

Р. Р. Гатауллин^а, Р. Р. Ишбердина^б, А. В. Антипин^а,
 К. Ю. Супоницкий, Н. Н. Кабальнова^а, О. В. Шитикова^а,
 Л. В. Спирихин^а, М. Ю. Антипин, И. Б. Абдрахманов^а

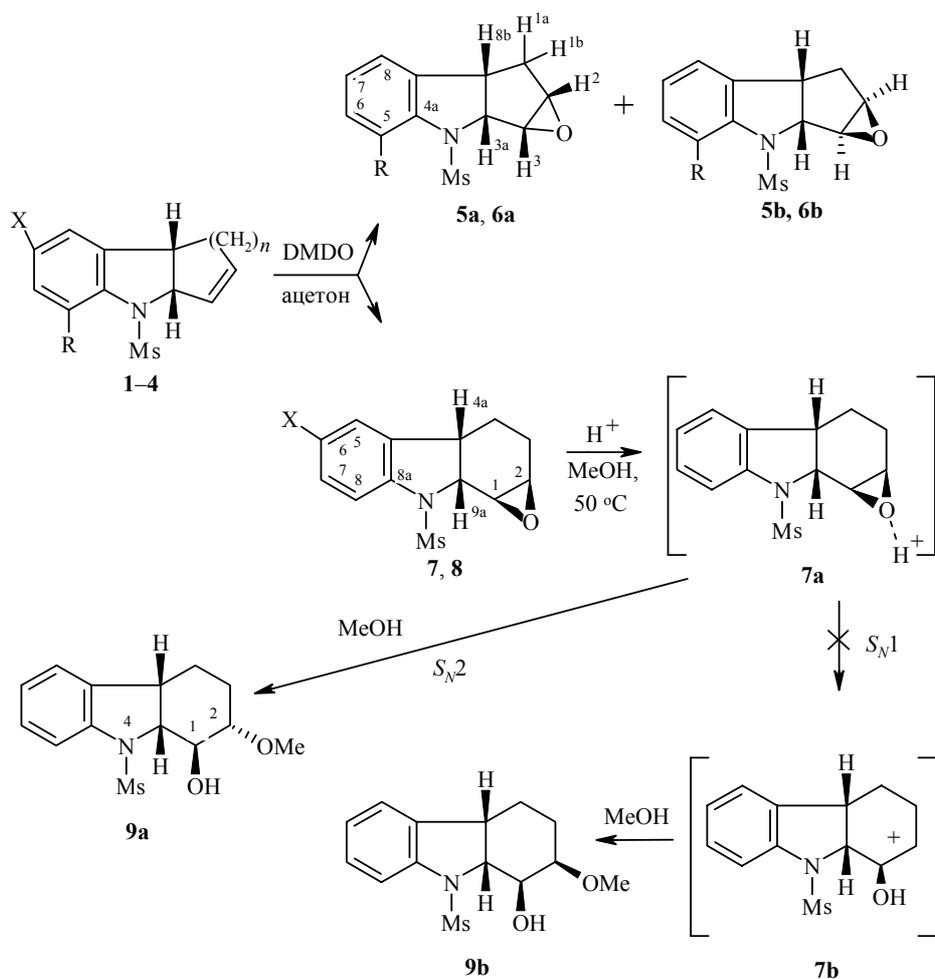
РЕАКЦИЯ N-МЕЗИЛАТОВ
 1,3а,4,8b-ТЕТРАГИДРОЦИКЛОПЕНТ[*b*]ИНДОЛОВ
 И 3,4,4а,9а-ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛОВ С ДИМЕТИЛДИОКСИРАНОМ
 И БРОМОМ

При взаимодействии с диметилдиоксираном N-мезил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[*b*]индолы и -3,4,4а,9а-тетрагидрокарбазолы преимущественно образуют *транс*-эпоксид. Реакция с молекулярным бромом приводит к продукту галогенирования в ароматическое ядро – соответствующему N-мезил-7-бром-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопент[*b*]индолу или -6-бром-3,4,4а,9а-тетрагидрокарбазолу.

Ключевые слова: диметилдиоксиран, тетрагидрокарбазолы, тетрагидроциклопент[*b*]индолы, эпоксид, РСА.

Циклоалк[*b*]индолины входят в состав значительного количества природных соединений, лекарственных препаратов и находят применение в синтезе алкалоидоподобных систем. Благодаря этому разработка новых методов их получения привлекает внимание широкого круга исследователей [1–3]. В качестве промежуточных веществ в синтезе ряда алкалоидов интерес представляют также индолины с ненасыщенной двойной связью в алициклическом фрагменте молекулы. Ранее нами был предложен способ получения таких соединений из соответствующих продуктов галогенциклизации [4] *орто*-(2-циклоалкен-1-ил)анилинов. В данной работе мы исследовали реакции синтезированных таким путем индолинов **1–3** с электрофильными реагентами [4].

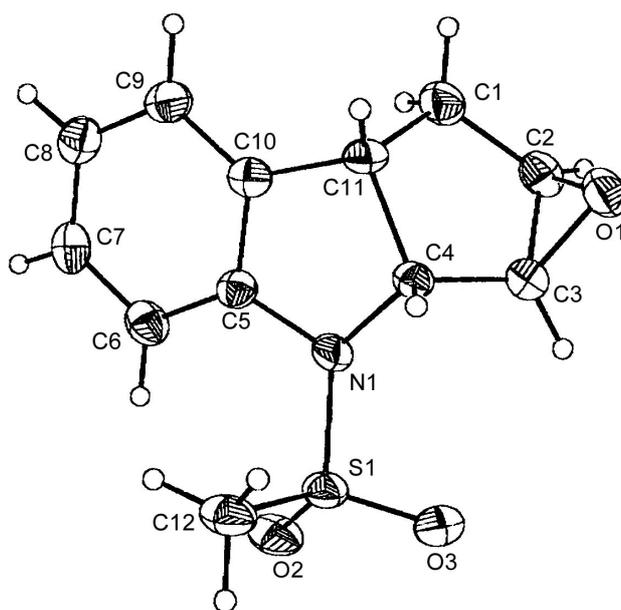
Установлено, что взаимодействие соединений **1–4** с диметилдиоксираном (ДМДО) приводит к эпоксидам **5а,б**, **6а,б**, **7** и **8**. В случае окисления соединений **1** и **2** получены эпоксиды **5а,б** и **6а,б**, где соотношение изомеров **а** и **б** составляет примерно 1:19. При окислении карбазолов **3** и **4** образуются только эпоксиды **7** и **8** соответственно. Второй изомер не обнаружен. Обработка эпоксида **7** катионитом КУ-2-08 в метаноле приводит к единственному гексагидрокарбазолу **9а** с хорошим выходом. Поскольку получен только один продукт, мы предположили протекание реакции по механизму S_N2 -замещения на стадии образования протонированного эпоксида **7а**. В случае же образования карбокатиона **7б** в реакционной смеси мог быть получен также изомер **9б** в результате последующей атаки карбокатиона **7б** метоксильной частицей (метанолом) с двух сторон плоскости.



- 1** R = X = H, n = 1; **2** R = Me, X = H, n = 1; **3** R = X = H, n = 2;
4 R = H, X = Br, n = 2; **5** R = H; **6** R = Me; **7** X = H; **8** X = Br

Установление ориентации функциональных групп в эпоксидах осуществлено с помощью спектральных методов, а строение соединения **5b** подтверждено также методом РСА. Общий вид молекулы представлен на рисунке.

Оба пятичленных цикла достаточно плоские. Среднеквадратичные отклонения составляют 0.062 Å для C₍₄₎-N₍₁₎-C₍₅₎-C₍₁₀₎-C₍₁₁₎ и 0.066 Å для C₍₁₎-C₍₂₎-C₍₃₎-C₍₄₎-C₍₁₁₎. Первый находится в плоскости бензольного кольца, а угол перегиба между пятичленными циклами равен 60.3(1)°. Угол между трехчленным эпокси- и соответствующим пятичленным циклами составляет 79.6(1)°. Связи C₍₄₎-N₍₁₎ и C₍₃₎-O₍₁₎ имеют *транс*-расположение (торсионный угол N₍₁₎-C₍₄₎-C₍₃₎-O₍₁₎ равен 170.6(2)°) или антирасположение эпокси- и азотсодержащего циклов (обозначения C, O, N согласно рисунку). Торсионный угол H₍₃₎-C₍₃₎-C₍₄₎-H₍₄₎ равен 72.3(1.7)°, т. е. близок к 90°.



Общий вид молекулы **5b** в тепловых эллипсоидах (50%)

а КССВ между соответствующими протонами близка к нулю. Протоны у узловых атомов $C_{(4)}$ и $C_{(11)}$ имеют взаимное *цис*-расположение (угол $H_{(4)}-C_{(4)}-C_{(11)}-H_{(11)}$ равен $13(2)^\circ$), что подтверждает КССВ $J = 8.6$ Гц. Протоны $H_{(1a)}$ и $H_{(1b)}$ находятся в скошенной конформации по отношению к $H_{(11)}$ (углы $H_{(11)}-C_{(11)}-C_{(1)}-H_{(1a)}$ и $H_{(11)}-C_{(11)}-C_{(1)}-H_{(1b)}$ равны $-22(2)$ и $-129(2)^\circ$ соответственно) и их КССВ составляют $6.0-8.8$ Гц. Протоны $H_{(2)}$ и $H_{(3)}$ ориентированы вдоль кольца и не имеют больших КССВ $J_{2-3} = J_{2-1a} = 2.0$ Гц.

Спектральные данные для минорного изомера **5a** получены из спектра смеси изомеров **5b-5a**, 95:5. Химические сдвиги ^{13}C *син-5a* и *анти-5b* изомеров близки ($\Delta\delta_{\max} = 1.5$ м. д.), что обусловлено возможностью конформационной подвижности защитной группы при азоте, из-за влияния которой меняется конформация цикlopentanового кольца. В спектре ЯМР 1H наиболее различаются сигналы диастереотопных протонов АВ системы при $C_{(1)}$. В *син*-изомере **5a** они резонируют в виде сложного мультиплета при 2.4 м. д., тогда как в *анти*-изомере **5b** сдвиги этих протонов различаются почти на 1 м. д., что и обусловлено различным 1,2-взаимодействием и эпоксидного кольца в *син*- или *анти*-ориентации.

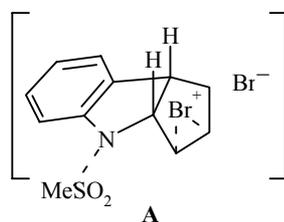
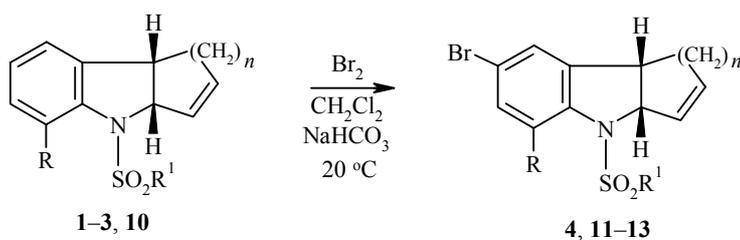
Сигнал Н-3а в *анти*-изомере **5b** экранирован эпоксидной группой, расположенной по отношению к нему *син*-, поэтому его сигнал находится в более сильном поле ($\Delta\delta = 0.2$ м. д.) по сравнению с *син*-изомером.

Получены и охарактеризованы спектральными методами аналогичные изомеры **6a,b**, содержащие *орто*-метильную группу в ароматическом кольце. Основной изомер **6b** охарактеризован в индивидуальном виде, ему

приписана *анти*-структура. Присутствие минорного изомера **6a** обнаружено в спектре смеси изомеров **6b–6a**, 93:7. Минорный изомер **6a** охарактеризован из обогащенной смеси **6a–6b**, 1:1. В этих соединениях подвижность мезильной группы ограничена наличием *орто*-заместителя в ароматической части. Мезильный заместитель отклоняется от плоскости кольца, ориентируясь *анти*- по отношению к цикlopentanовому фрагменту. В результате уменьшается экранирование атомов углерода цикlopentanового кольца, что проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C , они резонируют на 5–2 м. д. в более слабом поле в **6b**, чем в **5b**. При этом в цикlopentanовом кольце сохраняется величина диэдральных углов между протонами $\text{H}_{(2)}$, $\text{H}_{(3)}$, $\text{H}_{(3a)}$, $\text{H}_{(8b)}$ и изменяются углы между $\text{H}_{(8b)}$ и $\text{H}_{(1a)}$, $\text{H}_{(1b)}$, о чем свидетельствует $J_{8b-1a} = 2.3$ Гц (вместо 6.0 Гц).

С применением метода двойного резонанса проведено однозначное отнесение химического сдвига и КССВ в спектре ЯМР ^1H соединения **9**. Соединение **9** является продуктом *транс*-раскрытия эпоксида с диаксальным расположением гидроксильных и метоксильной групп, поскольку каждый из протонов $\text{H}_{(1)}$ и $\text{H}_{(2)}$ имеет по две диаксальные КССВ $J_{1,4} = 8.3$; $J_{1,2} = 9.5$; $J_{2,3a} = 11.0$ Гц [5]. Расположение гидроксильной группы у первого атома углерода и конфигурация этого центра определяются по величине химического сдвига протона $\text{H}_{(1)}$ и его КССВ [5].

В отличие от эпоксирирования, взаимодействие соединений **1–3** и **10** с Br_2 приводит к продукту электрофильного замещения в ароматическое ядро **4**, **11–13**. Образование этих бромидов является неожиданным, поскольку в рамках сложившихся представлений олефиновая связь $\text{C}=\text{C}$ обладает большей реакционной способностью по сравнению с ароматическим кольцом в реакциях с бромом. В данном случае одна из предполагаемых причин следующая. Двойная связь циклоалкенового фрагмента, естественно, участвует в реакции с образованием бромониевого комплекса **A**.



1–4 $\text{R}^1 = \text{Me}$; **10** $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $n = 2$; **11** $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $n = 1$;
12 $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Me}$, $n = 1$; **13** $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $n = 2$

Однако, вероятно, из-за пространственных препятствий *транс*-атака анионом Br^- этого комплекса не происходит, а идет его разрушение. Поскольку реакция электрофильного присоединения, имеющая большую скорость по сравнению с реакцией электрофильного замещения в ароматическом ядре не идет, реализуется именно последнее направление.

Состав и структура полученных галогенпроизводных установлены спектральными методами и подтверждены элементным анализом. В алифатической области спектры соединений **4**, **11–13** аналогичны спектрам исходных гетероциклов **1–3** и **10**, в то время как в ароматической области наблюдаются существенные изменения в значениях химических сдвигов и мультиплетности сигналов протонов и атомов углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Для качественного анализа ТСХ использовались пластинки силуфола фирмы Люминофор (Россия) с обнаружением веществ УФ облучением (λ 254 нм) и иодом. Масс-спектры получены на спектрометре МХ 1320 (70 эВ). Температуры плавления определялись на столике Voetius.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы **5b** для PCA выращены из метанола (50 мг вещества **5b** в 2 мл метанола), при температуре 120 К моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 5.2089(14)$, $b = 8.988(2)$, $c = 24.371(6)$ Å, $\beta = 90.092(5)^\circ$, $V = 1141.0(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.463$ г·см⁻³, $\mu = 0.279$ мм⁻¹. Интенсивности 5850 отражений измерялись на дифрактометре SMART 1000 CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, $2\theta < 56^\circ$) при 120 К. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT Plus [6] и SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2_{hkl} . Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. При уточнении использовалось 2752 независимых отражения ($R_{\text{int}} = 0.0366$). Сходимость уточнения по всем независимым отражениям $wR_2 = 0.1420$, GOF 0.998 ($R_1 = 0.0571$ по 1796 отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты проводились на IBM PC AT с использованием програм-многo комплекса SHELXTL-97 [8]. Элементный анализ выполнен на приборе C-N-N Analyzer M-185B. Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле 40/70 мкм фирмы Lancaster.

Метилсульфонил-6-бром-4,4а,9,9а-тетрагидрокарбазол (4). К раствору 0.2 г (0.8 ммоль) соединения **3** в 10 мл CH_2Cl_2 при перемешивании прибавляют по каплям 0.128 г (0.8 ммоль) Br_2 в 1 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь оставляют на 18 ч при 20 °С при постоянном перемешивании, контролируя ход реакции по ТСХ. По исчезновении исходного амида реакционную смесь разбавляют 50 мл CH_2Cl_2 и промывают 10% раствором NaHCO_3 (2 × 20 мл) и водой (2 × 50 мл). Органический слой сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют в вакууме. Выход 0.125 г (48%). Аморфная масса. R_f 0.6 (C_6H_6 -EtOAc, 9:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.93–2.13 (4H, м, 2 CH_2); 2.93 (3H, с, CH_3); 3.71 (1H, т, $J_1=5.0$, $J_2=8.5$, H-4a); 4.84 (1H, д, д, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 8.5$, H-9a); 5.88 (1H, д, д, $J_1 = 1.3$, $J_2 = 3.0$, $J_3 = 10.0$, H-2); 6.00 (1H, д, д, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 10.0$, H-1); 7.23 (1H, с, H-5); 7.25 (1H, д, $J = 7.0$, H-7); 7.33 (1H, д, $J = 7.0$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.5 ($\text{C}_{(4)}$), 23.0 ($\text{C}_{(3)}$); 37.4 ($\text{C}_{(4a)}$); 39.0 (CH_3); 61.7 ($\text{C}_{(9a)}$); 116.7 ($\text{C}_{(6)}$); 116.8 ($\text{C}_{(8)}$); 125.0 ($\text{C}_{(1)}$); 126.9 ($\text{C}_{(7)}$); 130.9 ($\text{C}_{(5)}$); 132.1 ($\text{C}_{(2)}$); 136.7 ($\text{C}_{(4b)}$); 140.5 ($\text{C}_{(8a)}$). Найдено, %: С 47.55; Н 4.2; Br 24.32; N 4.26; S 9.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 47.57; Н 4.3; Br 24.34; N 4.27; S 9.77.

Окисление диметилдиоксираном (общая методика). В реакционный сосуд помещают субстрат (~0.1 ммоль) и растворяют его в минимальном количестве ацетона (~1–2 мл). Затем при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляют раствор диметилдиоксирана порциями по ~1 мл с интервалом в 5 мин. Исходная концентрация

диметилдоксирана ~70 ммоль/л. В зависимости от субстрата соотношение субстрат–окислитель, 1:1 либо 1:2. Окончание реакции определяют по расходованию субстрата, методом ТСХ. По окончании реакции растворитель упаривают и анализируют продукты.

(2S,3R,3aR,8bS)-N-Метилсульфонил-2,3-эпокси-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопент[б]индол (5a). Анализируют в смеси с соединением **5b** в соотношении **5b–5a**, 95:5. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (1H, д. д., $J = 7.0$, $J_{\text{зем}} = 14.5$, H-1a); 2.44 (1H, д., $J_{\text{зем}} = 14.5$, H-1b); 3.08 (3H, с, CH_3); 3.90 (1H, уш. с, H-3); 4.83 (1H, д. д., $J_{3a-3} = 2.0$, $J_{3a-8b} = 8.5$, H-3a); 7.08 (1H, т., $J_{7-6} = J_{7-8} = 7.5$, H-7); 7.17 (1H, д., $J_{7-8} = 7.5$, H-8); 7.21 (1H, д. д., $J_{6-7} = 7.5$, $J_{6-5} = 8.1$, H-6); 7.41 (1H, д., $J_{5-6} = 8.1$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 33.47 ($\text{C}_{(1)}$); 37.22 (CH_3); 42.58 ($\text{C}_{(8b)}$); 55.39 ($\text{C}_{(2)}$); 60.34 ($\text{C}_{(3)}$); 68.22 ($\text{C}_{(3a)}$); 112.41 ($\text{C}_{(6)}$); 123.39 ($\text{C}_{(7)}$); 123.79 ($\text{C}_{(6)}$); 127.78 ($\text{C}_{(8)}$); 133.70 ($\text{C}_{(8a)}$); 141.26 ($\text{C}_{(4a)}$).

(2R,3S,3aR,8bS)-N-Метилсульфонил-2,3-эпокси-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопент[б]индол (5b) выделяют хроматографированием сухого остатка после удаления растворителя из реакционной смеси, полученной при окислении 0.2 г (0.8 ммоль) соединения **1** диметилдоксираном. Выход соединения **5b** 0.199 г (95%). Т. пл. 145–147 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.80 (1H, д. д. д., $J_{1a-2} = 2.0$, $J_{1a-8b} = 6.0$, $J_{\text{зем}} = 14.5$, H-1a); 2.63 (1H, д. д., $J_{1b-8b} = 8.8$, $J_{\text{зем}} = 14.5$, H-1b); 2.90 (3H, с, CH_3); 3.60 (1H, т., $J_{2-1a} = J_{2-3} = 2.0$, H-2); 3.75 (1H, д. д. д., $J_{8b-1b} = 6.0$, $J_{8b-1a} = 8.8$, $J_{8b-3a} = 8.6$, H-8b); 4.09 (1H, д., $J_{3-2} = 2.0$, H-3); 4.60 (1H, д., $J_{3a-8b} = 8.6$, H-3a); 7.08 (1H, т., $J_{7-6} = J_{7-8} = 7.5$, H-7); 7.17 (1H, д., $J_{7-8} = 7.5$, H-8); 7.21 (1H, д. д., $J_{6-7} = 7.5$, $J_{6-5} = 8.1$, H-6); 7.41 (1H, д., $J_{5-6} = 8.1$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 33.81 ($\text{C}_{(1)}$); 36.59 (CH_3); 42.98 ($\text{C}_{(8b)}$); 59.18 ($\text{C}_{(2)}$); 60.15 ($\text{C}_{(3)}$); 68.88 ($\text{C}_{(3a)}$); 113.73 ($\text{C}_{(5)}$); 124.33 ($\text{C}_{(7)}$); 124.74 ($\text{C}_{(6)}$); 128.24 ($\text{C}_{(8)}$); 134.25 ($\text{C}_{(8a)}$); 141.26 ($\text{C}_{(4a)}$). Найдено, %: С 58.83; Н 5.69; N 5.26; S 12.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 58.85; Н 5.70; N 5.28; S 12.08.

3-Метил-(2S,3R,3aR,8bS)-N-метилсульфонил-2,3-эпокси-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопент[б]индол (6b) выделяют хроматографированием сухого остатка после удаления растворителя из реакционной смеси, полученной при окислении 0.1 г (0.4 ммоль) соединения **2** диметилдоксираном. Выход соединения **6b** 0.098 г (93%). Аморфное вещество. R_f 0.4 (C_6H_6 –EtOAc, 0.8:0.2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.95 (1H, т. д., $J_{1a-8b} = J_{1a-2} = 2.3$, $J_{\text{зем}} = 14.7$, H-1a); 2.50 (3H, с, Ar CH_3); 2.51 (1H, д. д., $J_{1b-8b} = 7.2$, $J_{\text{зем}} = 14.7$, H-1b); 2.72 (3H, с, CH_3); 3.40 (1H, т., $J_{2-1a} = J_{2-3} = 2.3$, H-2); 3.70 (1H, д., $J_{2-3} = 2.3$, H-3); 3.95 (1H, д. т., $J_{8b-1a} = 2.3$, $J_{8b-3a} = J_{8b-1b} = 7.2$, H-8b); 4.70 (1H, д., $J = 7.2$, H-3a); 7.08 (1H, т., $J_{7-6} = J_{7-8} = 7.5$, H-7); 7.12 (1H, д., $J_{6-7} = 7.5$, H-6); 7.17 (1H, д., $J_{8-7} = 7.5$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.39 (CH_3); 35.65 (CH_3); 36.73 ($\text{C}_{(1)}$); 47.23 ($\text{C}_{(8b)}$); 59.03 ($\text{C}_{(2)}$); 62.60 ($\text{C}_{(3)}$); 68.53 ($\text{C}_{(3a)}$); 122.29 ($\text{C}_{(6)}$); 127.29 ($\text{C}_{(7)}$); 131.14 ($\text{C}_{(5)}$); 131.40 ($\text{C}_{(8)}$); 139.23 ($\text{C}_{(8a)}$); 140.27 ($\text{C}_{(4a)}$). Найдено, %: С 58.83; Н 6.9; N 5.23; O 18.07; S 12.07. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 58.85; Н 5.70; N 5.28; O 18.09; S 12.08.

3-Метил-(2R,3S,3aR,8bS)-N-метилсульфонил-2,3-эпокси-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопент[б]индол (6a). Анализируют в смеси с соединением **6b** в соотношении **6a–6b**, 1:1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.30 (1H, д. д., $J_{1b-8b} = 7.8$, $J_{\text{зем}} = 14.8$, H-1b); 2.40 (1H, д., $J_{\text{зем}} = 14.8$, H-1a); 2.48 (3H, с, CH_3); 2.77 (3H, с, CH_3); 3.50 (1H, уш. с, H-2); 3.80 (1H, уш. с, H-3); 3.98 (1H, т., $J_{8b-3a} = J_{8b-1b} = 7.8$, H-8b); 4.93 (1H, д. д., $J_{3a-3} = 1.5$, $J_{3a-8b} = 7.8$, H-3a); 7.00–7.20 (3H, м, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.12 (CH_3); 33.15 ($\text{C}_{(1)}$); 36.30 (CH_3); 41.63 ($\text{C}_{(8b)}$); 57.80 ($\text{C}_{(2)}$); 59.80 ($\text{C}_{(3)}$); 68.59 ($\text{C}_{(3a)}$); 120.75 ($\text{C}_{(6)}$); 126.79 ($\text{C}_{(7)}$); 130.84 ($\text{C}_{(8)}$); 131.14 ($\text{C}_{(5)}$); 139.23 ($\text{C}_{(8a)}$); 140.77 ($\text{C}_{(4a)}$).

(1S,2R,4aS,9aR)-N-Метилсульфонил-1,2-эпокси-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазол (7). После удаления растворителя в вакууме из реакционной смеси, полученной окислением 0.249 г (1 ммоль) соединения **3** диметилдоксираном, остаток для удаления смолистых веществ хроматографируют на колонке (2 × 20 см) через слой силикагеля (0.25 г, элюент C_6H_6). Выход 0.207 г (78%). Вязкая масса. R_f 0.6 (C_6H_6 –EtOAc, 0.8:0.2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.60 (1H, д. т., $J_1 = 4.7$, $J_2 = 14.0$, H-3ax); 1.85 (1H, т. д. д., $J_1 = 3.3$, $J_2 = 4.7$, $J_3 = 14.0$, H-4eq); 1.98 (1H, т. д. д., $J_1 = 3.3$, $J_2 = 4.2$, $J_3 = 14.0$, H-3eq); 2.08 (1H, т. т., $J_1 = 4.2$, $J_2 = 14.0$, H-4ax); 3.10 (1H, т., $J = 3.3$, H-2); 3.30 (1H, д., $J = 3.3$, H-1); 3.61 (1H, д. д. д., $J_1 = 3.3$, $J = 4.2$, $J_2 = 9.5$, H-4a); 4.70 (1H, д., $J = 9.5$, H-9a); 2.90 (3H, с, CH_3); 7.12–7.30 (3H, м, ArH); 7.50 (1H, д., $J = 7.5$, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.62 ($\text{C}_{(3)}$); 21.0 ($\text{C}_{(4)}$); 36.7 ($\text{C}_{(4a)}$); 37.4 (CH_3); 51.7 ($\text{C}_{(2)}$); 53.3 ($\text{C}_{(1)}$); 59.3 ($\text{C}_{(9a)}$); 116.1 ($\text{C}_{(7)}$); 123.9 ($\text{C}_{(8)}$); 125.1 ($\text{C}_{(5)}$); 128.5 ($\text{C}_{(6)}$); 133.2 ($\text{C}_{(4b)}$); 141.5 ($\text{C}_{(8a)}$). Найдено, %: С 58.84; Н 5.68; N 5.25; O 18.08; S 12.06. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 58.85; Н 5.70; N 5.28; O 18.09; S 12.08.

(1S,2R,4aS,9aR)-N-Метилсульфонил-6-бром-1,2-эпокси-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазол (8) получают аналогично соединению **7** из 0.344 г (1 ммоль) бромида **4**. Выход соединения **8** 0.33 г (96%). Аморфное вещество. R_f 0.6 (C₆H₆-EtOAc, 0.8:0.2). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.65 (1H, д. т., $J_1 = 3.4$, $J_2 = 14.0$, H-3ax); 1.80 (1H, кв. д., $J_1 = 4.4$, $J_2 = 14.0$, H-4eq); 2.01 (1H, т. д. д., $J_1 = 3.4$, $J_2 = 4.4$, $J_3 = 14.0$, H-3eq); 2.08 (1H, т. т., $J_1 = 4.4$, $J_2 = 14.0$, H-4ax); 2.90 (3H, с, CH₃); 3.14 (1H, т., $J = 3.4$, H-2); 3.30 (1H, д., $J = 3.4$, H-1); 3.60 (1H, д. д. д., $J_1 = 3.4$, $J_2 = 4.4$, $J_3 = 9.5$, H-4a); 4.70 (1H, д., $J = 9.5$, H-9a); 7.23 (1H, д., $J = 1.0$, ArH); 7.40 (2H, д., $J = 1.0$, ArH). Найдено, %: C 45.35; H 4.08; Br 23.18; N 4.05; O 13.93; S 9.30. C₁₃H₁₄BrNO₃S. Вычислено, %: C 45.36; H 4.10; Br 23.21; N 4.07; O 13.94; S 9.31.

N-Метилсульфонил-2-метокси-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазол-1-ол (9a). Реакционную смесь, состоящую из 0.06 г (2 ммоль) эпоксида **7** и катионита КУ-2-08 в 5 мл метанола оставляют на 1 ч при 50 °С при постоянном перемешивании, контролируя ход реакции по ТСХ. По исчезновении исходного соединения реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают от катионита. После удаления растворителя в вакууме выход соединения **9a** 0.065 г (97%). Аморфная масса. R_f 0.5 (C₆H₆-EtOAc, 8.5:1.5). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.19 (1H, д. д. т., $J_1 = 3.8$, $J_2 = 11.0$, $J_{gem} = 13.5$, H-3ax); 1.30 (1H, с, OH); 1.85 (1H, д. д. т., $J_1 = 3.8$, $J_2 = 6.0$, $J_3 = 13.5$, H-4ax); 2.00 (1H, к. д., $J_1 = 3.8$, $J_2 = 13.5$, H-3eq); 2.37 (1H, д. к. д., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 3.8$, $J_3 = 13.5$, H-4eq); 3.08 (1H, д. д. д., $J_1 = 3.8$, $J_2 = 9.5$, $J_3 = 11.0$, H-2ax); 3.19 (3H, с, OCH₃); 3.38 (1H, д. д., $J_1 = 8.1$, $J_2 = 9.5$, H-1ax); 3.72 (1H, д. д. д., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 6.0$, $J_3 = 8.1$, H-4a); 4.34 (1H, т., $J = 8.1$, H-9a); 7.05–7.16 (2H, м, ArH); 7.23 (1H, т., $J = 7.8$, ArH); 7.35 (1H, д., $J = 7.8$, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.4 (C₍₄₎); 23.7 (C₍₃₎); 39.7 (CH₃); 41.3 (C_(4a)); 56.9 (OCH₃); 69.7 (C_(9a)); 76.0 (C₍₁₎); 81.34 (C₍₂₎); 116.7 (C₍₈₎); 122.6 (C₍₆₎); 124.3 (C₍₇₎); 128.2 (C₍₅₎); 134.2 (C_(4b)); 141.3 (C_(8a)). Найдено, %: C 56.52; H 6.43; N 4.89; S 10.75. C₁₄H₁₉NO₄S. Вычислено, %: C 56.55; H 6.44; N 4.71; S 10.78.

N-Метилсульфонил-7-бром-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопент[б]индол (11) получают аналогично карбазолу **4** из 0.244 г (0.1 ммоль) соединения **1** и 0.166 г (1 ммоль) Br₂. После удаления растворителя в вакууме, полученный продукт перекристаллизовывают из 1 мл этилового спирта. Выход 0.322 г (98.7%). Т. пл. 152–153 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.52 (1H, д., $J = 17.1$, H-1eq); 3.07 (1H, д. д., $J = 17.1$, $J_1 = 9.1$, H-1ax); 2.89 (3H, с, CH₃); 4.09 (1H, т., $J = 8.5$, H-8b); 5.38 (1H, д., $J = 8.5$, H-3a); 5.89–5.98 (2H, м, H-2,3); 7.23 (1H, д., $J = 7.5$, H-5); 7.30 (1H, с, H-8); 7.33 (1H, д., $J = 7.5$, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 37.1 (CH₃); 39.9 (CH₂); 42.2 (C_(8b)); 73.7 (C_(3a)); 116.1 (C₍₅₎); 116.7 (C₍₇₎); 128.3 (C₍₆₎); 128.5 (C₍₃₎); 131.3 (C₍₈₎); 133.9 (C₍₂₎); 138.3 (C_(8a)); 139.5 (C_(4a)). Найдено, %: C 45.86; H 3.83; Br 25.41; N 4.45; S 10.18. C₁₂H₁₂BrNO₂S. Вычислено, %: C 45.87; H 3.85; Br 25.43; N 4.46; S 10.20.

N-Метилсульфонил-5-метил-7-бром-1,3a,4,8b-тетрагидроциклопент[б]индол (12) получают аналогично карбазолу **4** из 0.1 г (0.4 ммоль) соединения **2** и 0.064 г (0.4 ммоль) Br₂. После удаления растворителя в вакууме, полученный продукт перекристаллизовывают из 1 мл этилового спирта. Выход 0.129 г (98%). Аморфная масса. R_f 0.7 (C₆H₆-EtOAc, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.13 (3H, с, CH₃); 2.94 (3H, с, CH₃); 2.95–3.19 (2H, м, CH₂); 4.00 (1H, т. д., $J_1 = 2.0$, $J_2 = 8.5$, H-8b); 5.31 (1H, д. д., $J_1 = 1.5$, $J_2 = 8.5$, H-3a); 5.83–5.95 (2H, м, H-2,3); 7.25 (1H, с, H-8); 7.32 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.9 (CH₃); 35.7 (CH₃); 39.1 (CH₂); 42.9 (C_(8b)); 74.4 (C_(3a)); 119.9 (C₍₇₎); 122.1 (C₍₃₎); 126.9 (C₍₂₎); 130.9 (C₍₈₎); 132.4 (C₍₅₎); 132.6 (C₍₆₎); 134.4 (C_(8a)); 140.5 (C_(4a)). Найдено, %: C 47.55; H 4.27; Br 24.33; N 4.25; S 9.75. C₁₃H₁₄BrNO₂S. Вычислено, %: C 47.57; H 4.30; Br 24.34; N 4.27; S 9.77.

N-Толуолсульфонил-6-бром-4,4a,9,9a-тетрагидрокарбазол (13) получают аналогично соединению **4** реакцией 0.675 г (2 ммоль) соединения **10** с 0.32 г (2 ммоль) Br₂. После перекристаллизации из этанола выход 0.62 г (77.5%). Т. пл. 110–113 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.81–1.95 (4H, м, 2CH₂); 2.38 (3H, с, CH₃); 3.06 (1H, м, H-4a); 4.70 (1H, д. д., $J_1 = 1.7$, $J_2 = 8.0$, H-9a); 5.95 (2H, м, H-1,2); 7.12 (1H, с, H-5); 7.20 (2H, д., $J = 8.0$, H-3,5); 7.33 (1H, д., $J = 8.4$, H-7); 7.53 (1H, д., $J = 8.4$, H-8); 7.59 (2H, д., $J = 8.5$, H-2',6'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.9 (C₍₄₎); 21.4 (CH₃); 22.4 (C₍₃₎); 36.56 (C_(4a)); 61.54 (C_(9a)); 117.50 (C₍₆₎); 119.23 (C₍₈₎); 125.72 (C₍₁₎); 126.59 (C₍₇₎); 126.77 (C_(3',5')); 129.66 (C_(2',6')); 130.69 (C₍₅₎); 135.26 (C_(4')); 131.30 (C₍₂₎); 137.45 (C_(4b)); 140.84 (C_(8a)); 143.98 (C_(1')). Найдено, %: C 56.42; H 4.47; Br 19.75; N 3.43; S 7.91. C₁₉H₁₈BrNO₂S. Вычислено, %: C 56.44; H 4.49; Br 19.76; N 3.46; S 7.93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. A. Murphy, K. A. Scot, R. S. Sinclan, N. Lewis, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7295 (1997).
2. J. A. Murphy, F. Rasheed, S. Gastraldi, T. Ravishander, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1549 (1997).
3. Р. Р. Гатауллин, Ф. Ф. Миннигулов, А. А. Фатыхов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов, *ЖОрХ*, **37**, 1357 (2001).
4. Р. Р. Гатауллин, Р. Р. Ишбердина, О. В. Шитикова, Ф. Ф. Миннигулов, Л. В. Спирихин, И. Б. Абдрахманов, *ХГС*, 1184 (2006).
5. E. Pretsch, T. Clerk, J. Seible, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 730 (1983).
6. *SMART and SAINT, Release 5.0, Area Detector Control and Integration Software*, Bruker AXS, Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. G. M. Sheldrick, *SADABS: A Program for Exploiting the Redundancy of Area-detector X-Ray Data*, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1999.
8. G.M. Sheldrick, *SHELXTL-97. Program for Solution and Refinement of Crystal Structure*, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.

Институт элементоорганических соединений
им. Н. А. Несмеянова РАН, Москва 117813

Поступило 30.03.2005

^aИнститут органической химии
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450054
e-mail: chemorg@anrb.ru
e-mail: railg@rambler.ru

^bБашкирский государственный аграрный
университет, кафедра общей химии,
Уфа 450003