1 (CO_2H); 166.4 ($CONH_2$); 141.7 (C=N); 129.8; 129.1; 128.3; 112.3; 33.4 (2- CH_2); 32.2 (5- CH_2); 25.5 (4- CH_2); 24.0 (3- CH_2); 20.2 (CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C DEPT-135, δ , м. д.: 128.7; 111.9; 33.1*; 31.9*; 26.1*; 23.6*; 19.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 278 $[M+H]^+$ (24), 277 $[M]^+$ (45). Найдено, %: С 60.55; Н 6.99; N 15.21. $C_{14}H_{19}N_3O_3$. Вычислено, %: С 60.63; Н 6.91; N 15.15.

(6Z)-7-Амино-7-оксо-6-[(4-хлорфенил)гидразинилиден]гептановая кислота (6b). Выход 1.91 г (65%), желтый порошок, т. пл. 178–179 °С (водн. $MeOH$), R_f 0.68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3426 (OH), 3345 (*as* NH), 3321 (*sym* NH), 3231 (NH), 1689 (C=O), 1647 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.55 (4H, м, 3,4- CH_2); 2.24 (2H, т, $^3J = 6.9$, 2- CH_2); 2.44 (2H, т, $^3J = 6.9$, 5- CH_2); 7.09 (2H, д, $^3J = 8.8$, H-2,6 Ar); 7.24 (2H, д, $^3J = 8.8$, H-3,5 Ar); 7.62 (1H, с) и 7.64 (1H, с, $CONH_2$); 11.96 (1H, уш. с, CO_2H); 12.64 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.6 (CO_2H); 166.5 ($CONH_2$); 143.4 (C=N); 133.2; 129.1; 123.6; 114.2; 33.7 (2- CH_2); 32.5 (5- CH_2); 26.4 (4- CH_2); 24.7 (3- CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 $[M(^{37}Cl)+H]^+$ (9), 299 $[M(^{37}Cl)]^+$ (13), 298 $[M(^{35}Cl)+H]^+$ (26), 297 $[M(^{35}Cl)]^+$ (30). Найдено, %: С 52.38; Н 5.50; N 14.20. $C_{13}H_{16}ClN_3O_3$. Вычислено, %: С 52.44; Н 5.42; N 14.11.

(6Z)-7-Амино-7-оксо-6-(фенилгидразинилиден)-гептановая кислота (6c). Выход 0.91 г (34%), оранжевый порошок, т. пл. 180–181 °С ($MeCN$), R_f 0.15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3470 (OH), 3400 (*as* NH_2), 3350 (*sym* NH_2), 3246 (NH), 1703 (C=O), 1634 (C=N). Спектр

ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.54–1.60 (4H, м, 3,4- CH_2); 2.25 (2H, т, $^3J = 6.9$, 2- CH_2); 2.44 (2H, т, $^3J = 6.9$, 5- CH_2); 6.81 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-4 Ph); 7.07 (2H, д, $^3J = 7.7$, H-2,6 Ph); 7.22 (2H, т, $^3J = 7.9$, H-3,5 Ph); 7.57 (1H, с) и 7.58 (1H, с, $CONH_2$); 11.52–12.10 (1H, уш. с, CO_2H); 12.69 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.5 (CO_2H); 166.5 ($CONH_2$); 144.2 (C=N); 131.8; 129.3; 120.2; 112.6; 33.6 (2- CH_2); 32.4 (5- CH_2); 26.4 (4- CH_2); 24.1 (3- CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 264 $[M+H]^+$ (10), 263 $[M]^+$ (13). Найдено, %: С 59.23; Н 6.44; N 15.89. $C_{13}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: С 59.30; Н 6.51; N 15.96.

(6E)-7-Амино-6-[(2-нитрофенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6d). Выход 2.83 г (92%), оранжевый порошок, т. пл. 155–156 °С (водн. ДМФА), R_f 0.15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3465 (OH), 3317 (*as* NH_2), 3293 (*sym* NH_2), 3230 (NH), 1703 (C=O), 1666 (C=N), 1505 (*as* NO_2), 1338 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.52–1.56 (4H, м, 3,4- CH_2); 2.24 (2H, т, $^3J = 7.2$, 2- CH_2); 2.62 (2H, т, $^3J = 7.5$, 5- CH_2); 7.01 (1H, т, $^3J = 7.7$, H-4 Ar); 7.66 (1H, т, $^3J = 7.2$, H-5 Ar); 7.21 (1H, с) и 7.79 (1H, с, $CONH_2$); 8.11 (1H, д, $^3J = 8.5$, H-6 Ar); 8.23 (2H, д, $^3J = 8.6$, H-3 Ar); 10.74 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.2 (CO_2H); 165.5 ($CONH_2$); 146.1; 140.4 (C=N); 136.4; 132.0; 125.5; 119.8; 116.7; 33.4 (2- CH_2); 24.7 (5- CH_2); 23.9 (4- CH_2); 23.3 (3- CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 309 $[M+H]^+$ (48). Найдено, %: С 50.74; Н 5.31; N 18.09. $C_{13}H_{16}N_4O_5$. Вычислено, %: С 50.65; Н 5.23; N 18.17.

(6E)-7-Амино-6-[(3-нитрофенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6e). Выход 1.91 г (60%), желтый порошок, т. пл. 200–205 °С (водн. ДМФА), R_f 0.32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420 (OH), 3339 (*as* NH_2), 3317 (*sym* NH_2), 3203 (NH), 1718 (C=O), 1668 (C=O), 1640 (C=N), 1525 (*as* NO_2), 1348 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.40–1.45 (2H, м, 3- CH_2); 1.53–1.58 (2H, м, 4- CH_2); 2.23 (2H, т, $^3J = 7.4$, 2- CH_2); 2.59 (2H, т, $^3J = 7.4$, 5- CH_2); 6.98 (1H, с) и 7.57 (1H, с, $CONH_2$); 7.48 (1H, т, $^3J = 8.2$, H-5 Ar); 7.63 (1H, д, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.9$, H-6 Ar); 7.90 (1H, д, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.7$, H-4 Ar); 8.09 (1H, т, $^4J = 2.2$, H-2 Ar); 9.97 (1H, с, NH); 11.94 (1H, с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.2 (CO_2H); 166.2 ($CONH_2$); 146.1; 140.4 (C=N); 136.4; 132.0; 125.5; 119.8; 116.7; 33.4 (2- CH_2); 24.7 (5- CH_2); 24.3 (4- CH_2); 22.7 (3- CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 309 $[M+H]^+$ (3), 308 $[M]^+$ (10). Найдено, %: С 50.58; Н 5.18; N 18.28. $C_{13}H_{16}N_4O_5$. Вычислено, %: С 50.65; Н 5.23; N 18.17.

(6Z)-7-Амино-6-[(2-метил-5-нитрофенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6f). Выход 2.35 г (73%), желто-оранжевый порошок, т. пл. 175–176 °С (водн. ДМФА), R_f 0.15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3461 (OH), 3348 (*as* NH_2), 3324 (*sym* NH_2), 3151 (NH), 1718 (C=O), 1677 (C=O), 1635 (C=N), 1520 (*as* NO_2), 1344 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.57–1.59 (4H, м, 3,4- CH_2); 2.21 (3H, с, CH_3); 2.27 (2H, т, $^3J = 6.8$, 2- CH_2); 2.52 (2H, т, $^3J = 6.6$, 5- CH_2); 7.34 (1H, д, $^3J = 8.3$, H-3 Ar); 7.57 (1H, д, $^3J = 8.2$, $^4J = 2.4$, H-4 Ar); 7.83 (1H, с) и 7.88 (1H, с, $CONH_2$); 8.05 (1H, д, $^4J = 2.4$, H-6 Ar); 12.02 (1H, с, CO_2H); 13.25 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.3 (CO_2H); 166.3 ($CONH_2$); 147.1; 143.0

* Сигналы в противофазе.

(C=N); 135.3; 131.1; 128.5; 113.8; 104.5; 33.4 (2-CH₂); 32.3 (5-CH₂); 26.3 (4-CH₂); 23.9 (3-CH₂); 16.7 (CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 323 [M+H]⁺ (25). Найдено, %: С 52.26; Н 5.69; N 17.47. C₁₄H₁₈N₄O₅. Вычислено, %: С 52.17; Н 5.63; N 17.38.

(6E)-7-Амино-6-[(4-нитрофенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6g). Выход 1.76 г (57%), желтый порошок, т. пл. 205–207 °С (водн. MeOH), *R*_f 0.08. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3474 (OH), 3236 (уш.), 1704 (C=O), 1652 (C=N), 1505 (*as* NO₂), 1348 (*sym* NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42–1.44 (2H, м, 3-CH₂); 1.53–1.55 (2H, м, 4-CH₂); 2.24 (2H, т, ³*J* = 7.4, 2-CH₂); 2.63 (2H, т, ³*J* = 7.6, 5-CH₂); 7.07 (1H, с) и 7.61 (1H, с, CONH₂); 7.54 (2H, д, ³*J* = 8.9, H-2,6 Ar); 8.11 (2H, д, ³*J* = 8.9, H-3,5 Ar); 10.30 (1H, с, NH); 11.97 (1H, с, CO₂H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 177.7 (CO₂H); 169.5 (CONH₂); 147.4; 143.0 (C=N); 136.4; 128.8; 116.6; 36.9 (2-CH₂); 28.4 (5-CH₂); 27.8 (4-CH₂); 26.5 (3-CH₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 309 [M+H]⁺ (34). Найдено, %: С 50.73; Н 5.32; N 18.25. C₁₃H₁₆N₄O₅. Вычислено, %: С 50.65; Н 5.23; N 18.17.

(6Z)-7-Амино-6-[(4-бромфенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6h). Выход 2.43 г (70%), бежевый порошок, т. пл. 174–175 °С (водн. MeOH), *R*_f 0.12. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3450 (OH), 3333 (NH₂), 3261 (NH), 1667 (C=O), 1594 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.53–1.55 (4H, м, 3,4-CH₂); 2.22–2.24 (2H, м, 2-CH₂); 2.41–2.43 (2H, м, 5-CH₂); 7.04 (2H, уш. с, CONH₂); 7.34–7.36 (2H, м, H-2,6 Ar); 7.64–7.68 (2H, м, H-3,5 Ar); 12.64 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.3 (CO₂H); 166.1 (CONH₂); 143.4 (C=N); 132.8; 131.6; 114.4; 111.0; 33.5 (2-CH₂); 32.4 (5-CH₂); 26.3 (4-CH₂); 24.0 (3-CH₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 343 [M(⁸¹Br)+H]⁺ (28), 341 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (26). Найдено, %: С 45.52; Н 4.79; N 12.36. C₁₃H₁₆BrN₃O₃. Вычислено, %: С 45.63; Н 4.71; N 12.28.

(6Z)-7-Амино-6-[(2-бром-4-нитрофенил)гидразинилиден]-7-оксогептановая кислота (6i). Выход 2.15 г (75%), желтый порошок, т. пл. 210–212 °С (водн. ДМФА), *R*_f 0.12. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3414 (OH), 3325 (NH₂), 3201 (NH), 1718 (C=O), 1697 (C=O), 1633 (C=N), 1501 (*as* NO₂), 1337 (*sym* NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.54–1.56 (4H, м, 3,4-CH₂); 2.23–2.25 (2H, м, 2-CH₂); 2.58–2.60 (2H, м, 5-CH₂); 7.52 (1H, д, ³*J* = 7.3, H-6 Ar); 8.02 (2H, уш. с, CONH₂); 8.14 (1H, д, ³*J* = 9.3, H-5 Ar); 8.34–8.35 (1H, м, H-3 Ar); 13.69 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.3 (CO₂H); 165.5 (CONH₂); 146.7; 139.5; 139.4; 128.3; 124.8; 111.9; 105.3; 33.5 (2-CH₂); 32.5 (5-CH₂); 27.7 (4-CH₂); 24.0 (3-CH₂). Найдено, %: С 40.21; Н 3.83; N 14.53. C₁₃H₁₅BrN₄O₅. Вычислено, %: С 40.33; Н 3.90; N 14.47.

(6Z)-7-Амино-7-оксо-6-[(2-хлор-4-нитрофенил)гидразинилиден]гептановая кислота (6j). Выход 3.01 г (89%), желтый порошок, т. пл. 215–217 °С (водн. ДМФА), *R*_f 0.11. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3411 (OH), 3326 (NH₂), 3232 (NH), 1716 (C=O), 1691 (C=O), 1635 (C=N), 1505 (*as* NO₂), 1340 (*sym* NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.55–1.57 (4H, м, 3,4-CH₂); 2.23–2.25 (2H, м, 2-CH₂); 2.52–2.54 (2H, м, 5-CH₂); 7.58 (1H, д, ³*J* = 9.3, H-6 Ar); 8.06 (2H, с, CONH₂); 8.16 (1H, д, ³*J* = 8.8, H-5 Ar); 8.26–

8.27 (1H, м, H-3 Ar); 13.76 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.3 (CO₂H); 165.5 (CONH₂); 145.5; 139.7; 139.1; 125.3; 124.5; 116.0; 111.8; 33.4 (2-CH₂); 32.4 (5-CH₂); 25.7 (4-CH₂); 24.0 (3-CH₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 345 [M(³⁷Cl)+H]⁺ (3), 343 [M(³⁵Cl)+H]⁺ (8). Найдено, %: С 45.49; Н 4.48; N 16.41. C₁₃H₁₅ClN₄O₅. Вычислено, %: С 45.56; Н 4.41; N 16.35.

Синтез индолов 7a–j (общая методика). В круглодонной колбе объемом 100 мл смешивают 0.01 моль арилгидразона **6a–j**, 3.36 г (0.02 моль) ZnCl₂ и 30 мл AcOH, насыщенной газообразным HCl (5.5 г HCl / 100 мл AcOH). Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1–2 ч, остывшую смесь выливают на лед, выпавший осадок отфильтровывают.

4-[2-(Аминокарбонил)-5-метил-1H-индол-3-ил]-бутановая кислота (7a). Выход 1.00 г (39%), серый порошок, т. пл. 230–231 °С (*i*-PrOH–MeCN). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3430 (OH), 3284 (NH₂), 3238 (NH), 1683 (C=O), 1631 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.82 (2H, м, CH₂); 2.23 (2H, т, ³*J* = 7.5, CH₂); 2.37 (3H, с, CH₃); 2.99 (2H, т, ³*J* = 7.5, CH₂); 7.02 (1H, д, д, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.2, H-6); 7.26 (1H, д, ³*J* = 8.4, H-7); 7.34 (2H, уш. с, CONH₂); 7.38 (1H, с, H-4); 11.00 (1H, с, NH); 12.04 (1H, уш. с, CO₂H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.5 (CO₂H); 163.3 (CONH₂); 133.5; 127.6; 127.5; 127.0; 125.4; 118.9; 118.1; 111.5; 33.3; 25.9; 23.2; 21.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 261 [M+H]⁺ (60), 260 [M]⁺ (98). Найдено, %: С 64.48; Н 6.34; N 10.63. C₁₄H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: С 64.60; Н 6.20; N 10.76.

4-[2-(Аминокарбонил)-5-хлор-1H-индол-3-ил]-бутановая кислота (7b). Выход 1.65 г (59%), серый порошок, т. пл. 225–227 °С (MeOH). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3425 (OH), 3259 (NH₂), 1684 (C=O), 1633 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.82 (2H, м, CH₂); 2.25 (2H, т, ³*J* = 7.3, CH₂); 2.97 (2H, т, ³*J* = 7.8, CH₂); 7.18 (1H, д, д, ³*J* = 8.7, ⁴*J* = 2.1, H-6); 7.39 (1H, д, ³*J* = 8.7, H-7); 7.43 (2H, уш. с, CONH₂); 7.67 (1H, д, ⁴*J* = 2.1, H-4); 11.36 (1H, с, NH); 12.01 (1H, уш. с, CO₂H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.4 (CO₂H); 162.9 (CONH₂); 133.4; 128.7; 128.5; 123.6; 123.5; 118.8; 117.9; 113.5; 33.1; 25.8; 23.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 283 [M(³⁷Cl)+H]⁺ (7), 282 [M(³⁵Cl)+H]⁺ (7), 281 [M(³⁵Cl)+H]⁺ (20), 280 [M(³⁵Cl)]⁺ (6). Найдено, %: С 55.70; Н 4.74; N 9.91. C₁₃H₁₃ClN₂O₃. Вычислено, %: С 55.62; Н 4.67; N 9.98.

4-[2-(Аминокарбонил)-1H-индол-3-ил]бутановая кислота (7c). Выход 1.31 г (53%), светло-коричневый порошок, т. пл. 197–199 °С (MeOH). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3404 (OH), 3334 (NH₂), 1694 (C=O), 1637 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.82 (2H, м, CH₂); 2.23 (2H, т, ³*J* = 7.4, CH₂); 3.03 (2H, т, ³*J* = 7.4, CH₂); 7.02 (1H, т, ³*J* = 7.5, H Ar); 7.19 (1H, т, ³*J* = 7.2, H Ar); 7.36 (2H, уш. с, CONH₂); 7.37 (1H, д, ³*J* = 7.5, H Ar); 7.61 (1H, д, ³*J* = 8.0, H Ar); 11.13 (1H, с, NH); 12.01 (1H, уш. с, CO₂H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.3 (CO₂H); 163.1 (CONH₂); 135.0; 127.4; 126.9; 123.5; 119.5; 118.9; 118.5; 111.7; 33.3; 26.0; 23.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 247 [M+H]⁺ (56), 246 [M]⁺ (30). Найдено, %: С 63.49; Н 5.80; N 11.44. C₁₃H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: С 63.40; Н 5.73; N 11.38.

4-[2-(Аминокарбонил)-7-нитро-1*H*-индол-3-ил]-бутановая кислота (7d). Выход 0.64 г (22%), желтый порошок, т. пл. 240–242 °С (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3470 (ОН), 3222 (NH_2), 1651 (C=O), 1599 (C=O), 1508 (*as* NO_2), 1310 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.82 (2H, м, CH_2); 2.22 (2H, т, $^3J = 7.4$, CH_2); 3.13 (2H, т, $^3J = 7.4$, CH_2); 7.30 (1H, т, $^3J = 7.9$, H-5); 7.56 (1H, с) и 8.38 (1H, с, CONH_2); 8.21 (1H, д, $^3J = 7.8$, H Ar); 8.24 (1H, д, $^3J = 7.9$, H Ar); 11.36 (1H, с, NH); 12.04 (1H, уш. с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.3 (CO_2H); 162.0 (CONH_2); 132.7; 131.6; 129.4; 128.4; 127.6; 122.0; 121.2; 119.1; 33.3; 25.8; 23.0. Найдено, %: С 53.69; Н 4.64; N 14.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 53.61; Н 4.50; N 14.43.

4-[2-(Аминокарбонил)-6-нитро-1*H*-индол-3-ил]-бутановая кислота (7e). Выход 1.46 г (50%), желтый порошок, т. пл. 200–202 °С (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3435 (ОН), 3339 (NH_2), 3271 (NH), 1697 (C=O), 1666 (C=O), 1509 (*as* NO_2), 1335 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76–1.82 (2H, м, CH_2); 2.26 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 3.04 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.56 (1H, уш. с) и 7.78 (1H, уш. с, CONH_2); 7.83–7.85 (1H, м, H Ar); 7.89–7.91 (1H, м, H Ar); 8.29 (1H, с, H-7); 11.98 (1H, с, NH); 12.09 (1H, уш. с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.4 (CO_2H); 162.5 (CONH_2); 143.5; 133.3; 133.2; 132.0; 120.3; 118.1; 113.8; 108.6; 33.1; 25.9; 23.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 292 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (44). Найдено, %: С 53.70; Н 4.56; N 14.39. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 53.61; Н 4.50; N 14.43.

4-[2-(Аминокарбонил)-7-метил-4-нитро-1*H*-индол-3-ил]бутановая кислота (7f). Выход 1.38 г (45%), желто-зеленый порошок, т. пл. 230–232 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3456 (ОН), 3311 (NH_2), 1738 (C=O), 1648 (C=O), 1582 (*as* NO_2), 1326 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.58–1.63 (2H, м, CH_2); 2.11 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 2.60 (3H, с, CH_3); 3.07 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.15 (1H, д, $^3J = 7.8$, H Ar); 7.62 (1H, уш. с) и 7.78 (1H, уш. с, CONH_2); 7.65 (1H, д, $^3J = 7.8$, H Ar); 11.56 (1H, с, NH); 11.93 (1H, уш. с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.1 (CO_2H); 162.9 (CONH_2); 141.8; 136.3; 131.7; 129.0; 122.5; 117.6; 117.2; 117.0; 33.4; 26.6; 24.0; 17.1 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (30). Найдено, %: С 55.15; Н 4.89; N 13.83. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 55.08; Н 4.95; N 13.76.

4-[2-(Аминокарбонил)-5-нитро-1*H*-индол-3-ил]-бутановая кислота (7g). Выход 1.86 г (64%), бежевый порошок, т. пл. 280–282 °С (водн. ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3414 (ОН), 3307 (NH_2), 3229 (NH), 1683 (C=O), 1640 (C=O), 1519 (*as* NO_2), 1329 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.80–1.84 (2H, м, CH_2); 2.28 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 3.07 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.52 (1H, уш. с) и 7.70 (1H, уш. с, CONH_2); 7.55 (1H, д, $^3J = 9.0$, H-7); 8.07 (1H, д, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.2$, H-6); 8.67 (1H, д, $^4J = 2.2$, H-4); 11.94 (1H, с, NH); 12.09 (1H, уш. с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.4 (CO_2H); 162.5 (CONH_2); 140.7; 138.0; 130.7; 126.7; 120.5; 118.6; 117.2; 112.5; 33.1; 26.0; 22.9. Найдено, %: С 53.73; Н 4.62; N 14.48. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 53.61; Н 4.50; N 14.43.

4-[2-(Аминокарбонил)-5-бром-1*H*-индол-3-ил]-бутановая кислота (7h). Выход 0.72 г (21%), серый порошок, т. пл. 230–235 °С (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3426 (ОН), 3340 (NH_2), 3221 (NH), 1672 (C=O), 1643 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.73–1.80 (2H, м, CH_2); 2.24 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 2.98 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.29 (1H, д, $^3J = 8.6$, $^4J = 1.5$, H-6); 7.36 (1H, д, $^3J = 8.6$, H-7); 7.48 (2H, уш. с, CONH_2); 7.82 (1H, с, H-4); 11.43 (1H, с, NH); 12.09 (1H, уш. с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.4 (CO_2H); 162.5 (CONH_2); 133.4; 128.9; 128.2; 125.7; 121.6; 117.6; 113.7; 111.2; 33.2; 25.9; 22.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 [$\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}$] $^+$ (16), 325 [$\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{H}$] $^+$ (8). Найдено, %: С 48.13; Н 4.09; N 8.58. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 48.02; Н 4.03; N 8.62.

4-[2-(Аминокарбонил)-7-бром-5-нитро-1*H*-индол-3-ил]бутановая кислота (7i). Выход 2.01 г (55%), светло-коричневый порошок, т. пл. 280–282 °С (водн. ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3425 (ОН), 3388 (NH_2), 3153 (NH), 1684 (C=O), 1651 (C=O), 1528 (*as* NO_2), 1336 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.80–1.84 (2H, м, CH_2); 2.26 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 3.12 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.66 (1H, уш. с) и 8.03 (1H, уш. с, CONH_2); 8.26 (1H, д, $^4J = 1.5$, H Ar); 8.72 (1H, д, $^4J = 1.5$, H Ar); 11.76 (1H, с, NH); 12.14 (1H, с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 173.9 (CO_2H); 161.9 (CONH_2); 141.0; 137.1; 128.7; 127.2; 125.8; 121.6; 116.9; 104.7; 33.1; 25.9; 23.3. Найдено, %: С 42.25; Н 3.19; N 11.38. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 42.18; Н 3.27; N 11.35.

4-[2-(Аминокарбонил)-5-нитро-7-хлор-1*H*-индол-3-ил]бутановая кислота (7j). Выход 1.03 г (32%), светло-коричневый порошок, т. пл. 175–177 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3478 (ОН), 3339 (NH_2), 3230 (NH), 1693 (C=O), 1660 (C=O), 1565 (*as* NO_2), 1343 (*sym* NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.80–1.84 (2H, м, CH_2); 2.25 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 3.11 (2H, т, $^3J = 7.3$, CH_2); 7.67 (1H, уш. с) и 7.90 (1H, уш. с, CONH_2); 8.15 (1H, с, H Ar); 8.66 (1H, с, H Ar); 11.98 (1H, с, NH); 12.42 (1H, с, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 174.4 (CO_2H); 164.8 (CONH_2); 145.2; 140.0; 138.9; 125.5; 124.7; 118.0; 116.6; 112.7; 33.7; 26.1; 24.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})+\text{H}$] $^+$ (12), 327 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})$] $^+$ (7), 326 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})+\text{H}$] $^+$ (7), 325 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})$] $^+$ (5). Найдено, %: С 47.85; Н 3.69; N 12.99. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 47.94; Н 3.71; N 12.90.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры полученных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Авторы благодарны к. х. н. Н. Е. Борисовой за проведение экспериментов ЯМР. Спектры ЯМР записаны в лаборатории магнитной томографии и спектроскопии химического факультета МГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках госбюджетной темы № 0115U003159 "Новые синтетические методы дизайна азот- и серосодержащих биологически активных соединений".

Список литературы

1. Bhat, V.; Dave, A.; MacKay, J. A.; Rawal, V. H. In *The Alkaloids: Chemistry and Biology*; Elsevier, 2014, vol. 73, p. 65.
2. Heravi, M. M.; Rohani, S.; Zadsirjan, V.; Zahedi, N. *RSC Adv.* **2017**, 7, 52852.
3. Park, N. I.; Kim, J. K.; Park, W. T.; Cho, J. W.; Lim, Y. P.; Park, S. U. *Mol. Biol. Rep.* **2010**, 38, 4947.
4. Wang, F.-Q.; Yang, H.; He, B.; Jia, Y.-K.; Meng, S.-Y.; Zhang, C.; Liu, H.-M.; Liu, F.-W. *Tetrahedron* **2016**, 72, 5769.
5. Haase, A. F.; Greiner, H. E.; Seyfried, C. A. *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1991**, 343, 588.
6. Bartoszyk, G. D.; Hegenbart, R.; Ziegler, H. *Eur. J. Pharmacol.* **1997**, 322, 147.
7. Teng, X.; Degterev, A.; Jagtap, P.; Xing, X.; Choi, S.; Denu, R.; Yuan, J.; Cuny, G. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 5039.
8. Sundberg, R. J. *Indoles*; Academic Press: London, 1996.
9. Gribble, G. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1045.
10. Gilchrist, T. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2491.
11. Tokuyama, H. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2015**, 73, 1120.
12. Kotha, S.; Aswar, V. R.; Singhal, G. *Tetrahedron* **2017**, 73, 6436.
13. Park, J.; Kim, D.-H.; Das, T.; Cho, C.-G. *Org. Lett.* **2016**, 18, 5098.
14. Smith, J. M.; Moreno, J.; Boal, B. W.; Garg, N. K. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8954.
15. Zalznaya, E. V.; Farat, O. K.; Gorobets, N. Yu.; Markov, V. I.; Zubatyuk, R. I.; Mazepa, A. V.; Vashchenko, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 327. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 327.]
16. Bouveault, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1893**, 9, 368.
17. Kezdy F. J.; Jaz, J.; Bruylants, A. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1958**, 67, 687.
18. Wade, L. G., Jr.; Silvey, W. B. *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, 14, 357.
19. Sundberg, R. J. *Indoles*; Academic Press: London, 1996, p. 54.
20. Thummel, R. P.; Hegde, V. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1720.
21. Pete, B.; Parlagh, G. *Tetrahedron* **2004**, 60, 8829.
22. Pete, B.; Töke, L. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3373.
23. Pete, B.; Parlagh, G. A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2537.
24. Heinrich, T.; Böttcher, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 2681.
25. Maas, G. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley and Sons, Inc., **2001**, p. 1–4.
26. Murphyt, W. H.; Jenkins, G. L. *J. Am. Pharm. Assoc.* **1943**, 32, 83.
27. Pete, B.; Varga, F.; Kovács, J. A. *J. Heterocycl. Chem.* **2004**, 42, 615.
28. Филипс, Р.; Адамс, Р. *Органические реакции*; Изд-во иностр. лит.: Москва, 1963, т. 10, с. 148.
29. Ponticello, G. S.; Baldwin, J. J.; Lumma, P. K.; McClure, D. E. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4236.
30. Bischoff, C.; Herma, H. *J. Prakt. Chem.* **1976**, 318, 773.
31. Markov, V. I.; Farat, O. K. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 925. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 995.]