

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ НИТРОЭТЕНОВ ИНДОЛЬНОГО РЯДА

© 2019 г. Р. И. Байчурин^а, А. А. Федорущенко^а, Н. И. Абоскалова^а, Л. В. Байчурина^б, А. В. Фельгендлер^б, С. В. Макаренко^{а, *}

^а Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

^б Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 13 декабря 2018 г.

После доработки 13 декабря 2018 г.

Принято к печати 20 декабря 2018 г.

Синтезирована серия нитроэтенон индольного ряда, содержащих в *гем*-положении к нитрогруппе сложноэфирную, ацетильную, бензоильную или нитрильную функцию, и изучено их строение с использованием комплекса методов ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ИК и УФ спектроскопии.

Ключевые слова: индол, *гем*-этоксикарбонилнитроэтен, *гем*-ацетилнитроэтен, *гем*-бензоилнитроэтен, *гем*-цианонитроэтен

DOI: 10.1134/S0044460X19050032

β -Нитростирола, а также их фурановые и тиофеновые аналоги, содержащие в *гем*-положении к нитрофункции сложноэфирную, ацильную или нитрильную группы, являются реакционно-способными веществами и удобными синтонами для получения разнообразных линейных и циклических структур [1–4], многие из которых (α -аминокислоты, α -аминокетоны, 1,2,3-триазолы, дигидрофураны, дигидро-1,5-бензотиазепины и др.) обладают практически полезными свойствами.

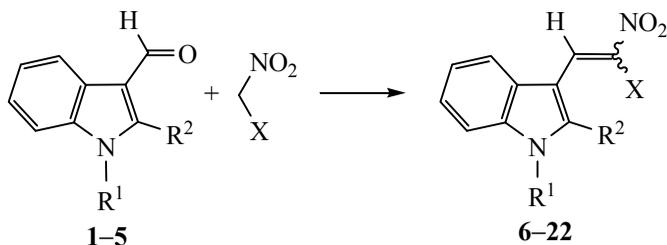
Вместе с тем, среди биологически активных соединений важное место занимают структуры, содержащие фармакофорный индольный цикл [5–9]. Так, в медицинской практике широко применяются лекарственные препараты индольного ряда – кавинтон, индометацин, индопан, бопиндол, арбидол и др. [10, 11]. Широко используются в органическом синтезе препаративно доступные соединения индола [12]. Интерес к химии и синтезу 3-(2-нитровинил)индолов возрастает в последние несколько лет [13–17]. Однако литературные сведения об индолсодержащих *гем*-функционализированных нитроэтенах представлены в основном α -нитроакрилатами. Данные об их ацильных и нитрильных аналогах

ограничены отдельными методиками получения, а также разрозненными спектральными характеристиками. Между тем, особенности строения нитроэтенон индольного ряда, содержащих в *гем*-положении к нитрофункции сложноэфирную, нитрильную или ацильную (ацетильную, бензоильную) группы, представляют несомненный интерес.

Известно, что синтез большинства (*гет*)-арилсодержащих геминально активированных нитроэтенон путем конденсации альдегидов с нитросодержащими СН-кислотами в присутствии основных агентов не приводит к желаемому результату, а завершается образованием производных 2,4-динитроглутаровой кислоты или замещенных *N*-окси изоксазолинов (изоксазолов) [18–22], а также 5-гидрокси-1,2-оксазин-6-он-3-карбоксилатов, выделяемых в виде солей [23]. Кроме того, взаимодействие альдегидов с нитроацетоном под действием оснований протекает лишь по метильной группе СН-кислоты [24], а нитроацетофенон в присутствии сильных оснований легко претерпевает расщепление [25].

Использование оснований Шиффа или диацеталей альдегидов позволяет синтезировать некоторые

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (1); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (2); $\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (3); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (4); $\text{R}^1 = \text{C(O)Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (5); $\text{X} = \text{C(O)OEt}$: $\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (6); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (7); $\text{R}^1 = \text{C(O)Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (8); $\text{X} = \text{C(O)Me}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (9); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (10); $\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (11); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (12); $\text{X} = \text{C(O)Ph}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (13); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (14); $\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (15); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (16); $\text{R}^1 = \text{C(O)Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (17); $\text{X} = \text{CN}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (18); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (19); $\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (20); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (21); $\text{R}^1 = \text{C(O)Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (22).

гем-активированные нитроэтенy. Так, на основе эфиров нитроуксусной кислоты получены этил- β -(1-ацетилиндол-3-ил)- α -нитроакрилат [19, 20] и метил- β -(индол-3-ил)- α -нитроакрилат [26, 27]. Успешным оказывается и прямое алкенилирование этилового эфира нитроуксусной кислоты (гет)-ароматическими альдегидами в растворе смеси безводного CCl_4 -ТГФ в присутствии TiCl_4 и *N*-метилморфолина (пиридина) [28–30]. Перспективной представляется и конденсация 3-формил-индола и его аналогов с нитроуксусным эфиром, нитроацетоном и нитроацетофеноном в этаноле в присутствии апротонных и протонных кислот [19, 31, 32], позволившая получить широкий ряд (гет)арилсодержащих нитроэтенy [33–35]. Разнообразные *гем*-алкоксикарбонил- и *гем*-бензоил-нитроэтенy (среди них индолсодержащие аналоги) синтезированы путем кипячения альдегидов и соответствующих СН-кислот в бензоле в присутствии уксусной кислоты и β -аланина или ϵ -аминокапроновой кислоты [34–38]. Конденсация альдегидов с нитроацетонитрилом в качестве метода синтеза *гем*-цианонитроэтенy успешно осуществляется в присутствии конденсирующего агента ($\text{AlkNH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, β -аланин или *N*-пропиламин) на силикагеле при микроволновом облучении [4, 39, 40] либо без катализатора [41]. Причем, серия *гем*-цианонитроэтенy получена таким методом с использованием неочищенного нитроацетонитрила [19, 31]. Следует отметить, что взаимодействие (гет)ароматических альдегидов с нитроацетонитрилом (1:2) в присутствии эквимольного количества основания (диэтиламин или ацетат натрия) приводит к бис-солям динитрилов 2,4-динитроглутаровых кислот, под действием кислот превращающихся в соответствующие *гем*-цианонитроэтенy [42, 43].

Осуществленная нами конденсация 3-формил-индолов 1–5 с этиловым эфиром нитроуксусной кислоты, нитроацетоном, нитроацетофеноном и нитроацетонитрилом привела к получению нитроэтенy индольного ряда 6–22, содержащих в *гем*-положении к нитрофункции сложноэфирную, ацетильную, бензоильную и цианогруппы (схема 1).

Процесс протекает в безводном этаноле в присутствии тионилхлорида или хлорокиси фосфора (7, 9–15, методика *a*) или без добавления катализатора¹ (18–22, методика *b*). Соединения 6, 8, 15–17 синтезированы путем кипячения реагентов в бензоле в присутствии β -аланина и уксусной кислоты с одновременной отгонкой воды (методика *b*). Выходы целевых соединений достигают 93%.

Соединения 7, 12, 16, 17, 21, 22 получены впервые. Характеристики соединений 6, 8, 15, синтезированных нами по методике *b*, соответствуют таковым для образцов, полученных ранее другими способами [20, 29, 31].

Строение нитроэтенy 6–22² изучено с использованием комплекса методов ИК, УФ, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением экспериментов ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^1H NOESY.

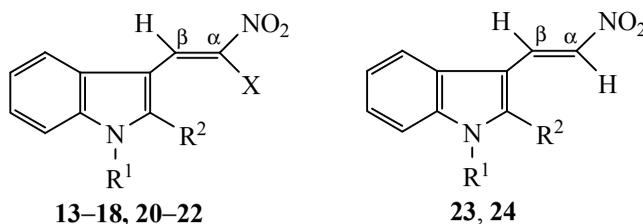
Спектры ЯМР ^1H *гем*-бензоил(циано)-нитроэтенy 13–18, 20–22³ свидетельствуют об их

¹ Использован сырой (неочищенный) нитроацетонитрил [44].

² При сопоставлении и сравнительном анализе структурно-однотипные соединения рассматриваются нами как индолсодержащие геминально замещенные 1-нитроэтенy.

³ Данные ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ИК, электронной спектроскопии цианосодержащего аналога 19 приведены нами в работе [45].

Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ¹H для *E*-гем-бензоил(циано)нитроэтенон^a



| № | X | R ¹ | R ² | δ, м. д. (J, Гц) | | |
|-----------------|--------|---------------------|-----------------|--|----------------|-------------------------------------|
| | | | | H ^α (H ^β) | R ¹ | Ph, Ind |
| 13 | C(O)Ph | H | H | 8.80 с | 12.33 с | 7.10–8.0 м |
| 14 | C(O)Ph | CH ₃ | H | 8.77 с | 3.76 с | 7.30–7.94 м |
| 15 | C(O)Ph | CH ₂ Ph | H | 8.69 с | 5.24 с | 6.90–7.90 м |
| 16 ^b | C(O)Ph | CH ₃ | CH ₃ | 8.70 с | 3.69 с | 6.95–8.00 м |
| 17 | C(O)Ph | C(O)CH ₃ | H | 8.59 с | 2.52 с | 7.40–8.44 м |
| 18 | CN | H | H | 8.93 с | 13.06 с | 7.27 м, 7.53, 8.00 м, 8.54 м |
| 20 | CN | CH ₂ Ph | H | 9.08 с | 5.68 с | 7.31–7.33 м, 7.66 м, 8.13 м, 8.80 м |
| 21 ^b | CN | CH ₃ | CH ₃ | 8.78 с | 3.81 с | 7.32–7.40 м, 7.67 м, 8.14 м |
| 22 | CN | C(O)CH ₃ | H | 9.09 с | 2.70 с | 7.42–7.47 м, 8.14 м, 8.33 м, 8.80 м |
| 23 | – | CH ₂ Ph | H | 8.13 д (7.61 д) J _{αβ} = 14.0 | 5.18 с | 7.19–7.43 м |
| 24 | – | C(O)CH ₃ | H | 8.17 д (7.81 д) J _{αβ} = 13.7 | 2.71 с | 7.40–7.87 м, 8.48–8.52 м |

^a Спектры ЯМР ¹H соединений **13**, **18**, **20–22** сняты в (CD₃)₂SO, соединений **14–17**, **23** и **24** – в CDCl₃. ^b Синглет метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 2.57 м. д. ^б Синглет метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 2.60 м. д.

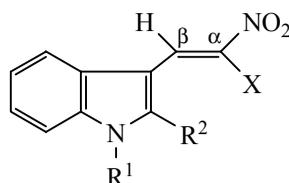
стереооднородности (табл. 1). Сигнал олефинового протона H^β (δ_H 8.59–9.09 м. д.) по сравнению с модельными *E*-нитроэтенами⁴ проявляется в более слабом поле, что свидетельствует о *E*-конфигурации соединений **13–18**, **20–22** (табл. 1).

В спектрах ЯМР ¹³C{¹H} *гем*-бензоил(циано)нитроэтенон **13–18**, **20–22** присутствуют сигналы всех атомов углерода (табл. 2). При этом в спектрах соединений **13–17** сигнал атома углерода, связанного с нитро- и бензоильной функциями, проявляется в слабом поле (δ_C 138.40–144.02 м. д.), а в спектрах нитрильных аналогов **18**, **20–22** сигнал

атомов углерода, связанного с нитро- и циано-группами, проявляется в более сильном поле (δ_C 111.00–115.92 м. д.), что может являться следствием анизотропного влияния цианогруппы [49]. Наблюдаемая величина константы спин-спинового взаимодействия (³J_{HβCN} = 10.1–10.6 Гц) между протоном H^β и атомом углерода цианогруппы в спектрах ЯМР ¹³C также подтверждает их *транс*-расположение, что согласуется с литературными данными [39, 50].

Выводу о *E*-конфигурации *гем*-бензоил(циано)нитроэтенон, сделанному на основании анализа спектров ЯМР ¹H, не противоречат их электронные спектры (табл. 3). Действительно, введение в молекулу индолилнитроэтена группы C(O)Ph или CN приводит к батохромному смещению

⁴ Спектральные характеристики модельного нитроэтена **26** представлены в работе [46], а модельных соединений **23–25**, синтезированных по методикам [47, 48], получены нами.

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ для *E*-гем-бензоил(циано)нитроэтенон^a**13–18, 20–22**

| № | X | R ¹ | R ² | δ _C , м. д. (J, Гц) | | | |
|----|--------|---------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|---|--|
| | | | | C ^α | C ^β | R ¹ | X |
| 13 | C(O)Ph | H | H | 138.40 | 132.77 | – | 190.41 (C=O) |
| 14 | C(O)Ph | CH ₃ | H | 139.14 | 131.04 | 34.01 | 190.29 (C=O) |
| 15 | C(O)Ph | CH ₂ Ph | H | 140.01 | 130.13 | 51.28 (CH ₂) | 189.43 (C=O) |
| 16 | C(O)Ph | CH ₃ | CH ₃ | 138.98 | 134.02 | 30.66 | 189.70 (C=O) |
| 17 | C(O)Ph | C(O)CH ₃ | H | 144.02 | 129.04 | 23.82 (CH ₃), 168.53 (C=O) | 188.80 (C=O) |
| 18 | CN | H | H | 115.31 | 142.58 | – | 114.70 (CN, ³ J _{CNHβ} = 10.4) |
| 20 | CN | CH ₂ Ph | H | 115.92 | 141.90 | 51.12 (CH ₂) | 114.44 (CN, ³ J _{CNHβ} = 10.6) |
| 21 | CN | CH ₃ | CH ₃ | 113.95 | 142.43 | 31.93 | 114.96 (CN, ³ J _{CNHβ} = 10.1) |
| 22 | CN | C(O)CH ₃ | H | 111.00 | 141.70 | 24.38 (CH ₃), 170.40 (C=O) | 113.38 (CN) |

^a Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соединений **13, 18, 20–22** сняты в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, соединений **14–17** – в CDCl_3 . Атомам углерода бензольных и индольных циклов соответствуют сигналы в области 107.28–157.43 м. д.; сигнал атома углерода метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 11.94 м. д. (**16**) и 12.22 м. д. (**21**).

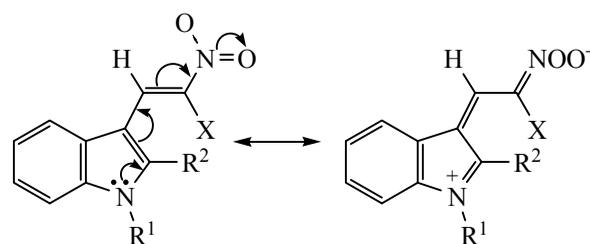
длинноволновых полос поглощения, что подтверждает существование соединений **13–18, 20–22** в *E*-форме.

ИК спектры *гем*-бензоил(циано)нитроэтенон **13–18, 20, 21**, имеющих *E*-конфигурацию (табл. 3), близки спектрам модельных *E*-нитроэтенон. В них также отсутствуют полосы поглощения ковалентно построенной нитрогруппы, но наблюдаются интенсивные полосы в областях 1546–1632 (C=C, C=N⁺) и 1167–1321 cm^{-1} (NOO⁻). Такая спектральная картина свидетельствует о высокой полярности их молекул вследствие эффективного *p*, π -сопряжения с участием электронов азота индольного цикла, кратной C=C связи и нитрогруппы (схема 2). Подобная спектральная картина наблюдалась ранее для *гем*-циано-нитроэтенон, содержащих пиррольный, *N*-метилпиррольный, тиофеновый или фурановый циклы [39, 41].

В отличие от соединений **13–18, 20, 21**, в ИК спектре цианонитроэтенон **22**, содержащего у атома азота индольного цикла электроноакцепторный

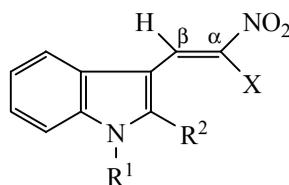
заместитель – ацетильную группу, присутствуют полосы поглощения ковалентно построенной нитрогруппы (1524, 1324 cm^{-1}).

Среди *гем*-этоксикарбонил- и *гем*-ацетилнитроэтенон, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , лишь ацетильный аналог **9** стереооднороден (табл. 4). В его спектре олефиновый протон H^β резонирует при 7.75 м. д., т. е. в более сильном поле по сравнению с модельным *E*-нитровинилиндолом **25** [δ_{H} 8.38 м. д. в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], что позволяет сделать вывод о *Z*-конфигурации соединения **9**. В спектрах ЯМР ^1H остальных соединений **6–8, 10–12** наблюдается

Схема 2.

X = C(O)Ph, CN.

Таблица 3. Данные электронных^а и ИК^б спектров для *гем-Е*-бензоил(циано)нитроэтенон



13–18, 20–22

| № | X | R ¹ | R ² | λ _{max} , нм | ε, л/(моль·см) | NOO ⁻ (NO ₂) | C=O (CN) [NH] | C=C, C=N ⁺ |
|----|--------|---------------------|-----------------|-----------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| 13 | C(O)Ph | H | H | 422 | 17300 | 1277, 1228, 1220 | 1670 [3337 ш] | 1606, 1580 |
| 14 | C(O)Ph | CH ₃ | H | 430 | 17000 | 1288, 1244, 1229 | 1672 | 1620, 1608 |
| 15 | C(O)Ph | CH ₂ Ph | H | 426 | 16400 | 1321, 1292, 1176 | 1672 | 1620, 1608 |
| 16 | C(O)Ph | CH ₃ | CH ₃ | 440 | 18500 | 1286, 1260, 1229 | 1668 | 1601, 1579 |
| 17 | C(O)Ph | C(O)CH ₃ | H | 386 | 12800 | 1321, 1231, 1202 | 1724, 1676 | 1632, 1546 |
| 18 | CN | H | H | 440 | 30000 | 1278, 1262, 1238 | (2219) [3352 ш] | 1593, 1575 |
| 20 | CN | CH ₂ Ph | H | 440 | 36200 | 1297, 1274, 1167 | (2219) | 1591, 1576 |
| 21 | CN | CH ₃ | CH ₃ | 439 | 39330 | 1300, 1285, 1237 | (2211) | 1593, 1580 |
| 22 | CN | C(O)CH ₃ | H | 407 | 18840 | (1524, 1324) | (2227) 1728 | 1611, 1601 |
| 23 | – | CH ₂ Ph | H | 397 | 17900 | 1310, 1265 | – | 1625, 1500 |
| 24 | – | C(O)CH ₃ | H | 354 | 19000 | 1513, 1337 | 1723 | 1623 |

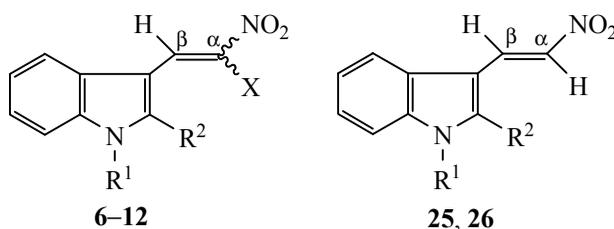
^а УФ спектры соединений **21–23** сняты в MeCN, соединений **18, 20, 24** – в этаноле; приведены полосы поглощения в длинноволновой области выше 300 нм. ^б ИК спектры соединений **14–17, 23, 24** сняты в CHCl₃, соединений **13, 18, 20–22** – в таблетках KBr.

удвоение сигналов. Сигналы протона H^β обнаруживаются при 7.74–8.01 м. д. (*Z*-форма) и 8.22–8.62 м. д. (*E*-форма), причем в смесях в большинстве случаев преобладают *Z*-изомеры (табл. 4). Отсутствие стереоднородности у соединений **6–8, 10–12** подтверждается и электронными спектрами, в которых присутствуют две полосы поглощения в длинноволновой области (табл. 4).

Следует отметить, что ранее синтезированные эфиры α-нитро-β-(индол-3-ил)акриловой кислоты и их *N*-метильные аналоги также выделяются в виде равновесной смеси *Z*- и *E*-изомеров [51]. Лишь *Z*-изомер метилового эфира α-нитро-β-(1-ацетил-

индол-3-ил)акриловой кислоты удается выделить индивидуально [52].

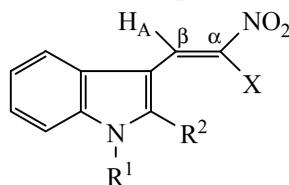
В спектрах ЯМР ¹³C{¹H} *гем*-этоксикарбонил(ацетил)нитроэтенон **6–8, 10–12** присутствуют удвоенные сигналы всех структурных фрагментов молекул (табл. 5). Атомам углерода карбонильных групп соответствуют сигналы в области 159.32–195.31 м. д. Сигналы атомов C^α, связанных с нитро- и сложноэфирной или ацетильной группами, также как в бензоильных аналогах **13–17** (табл. 2), проявляются в более слабом поле (134.49–144.43 м. д.), чем сигналы атомов углерода C^β (126.59–134.10 м. д.).

Таблица 4. Данные ЯМР ^1H и электронных спектров для *gem*-этоксикарбонил(ацетил)нитроэтенон^a

| № | X | R ¹ | R ² | Конфигурация | Положение | δ_{H} , м. д. (<i>J</i> , Гц) | | | | λ_{max} , нм (MeCN) | ϵ , л/моль·см |
|-----------------|------------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-----------|---|------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|------------------------|
| | | | | | | H ^{α} (H ^{β}) | R ¹ (NH) | OCH ₂ CH ₃ (CH ₃) | Ph, Ind | | |
| 6 | COOCH ₂ CH ₃ | Bn | H | <i>Z:E</i> ≈ 1.1:1 | <i>Z</i> | 7.96 с | 5.27 с | 4.37 к, 1.37 т (³ <i>J</i> = 7.2) | 7.13–7.82 м | | |
| | | | | | <i>E</i> | 8.49 с | 5.31 с | 4.34 к, 1.30 т (³ <i>J</i> = 7.2) | 7.06–7.94 м | | |
| 7 ^b | COOCH ₂ CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | <i>Z:E</i> ≈ 1:1.2 | <i>Z</i> | 7.90 с | 3.70 с | 4.369 к, 1.37 т (³ <i>J</i> = 7.2) | 7.15–7.45 м | 344 | 7340 |
| | | | | | <i>E</i> | 8.43 с | 3.73 с | 4.368 к, 1.23 т (³ <i>J</i> = 7.2) | | 429 | 16280 |
| 8 | COOCH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ | H | <i>Z:E</i> ≈ 3.3:1 | <i>Z</i> | 7.74 с | 2.60 с | 4.36 к, 1.34 т (³ <i>J</i> = 7.2) | 7.30–8.40 м | 332 | 11470 |
| | | | | | <i>E</i> | 8.22 д [⁴ <i>J</i> (H ^{β} H ² _{Ind}) = 0.7] | 2.64 с | 4.39 к, 1.33 т (³ <i>J</i> = 7.2) | 8.18–8.40 м | 385 пл | 5900 |
| 9 | C(O)CH ₃ | H | H | <i>Z</i> | | 7.75 с | (12.37 с) | (2.52 с) | 7.30–8.05 м | 390 | 6300 |
| 10 | C(O)CH ₃ | CH ₃ | H | <i>Z:E</i> ≈ 5:1 | <i>Z</i> | 8.01 с | 3.85 с | (2.50 с) | 7.22–7.90 м | 367 | 15500 |
| | | | | | <i>E</i> | 8.44 с | 3.88 с | (2.49 с) | 8.29 с 7.22–7.80 м | 430 | 8200 |
| 11 | C(O)CH ₃ | Bn | H | <i>Z:E</i> ≈ 1.6:1 | <i>Z</i> | 7.94 с | 5.34 с | (2.48 с) | 7.10–7.85 м | 366 | 20000 |
| | | | | | <i>E</i> | 8.62 с | 5.40 с | (2.55 с) | 7.93 с, 8.66 с | 429 | 8300 |
| 12 ^b | C(O)CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | <i>Z:E</i> ≈ 2.9:1 | <i>Z</i> | 7.94 с | 3.73 с | (2.46 с) | 7.08–7.37 м | 360 | 11500 |
| | | | | | <i>E</i> | 8.42 с | 3.73 с | (2.63 с) | | 440 | 8300 |
| 25 | – | H | H | <i>E</i> | | 8.38 д (7.98 д) ³ <i>J</i> _{αβ} = 13.4 | (12.23) | – | 7.22–8.22 м | 400 ^f | 22300 |
| 26 ^d | – | CH ₃ | CH ₃ | <i>E</i> | | 8.32 д (7.75 д) ³ <i>J</i> _{αβ} = 13.1 | 3.77 с | – | 7.27–8.02 м | 415 | 20200 |

^a Спектры ЯМР ^1H соединений **6–8**, **11**, **12**, **26** сняты в CDCl₃, соединений **9**, **10**, **25** – в (CD₃)₂SO. ^b Синглет метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 2.53 (*Z*) и 2.55 (*E*) м. д. ^c Синглет метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 2.56 (*Z*) и 2.54 (*E*) м. д. ^f УФ спектр снят в этаноле. ^d Синглет метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 2.57 м. д.

Таблица 5. Данные спектроскопии ЯМР ¹³C для гем-этоксикарбонил(ацетил)нитроэтен^а



6–8, 10–12

| № | X | R ¹ | R ² | Конфигурация | C ^α | C ^β | R ¹ | X |
|-----------------|------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------|----------------|----------------|---|--|
| 6 | COOCH ₂ CH ₃ | CH ₂ Ph | H | Z | 134.49 | 126.59 | 51.22 (CH ₂) | 14.31 (CH ₃), 62.44 (CH ₂), 60.46 (C=O) |
| | | | | E | 135.42 | 130.77 | 51.22 (CH ₂) | 13.99 (CH ₃), 62.58 (CH ₂), 162.81 (C=O) |
| 7 ^б | COOCH ₂ CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Z | 134.42 | 130.54 | 30.49 (CH ₃) | 14.36 (CH ₃), 62.30 (CH ₂), 161.36 (C=O) |
| | | | | E | 136.20 | 133.27 | 30.60 (CH ₃) | 13.87 (CH ₃), 62.50 (CH ₂), 163.16 (C=O) |
| 8 | COOCH ₂ CH ₃ | COCH ₃ | H | Z | 139.26 | 127.71 | 23.86 (CH ₃) 168.8 (C=O) | 14.13 (CH ₃), 63.19 (CH ₂), 159.32 (C=O) |
| | | | | E | 140.65 | 128.73 | 23.90 (CH ₃) 168.8 (C=O) | 13.92 (CH ₃), 63.22 (CH ₂), 161.57 (C=O) |
| 10 | C(O)CH ₃ | CH ₃ | H | Z | 144.43 | 127.27 | 34.00 | 25.62 (CH ₃), 188.25 (C=O) |
| | | | | E | 141.49 | 131.99 | 34.27 | 30.35 (CH ₃), 194.99 (C=O) |
| 11 | C(O)CH ₃ | CH ₂ Ph | H | Z | 143.42 | 127.07 | 51.50 (CH ₂) | 26.11 (CH ₃), 188.55 (C=O) |
| | | | | E | 142.30 | 133.02 | 56.65 (CH ₂) | 30.41 (CH ₃), 194.41 (C=O) |
| 12 ^б | C(O)CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Z | 142.66 | 130.99 | 29.94 | 26.45 (CH ₃), 189.19 (C=O) |
| | | | | E | 141.70 | 134.10 | 29.94 | 30.68 (CH ₃), 195.31 (C=O) |

^а Спектры ЯМР ¹³C{¹H} соединений **6–8, 11, 12** сняты в CDCl₃, соединения **10** – в (CD₃)₂SO. Атомам углерода бензольного и индольного циклов соответствуют сигналы в области 105.38–148.51 м. д. ^б Сигнал метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 11.60 (Z) и 11.67 (E) м. д. ^в Сигнал метильной группы в положении 2 индольного цикла проявляется при 11.77 (Z) и 12.13 (E) м. д.

ИК спектры гем-ацетил(этоксикарбонил)-нитроэтен^{ов} **6–8, 10–17**, представляющих собой смеси Z- и E-форм, носят сложный характер, однако в них можно выделить полосы поглощения ковалентно построенной NO₂-группы Z-изомеров. Эффективное сопряжение неподеленной пары электронов атома азота индольного цикла, кратной C=C связи и карбонильного фрагмента ацетильной (сложноэфирной) группы в Z-форме, вероятно, вызывает снижение интенсивности полосы поглощения группы C=O по сравнению с интенсивностью полос поглощения

кратных C=C связей (схема 3). При этом параметры полос поглощения нитрогруппы практически не изменяются.

Анализ данных NOESY экспериментов позволяет определить конформацию относительно связи C³–C^β для некоторых представителей полученных индолилнитроэтен^{ов}. Так, наличие в спектре ¹H–¹H NOESY (DMCO-d₆) соединения **21** кросс-пиков сигналов протона H^β и протонов метильной группы при атоме C² индольного цикла свидетельствует о реализации s-транс-

Схема 3.

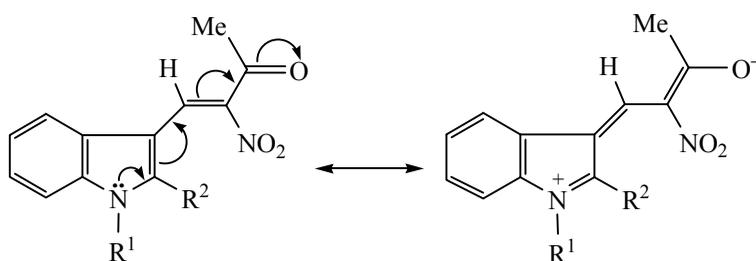
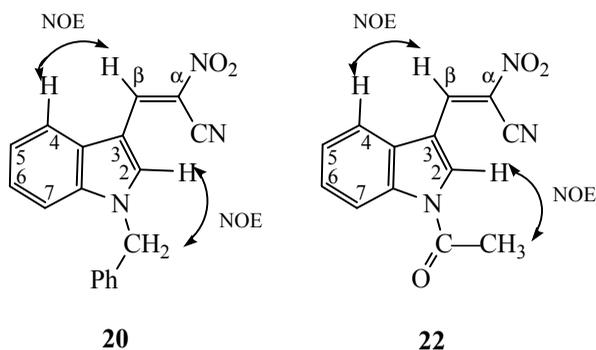


Схема 4.



конформации (схема 4). В то же время присутствие в спектрах ^1H - ^1H NOESY (ДМСО- d_6) соединений **20** и **22** кросс-пиков сигналов протона H^β и протона C^4H индольного цикла указывает на *s*-*цис*-конформацию молекулы.

Такая же картина наблюдается в растворе CDCl_3 для *гем*-бензоилнитроэтена **14**, в то время как его аналог **16** демонстрирует существование в растворе CDCl_3 в виде *s*-*транс*-конформера.

В спектре ^1H - ^1H NOESY (CDCl_3) α -нитроакрилата **7** оба геометрических изомера образуют кросс-пики сигналов протона H^β и протонов метильной группы при атоме углерода C^2 индольного кольца [7.90/2.53 м. д. (*Z*) и 8.43/2.55 м. д. (*E*)], что свидетельствует, вероятно, о реализации

для *Z*- и *E*-изомера *s*-*транс*-конформации винилиндольного фрагмента (схема 5).

В свою очередь, в спектре ^1H - ^1H NOESY (ДМСО- d_6) смеси *Z*- и *E*-изомеров *гем*-ацетилнитроэтена **10** присутствуют кросс-пики сигналов протонов H^β обоих изомеров и протонов C^4H индольного цикла, что свидетельствует о *s*-*цис*-конформации винилиндольного фрагмента для обоих изомеров. Кроме того, наличие кросс-пиков сигнала олефинового протона и протонов метильной группы ацетильного заместителя говорит о реализации для *Z*-изомера соединения **10** *s*-*транс*-конформации енонового фрагмента (схема 6).

Аналогичным образом *Z*-изомеру соединения **12** в растворе CDCl_3 можно приписать *s*-*транс*-конформацию и винилиндольного, и енонового фрагментов.

Таким образом, нами осуществлен синтез ряда индолсодержащих нитроэтенон, геминально функционализированных ацетильной, бензоильной, этоксикарбонильной или нитрильной группами, на основе взаимодействия 3-формилиндолов с соответствующими СН-кислотами; способ отличается высокой эффективностью и препаративно удобен. Комплексный анализ спектральных характеристик позволяет сделать заключение об особенностях их строения.

Схема 5.

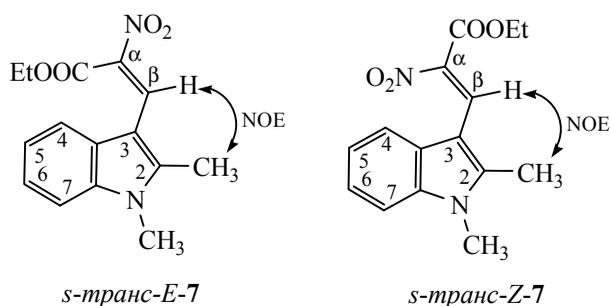
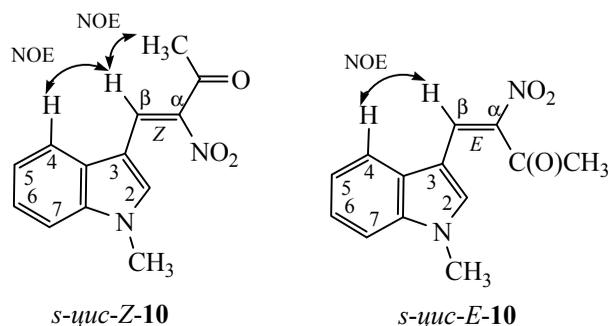


Схема 6.



Установлено, что *гем*-бензоил(циано)нитроэтенy имеют *E*-конфигурацию, а *гем*-ацетил(этоксикарбонил)замещенные аналоги, в большинстве случаев, существуют в виде смесей изомеров с преимущественным содержанием *Z*-форм. Для отдельных представителей полученных нитроэтенoв установлена конформация простой связи гетероцикл–этиленовый остов путем анализа данных ^1H – ^1H NOESY экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H – ^{13}C HMQC и ^1H – ^{13}C HMBC регистрировали на спектрометре Jeol JNM-ECX400A с рабочими частотами 399.78 (^1H) и 100.53 МГц (^{13}C), растворитель – хлороформ-*d* или ДМСО-*d*₆. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов недегтерированного растворителя. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в хлороформе (*c* = 40 мг/мл) или таблетках КВг. Электронные спектры поглощения в растворах этанола или ацетонитрила записаны на спектрометре Shimadzu UV 2401PC в кварцевых неразборных кюветах (*l* = 1.01 мм). Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector (EA 3000, CHN Dual).

Этил-3-(1-бензилиндол-3-ил)-2-нитропропеноат (6). Смесь 0.67 г (5 ммоль) этилнитроацетата, 1.17 г (5 ммоль) 1-бензил-3-формилиндола **3**, каталитического количества (0.19 г) β-аланина и 0.8 мл ледяной уксусной кислоты в 20 мл безводного бензола кипятили 5 ч с насадкой Дина–Старка. После охлаждения реакционную смесь промывали насыщенным раствором NaCl и органический слой сушили над прокаленным MgSO₄. Остаток, полученный после удаления бензола, хроматографировали на силикагеле. Из фракции, вымываемой бензолом, получили 1.42 г (81%) соединения **6** в виде красно-оранжевого масла, *R*_f 0.53 (гексан:ацетон = 3:1). Найдено, %: N 7.89. C₂₀H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: N 8.00.

Этил-3-(1,2-диметилиндол-3-ил)-2-нитропропеноат (7). К суспензии 0.35 г (2 ммоль) 1,2-диметил-3-формилиндола **4** в 2 мл безводного

этанола прибавляли 0.25 мл (2 ммоль) этилнитроацетата и 2 капли хлористого тионила. Смесь нагревали до полного растворения исходных веществ и оставляли при комнатной температуре. Через сутки осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.42 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 107–108°C (EtOH). Найдено, %: N 9.85. C₁₅H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: N 9.72.

Этил-3-(1-ацетилиндол-3-ил)-2-нитропропеноат (8) получали аналогично методике синтеза соединения **6** из 1-ацетил-3-формилиндола **5** и этилнитроацетата; время реакции – 2 ч. Выделившийся после удаления бензола до 1/3 исходного объема твердый желтый осадок отфильтровывали и сушили. Выход 55%, т. пл. 137–138°C (EtOH) {т. пл. 140–141°C (EtOH) [20]}.

4-(Индол-3-ил)-3-нитро-3-бутен-2-он (9). Смесь 0.206 г (2 ммоль) нитроацетона, 0.29 г (2 ммоль) 3-формилиндола **1** и 2 капели хлорокиси фосфора в 3 мл безводного этанола нагревали до растворения исходных веществ и затем оставляли при комнатной температуре. Через сутки раствор выливали на крошку льда. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре этанолом. Выход 0.3 г (65%), желтые кристаллы, т. пл. 157–158°C (EtOH) {т. пл. 159–160°C (EtOH) [31]}.

4-(1-Метилиндол-3-ил)-3-нитро-3-бутен-2-он (10) получали аналогично методике синтеза соединения **7** из 1-метил-3-формилиндола **2** и нитроацетона (через сутки реакционный раствор выливали на крошку льда). Выход 93%, желтые кристаллы, т. пл. 154–155°C (MeCN). Найдено, %: C 63.75; H 4.84; N 11.53. C₁₃H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: C 63.93; H 4.92; N 11.48.

4-(1-Бензилиндол-3-ил)-3-нитро-3-бутен-2-он (11) получали аналогично методике синтеза соединения **10** из 1-бензил-3-формилиндола **3** и нитроацетона. Выход 80%, оранжевые кристаллы, т. пл. 137–138°C (*i*-PrOH). Найдено, %: C 71.36; H 5.23; N 8.63. C₁₉H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: C 71.25; H 5.00; N 8.75.

4-(1,2-Диметилиндол-3-ил)-3-нитро-3-бутен-2-он (12) получали аналогично методике синтеза соединения **10** из 1,2-диметил-3-формилиндола **4** и нитроацетона. Выход 64%, желтые кристаллы, т. пл. 170–171°C (EtOH). Найдено, %: C 64.96; H 5.57; N 10.70. C₁₄H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: C 65.10; H 5.42; N 10.85.

3-(Индол-3-ил)-2-нитро-1-фенилпропен-1-он (13). К 0.72 г (5 ммоль) 3-формилиндола **1** в 3 мл безводного этанола прибавляли 0.82 г (5 ммоль) нитроацетофенона, 2 капли хлорокиси фосфора и нагревали до полного растворения исходных веществ. Через сутки реакционную массу выливали в воду со льдом и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный раствор сушили прокаленным Na_2SO_4 , растворитель удаляли. Выход 1.35 г (93%), т. пл. 131–132°C (EtOH) {т. пл. 131–132°C (EtOH) [31]}.

3-(1-Метилиндол-3-ил)-2-нитро-1-фенилпропен-1-он (14). Смесь 0.41 г (2.5 ммоль) нитроацетофенона, 0.4 г (2.5 ммоль) 1-метил-3-формилиндола **2** и 2 капель хлористого тионила в 2 мл безводного этанола нагревали до полного растворения исходных веществ и оставляли при комнатной температуре. Через сутки осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.62 г (81%), оранжевые кристаллы, т. пл. 191–192°C (MeCN). Найдено, %: С 70.50; Н 4.72; N 9.28. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.59; Н 4.58; N 9.15.

3-(1-Бензилиндол-3-ил)-2-нитро-1-фенилпропен-1-он (15). а. Получали аналогично методике синтеза соединения **14** из 1-бензил-3-формилиндола **3** и нитроацетофенона. Выход 76%, оранжевые кристаллы, т. пл. 116–118°C (*i*-PrOH). Найдено, %: С 75.35; Н 4.85; N 7.25. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 75.39; Н 4.71; N 7.32.

б. Смесь 0.82 г (5 ммоль) нитроацетофенона, 1.17 г (5 ммоль) 1-бензил-3-формилиндола **3**, каталитического количества (0.19 г) β-аланина и 4 мл ледяной уксусной кислоты в 40 мл безводного бензола кипятили в течение 4 ч с насадкой Дина–Старка. После охлаждения реакционную смесь промывали водой и органический слой сушили над прокаленным MgSO_4 . Растворитель удаляли, осадок отфильтровывали и сушили. Выход 1.62 г (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 124–126°C (*i*-PrOH). Проба смешения с образцом, полученным по методике а, депрессии температуры плавления не давала.

3-(1,2-Диметилиндол-3-ил)-2-нитро-1-фенилпропен-1-он (16) получали аналогично методике синтеза соединения **15** из 1,2-диметил-3-формилиндола **4** и нитроацетофенона (время кипячения – 4.5 ч). Выход 58%, оранжевые кристаллы, т. пл. 183–184°C (C_6H_6). Найдено, %: С 71.35; Н 5.20; N 8.60. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71.25; Н 5.0; N 8.75.

3-(1-Ацетилиндол-3-ил)-2-нитро-1-фенилпропен-1-он (17) получали аналогично методике синтеза соединения **15** из 1-ацетил-3-формилиндола **5** и нитроацетофенона (время кипячения – 2 ч). Выход 73%, желтые кристаллы, т. пл. 142–143°C (*i*-PrOH). Найдено, %: N 8.51. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N 8.38.

3-(Индол-3-ил)-2-нитропропеннитрил (18). Суспензию 1.45 г (10 ммоль) 3-формилиндола **1** в 15 мл безводного этанола прибавляли к 0.86 г (10 ммоль) неочищенного (сырого) нитроацетонитрила. Суспензия темнела и при легком нагревании выделялся кристаллический осадок оранжевого цвета. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре. Через сутки кристаллический продукт отфильтровывали и сушили. Выход 1.86 г (87%), т. пл. 219–220°C (MeNO_2) {т. пл. 215°C (MeNO_2) [31]}.

3-(1-Метилиндол-3-ил)-2-нитропропеннитрил (19) получали аналогично методике синтеза соединения **18** из 1-метил-3-формальдегида **3** и нитроацетонитрила. Выход 66%, т. пл. 190–191°C (MeNO_2). Найдено, %: С 63.58; Н 4.05; N 18.48. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63.44; Н 3.96; N 18.50.

3-(1-Бензилиндол-3-ил)-2-нитропропеннитрил (20) получали аналогично методике синтеза соединения **18** из 1-бензил-3-формальдегида **3** и нитроацетонитрила, время реакции – 3 ч. Выход 51%, т. пл. 213–214°C (MeNO_2) {т. пл. 211°C (MeNO_2) [31]}.

3-(1,2-Диметилиндол-3-ил)-2-нитропропеннитрил (21) получали аналогично методике синтеза соединения **18** из 1-бензил-3-формальдегида **3** и нитроацетонитрила, время реакции – 3 ч. Выход 78%, т. пл. 191–192°C (MeNO_2). Найдено, %: N 17.51. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: N 17.43.

3-(1-Ацетилиндол-3-ил)-2-нитропропеннитрил (22) получали аналогично методике синтеза соединения **18** из 1-ацетил-3-формилиндола и нитроацетонитрила. Выход 78%, т. пл. 201–202°C (MeNO_2). Найдено, %: N 16.38. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: N 16.47.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. Л.: Химия, 1982. 452 с.
2. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds. Chichester: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
3. Караханов Р.А., Келарев В.И., Поливин Ю.Н. // Усп. хим. 1993. Т. 62. № 2. С. 184; Karakhanov R.A., Kelarev V.I., Polivin Yu.N. // Russ. Chem. Rev. 1993. Vol. 62. N 2. P. 169. doi 10.1070/RC1993v062n02ABEN000011
4. Берестовицкая В.М., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И. Сопряженные нитроэтенy, геминально активированные сложноэфирной, циано- и ацильной группами. СПб: Астерион, 2014. 231 с.
5. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Химия синтетических индольных систем / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS Press, 2004. Т. 3, 635 С.
6. Шульц Э.Э., Карцев В.Г., Толстиков Г.А. Химия и биологическая активность индольных алкалоидов. М.: ICSPF, 2018. 880 с.
7. Sharma V., Kumar P., Pathak D. // J. Heterocycl. Chem. 2010. Vol. 47. N 3. P. 491. doi 10.1002/jhet.349
8. Kaushik N.K., Kaushik N., Attri P., Kumar N., Kim C.H., Verma A.K., Choi E.H. // Molecules. 2013. Vol. 18. N 6. P. 6620. doi 10.3390/molecules18066620
9. Singh T.P., Singh O.M. // Mini Rev. Med. Chem. 2018. Vol. 18. N 1. P. 9. doi 10.2174/1389557517666170807123201
10. Мальцев О.В., Белецкая И.П., Злотин С.Г. // Усп. хим. 2011. Т. 80 № 11. С. 1119; Maltsev O.V., Beletskaya I.P., Zlotin S.G. // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. N. 11. P. 1067. doi RC2011v080n11ABEN004249
11. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: РИА «Новая волна», 2012. 1216 с.
12. Жунгвету Г.И., Будылин В.А., Кост А.Н. Препаративная химия индола. Кишинев: ШТИИЦ, 1975. 264 с.
13. Baron M., Metay E., Lemaire M., Popowycz F. // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77. N 7. P. 3598. doi 10.1021/jo2026096
14. Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Скоморохов А.А., Аксенова И.В., Грязнов Г.Д., Воскресенский Л.Г., Рубин М.А. // ХГС. 2016. Т. 52. № 11. С. 923; Akse-nov A.V., Aksenov N.A., Skomorokhov A.A., Akseno-va I.V., Gryaznov G.D., Voskressensky L.G., Ru-bin M.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 52. N 11. P 923. doi 10.1007/s10593-017-1988-x
15. Abdelwaly A., Salama I., Gomaa M.S., Helal M.A. // Med. Chem. Res. 2017. Vol. 26. N 12. P. 3173. doi 10.1007/s00044-017-2011-x
16. Wang Y.-C., Wang J.-L., Burgess K.S., Zhang J.-W., Zheng Q.-M., Pu Y.-D., Yan L.-J., Chen X.-B. // RSC Adv. 2018. Vol. 8. N 11. P. 5702. doi 10.1039/c7ra13207g
17. Zhmurov P.A., Ushakov P.Yu., Novikov R.A., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L. // Synlett. 2018. Vol. 29. N 14. P. 1871. doi 10.1055/s-0037-1610213
18. Dornow A., Menzel H. // Lieb. Ann. 1954. Bd 588. Hf 1. S. 40. doi 10.1002/jlac.19545880105
19. Абоскалова Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1971. 137 с.
20. Абоскалова Н.И., Полянская А.С., Перекалин В.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 4. С. 829; Aboskalova N.I., Polyanskaya A.S., Perekalin V.V. // Doklady Chem. 1967. Vol. 176. N 4. P. 861.
21. Виноград Л.Х., Суворов Н.Н. // ХГС. 1970. № 11. С. 1505; Vinograd L.Kh., Suvorov N.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 1970. Vol. 6. N 11. P. 1403. doi 10.1007/BF00476782
22. Umezawa S., Zen S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1963. Vol. 36. N 9. P. 1150. doi 10.1246/bcsj.36.1150
23. Baranov M.S., Yampolsky I.V. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 7. P. 628. doi 10.1016/j.tetlet.2012.11.132
24. Dornow A., Sassenberg W. // Lieb. Ann. 1957. Bd 602. Hf 1. S. 14. doi 10.1002/jlac.19576020102.
25. Залукаев Л.П. Синтез и реакции альфа-нитрокетонов. Рига: АН ЛатвССР, 1958. 184 с.
26. Бабиевский К.К. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1980. 54 с.
27. Кочетков К.А., Бабиевский К.К., Беликов В.М., Гарбалинская Н.С., Бахмутов В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 3. С. 639; Kochetkov K.A., Babievskii K.K., Belikov V.M., Garbalinskaya N.S., Bakhmutov V.I. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1980. Vol. 29. N 3. P. 458. doi 10.1007/BF00949634
28. Lehnert W. // Tetrahedron. 1972. Vol. 28. N 3. P. 663. doi 10.1016/0040-4020(72)84029-8
29. Rodríguez R., Viñets I., Diez A., Rubiralta M., Giralte E. // Synth. Commun. 1996. Vol. 26. N 16. P. 3029. doi 10.1080/00397919608004608
30. Rodríguez R., Diez A., Rubiralta M., Giralte E. // Heterocycles. 1996. Vol. 43. N 3. P. 513. doi 10.3987/COM-95-7327
31. Абоскалова Н.И., Полянская А.С., Перекалин В.В., Демирева З.И., Соколова Л.Н. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 6. С. 1332; Aboskalova N.I., Polyanskaya A.S., Perekalin V.V., Demireva Z.I. // J. Org. Chem. USSR. 1972. Vol. 8. N 6. P. 1349.
32. Полянская А.С., Перекалин В.В., Абоскалова Н.И., Соколова Л.Н. // А. с. СССР 335246 // Б. И. 1972. № 13.
33. Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 1158; Fel'gendler A.V., Aboskalova N.I., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. Vol. 70. N 7. P. 1087.

34. Бахарева С.В. Дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2001. 158 с.
35. Берестовицкая В.М., Абоскалова Н.И., Ишмаева Э.А., Бахарева С.В., Беркова Г.А., Верецагина Я.А., Фельгендлер А.В., Фаттахова Г.Р. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 12. С. 2049; *Berestovitskaya V.M., Aboskalova N.I., Ishmaeva E.A., Bakhareva S.V., Berkova G.A., Vereshchagina Ya.A., Fel'gendler A.V., Fattakhova G.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 12. P. 1942. doi 10.1023/A:1014200612456
36. Байчурина Л.В., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 10. С. 1712; *Baichurina L.V., Baichurin R.I., Aboskalova N.I., Berestovitskaya V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 10. P. 2022. doi 10.1134/S1070363210100221
37. Вележева В.С., Ерофеев Ю.В., Суворов Н.Н. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 10. С. 2157; *Velezheva V.S., Erofeev Yu.V., Suvorov N.N.* // J. Org. Chem. USSR. 1980. Vol. 16. N 10. P. 1839.
38. Байчурин Р.И., Байчурина Л.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1547; *Baichurin R.I., Baichurina L.V., Aboskalova N.I., Berestovitskaya V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1764. doi 10.1134/S1070363213090223
39. Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Трухин Е.В. Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1288; *Baichurin R.I., Aboskalova N.I., Trukhin E.V., Berestovitskaya V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 8. P. 1845. doi 10.1134/S1070363215080101
40. Woliński P., Jasiński R. // *Czasopismo Techniczne. Tech. Trans. Chem.* 2018. N 2. P. 109. doi 10.4467/2353737XCT.18.024.7997
41. Полянская А.С., Перекалин В.В., Абоскалова Н.И., Демирева З.И., Соколова Л.Н., Абдулкина З.А. // ЖОрХ. 1979. Т.15. Вып. 10. С. 2057; *Polyanskaya A.S., Perekalin V.V., Aboskalova N.I., Demireva Z.I., Sokolova L.N., Abdulkina Z.A.* // J. Org. Chem. USSR. 1979. Vol. 15. N 10. P. 859.
42. Шадрин В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1987. 163 с.
43. Garming A., Redwan D., Gelbke P., Kern D., Dierkes U. // *Lieb. Ann.* 1975. N 10. S. 1744. doi 10.1002/jlac.197519751003
44. Ried W., Köhler E. // *Lieb. Ann.* 1956. Bd 598. Hf 2. S. 145. doi 10.1002/jlac.19565980207
45. Берестовицкая В.М., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Байчурина Л.В., Трухин Е.В., Фельгендлер А.В., Генсировская М.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 936; *Berestovitskaya V.M., Baichurin R.I., Aboskalova N.I., Baichurina L.V., Trukhin E.V., Fel'gendler A.V., Gensirovskaya M.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 6. P. 1266. doi 10.1134/S1070363216060086
46. Берестовицкая В.М., Ишмаева Э.А., Литвинов И.А., Васильева О.С., Верецагина Я.А., Остроглядов Е.С., Фаттахова Г.Р., Бескровный Д.В., Александрова С.М. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1198; *Berestovitskaya V.M., Ishmaeva E.A., Litvinov I.A., Vasil'eva O.S., Vereshchagina Ya.A., Ostroglyadov E.S., Fattakhova G.R., Beskrovnyi D.V., Aleksandrova S.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 7. P. 1108. doi 10.1023/B:RUGC.0000045874.46434.ea
47. Булатова Н.Н., Суворов Н.Н. // ХГС. 1969. № 5. С. 813; *Bulatova N.N., Suvorov N.N.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1969. Vol. 5. N 5. P. 602. doi 10.1007/BF00957368
48. Young E.H.P. // *J. Chem. Soc.* 1958. N 10. P. 3493. doi 10.1039/JR9580003493
49. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 272 с.
50. Troschütz R., Grün L. // *Archiv Pharm.* 1993. Bd 326. Hf 11. S. 857. doi 10.1002/ardp.19933261104
51. Бабиевский К.К., Бахмутов В.И., Кочетков К.А., Бурмистров В.А., Беликов В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 425; *Babievskii K.K., Bakhmutov V.I., Kochetkov K.A., Burmistrov V.A., Belikov V.M.* // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1977. Vol. 26. N 2. P. 384. doi 10.1007/BF00921860
52. Абоскалова Н.И., Бабиевский К.К., Беликов В.М., Перекалин В.В., Полянская А.С. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. Вып. 5. С. 1058; *Aboskalova N.I., Babievskii K.K., Belikov V.M., Perekalin V.V., Polyanskaya A.S.* // *J. Org. Chem. USSR.* 1973. Vol. 9. N 5. P. 1082.

Synthesis and Structure of Geminally Activated Nitroethenes of The Indole Series

R. I. Baichurin^a, A. A. Fedoruschenko^a, N. I. Aboskalova^a, L. V. Baichurina^b,
A. V. Felgendler^b, and S. V. Makarenko^{a,*}

^a Herzen State Pedagogical University of Russia, nab. r. Moiki 48, St. Petersburg, 191186 Russia
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

^b S.M. Kirov Military Medical Academy, St. Petersburg, Russia

Received December 13, 2018; revised December 13, 2018; accepted December 20, 2018

A series of indole nitroethenes containing an ester, acetyl, benzoyl or nitrile function in the *gem*-position to the nitro group was synthesized. Their structure was studied using the ¹H, ¹³C{¹H} NMR, IR and UV spectroscopy methods.

Keywords: indole, *gem*-ethoxycarbonyl nitroethene, *gem*-acetylnitroethene, *gem*-benzoylnitroethene, *gem*-cyanonitroethene