

А. М. Королев, Л. Н. Юдина, Э. И. Лажко,  
М. И. Резникова, М. Н. Преображенская

### ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ФОРМИЛИНДОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ

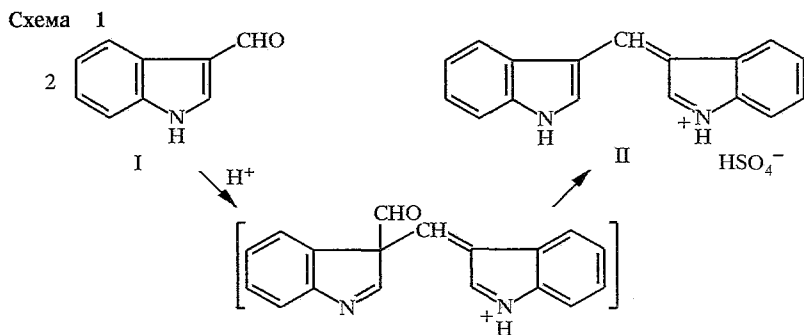
3-Формилиндол под действием кислот образует уророзеин (соль ди(индол-3-ил)метиля), который нестабилен в растворах и распадается с образованием ряда производных индола, среди которых преобладают 6-(индол-3-ил)-5Н,7Н-индоло [2,3-*b*]карбазол и соль три(индол-3-ил)метиля. N,N'-Диметилуророзеин в растворах также образует смесь производных индола, из которой были выделены соль три(1-метилиндол-3-ил)метиля, 5Н,11Н-диметилиндоло [3,2-*b*]карбазол и его 6-(1-метилиндол-3-ил) производное.

3-Формилиндол широко используется как исходный материал для получения различных биологически активных веществ, вступая в частности в реакции конденсации с различными соединениями с активной метиленовой группой [1]. Однако алкил- и ариальдегиды (в том числе и 3-формилиндол) сами способны атаковать третье положение 3-формилиндола (*ipso*-замещение) с образованием замещенных метилидениндолининов и алкил- или арилзамещенных индолокарбазолов [1, 2]. Можно ожидать, что превращения 3-формилиндола в сильных кислотах приведут к различным индолокарбазолам, включая биологически важный 5Н,11Н-индоло [3,2-*b*]карбазол и его 5,11-дегидропроизводное.

За последние десять лет конденсированные карбазолы привлекли к себе значительное внимание исследователей. 5Н,11Н-Индоло [3,2-*b*]карбазол интересен тем, что он аффинно связывается с Ah-рецептором, также как и известный ксенобиотик тетрахлордibenзодиоксин [3]. Комплекс диоксина с Ah-рецептором регулирует экспрессию гена монооксигеназы цитохрома P-450. Возможность эффективного связывания 5Н,11Н-индоло [3,2-*b*]карбазола и тетрахлордibenзодиоксина с одними и теми же рецепторами определяется близкими размерами обеих молекул и их планарностью [4, 5]. 5Н,11Н-Индоло [3,2-*b*]карбазол является единственным известным к настоящему времени природным веществом, связывающимся с рецептором тетрахлордibenзодиоксина. Природным источником индолокарбазола является алкалоид глюкобрассидин, которым богаты все виды семейства крестоцветных [6]. Источником производных индолокарбазола, способных взаимодействовать с Ah-рецептором, может быть также триптофан, разлагающийся в желудочно-кишечном тракте под действием бактерий [7]. Все изложенное выше делает изучение свойств индолокарбазола весьма актуальным. В отличие от производных индоло [1,2-*a*]карбазолов, химические свойства и методы получения индоло [3,2-*b* и 2,3-*b*]карбазолов остаются сравнительно мало изученными [8, 9].

В настоящей работе исследовались вещества, образующиеся из 3-формилиндола (I) при действии сильных кислот. В 1950 г. нагреванием индола I в разбавленной серной кислоте было получено нерастворимое соединение, названное уророзеином, которому первоначально была приписана структура 5,11-дегидроиндоло [3,2-*b*]карбазола [10], но в 1952 г. было показано, что в действительности в этих условиях образуется соль ди(индол-3-ил)метиля (II), которую и стали называть уророзеином [11]. Химические свойства ди(индол-3-ил)метиловых солей оставались мало изученными.

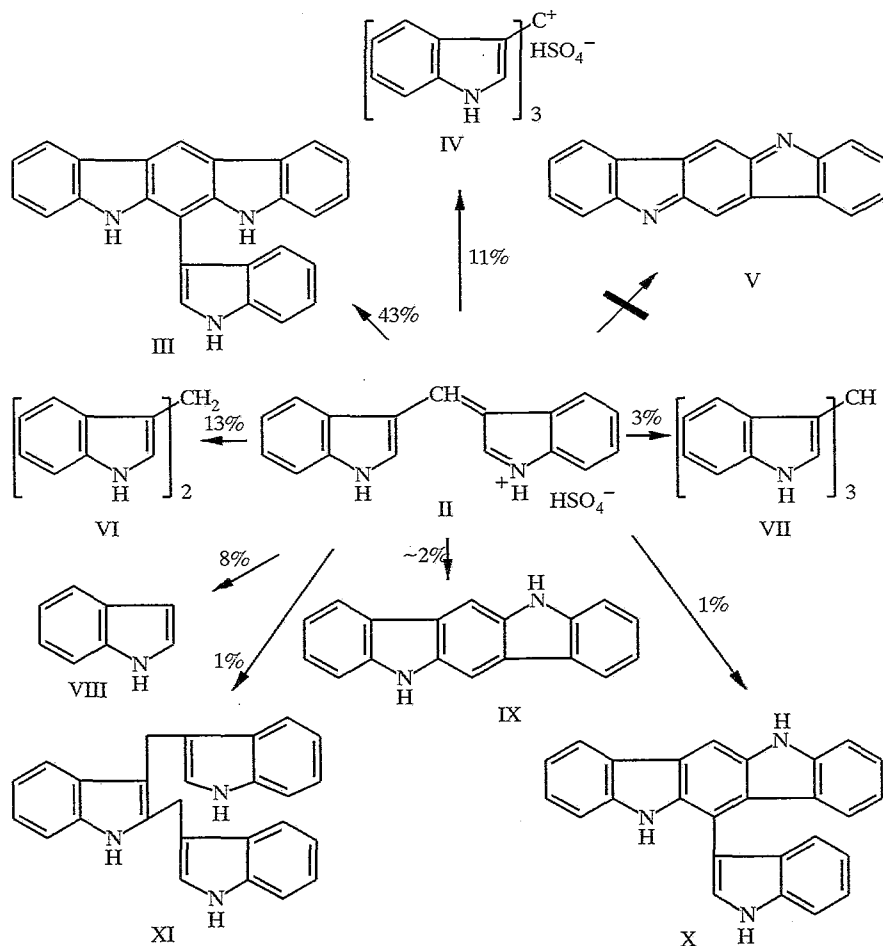
Мы получили уророзеин II из 3-формилиндола I по описанному методу (схема 1) и показали, что он стабилен в метанольном растворе в присутствии сильных кислот при pH < 1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCOOH) даже при кипячении в



течение нескольких часов, но неустойчив в метаноле или ледяной уксусной кислоте без добавления сильных кислот и спонтанно распадается уже при комнатной температуре, образуя смесь индолсодержащих соединений. Полученные в обоих случаях смеси удалось разделить методом ВЭЖХ и показать, что состав компонентов, образующихся в метаноле и в уксусной кислоте после 24 ч хранения раствора, примерно одинаков (времена удерживания ( $R_t$ ) продуктов реакции представлены в табл. 1).

Продукты трансформации уророзина были выделены последовательно колоночной и препаративной тонкослойной хроматографией и идентифицированы с использованием методов спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии (схема 2). Колоночной хроматографией с выходом до 43%, был выделен

Схема 2



## Свойства полученных соединений

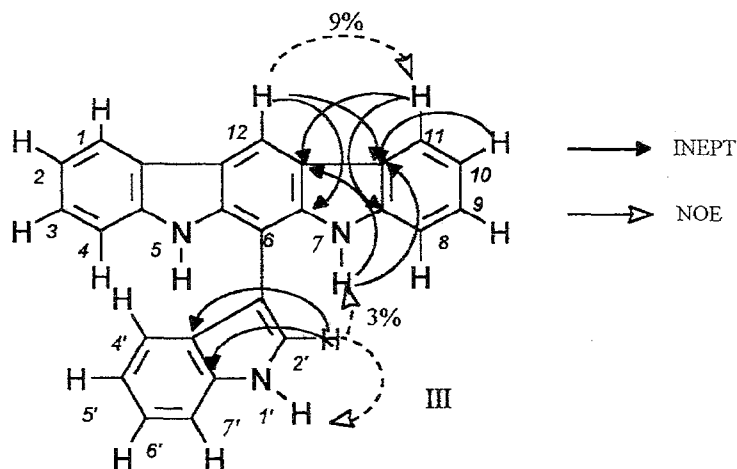
Соединение	Электрофоретическая подвижность по отношению к фуксину	$R_f$ (система)*	ВЭЖХ $R_f$ (мин) <sup>3</sup>	Брутто-формула	Молекулярная масса	$[M-1]^+$ , $M^+$ , $[M+1]^+$ , $m/z$ (найденно масс-спектрометрич. методами) ( $I_{отн}$ ), %	$M^+$ , найденная методом ЭУ, масс-спектрометрией высокого разрешения
II (катион)	0,31	0,87 (А), 0,72 (Б)	11,88	$C_{17}H_{13}N_2$	245	243 (ЭУ, ББА)	
III	0	0,36 (Б), 0,35 (В), 0,44 (Г)	17,44	$C_{26}H_{17}N_3$	371,1422	371 (ЭУ)	371,135, 372,139
IV (катион)	0,48	0,28 (А)	14,40	$C_{25}H_{18}N_3$	360	359 (хим. ионизация), 358 (ЭУ), 360 (ББА)	
VI* <sup>2</sup>	0	0,86 (А), 0,47 (Б), 0,49 (В)	6,44	$C_{17}H_{14}N_2$	246	245, 246 (ЭУ)	
VII* <sup>2</sup>	0	0,82 (А), 0,23 (Б), 0,34 (В)	8,28	$C_{25}H_{19}N_3$	361	361 (ЭУ)	
VIII* <sup>2</sup>	0	0,79 (Б), 0,72 (В)	3,39	$C_8H_7N$	117		
IX* <sup>2</sup>	0	0,60 (В), 0,53 (Г)	2,64	$C_{18}H_{12}N_2$	256	256 (ЭУ)	
X	0	0,46 (Б), 0,41 (В)	10,44	$C_{26}H_{17}N_3$	371	371 (ЭУ)	
XI	0	0,46 (В)		$C_{26}H_{21}N_3$	375	375; 257 (М-индол); 245, 130, 117 (ЭУ)	
XIII (катион)	0,35	0,71 (А), 0,36 (Б)	—	$C_{17}H_{11}Br_2N_2$	403	403 (ББА)	
XIV (катион)	0,30	0,17 (А)	—	$C_{25}H_{15}Br_3N_3$	597	594 (80%), 596 (100%), 597 (82%), 598 (85%) (ББА)	
XV	0	0,70 (Б)	—	$C_{17}H_{12}Br_2N_2$	404	402 (55%), 403 (65%), 404 (100%), 405 (40%), 406 (50%) (ЭУ)	
XVII (катион)	0,54	0,91 (А), 0,50 (В)		$C_{19}H_{17}N_2$	273	273 (ББА)	
XVIII (катион)	0,43	0,20 (А)	16,27	$C_{28}H_{24}N_3$	402,1970	402 (ББА)	403,205
XIX	0	0,86 (Б), 0,66 (В)	18,14	$C_{29}H_{23}N_3$	413,1892	413 (ЭУ)	413,192
X	0	0,88 (Б), 0,75 (В)	11,41	$C_{20}H_{16}N_2$	284	284, 269 (М-Ме), 254 (М-2Ме) (ЭУ)	

\* Системы ТСХ: А —  $CHCl_3$ — $MeOH$ , 10 : 1; Б —  $CHCl_3$ ; В — петролейный эфир —  $EtOAc$ , 3 : 1; Г — толуол.  
<sup>2</sup> Идентифицировано сравнением с заводским образцом по данным ТСХ и спектроскопии ЯМР или масс-спектрометрии.  
<sup>3</sup> См. Экспериментальную часть.

6-(индол-3-ил)-5Н,7Н-индоло[2,3-*b*]карбазол (III). Его структура была установлена по присутствию молекулярного иона этого соединения в масс-спектре электронного удара высокого разрешения и с помощью спектроскопии ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Сигналы были отнесены с использованием HETCOR, COSY. На схеме 3 зачерненными стрелками показаны основные отнесения сигналов, основанные на использовании селективного переноса поляризации (INEPT), а незачерненные стрелки показывают, как была определена пространственная близость протонов с использованием разностной спектроскопии (NOE).

Ярко-оранжевая соль три(индол-3-ил)метилия (IV) была выделена с 11% выходом. Это соединение ранее было получено окислением три(индол-3-ил)метана [12], однако сигналы протонов в его спектре ПМР не были отнесены и поэтому опубликованные ранее данные не могли быть использованы для его идентификации.

Схема 3



В спектре ПМР соли IV наблюдаются сигналы четырехспиновой системы АМХУ и синглет при 8,1 м. д. Соль IV является заряженным соединением, о чем свидетельствуют данные электрофореза. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения IV была найдена константа  $^1J_{\text{C}-\text{NH}} = 189,6$  Гц, характерная для N—C—H структурного фрагмента индольного производного [13]. В FAB-MS соединения IV наблюдался пик молекулярного иона.

5,11-Дидегидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (V) ранее был получен окислением 5Н,11Н-индоло[3,2-*b*]карбазола с использованием  $\text{PbO}_2$  [14]. Сравнение спектров ПМР всех выделенных соединений со спектром ПМР заведомого индолокарбазола V показало, что этот продукт при распаде уророзеина не образуется.

Препаративной ТСХ были выделены ди(индол-3-ил)метан (VI) и три(индол-3-ил)метан (VII) с выходами соответственно 13 и 3%. Структуры соединений VI и VII были установлены сравнением их спектров ЯМР и масс-спектров со спектрами заведомых образцов [15, 16]. Присутствие незамещенного индола VIII было показано методами ТСХ и ВЭЖХ.

Флуоресцирующий индоло[3,2-*b*]карбазол (IX) был выделен препаративной ТСХ из наименее полярной фракции, полученной при колоночной хроматографии реакционной смеси. Соединение было идентифицировано сравнением спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  со спектрами заведомого образца [6].

6-(Индол-3-ил)-5Н,11Н-индоло[3,2-*b*]карбазол (X) был выделен с выходом 1%. Его структура установлена с помощью масс-спектрометрии и спектроскопии ПМР. Спектр ПМР соединения X типичен для несимметричного индолсодержащего 6-замещенного 5Н,11Н-индоло[3,2-*b*]карбазола и представлен тремя сигналами групп NH при 10,34, 11,11 и 11,57 м. д.,

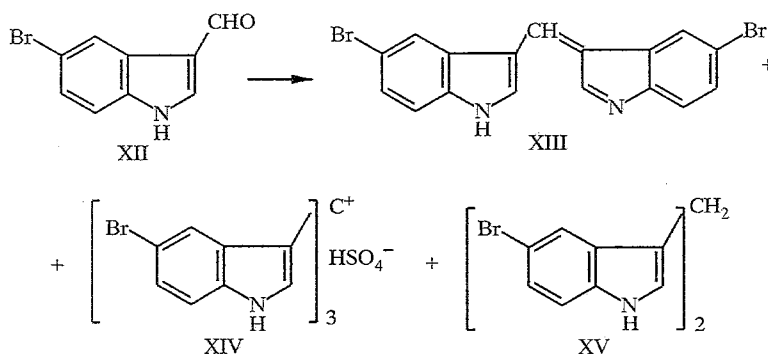
последний из которых связан спин-спиновым взаимодействием с дублетом при 7,70 м. д., а также характерным синглетом при 8,12 м. д. и сигналами трех четырехспиновых систем типа АМХУ (6 дублетов и 6 триплетов).

С очень небольшим выходом был выделен и 2,3-дискатилиндол (XI), который ранее был получен при кислотной деградации 3-гидрокси метилиндола [16].

При нагревании раствора 3-формилиндола в серной кислоте в присутствии метанола образуется смесь, содержащая те же компоненты, что и смесь, образующаяся при распаде уророзеина, но в этом случае среди продуктов реакции преобладает соединение IV (25%).

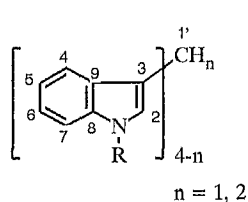
Аналогично получению уророзеина из формилиндола I из 5-бром-3-формилиндола (XII) с выходом 72% был получен 5,5'-дибромуророзеин (XIII), который тоже распадается в растворе, но в более жестких условиях, чем сам уророзеин II (либо при выдерживании в метанольном растворе в течение 3 сут, либо при кипячении в течение 2 ч). Было показано с помощью масс-спектрометрии электронного удара, что в продуктах распада присутствует вещество с массой трибром(индолил)индолокарбазола с характерным для наличия трех атомов брома распределением пиков, но количество полученного вещества было слишком незначительно для проведения более детальных исследований. При распаде 5-бром-3-формилиндола в смеси 35% серной кислоты и метанола (1 : 2) в качестве основного продукта с выходом 32% была выделена ярко-желтая соль три(5-броминдол-3-ил)метилия (XIV), а в ходе деградации соединения XIII образовывался набор не менее чем из 10 веществ, в котором помимо соли XIV был также идентифицирован ди(5-броминдол-3-ил)метан (XV) с выходом около 10% (схема 4). Свойства соединений XIII, XIV и XV приведены в табл. 1 и 2.

Схема 4

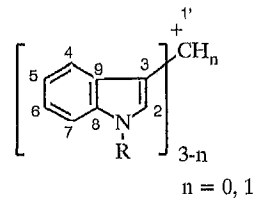


1-Метил-3-формилиндол (XVI) был превращен в N,N'-диметилуророзеин (XVII) нагреванием в разбавленной серной кислоте. Нагревание индола XVI в смеси метанола с серной кислотой не привело к образованию соли три(1-метилиндол-3-ил)метилия (XVIII), но вновь дало уророзеин XVII в качестве основного продукта реакции. Соединение XVII оказалось гораздо более стабильным в растворе, чем уророзеин II, и распалось только при нагревании в метанольном растворе при 50...60 °С в течение нескольких часов. Данные ВЭЖХ продуктов распада метанольного раствора уророзеина XVII представлены в табл. 1. Основным продуктом реакции является соль три(1-индол-3-ил)метилия (XVIII). Были также выделены 5N,11N-диметил-6-(1-метилиндол-3-ил)индоло[3,2-*b*]карбазол (XIX) и 5N,11N-диметилиндоло[3,2-*b*]карбазол (XX) (схема 5). Строение карбазола XX было подтверждено сравнением с заведомым образцом, полученным метилированием (CH<sub>3</sub>I, NaNH) индоло[3,2-*b*]карбазола (IX) ранее описанным методом [14]. Строение вещества XIX было установлено с помощью масс-спектрометрии электронного удара, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, NOE и INEPT экспериментов (схема 6).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (400 МГц и 100,6 МГц) соединений II, IV, VI, VII, XIII, XIV, XV, XVII, XVIII

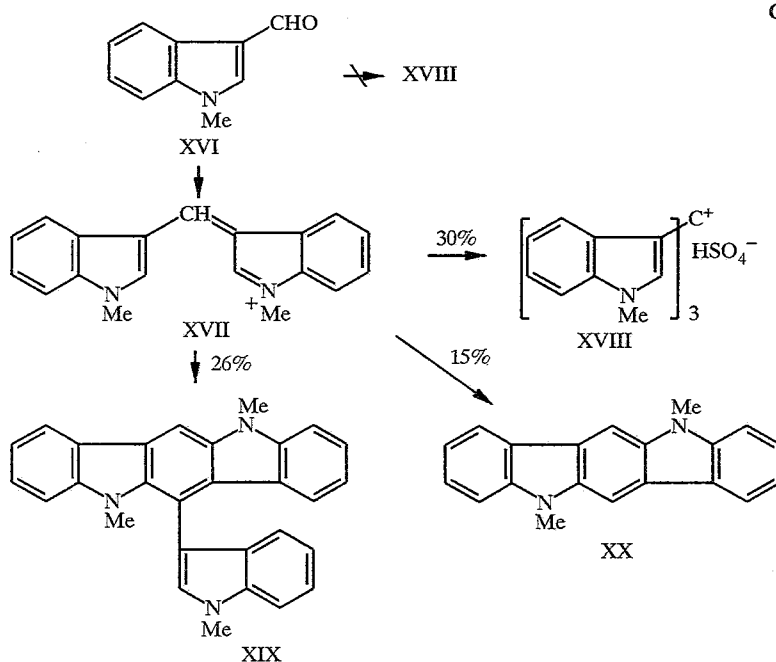


VI, VII, XV

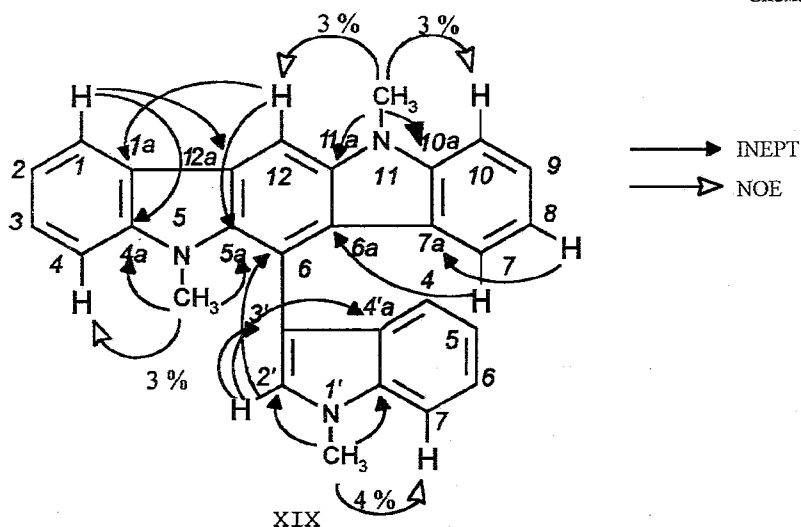


II, IV, XIII, XIV, XVII, XVIII

Соединение	Растворитель	NH или N=Me	$\frac{2\text{-H}}{2\text{-C}}$	3-C	$\frac{4\text{-H}}{4\text{-C}}$	$\frac{5\text{-H}}{5\text{-C}}$	$\frac{6\text{-H}}{6\text{-C}}$	$\frac{7\text{-H}}{7\text{-C}}$	$\frac{1'\text{-H}}{1'\text{-C}}$	8-C	9-C
II	CD <sub>3</sub> OD		9,04		8,15	7,48...7,52		7,64	9,32		
IV	CD <sub>3</sub> OD		$\frac{8,10}{142,94}$	121,32	$\frac{7,01}{122,30}$	$\frac{7,05}{124,30}$	$\frac{7,34}{126,00}$	$\frac{7,67}{114,70}$	$\frac{161,09}{161,09}$	141,09	128,30
VI	CDCl <sub>3</sub>	7,90	$\frac{6,93}{122,16}$	115,73	$\frac{7,62}{119,18}$	$\frac{7,08}{119,18}$	$\frac{7,18}{121,90}$	$\frac{7,35}{111,01}$	$\frac{4,24}{21,22}$	136,47	127,58
VII	DMCO-D <sub>6</sub>	10,69	$\frac{6,91}{123,04}$	118,16	$\frac{7,37}{117,77}$	$\frac{6,83}{119,10}$	$\frac{6,99}{120,45}$	$\frac{7,31}{111,20}$	$\frac{6,03}{30,77}$	136,44	126,63
XIII	DMCO-D <sub>6</sub>	12,27	8,33		8,21	—	7,38	7,49	9,92		
XIV	CD <sub>3</sub> OD		8,05		7,07	—	7,42	7,57			
XV	CD <sub>3</sub> OD		6,96		7,59	—	7,14	7,23	4,10		
XVII	DMCO-D <sub>6</sub>	4,10	9,33		7,80	7,52...7,58		8,34	9,38		
XVIII	DMCO-D <sub>6</sub>	4,10	8,44		7,00	7,13	7,42	7,79			



Следует отметить, что при трансформации уророзеина происходило образование производных индоло[2,3-*b*]карбазола, в то время как среди продуктов трансформации *N,N'*-диметилуророзеина выделены только производные индоло[3,2-*b*]карбазола, что можно объяснить стерическими затруднениями, вызываемыми *N*-метильной группой.



Трансформация уророзеина II и 3-формилиндола I приводила к образованию одинаковых компонентов смесей, однако пути деградации соединений I и II различны, поскольку индол I реагирует в сильноокислой среде, в которой уророзеин II стабилен. В растворе непротонированный уророзеин неустойчив и легко подвергается разрыву (индол)-СН связи, в то время как (индол)-СН связь в 3-формилиндоле разрывается только после моно- или дипротонирования.

Недавно было показано, что в суперкислотах, катализирующих реакцию замещенных бензальдегидов с бензолом, ключевым шагом является трансалкилирование [17]. Связь (С-ароматический)—(С-формильный) в дипротонированном бензальдегидном производном разрывается и образуется трифенилметан, последующее диспропорционирование которого приводит к образованию дифенилметана и трифенилметанола (через катион трифенилметилия). Для производного индола, являющегося электроноизбыточным гетероциклом, *транс*-алкилирование может происходить в более мягких условиях и не нуждается в присутствии суперкислот. К тому же соответствующий трииндолилметилий-катион стабилен и может быть выделен в виде, например, гидросульфата. Нельзя исключить, что уророзеины также образуются как интермедиаты в реакции 3-формилиндолов в кислотах, но их последующие превращения в этом случае происходят путем взаимодействия с 3-формилиндолами или продуктами их деградации. Кажется вероятным, что 5Н,11Н-индоло[3,2-*b*]карбазол образуется с участием скатильного катиона через промежуточный 6,10-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол. Важную роль в этих превращениях играет внутри- и межмолекулярный перенос гидрид-иона, приводящий к образованию ди- и трииндолилметанов, 6,10-дигидро-5Н,11Н-индолокарбазола и 5Н,11Н-индолокарбазола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измерены на спектрометре Varian VXR-400 с рабочей частотой 400 МГц для ЯМР  $^1\text{H}$  и 100,6 МГц для ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Масс-спектры электронного удара и бомбардировкой быстрыми атомами получены на приборе SSQ 710 Finnigan. ВЭЖХ анализы проведены на приборе Shimadzu HPLC (LC 10 series) на колонке Diasorb C-16 (BioChemMack, Russia); размер частиц 7 мкм, вводимый объем 10 мл с использованием изменяющейся длины волны и УФ детектором при 280 нм. Элюирование проводилось градиентом ацетонитрила с 55 —80% в 0,01М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pH 2,6, в течение 25 мин. Скорость потока 1,0 и 2,0 мл/мин для продуктов деградации соединений II и XIII соответственно. Аналитическую ТСХ проводили на пластинках Merck Kieselgel F254 в системах:  $\text{CHCl}_3$ —MeOH 10 : 1 по объему (А);  $\text{CHCl}_3$  (Б); петролейный эфир — EtOAc 3 : 1 (В); толуол (Г). Препаративную ТСХ проводили на стеклянных пластинах (20×20 см; 0,5 мм) с силикагелем Kieselgel 60 F254 (Merck) в тех же системах. Для колоночной хроматографии использовался силикагель Merck Kieselgel 60.

**Распад уророзеина II в растворе.** Раствор уророзеина II (150 мг) в 150 мл метанола оставляют на ночь и затем упаривают, остаток наносят на короткую колонку для флеш-хроматографии. Неполярную бесцветную флуоресцирующую фракцию элюируют  $\text{CHCl}_3$ , а цветные продукты — системой  $\text{CHCl}_3$ —MeOH 10 : 1 —2 : 1). Компоненты бесцветной флуоресцирующей фракции разделяют затем препаративной ТСХ в системе В с выделением соединений III, VI ( $R_f$  0,49), VII ( $R_f$  0,34), IX ( $R_f$  0,60) и X. Соль трииндолилметилия IV выделяют из фракции с колонки, содержащей цветные продукты, препаративной ТСХ в системе А.

**6-(Индол-3-ил)-5Н,7Н-индоло[2,3-*b*]карбазол (III)** был выделен с выходом 43%.  $T_{\text{пл}}$  172...174 °С (с разл.). Найдено, %: С 83,54; Н 4,51; М 371,1356.  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 84,07; Н 4,61; М 371,1422. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : (DMCO- $D_6$ ) 7,02 (1Н, т,  $J_{4,5} = 7,8$ ,  $J_{5,6} = 7,8$  Гц, 5'-Н); 7,13 (2Н, т,  $J_{1,2} = 7,9$ ,  $J_{2,3} = 7,9$  Гц, 2-Н/10-Н); 7,21 (1Н, т,  $J_{5',6'} = 8,0$ ,  $J_{6',7'} = 8,0$  Гц, 6'-Н); 7,23 (1Н, д,  $J_{4,5} = 7,8$  Гц, 4'-Н); 7,26 (2Н, т,  $J_{2,3} = 7,8$ ,  $J_{3,4} = 7,8$  Гц, 3-Н/9-Н); 7,40 (2Н, д,  $J_{4,5} = 7,9$  Гц, 4-Н/8-Н); 7,59 (1Н, д,  $J_{6',7'} = 8,0$  Гц, 7'-Н); 7,76 (1Н, д,  $J_{2\text{-H},\text{N-H}} = 2,4$  Гц, 2'-Н); 8,17 (2Н, д,  $J_{1,2} = 7,9$  Гц, 1-Н/11-Н); 8,79 (1Н, с, 12-Н); 10,42 (2Н, шир. с, 5-Н/7-Н); 11,57 м. д. (1Н, шир. д, 1'-Н). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 107,96 (3'-С); 109,57 (12-С); 110,85 (4-С/8-С); 111,79 (7'-С); 117,33 (12а-С); 118,10 (2-С/10-С); 119,15 (1-С/11-С) (5'-С); 119,57 (4'-С); 121,35 (6'-С); 123,5 (1а-С); 124,11 (3-С/9-С); 125,34 (2'-С); 126,66 (3'а-С); 136,71 (7а'-С); 138,95 (5а-С/6а-С) и 140,61 м. д. (4а-С/7а-С).

**6-(Индол-3-ил)-5Н,11Н-индоло[3,2-*b*]карбазол (X)** выделен с выходом 1...2%.  $T_{\text{пл}}$  144...146 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMCO- $D_6$ ): 11,57 (1Н, с,  $J_{2\text{H},\text{NH}} = 2,4$  Гц, 1'-Н), 11,11 (1Н, с, N-Н), 10,34 (1Н, с, N-Н), 8,20 (1Н, д), 8,12 (1Н, с), 7,70 (1Н, д,  $J_{2'\text{H},\text{NH}} = 2,40$  Гц, 2'-Н), 7,60



(1H, д), 7,41 (1H, д), 7,40 (1H, д), 7,30 (1H, т), 7,21 (1H, т), 7,18 (1H, т), 7,10 (1H, т), 6,99 (1H, д), 6,98 (1H, д), 6,90 (1H, д), 6,66 м. д. (1H, т).

Кислотная трансформация 3-формилиндола (I). Раствор (1 г) 3-формилиндола в смеси 30 мл 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 мл метанола кипятят 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат экстрагируют хлороформом, экстракт упаривают и объединяют с осадком. Компоненты полученной смеси разделяют, как описано выше.

N,N-Диметилуророзеин (XVII) разлагают аналогично разложению уророзеина II, за исключением того, что метанольный раствор соединения XVII кипятят 5...7 ч. Хроматографическое разделение, аналогичное описанному выше для соединения II, дало соединения XVIII, XIX и XX.

5N,11N-Диметил-6-(1-метилиндол-3-ил)индоло[3,2-*b*]карбазол (XIX) был выделен с выходом 26%. T<sub>пл</sub> 268...270 °C (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: (DMCO-D<sub>6</sub>) 3,32 (3H, с, 5-NCH<sub>3</sub>); 3,98 (3H, с, 11-NCH<sub>3</sub>); 4,02 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 6,75 (1H, т, J<sub>7,8</sub> = 7,9, J<sub>8,9</sub> = 7,9 Гц, 8-Н); 6,83 (1H, д, J<sub>7,8</sub> = 7,8 Гц, 7-Н); 7,04 (1H, т, J<sub>4',5'</sub> = 7,8, J<sub>5',6'</sub> = 7,8 Гц, 5'-Н); 7,23 (1H, т, J<sub>1,2</sub> = 7,8, J<sub>2,3</sub> = 7,8 Гц, 2-Н); 7,24 (1H, шир. с, 2'-Н); 7,27 (1H, д, J<sub>4',5'</sub> = 8,0 Гц, 4'-Н); 7,28 (1H, д, J<sub>4,5</sub> = 7,9 Гц, 4-Н); 7,32 (1H, т, J<sub>5',6'</sub> = 7,9, J<sub>6',7'</sub> = 7,9 Гц, 6'-Н); 7,32 (1H, т, J<sub>8,9</sub> = 7,9, J<sub>9,10</sub> = 7,9 Гц, 9-Н); 7,34 (1H, д, 10-Н); 7,46 (1H, т, J<sub>2,3</sub> = 7,8, J<sub>3,4</sub> = 7,8 Гц, 3-Н); 7,54 (1H, д, 7'-Н); 8,09 (1H, с, 12-Н); 8,25 м. д. (1H, д, J<sub>1,2</sub> = 7,9 Гц, 1-Н). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 29,29 (5-NCH<sub>3</sub>); 31,53 (11-NCH<sub>3</sub>); 33,16 (1'-NCH<sub>3</sub>); 97,60 (12-C); 107,54 (10-C); 108,33 (4-C); 109,29 (7'-C); 111,68 или 110,82 (6-C); 110,82 (или 111,68) (3'-C); 117,67 (8-C); 118,05 (2-C); 119,85 (5'-C); 119,86 (1-C); 122,26 (4'-C); 122,71 (6а-C); 122,71 (6а-C); 123,23 (7а-C); 123,26 (12а-C); 123,58 (1а-C); 125,65 (3-C); 122,26 (7-C); 127,06 (6'-C); 128,29 (2'-C); 129,64 (3'а-C); 135,96 (5а-C); 136,65 (11а-C); 136,82 (7'а-C); и 143,08 м. д. (4а-C).

5N,11N-Диметилиндоло[3,2-*b*]карбазол (XX) был выделен с выходом 15%. Образец идентичен (по ТСХ и спектру ПМР) заводскому образцу 5N,11N-диметилиндоло[3,2-*b*]карбазола [14].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Remers W. *Indoles* / Ed. W. J. Houlihan. — Part III. — New York; Chichester; Brisbane; Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1979. — P. 357.
2. Black D. *Stc* // *Tetrahedron*. — 1995. — Vol. 51. — P. 11801.
3. Gillner M., Bergman J., Cambillau C., Fernström B., Gustaffson J.-A. // *Mol. Pharmacol.* — 1985. — Vol. 28. — P. 357.
4. Gillner M., Bergman J., Cambillau C., Alexandersson M., Fernström B., Gustaffson J.-A. // *Mol. Pharmacol.* — 1993. — Vol. 44. — P. 336.
5. Grose K. R., Bjeldanes L. F. // *Chem. Res. Toxicol.* — 1992. — Vol. 5. — P. 188.
6. Preobrazhenskaya M. N., Korolev A. M., Lazhko E. I., Aleksandrova L. G., Bergman J., Lindröm J.-O. // *J. Food Chem.* — 1993. — Vol. 48. — P. 57.
7. Rannug U., Rannug A., Sjöberg U., Westerholm R., Bergman J. // *Chem. Biol.* — 1995. — Vol. 2. — P. 841.
8. Bergman J., Pelcman B. // *Pure and Appl. Chem.* — 1990. — Vol. 62. — P. 1967.
9. Kistenmacher A., Muillen K. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1992. — Vol. 29. — P. 1237.
10. Fearon W. R., Boggust W. A. // *Biochem. J.* — 1950. — Vol. 46. — P. 62.
11. Harley-Mason J., Bullock K. // *Biochem. J.* — 1952. — Vol. 51. — P. 430.
12. Von Pindur Ulf, Müller J. // *Chem. Ztg.* — 1985. — Bd 109. — S. 265.
13. Morales-Rios M. S., Espineira J., Joseph-Nathan // *Magn. Res. Chem.* — 1987. — Vol. 25. — P. 377.
14. Hünig S., Steinmetzer H. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1976. — S. 1090.
15. Grose K., Bjeldanes L. F. // *Chem. Res. Toxicol.* — 1992. — Vol. 5. — P. 188.
16. Calvaire A., Palland R. // *C. R. Acad. Sci. Paris.* — 1964. — Vol. 258. — P. 609.
17. Saito S., Ohwada T., Shudo K. // *J. Org. Chem.* — 1996. — Vol. 61. — P. 8089.