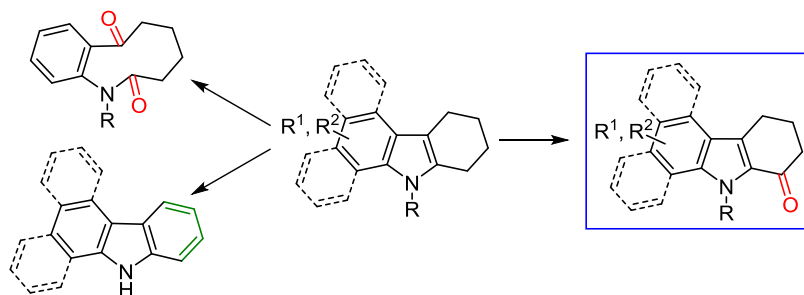


## Хемо- и региоселективное окисление замещенных 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолов

Сергей Г. Михалёнок<sup>1</sup>, Александр И. Савельев<sup>1\*</sup>,  
Нина М. Кузьменок<sup>1</sup>, Владимир С. Безбородов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, Минск 220006, Республика Беларусь  
e-mail: savelyevalexander1996@gmail.com

Поступило 9.02.2022  
Принято после доработки 26.07.2022



Хемо- и региоселективным окислением замещенных 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолов получены 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-оны или 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дионы в зависимости от природы выбранного окислителя. В случае бензоконденсированных тетрагидрокарбазолов основным направлением процесса являлась полная ароматизация полициклической системы. В ходе исследований процесса окисления кроме влияния природы субстрата была изучена роль различных окислителей, растворителей и концентрации реагентов.

**Ключевые слова:** гипервалентные соединения иода, диоксид селена, 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дионы, 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолы, 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-оны, окисление, реакция Райли, хемо- и региоселективность.

В последнее время активизировался интерес исследователей к производным тетрагидрокарбазола, которым, как оказалось, присущ широкий спектр биологической активности: они проявляют антибактериальное,<sup>1,2</sup> противогрибковое,<sup>3</sup> противораковое,<sup>4,5</sup> гипогликемическое и гипополипидемическое<sup>6</sup> действие. Для производных тетрагидрокарбазола характерно наличие оксигенированного или аминированного положения 1 в частично насыщенном цикле трициклической системы.

Для функционализации положения 1 тетрагидрокарбазолов весьма перспективными можно рассматривать соответствующие тетрагидрокарбазолы, позволяющие в мягких условиях перейти к разнообразным функционализированным тетрагидрокарбазолам.<sup>7–9</sup>

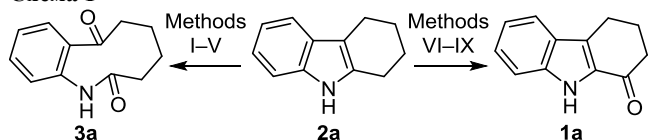
В литературе описаны результаты действия ряда окислителей на тетрагидрокарбазол, к числу которых относятся гипервалентные соединения иода,<sup>10,11</sup> перекись водорода,<sup>12</sup> органические гидропероксиды,<sup>13</sup> оксид селена(IV),<sup>14–16</sup> хлорхромат пиридиния.<sup>17</sup>

В этой связи цель настоящей работы состояла в разработке препаративного метода синтеза 2,3,4,9-тетра-

гидро-1*H*-карбазол-1-онов **1a–f** прямым региоселективным оксигенированием 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолов **2a–f**. Исходные тетрагидрокарбазолы **2a–f**, различающиеся характером и положением заместителей в ароматическом цикле, получены реакцией замещенных фенилгидразинов с циклогексаноном по методу Фишера.<sup>18</sup>

С учетом литературных данных для выбора оптимального окислителя в качестве модельного субстрата был использован тетрагидрокарбазол **2a**. Установлено, что в зависимости от используемого окислителя и условий процесса меняется реакционный центр субстрата, следствием чего является образование различных продуктов. Реакция может протекать по кратной связи циклогексенового цикла с ее расщеплением и выделением 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-диона **3a** или по положению 1 с образованием 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **1a** (схема 1). Так, при взаимодействии тетрагидрокарбазола **2a** с периодной кислотой, периодатом натрия в присутствии серной кислоты, перекисью водорода в присутствии

Схема 1



Method I:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{SeO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$  (14%)  
 Method II:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}(\text{MeCOO})_2$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $50^\circ\text{C}$  (16%)  
 Method III:  $\text{NaIO}_4$  (solid),  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$  (18%)  
 Method IV:  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$  (24%)  
 Method V:  $\text{NaIO}_4$  (solution),  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$  (62%)  
 Method VI:  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$  (5%)  
 Method VII:  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$  (16%)  
 Method VIII:  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$  (24%)  
 Method IX:  $\text{SeO}_2$ , dioxane,  $101^\circ\text{C}$  (29%)

оксида селена(IV) и перекисью водорода в присутствии ацетата меди(II) был выделен 3,4,5,6-тетрагидро-1H-1-бензационин-2,7-дион **3a** с выходами 14–62% (схема 1, методы I–V).

Наилучший выход кетоамида **3a** был достигнут при использовании периодата натрия в кислой среде в качестве окислителя. Следует отметить, что только при действии перекиси водорода в присутствии ацетата меди нами получена смесь продуктов окисления – 3,4,5,6-тетрагидро-1H-1-бензационин-2,7-диона **3a** и спиро[индолин-1,2'-циклопентан]-3'-она (**4**) в сопоставимых количествах. Окисление тетрагидрокарбазола **2a** при использовании в качестве окислителя кислорода под действием солнечного света с образованием соответствующих гидропероксидов и последующем их превращением в соединение **4** описано в ряде работ.<sup>19,20</sup>

При действии на тетрагидрокарбазол **2a** оксида иода(V), иодноватой кислоты, оксида селена(IV), хлорхромата пиридиния (схема 1, методы VI–IX) наблюдается региоселективное окисление положения 1 с образованием тетрагидрокарбазол-1-она **1a** с выходом до 29% (при проведении реакции в условиях, указанных в литературе<sup>14</sup>).

С целью повышения выхода целевого тетрагидрокарбазол-1-она **1a**, с учетом литературных данных о влиянии соотношения и концентрации реагентов на выход продуктов окисления аналогов тетрагидрокарбазола,<sup>14–16</sup> мы провели ряд экспериментов по оптимизации методики окисления тетрагидрокарбазола **2a** до соответствующего карбазол-1-она **1a** с использованием оксида селена(IV) в диоксане, поскольку последний показал наилучшие результаты как следует из данных схемы 1. Результаты экспериментов по подбору условий окисления приведены в табл. 1 (опыты 1–7).

Таблица 1. Влияние концентрации тетрагидрокарбазола **2a** и соотношения реагентов на выход тетрагидрокарбазол-1-она **1a**

Опыт	Концентрация тетрагидрокарбазола <b>2a</b> в растворе,* ммоль/л	Избыток $\text{SeO}_2$ , экв.	Время реакции,** мин	Выход тетрагидрокарбазол-1-она <b>1a</b> , %
1	78.1	1.5	20	19
2	38.9	1.5	30	29
3	26.5	1.2	70	46
4	5.8	1.2	80	52
5	3.9	1.2	95	70
6	3.7	1.2	120	81
7	2.9	1.2	120	82 (метод IX)

\* Для оптимизации реакции было использовано 5.8 ммоль субстрата на опыт.

\*\* Полноту прохождения реакции контролировали методом ТСХ.

По табл. 1 видно, что разбавление реагентов приводит к увеличению выхода целевого продукта до 82% при закономерном увеличении времени реакции. Экспериментально показано, что для полного прохождения реакции достаточно 20% избытка  $\text{SeO}_2$ , который минимизирует возможность дальнейшего окисления тетрагидрокарбазол-1-она по  $\alpha$ -положению к карбонильной группе, что характерно для реакции Райли,<sup>21</sup> и обеспечивает полноту окисления. Разработанная методика (метод IX) окисления обеспечивает хороший выход целевого продукта при разумном расходовании реагентов и времени протекания реакции.

Регионаправленность процесса окисления можно объяснить первоначальным присоединением электрофильного реагента  $\text{SeO}_2$  по  $\beta$ -углеродному атому электроноизбыточного индольного цикла, далее предполагаемый механизм включает [2,3]-сигматропную перегруппировку и элиминирование молекул селена и  $\text{H}_2\text{O}$  до 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол-1-она **1a** (схема 2).<sup>21–23</sup>

Затем, согласно разработанной методике, был получен ряд замещенных по бензольному циклу тетрагидрокарбазол-1-онов **1b–f**. Как видно по табл. 2, соединения **1b,c**, содержащие акцепторные заместители, получены с большими выходами, чем соединения **1d,e**, содержащие донорные метильные группы, при

Схема 2

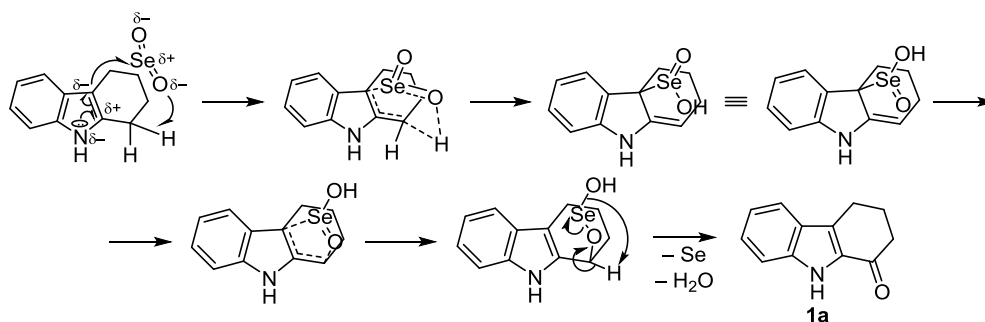
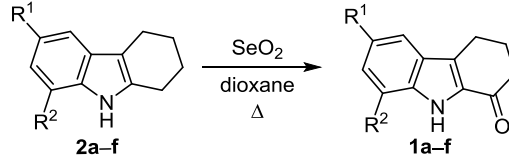


Таблица 2. Выходы 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-онов **1a–f**


Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Растворитель	Выход, %
<b>1a</b>	H	H	Диоксан	82 (метод IX)
			EtOAc	71 (метод X)
<b>1b</b>	Br	H	Диоксан	71
			EtOAc	63
<b>1c</b>	CO <sub>2</sub> H	H	Диоксан	77
			EtOAc	61
<b>1d</b>	Me	H	Диоксан	40
			EtOAc	22
<b>1e</b>	H	Me	Диоксан	45
			EtOAc	28
<b>1f</b>	NO <sub>2</sub>	H	Диоксан	32
			EtOAc	13

этом в обоих случаях эти выходы уступают выходу незамещенного соединения. Известно о возможности окисления метильных ароматических групп в тетрагидрокарбазолах,<sup>24</sup> но нами подобные продукты выделены не были, окисление происходило региоселективно по метиленовой группе в положении 1 циклогексанового цикла с получением тетрагидрокарбазолонов **1d,e**. В литературе описано применение также в качестве растворителя этилацетата при окислении диоксидом селена тетрагидрокарбазола **2a**.<sup>16</sup> На примере соединения **2a** было показано что, как и в случае использования диоксана, разбавление реакционной смеси этилацетатом приводит к увеличению выхода тетрагидрокарбазол-1-она **1a**. Здесь путем разбавления реакционной смеси удалось повысить выход тетрагидрокарбазол-1-она с 44%<sup>16</sup> до 71%. Однако на примере соединений **1a–f** показано, что замена растворителя на этилацетат приводит к снижению выхода (табл. 2).

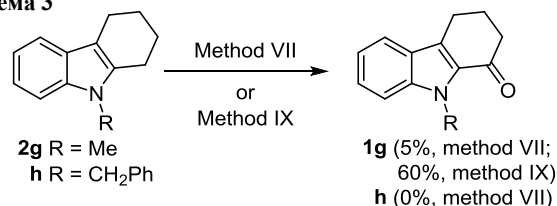
Таким образом использование в качестве растворителя диоксана позволило увеличить выход 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **1a** до 82%, что больше на 38%, чем в условиях, описанных в работе Сакаи с сотр.<sup>16</sup>

Разработанная методика окисления диоксидом селена была успешно использована для окисления *N*-метилзамещенного тетрагидрокарбазола **2g**, что позволило с выходом 60% выделить 9-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он **1g** (схема 3).

В связи с тем, что выход *N*-метилзамещенного аналога **1g** оказался ниже, по сравнению с выходом соединения **1a** в аналогичных условиях, была предпринята попытка применения высоковалентных соединений иода для окисления *N*-замещенных тетрагидрокарбазолов. При действии иодноватой кислоты на *N*-метилзамещен-

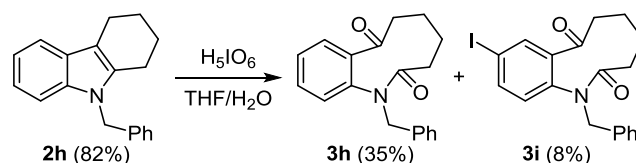
ный тетрагидрокарбазол **2g** карбазолон **1g** образуется с очень низким выходом (5%), для *N*-бензилзамещенного производного **2h** протекания реакции вовсе не наблюдалось (схема 3).

Схема 3



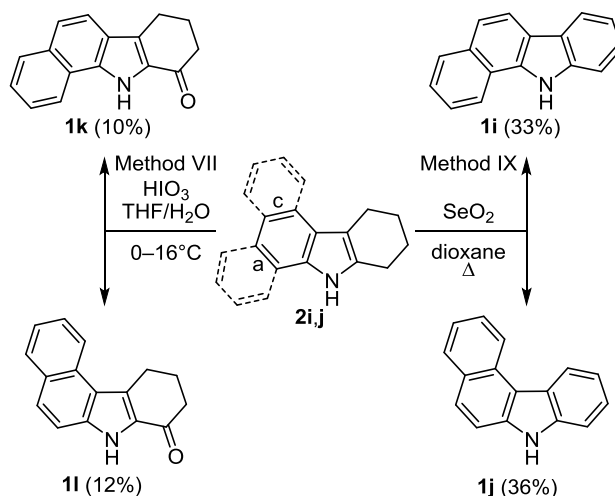
Действие периодной кислоты на *N*-бензилтетрагидрокарбазол **2h** привело, кроме ожидаемого кетонамида **3h**, также к соответствующему продукту иодирования – 1-бензил-9-иод-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензозонин-2,7-диону **3i**, с выходами 35 и 8% соответственно (схема 4).

Схема 4



Далее с целью изучения действия описанных выше окислителей на бензоконденсированные тетрагидрокарбазолы были изучены превращения тетрагидрокарбазолов **2i,j**. Использование диоксида селена привело к ароматизации циклогексанового цикла с образованием бензоконденсированных карбазолов **1i,j** с выходами 33 и 36% соответственно (схема 5).

Схема 5



Напротив, использование иодноватой кислоты в смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О для окисления соединений **2i,j** позволило получить соответствующие кетоны – 7,8,9,11-тетрагидро-10*H*-бензо[*a*]карбазол-10-он **1k** и 7,9,10,11-тетрагидро-8*H*-бензо[*c*]карбазол-8-он **1l** с выходами 10 и 12% соответственно.

Таким образом, в зависимости от используемого окислителя, окисление тетрагидрокарбазолов проходит хемоселективно по положению 1 или с разрывом двойной связи пиррольного цикла и образованием соответствующего кетоамида. В результате проведенных исследований была разработана методика окисления диоксидом селена 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолов, замещенных по бензольному циклу. Показана возможность применения данной методики к *N*-замещенным тетрагидрокарбазолам. Региоселективность реакции окисления замещенных тетрагидрокарбазолов обусловлена тем, что реакция протекает согласно механизму аллильного окисления с первоначальной предпочтительной атакой более нуклеофильного β-атома углерода индольного цикла. В случае окисления бензоконденсированных тетрагидрокарбазолов хемоселективность реакции с SeO<sub>2</sub> изменяется и приводит к полной их ароматизации, при замене окислителя на HNO<sub>3</sub> реакция идет в направлении окисления по ближайшей к атому азота метиленовой группы в случае бензоконденсированных тетрагидрокарбазолов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Инфраспект ФСМ 1202 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе Bruker Avance 500 (500 и 126 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub> и DMSO-*d*<sub>6</sub>, в качестве внутреннего стандарта в случае CDCl<sub>3</sub> использован TMS, в случае DMSO-*d*<sub>6</sub> – остаточные сигналы растворителя (2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H и 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). Масс-спектры записаны на комплексе ВЭЖХ Agilent 1200 RRLC с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quad, ионизация электрораспылением с регистрацией положительных ионов. Элементный анализ выполнен на анализаторе CHNS/O 2400 Series II. Температуры плавления определены на приборе ВÜСНI В-540. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>, проявление в УФ свете (254, 365 нм). Для колоночной хроматографии использован силикагель Macherey-Nagel 60 (0.063–0.2 мм).

Использованные реагенты и растворители – классификации "чистые" и "чистые для анализа". 2,3,4,9-Тетрагидро-1*H*-карбазолы **2a–f** получены согласно литературной методике<sup>18</sup> из циклогексанона и соответствующего арилгидразина или его гидрохлорида, необходимые для их синтеза замещенные фенилгидразины – согласно литературной методике.<sup>25</sup>

**2,3,4,9-Тетрагидро-1*H*-карбазол (2a).** Выход 5.0 г (89%), бежевые кристаллы, т. пл. 116–117°C (2-PrOH) (т. пл. 115–116°C<sup>18</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.59 (1H, уш. с, NH); 7.45 (1H, д, *J* = 7.5, H-5); 7.27–7.20 (1H, м, H-8); 7.14–7.01 (2H, м, H-6,7); 2.73–2.66 (4H, м, 1,4-CH<sub>2</sub>); 1.95–1.82 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 135.6; 134.1; 127.8; 120.9; 119.0; 117.7; 110.3; 110.1; 23.3; 23.2; 20.9; 20.6. Найдено, %: С 84.05; Н 7.60; N 8.17. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N. Вычислено, %: С 84.17; Н 7.65; N 8.18.

**6-Бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол (2b).** Выход 1.88 г (94%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 151–152°C (2-PrOH) (т. пл. 152.0°C<sup>26</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.70 (1H, уш. с, NH); 7.56 (1H, с, H-5); 7.17 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 1.3, H-7); 7.12 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 2.71 (2H, т, *J* = 6.1, 1-CH<sub>2</sub>); 2.64 (2H, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 1.94–1.81 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 135.5; 134.2; 129.6; 123.6; 120.4; 112.3; 111.6; 110.0; 23.2; 23.1; 23.0; 20.7. Найдено, %: С 57.51; Н 4.79; N 5.63. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrN. Вычислено, %: С 57.62; Н 4.84; N 5.60.

**2,3,4,9-Тетрагидро-1*H*-карбазол-6-карбоновая кислота (2c).** Выход 5.4 г (83%), бежевые кристаллы, т. пл. 278–282°C (2-PrOH) (т. пл. 282°C<sup>27</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 12.29 (1H, уш. с, COOH); 11.02 (1H, уш. с, NH); 8.02 (1H, с, H-5); 7.64 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.6, H-7); 7.29 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 2.70 (2H, т, *J* = 6.1, 1-CH<sub>2</sub>); 2.65 (2H, т, *J* = 5.8, 4-CH<sub>2</sub>); 1.87–1.76 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 168.5; 138.2; 136.2; 126.8; 121.6; 120.4; 119.6; 110.1; 109.4; 22.7; 22.6; 20.3. Найдено, %: С 72.51; Н 6.09; N 6.53. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.54; Н 6.09; 6.51.

**6-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол (2d).** Выход 4.9 г (76%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 142–144°C (2-PrOH) (т. пл. 142–144°C<sup>28</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.49 (1H, уш. с, NH); 7.23 (1H, с, H-5); 7.12 (1H, д, *J* = 8.3, H-8); 6.92 (1H, д, *J* = 8.3, H-7); 2.69–2.64 (4H, м, 1,4-CH<sub>2</sub>); 2.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.92–1.81 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 134.2; 133.9; 128.2; 128.0; 122.3; 117.5; 110.0; 109.6; 23.3; 23.2 (2C); 21.5; 20.9. Найдено, %: С 84.21; Н 8.13; N 7.54. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N. Вычислено, %: С 84.28; Н 8.16; N 7.56.

**8-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол (2e).** Выход 2.32 г (38%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 93–95°C (2-PrOH) (т. пл. 95°C<sup>29</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.57 (1H, уш. с, NH); 7.31 (1H, д, *J* = 7.8, H-5); 6.99 (1H, т, *J* = 7.5, H-6); 6.91 (1H, д, т, *J* = 7.2, *J* = 1.0, H-7); 2.76–2.67 (4H, м, 1,4-CH<sub>2</sub>); 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.96–1.82 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 135.1; 133.7; 127.3; 121.7; 119.4; 119.3; 115.5; 110.7; 23.3 (3C); 21.0; 16.6. Найдено, %: С 84.23; Н 8.11; N 7.58. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N. Вычислено, %: С 84.28; Н 8.16; N 7.56.

**6-Нитро-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол (2f).** Выход 0.40 г (54%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 163–165°C (2-PrOH) (т. пл. 163–165°C<sup>30</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.48 (1H, уш. с, NH); 8.30 (1H, д, *J* = 1.9, H-5); 7.90 (1H, д, д, *J* = 9.0, *J* = 1.9, H-7); 7.38 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 2.72 (2H, т, *J* = 6.1, 1-CH<sub>2</sub>); 2.67 (2H, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 1.88–1.76 (4H, м, 2,3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 139.9; 138.9; 138.7; 126.5; 115.6; 114.0; 110.9; 110.6; 22.6; 22.5; 22.4; 20.1. Найдено, %: С 66.61; Н 5.60; N 12.94. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 66.65; Н 5.59; N 12.96.

**9-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол (2g).** Раствор 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **2a** в 6 мл сухого ДМФА охлаждают на ледяной бане и добавляют 0.66 г (11.7 ммоль) КОН, смесь перемешивают при охлаждении в течение 15 мин и приливают 1.8 мл (4.1 г, 29.2 ммоль) MeI. Реакционную смесь перемешивают в течение 220 мин при комнатной температуре (контроль методом ТСХ). К реакционной

смеси приливают 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , осадок декантируют, после чего осадок промывают  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 10$  мл). Полученные экстракты объединяют, промывают 10% раствором  $\text{HCl}$  ( $2 \times 15$  мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 15$  мл). Растворитель упаривают на ротормном испарителе, полученную смесь разделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 10:1). Выход 0.74 г (68%), белые кристаллы, т. пл. 71–73°C (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ ) (т. пл. 75–77°C<sup>31</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.46 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-5); 7.24 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-8); 7.14 (1H, д. д. д,  $J = 8.0$ ,  $J = 7.1$ ,  $J = 1.0$ , H-7); 7.06 (1H, д. д. д,  $J = 8.0$ ,  $J = 7.1$ ,  $J = 1.0$ , H-6); 3.60 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.74–2.68 (4H, м, 1,4- $\text{CH}_2$ ); 1.97–1.91 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 1.88–1.82 (2H, м, 2- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 136.7; 135.6; 127.1; 120.4; 118.6; 117.7; 109.2; 108.4; 28.9; 23.2; 22.1; 21.1. Найдено, %: C 84.28; H 8.09; N 7.59.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ . Вычислено, %: C 84.28; H 8.16; N 7.56.

**9-Бензил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол (2h).** К раствору 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2a** в 6 мл  $\text{Me}_2\text{CO}$  добавляют 1.5 мл 66% раствора  $\text{KOH}$  и перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, после чего добавляют 0.82 мл (7.1 ммоль)  $\text{VnCl}$  и перемешивают в течение 120 мин при 50°C. Реакционную смесь выливают в  $\text{H}_2\text{O}$  и экстрагируют  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 15$  мл). Полученный экстракт сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  отгоняют на ротормном испарителе. Выход 1.25 г (82%), светло-коричневое масло (т. пл. 49–51°C<sup>32</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.50 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-5); 7.27–7.18 (4H, м, H Ar); 7.12–7.04 (2H, м, H Ar); 6.99 (2H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 5.23 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 2.76 (2H, т,  $J = 6.1$ , 1- $\text{CH}_2$ ); 2.62 (2H, т,  $J = 6.1$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 1.94–1.81 (4H, м, 2,3- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 138.3; 136.6; 135.6; 128.7 (2C); 127.4; 127.1; 126.1 (2C); 120.7; 118.8; 117.7; 109.9; 108.9; 46.2; 23.2 (2C); 22.1 (2C). Найдено, %: C 87.26; H 7.34; N 5.40.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 87.31; H 7.33; N 5.36.

**8,9,10,11-Тетрагидро-7H-бензо[а]карбазол (2i)** получают в соответствии с литературной методикой.<sup>33</sup> Выход 1.19 г (80%), бежевые кристаллы, т. пл. 139–140°C (с разл., водный  $\text{MeOH}$ ) (т. пл. 139–140°C<sup>34</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.38 (1H, уш. с, H-11); 7.89 (2H, д,  $J = 8.3$ , H-1,4); 7.59 (1H, д,  $J = 8.6$ , H Ar); 7.50–7.43 (2H, м, H Ar); 7.35 (1H, т,  $J = 7.8$ , H Ar); 2.79 (4H, кв,  $J = 6.4$ , 11- $\text{CH}_2$ ); 1.98–1.85 (4H, м, 9,10- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 132.2; 130.0; 129.6; 128.9; 125.1; 123.3; 123.0; 121.5; 119.8; 119.1; 118.5; 111.9; 23.3 (3C); 21.0. Найдено, %: C 86.81; H 6.79; N 6.30.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ . Вычислено, %: C 86.84; H 6.83; N 6.33.

**8,9,10,11-Тетрагидро-7H-бензо[с]карбазол (2j)** получают в соответствии с литературной методикой.<sup>33</sup> Выход 2.1 г (83 %), серые кристаллы, т. пл. 137–139°C (водный  $\text{MeOH}$ ) (т. пл. 137–138°C<sup>35</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.35 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-1); 7.91 (1H, уш. с, H-7); 7.88 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-4); 7.52–7.46 (2H, м, H Ar); 7.37 (2H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 3.17 (2H, т,  $J = 6.1$ , 8- $\text{CH}_2$ ); 2.75 (2H, т,  $J = 6.1$ , 11- $\text{CH}_2$ ); 1.99–1.88 (4H, м, 9,10- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 132.2; 131.6; 129.5; 129.0; 128.5; 125.1; 123.5; 122.5; 121.6; 120.8; 112.5; 112.2;

24.2; 23.7; 23.5; 22.7. Найдено, %: C 86.83; H 6.85; N 6.36.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ . Вычислено, %: C 86.84; H 6.83; N 6.33.

**Получение 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол-1-онов 1a–g,k,l и бензокарбазолов 1i,j.**

**2,3,4,9-Тетрагидро-1H-карбазол-1-он (1a).** Метод VI.<sup>17</sup> К раствору 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2a** в 200 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании на магнитной мешалке добавляют 2.6 г (12 ммоль) хлорхромата пиридиния. Смесь перемешивают в течение 1 ч. К полученной смеси добавляют 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 20$  мл). Объединенные органические фазы промывают  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 20$  мл), сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтруют и концентрируют при пониженном давлении. Продукт выделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 6:1). Выход 0.054 г (5%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 164–166°C ( $\text{EtOAc}$ ) (т. пл. 166–167°C<sup>16</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.62 (1H, уш. с, NH); 7.65 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-5); 7.47 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-8); 7.36 (1H, д. д. д,  $J = 8.3$ ,  $J = 7.0$ ,  $J = 1.0$ , H-7); 7.14 (1H, д. д. д,  $J = 8.0$ ,  $J = 7.0$ ,  $J = 1.0$ , H-6); 3.01 (2H, т,  $J = 6.1$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 2.69 (2H, т,  $J = 6.1$ , 2- $\text{CH}_2$ ); 2.27 (2H, кв,  $J = 6.1$ , 3- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 191.6; 138.1; 131.2; 129.7; 127.0; 125.7; 121.3; 120.3; 112.7; 38.2; 24.9; 21.4. Найдено, %: C 77.78; H 6.00; N 7.58.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 77.81; H 5.99; N 7.56.

Метод VII. Раствор 3.0 г (17.5 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2a** в 90 мл ТГФ помещают в грушевидную колбу, снабженную капельной воронкой, с раствором 7.4 г (42.1 ммоль)  $\text{NiO}_3$  в 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Раствор  $\text{NiO}_3$  прикапывают в течение 60 мин при охлаждении реакционной смеси на ледяной бане и постоянном перемешивании. После окончания добавления раствора  $\text{NiO}_3$ , реакционную смесь охлаждают еще 10 мин при перемешивании. Полноту прохождения реакции контролируют методом ТСХ. Реакционную смесь обрабатывают 45 мл 10% раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $\rho$  1.36 г/см<sup>3</sup>) и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4 \times 15$  мл). Далее полученный органический экстракт промывают раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $3 \times 15$  мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 15$  мл). Экстракт высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осушитель отфильтровывают. После упаривания растворителя получают масляобразную массу коричневого цвета, которую подвергают колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 6:1). Выход 0.51 г (16%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 164–165°C (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ ).

Метод VIII.<sup>11</sup> К раствору 1.56 г (9.1 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2a** в 118 мл 80% водного ТГФ добавляют 3.65 г (10.9 ммоль)  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Продукт выделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 8:1). Выход 0.612 г (24%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 164–167°C (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ ).

Метод IX. К раствору 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2a** в 2000 мл диоксана добавляют 0.78 г (7.0 ммоль)  $\text{SeO}_2$ . Реакционную смесь кипятят в течение 120 мин. По окончании реакции реакционную смесь профильтровывают через стеклянный фильтр,

осадок селена на фильтре промывают 20 мл диоксиана. Диоксан упаривают на ротаторном испарителе, в результате получают коричневую маслянистую массу. Полученную смесь разделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, 8:1). Выход 0.89 г (82%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 164–166°C (петролейный эфир – EtOAc).

Метод X. К раствору 5.0 г (29 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **2a** в 600 мл EtOAc добавляют 4.2 г (64 ммоль) SeO<sub>2</sub>. Реакционную смесь кипятят в течение 120 мин. По окончании реакции реакционную смесь профильтровывают через стеклянный фильтр, осадок селена на фильтре промывают 20 мл EtOAc. EtOAc упаривают на ротаторном испарителе, в результате получают коричневую маслянистую массу. Полученную смесь разделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, 8:1). Выход 3.86 г (71%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 164–166°C (петролейный эфир – EtOAc).

**6-Бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он (1b)** получают из 6-бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2b**) по методу IX. Выход 1.60 г (71%), коричневые кристаллы, т. пл. 255–256°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 256–257°C<sup>36</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.45 (1*H*, уш. с, NH); 7.79 (1*H*, д, *J* = 1.6, H-5); 7.43 (1*H*, д. д, *J* = 8.7, *J* = 1.9, H-7); 7.34 (1*H*, д, *J* = 8.7, H-8); 2.97 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.68 (2*H*, т, *J* = 6.1, 2-CH<sub>2</sub>); 2.27 (2*H*, кв, *J* = 6.1, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 191.5; 136.4; 132.0; 129.8; 128.5; 127.5; 123.8; 114.1; 113.4; 38.2; 24.8; 21.2. Найдено, %: C 54.52; H 3.80; N 5.29. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BrNO. Вычислено, %: C 54.57; H 3.82; N 5.30.

**1-Оксо-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-6-карбоновая кислота (1c)** образуется из 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-6-карбоновой кислоты (**2c**) по методу IX. Выход 0.69 г (77%), коричневые кристаллы, т. пл. 285.3–286.8°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 285–286°C<sup>37</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 12.65 (1*H*, уш. с, COOH); 11.95 (1*H*, уш. с, NH); 8.35 (1*H*, д, *J* = 1.6, H-5); 7.88 (1*H*, д. д, *J* = 8.7, *J* = 1.6, H-7); 7.44 (1*H*, д. д, *J* = 8.7, *J* = 1.6, H-8); 3.00 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.58 (2*H*, т, *J* = 6.4, 2-CH<sub>2</sub>); 2.16 (2*H*, кв, *J* = 6.4, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 190.5; 167.8; 140.0; 132.4; 129.2; 126.7; 124.8; 124.0; 122.2; 112.5; 38.0; 24.4; 20.6. Найдено, %: C 68.09; H 4.79; N 6.06. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 68.11; H 4.84; N 6.11.

**6-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он (1d)** получают из 6-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2d**) по методу IX. Выход 0.39 г (40%), бежевые кристаллы, т. пл. 188.5–190.8°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 189–191°C<sup>38</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.43 (1*H*, уш. с, NH); 7.41 (1*H*, с, H-5); 7.34 (1*H*, д, *J* = 8.3, H-8); 7.19 (1*H*, д, *J* = 8.3, H-7); 2.97 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.66 (2*H*, т, *J* = 6.1, 2-CH<sub>2</sub>); 2.44 (3*H*, с, CH<sub>3</sub>); 2.25 (2*H*, кв, *J* = 6.4, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 191.5; 136.5; 131.3; 129.6; 129.1; 129.0; 126.0; 120.5; 112.3; 38.2; 25.0; 21.4. Найдено, %: C 78.39; H 6.55; N 7.04. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 78.36; H 6.58; N 7.03.

**8-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он (1e)** получают из 8-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2e**) по методу IX. Выход 0.39 г (40%), бежевые кристаллы, т. пл. 168.5–169.8°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 169–170°C<sup>39</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.08 (1*H*, уш. с, NH); 7.50 (1*H*, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.16 (1*H*, д, *J* = 7.1, H Ar); 7.07 (1*H*, т, *J* = 7.7, H Ar); 3.00 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.66 (2*H*, т, *J* = 6.4, 2-CH<sub>2</sub>); 2.49 (3*H*, с, CH<sub>3</sub>); 2.26 (2*H*, кв, *J* = 6.4, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 191.4; 137.6; 131.1; 130.0; 127.2; 125.4; 121.9; 120.6; 118.9; 38.2; 25.0; 21.5; 16.6. Найдено, %: C 78.34; H 6.55; N 7.00. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 78.36; H 6.58; N 7.03.

**6-Нитро-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он (1f)** получают из 6-нитро-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2f**) по методу IX. Выход 0.24 г (32%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 221.6–222.8°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 221–222°C<sup>36</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 12.32 (1*H*, уш. с, NH); 8.66 (1*H*, д, *J* = 2.2, H-5); 8.12 (1*H*, д. д, *J* = 9.0, *J* = 2.2, H-7); 7.50 (1*H*, д, *J* = 9.0, H-8); 3.01 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.60 (2*H*, т, *J* = 6.4, 2-CH<sub>2</sub>); 2.17 (2*H*, кв, *J* = 6.4, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 190.7; 140.9; 140.4; 133.9; 130.2; 124.4; 120.6; 118.7; 113.2; 37.9; 24.2; 20.5. Найдено, %: C 78.34; H 6.55; N 7.00. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 78.36; H 6.58; N 7.03.

**9-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он (1g)** получают из 9-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2g**) согласно методу VII. Выход 0.016 г (5%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 99.6–101.5°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 100–101°C<sup>16</sup>). Также получают по методу IX. Выход 0.096 г (60%), бежевые кристаллы, т. пл. 100–102°C (петролейный эфир – EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.62 (1*H*, уш. с, NH); 7.65 (1*H*, д, *J* = 8.0, H-5); 7.47 (1*H*, д, *J* = 8.3, H-8); 7.36 (1*H*, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.0, *J* = 1.0, H-7); 7.14 (1*H*, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 7.0, *J* = 1.0, H-6); 3.01 (2*H*, т, *J* = 6.1, 4-CH<sub>2</sub>); 2.69 (2*H*, т, *J* = 6.1, 2-CH<sub>2</sub>); 2.27 (2*H*, кв, *J* = 6.1, 3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 191.6; 138.1; 131.2; 129.7; 127.0; 125.7; 121.3; 120.3; 112.7; 38.2; 24.9; 21.4. Найдено, %: C 78.38; H 6.53; N 7.09. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 78.36; H 6.58; N 7.03.

**11*H*-Бензо[*a*]карбазол (1i)** получают из 8,9,10,11-тетрагидро-7*H*-бензо[*a*]карбазола (**2i**) по методу IX. Выход 0.194 г (33%), грязно-желтые кристаллы, т. пл. 226–228°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 225–227°C<sup>40</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.72 (1*H*, уш. с, NH), 8.13 (1*H*, д, *J* = 8.7, H Ar); 8.12 (1*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.08 (1*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.00 (1*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.65 (1*H*, д, *J* = 8.7, H Ar) 7.59–7.50 (3*H*, м, H Ar), 7.43 (1*H*, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.1, *J* = 1.0, H Ar); 7.30 (1*H*, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 7.1, *J* = 1.0, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 138.4; 134.8; 132.4; 129.0; 125.5; 125.2; 124.8; 124.2; 121.1; 120.4; 120.2; 120.0; 119.9; 119.3; 118.4; 111.0. Найдено, %: C 88.41; H 5.05; N 6.42. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N. Вычислено, %: C 88.45; H 5.10; N 6.45.

**7*H*-Бензо[*c*]карбазол (1j)** получают из 8,9,10,11-тетрагидро-7*H*-бензо[*c*]карбазола (**2j**) по методу IX. Выход 0.039 г (36 %), грязно-желтые кристаллы, т. пл.

136–137°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 135–136°C<sup>42</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.76 (1H, д, *J* = 8.3, H-1); 8.55 (1H, д, *J* = 7.7, H-11); 8.26 (1H, уш. с, NH); 7.98 (1H, д, *J* = 8.01, H-4); 7.82 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.69 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 7.1, *J* = 1.0, H Ar); 7.52 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.50–7.45 (2H, м, H Ar); 7.43 (1H, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.1, *J* = 1.3, H Ar); 7.37 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 7.1, *J* = 1.0, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 138.4; 137.0; 133.4; 129.9; 129.2; 127.3; 126.8; 124.3; 123.9; 123.2; 123.0; 122.0; 120.2; 115.4; 112.5; 111.1. Найдено, %: C 88.43; H 5.07; N 6.48. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N. Вычислено, %: C 88.45; H 5.10; N 6.45.

**7,8,9,11-Тетрагидро-10H-бензо[а]карбазол-10-он (1к)** получают из 8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[а]карбазола (**2i**) по методу VII. Выход 0.032 г (10%), серые кристаллы, т. пл. 229.6–231.5°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 230–232°C<sup>38</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 10.19 (1H, уш. с, NH); 8.27 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.91 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.58 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H Ar); 7.56–7.47 (2H, м, H Ar); 3.08 (2H, т, *J* = 6.1, H-7); 2.73 (2H, т, *J* = 6.3, H-9); 2.32 (2H, кв, *J* = 6.3, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 190.7; 134.4; 133.0; 131.0; 130.2; 128.9; 126.2 (2C); 122.1; 121.8 (2C); 121.3; 119.6; 38.2; 25.1; 21.6. Найдено, %: C 81.65; H 5.52; N 5.93. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 81.68; H 5.57; N 5.95.

**7,9,10,11-Тетрагидро-8H-бензо[с]карбазол-8-он (1l)** получают из 8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[с]карбазола (**2j**) по методу VII. Выход 0.039 г (12%), грязно-желтые кристаллы, т. пл. 201–204°C (петролейный эфир – EtOAc) (т. пл. 204°C<sup>41</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 10.2 (1H, уш. с, NH); 8.32 (1H, д, *J* = 8.0, H-1); 7.90 (1H, д, *J* = 8.0, H-4); 7.73 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.60 (1H, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H Ar); 7.56 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.46 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 7.1, *J* = 1.0, H Ar); 3.43 (2H, т, *J* = 6.1, 11-CH<sub>2</sub>); 2.71 (2H, т, *J* = 6.4, 9-CH<sub>2</sub>); 2.36 (2H, кв, *J* = 6.4, 10-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 190.8; 136.2; 130.7; 130.0; 129.8; 129.2 (2C); 128.9; 126.8; 123.9; 123.2; 119.7; 113.8; 37.6; 24.9; 24.3. Найдено, %: C 81.63; H 5.54; N 5.99. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 81.68; H 5.57; N 5.95.

**Получение 3,4,5,6-тетрагидро-1H-1-бензозонин-2,7-диона (3a).** Метод I. К раствору 0.32 г (2.9 ммоль) SeO<sub>2</sub> в 28 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре добавляют 0.7 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин и по каплям добавляют 0.5 г (2.9 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола (**2a**) в 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч, затем промывают 5% раствором NaHCO<sub>3</sub> и далее H<sub>2</sub>O. Высушенный органический экстракт после упаривания подвергают колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир – EtOAc. Выход 0.071 г (14%), белые кристаллы, т. пл. 154–155°C (EtOH) (т. пл. 155–157°C<sup>43</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.26 (1H, уш. с, NH); 7.60 (1H, д, *J* = 6.7, H-8); 7.52 (1H, т, *J* = 7.4, H-11); 7.42 (1H, т, *J* = 7.4, H-10); 7.26 (1H, т, *J* = 8.0, H-9); 2.90 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>), 2.24 (2H, с, 3-CH<sub>2</sub>); 1.88 (4H, с, 4-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 206.0; 176.8; 138.9; 134.4; 132.1; 128.6; 128.3; 128.0; 41.2; 32.2;

24.6; 24.5. Найдено, %: C 70.79; H 6.43; N 6.90. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 70.92; H 6.45; N 6.89.

Метод II. Раствор 1.0 г (5.8 ммоль) тетрагидрокарбазола **2a** в 75 мл MeCN помещают в круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой. Раствор предварительно нагревают до 50°C. В течение 10 мин прикапывают к полученному раствору 0.65 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе 8.3 мл MeCN. Далее смесь перемешивают еще в течение 70 мин (контроль методом ТСХ). Реакционную смесь отфильтровывают на стеклянном фильтре и упаривают растворитель. Полученную коричневую массу подвергают хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир – EtOAc, 4:1. Выделяют два соединения: 3,4,5,6-тетрагидро-1H-1-бензозонин-2,7-дион (**3a**) (выход 0.19 г (16%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 154–155°C) и спиро[циклопентан-1,2'-индолин]-3'-он (**4**) (выход 0.13 г (12%), желтые кристаллы, т. пл. 154–155°C (EtOAc)).

Метод III. Раствор 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола (**2a**) в смеси 8 мл ТГФ и 1.5 мл H<sub>2</sub>O помещают в грушевидную колбу объемом 25 мл. Смесь охлаждают на ледяной бане и при перемешивании на магнитной мешалке добавляют 1.25 г (5.8 ммоль) NaIO<sub>4</sub> и 1.5 мл 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение 220 мин, продолжая охлаждение (контроль методом ТСХ). К реакционной смеси добавляют 30 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ρ 1.36 г/см<sup>3</sup>) и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 мл). Далее объединенный экстракт промывают раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2 × 10 мл) и H<sub>2</sub>O (2 × 10 мл). Экстракт высушивают над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, осушитель отфильтровывают, экстракт упаривают. Получают маслообразную массу коричневого цвета. Смесь разделяют при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, 4:1). Выход 0.207 г (18%), желтые кристаллы, т. пл. 152–155°C (EtOAc–Et<sub>2</sub>O).

Метод IV. Раствор 1.0 г (5.8 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола (**2a**) в смеси 8 мл ТГФ и 1.5 мл H<sub>2</sub>O помещают в грушевидную колбу объемом 25 мл и охлаждают на ледяной бане. Далее к полученному раствору при перемешивании порциями добавляют 1.33 г (5.8 ммоль) периодной кислоты и реакционную смесь перемешивают в течение 180 мин, продолжая охлаждение. Полноту прохождения реакции контролируют методом ТСХ. К реакционной смеси добавляют 30 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ρ 1.36 г/см<sup>3</sup>) и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 мл). Далее объединенный экстракт промывают раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2 × 10 мл) и H<sub>2</sub>O (2 × 10 мл). Экстракт высушивают над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, осушитель отфильтровывают, после чего упаривают. Продукт выделяют в виде маслообразной массы коричневого цвета, которую перекристаллизовывают из EtOAc. Выход 0.282 г (24%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 154–155°C (EtOAc).

Метод V. Раствор 0.5 г (2.9 ммоль) 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола (**2a**) в 20 мл ТГФ помещают в снабженную капельной воронкой грушевидную колбу объемом 50 мл, содержащей раствор 0.75 г (3.5 ммоль) NaIO<sub>4</sub> и 0.2 мл (3.8 ммоль) 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 14 мл H<sub>2</sub>O.

К предварительно охлажденному на ледяной бане раствору тетрагидрокарбазола **2a** прикапывают раствор  $\text{NaIO}_4$  в течение 35 мин при постоянном перемешивании. Затем реакционную смесь перемешивают в течение 200 мин при охлаждении (контроль методом ТСХ). К реакционной смеси добавляют 20 мл 10% раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $\rho$  1.36 г/см<sup>3</sup>) и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 15 мл). Далее объединенный экстракт промывают раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (2 × 7 мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  (3 × 10 мл). Экстракт высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осушитель отфильтровывают. Растворитель частично упаривают, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход 0.37 г (62%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 156–157°C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Спиро[циклопентан-1,2'-индолин]-3'-он (4)** получают из 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2a**) по методу II. Выход 0.13 г (12%), желтые кристаллы, т. пл. 77–79°C (EtOAc) (т. пл. 78–79°C<sup>44</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.61 (1H, д, *J* = 7.7, H Ar); 7.43 (1H, т, *J* = 8.3, H Ar); 6.85–6.78 (2H, м, H Ar); 4.75 (1H, уш. с, NH); 2.13–2.03 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.02–1.92 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.88–1.77 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.76–1.67 (2H, м, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 205.1; 159.9; 136.9; 124.6; 120.7; 118.7; 112.2; 74.4; 38.0; 25.4. Найдено, %: C 76.97; H 6.98; N 7.50. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено, %: C 76.98; H 7.00; N 7.48.

**Получение 1-бензил-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-бензазонин-2,7-диона (3h) и 1-бензил-9-иод-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-диона (3i).** Раствор 0.7 г (2.7 ммоль) 9-бензил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**2h**) в смеси 8 мл ТГФ и 1.5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  помещают в грушевидную колбу объемом 25 мл, смесь охлаждают на ледяной бане и при перемешивании присыпают 0.61 г (26.8 ммоль)  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . Реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 300 мин при охлаждении (контроль методом ТСХ). К реакционной смеси добавляют 25 мл 10% раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $\rho$  1.36 г/см<sup>3</sup>) и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Далее объединенный экстракт промывают раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (2 × 10 мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  (2 × 10 мл). Экстракт высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осушитель отфильтровывают на стеклянном фильтре. После упаривания растворителя получают маслообразную массу темно-коричневого цвета, смесь разделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир – EtOAc, 4:1. В результате получают 1-бензил-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дион (**3h**) и 1-бензил-9-иод-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дион (**3i**).

**1-Бензил-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дион (3h).** Выход 0.28 г (35%), желтые кристаллы, т. пл. 94–96°C (петролейный эфир – EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3063, 3028 (C–H Ar); 2973, 2937, 2858 (C(sp<sup>3</sup>)-H); 1681 (C=O); 1648 (CQ–N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.50–7.48 (1H, м, H-8); 7.44–7.37 (2H, м, H Ar); 7.29–7.23 (3H, м, H Ar); 7.17–7.14 (2H, м, H Ar); 6.89–6.86 (1H, м, H-9); 5.19 (1H, д, *J* = 14.1, CH<sub>2</sub>Ph); 4.37 (1H, д, *J* = 14.1, CH<sub>2</sub>Ph); 2.77 (1H, д. д. д, *J* = 16.0, *J* = 9.6, *J* = 2.9, 6-CH<sub>2</sub>); 2.67 (1H, д. д. д, *J* = 16.0, *J* = 8.3, *J* = 2.9, 6-CH<sub>2</sub>); 2.37 (1H, д. д. д, *J* = 13.1, *J* = 6.7, *J* = 2.9, 3-CH<sub>2</sub>); 2.16 (1H, д. д. д, *J* = 13.1, *J* = 11.9, *J* = 2.9, 3-CH<sub>2</sub>); 2.01–1.93 (1H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.92–1.83 (1H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.77–1.69 (1H,

м, 5-CH<sub>2</sub>); 1.48–1.39 (1H, м, 5-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 205.7; 173.6; 140.1; 139.0; 136.1; 131.7; 129.4 (2C); 129.3; 128.6 (2C); 128.4 (2C); 127.7; 53.4; 42.3; 34.4; 26.1; 24.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 186 (3), 294 [M+H]<sup>+</sup> (64), 295 (11), 313 (7), 316 [M+Na]<sup>+</sup> (100), 317 (8), 452 (3), 460 (10), 609 (13), 610 (5). Найдено, %: C 77.76; H 6.51; N 4.80. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 77.79; H 6.53; N 4.77.

**1-Бензил-9-иод-3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-1-бензазонин-2,7-дион (3i).** Выход 0.09 г (8%), коричневые кристаллы. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3060, 3029 (C–H Ar); 2927, 2857 (C(sp<sup>3</sup>)-H); 1697 (C=O); 1656 (CQ–N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.80 (1H, д, *J* = 1.9, H-8); 7.70 (1H, д. д, *J* = 8.3, *J* = 2.2, H-10); 7.29–7.25 (3H, м, H Ar); 7.16–7.13 (2H, м, H Ar); 6.59 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 5.15 (1H, д, *J* = 14.1, CH<sub>2</sub>Ph); 4.35 (1H, д, *J* = 14.1, CH<sub>2</sub>Ph); 2.73 (1H, д. д. д, *J* = 16.3, *J* = 9.6, *J* = 2.9, 6-CH<sub>2</sub>); 2.63 (1H, д. д. д, *J* = 16.3, *J* = 10.6, *J* = 2.9, 6-CH<sub>2</sub>); 2.38 (1H, д. д. д, *J* = 13.1, *J* = 6.7, *J* = 2.9, 3-CH<sub>2</sub>); 2.15 (1H, д. д. д, *J* = 13.1, *J* = 11.9, *J* = 2.9, 3-CH<sub>2</sub>); 2.01–1.93 (1H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.92–1.82 (1H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.78–1.70 (1H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 1.49–1.40 (1H, м, 5-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 203.8; 173.3; 141.8; 140.7; 138.7; 137.5; 135.7; 131.1; 129.4 (2C); 128.6 (2C); 127.9; 94.0; 53.3; 42.1; 34.4; 26.1; 24.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 402 (14), 420 [M+H]<sup>+</sup> (52), 421 (11), 439 (7), 442 [M+Na]<sup>+</sup> (100), 443 (19), 458 (5), 649 (8), 861 (13), 862 (5). Найдено, %: C 54.41; H 4.30; N 3.36. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>INO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 54.43; H 4.33; N 3.34.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C всех синтезированных соединений, ИК спектры соединений **3h,i**, а также масс-спектры соединений **3h,i**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

#### Список литературы

- Mahboobi, S.; Kuhr, S.; Meindl, W. *Arch. Pharm.* **1994**, *327*, 611.
- Su, L.; Li, J.; Zhou, Z.; Huang, D.; Zhang, Y.; Pei, H.; Guo, W.; Wu, H.; Wang, X.; Liu, M.; Yang, C.-G.; Chen, Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *162*, 203.
- Bublitz, L.; Kjellerup, L.; Cohrt, K. O'H.; Gordon, S.; Mortensen, A. L.; Clausen, J. D.; Pallin, T. D.; Hansen, J. B.; Fuglsang, A. T.; Dalby-Brown, W.; Winther, A.-M. L. *PLoS One* **2018**, *13*, e0188620.
- Kulkarni, M. R.; Mane, M. S.; Ghosh, U.; Sharma, R.; Lad, N. P.; Srivastava, A.; Kulkarni-Almeida, A.; Kharkar, P. S.; Khedkar, V. M.; Pandit, S. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *134*, 366.
- Chen, J.; Lou, J.; Liu, T.; Wu, R.; Dong, X.; He, Q.; Yang, B.; Hu, Y. *Arch. Pharm.* **2009**, *342*, 165.
- Zhang, J.-Q.; Li, S.-M.; Ma, X.; Zhong, G.; Chen, R.; Li, X.-S.; Zhu, G.-F.; Zhou, B.; Guo, B.; Wu H.-S.; Tang, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *150*, 102.
- Joseph, D.; Martarello, L.; Kirsch, G. *J. Chem. Res. (S)* **1995**, *9*, 350.
- Thangavel, S. K.; Mohamed Subarkhan, M. K.; Rengan, R.; Wang, H.; Malecki, J. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 11385.
- Chen, W.; Zhao, S.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Ye, W.; Li, X.; Peng, W. CN Patent CN110950873(A).
- Kotha, S.; Aswar, V. R.; Singhal, G. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6436.



11. Yoshida, K.; Goto, J.; Ban, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 4700.
12. Llopis, N.; Gibsert, P.; Baeza, A. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 3245.
13. Majetich, G.; Hull, K.; Casares, A. M.; Khetani, V. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3958.
14. Gracia, J.; Casamitjana, N.; Bonjoch, J.; Bosch, J. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3939.
15. Lavoie, E. J.; Parhi, A.; Sagong, H. Y. WO Patent 2019005841A1.
16. Sakai, S.-I.; Kubo, A.; Katsuura, K.; Mochinaga, K.; Ezak, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1972**, 20, 76.
17. Tang, F.; Banwell, M. G.; Willis, A. C. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 2950.
18. Crosby, U. R.; Corson, B. B. *Org. Synth.* **1950**, 30, 90.
19. Marçala, L. L.; Garden, S. J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 30, 19.
20. Owellen, R. J. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 69.
21. Młochowski, J.; Wójtowicz-Młochowska, H. *Molecules* **2015**, 20, 10205.
22. Singleton, D. A.; Hang, C. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7554.
23. He, X.; Zhuo, X.-T.; Gao, Y.; Bai, R.; Ye, X.-Y.; Xie, T. *R. Soc. Open Sci.* **2020**, 7, 200038.
24. Allen, F. L.; Suschitzky, H. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3845.
25. Lieb, H.; Schöniger, W. *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen*; Springer-Verlag: Vienna, 1961, S. 111.
26. Krüll, J.; Hubert, A.; Nebel, N.; Prante, O.; Heinrich, M. R. *Chem.–Eur. J.* **2017**, 23, 16174.
27. Collar, W. M.; Plant, S. G. *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 808.
28. Angnes, R. A.; Potnis, C.; Liang, S.; Correia, C. R. D.; Hammond, G. B. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 4153.
29. Stadlbauer, W.; Dang, H. V.; Berger, B. S. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, 47, 807.
30. Ghiyasabadi, Z.; Bahadorikhalili, S.; Saeedi, M.; Karimi-Niyazagheh, M.; Mirfazli, S. S. *J. Heterocycl. Chem.* **2019**, 57, 606.
31. Mari, G.; Crescentini, L. D.; Favi, G.; Santeusano, S.; Mantellini, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 33, 5411.
32. Willis, M. C.; Brace, G. N.; Holmes, I. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 403.
33. Huisgen, R. *Liebigs Ann.* **1948**, 559, 101.
34. Bellezza, D.; Zaragoza, R. J.; José Aurell, M.; Ballesteros, R.; Ballesteros-Garrido, R. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 677.
35. Campaigne, E.; Lake, R. D. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 478.
36. Liu, G.; Lancefield, C.; Lorion, M.; Slawin, A.; Westwood, N. *Synthesis* **2014**, 2808.
37. Desikachari, S.; Prasad, K. J. R. *Heterocycles* **1986**, 24, 711.
38. Shi, H.; Guo, T.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *Tetrahedron* **2014**, 70, 2753.
39. Edkins, R. M.; Hayden, E.; Steed, J. W.; Fucke, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5314.
40. Qu, Z.; Chen, X.; Zhong, S.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5349.
41. Shagalov, L. B.; Eraksina, V. N.; Turchin, K. N.; Suvorov, N. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, 6, 878.
42. Guerra, W. D.; Rossi, R. A.; Pierini, A. B.; Barolo, S. M. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 928.
43. Rivett, D. E.; Wilshire, J. F. K. *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 2717.
44. Mateo, C. A.; Urrutia, A.; Rodriguez, J. G.; Fonseca, I.; Cano, F. H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 810.