

ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-2,3-ДИГИДРО-1*H*-ИНДОЛА ПО ПОЛОЖЕНИЮ C³

© 2020 г. Л. Р. Латыпова, Ш. М. Салихов*, А. Г. Мустафин, И. Б. Абдрахманов

ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского научного центра РАН»,
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 71
*e-mail: Salikhov@anrb.ru

Поступила в редакцию 03 июля 2019 г.
После доработки 10 ноября 2019 г.
Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

Взаимодействием *N*-ацетил-2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола с PCC, CrO₃·2Py или CrO₃ синтезировано соответствующее 3-кетопроизводное, взаимодействием которого с NaBH₄ в этаноле кетогруппа восстановлена в гидроксильную, а обработкой гидроксиламином солянокислым получен *N*-гидрокси-2-метил-2-этил-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-имин. Изучены реакции превращения 2-метил-2-этилиндол-3-она и его оксима в условиях реакции Байера–Виллигера и Бекмана.

Ключевые слова: 2-метил-2-этилиндолин, окисление, оксим, перегруппировка Бекмана, реакция Байера–Виллигера.

DOI: 10.31857/S0514749220010139

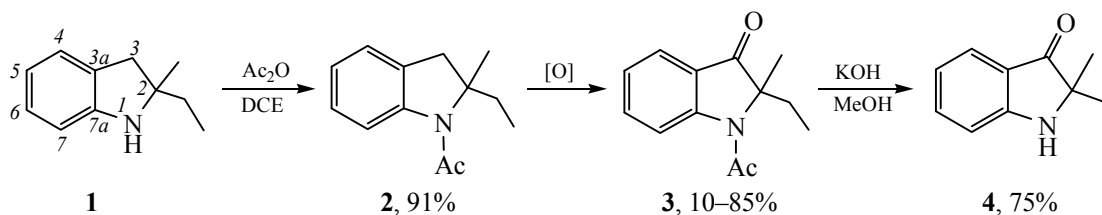
Производные индола обладают высокой биологической активностью, причем их химическая модификация оказывает существенное влияние на биоактивность или приводит к появлению новых полезных свойств [1–4]. Ранее было показано, что нитро-, amino- и галогенпроизводные 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индолина **1** показывают антиоксидантную, противомикробную и рострегулирующую активность [5]. В продолжении наших исследований в поиске биологически активных соединений среди производных индолинов **1**, мы изучили способы получения 3-кетопроизводного и его превращения. Следует отметить, что модификации по атому C³ представляют интерес в связи с ценной биологической активностью описанных в литературе синтетических и природных изатинов (2,3-дикетоиндолов) [6].

Нами были апробированы несколько подходов к синтезу целевого кетона, основанных на взаимо-

действию с PCC, CrO₃·2Py и SeO₂. Попытки окисления исходного 2-метил-2-этилиндолина **1** с PCC, CrO₃·2Py или CrO₃ не привели к успеху, мы наблюдали лишь смолообразование. С целью защиты amino-группы взаимодействием индолина **1** с Ac₂O в дихлорэтаноле получили *N*-ацетат индолина **2** с выходом 91% (схема 1).

Реакцию окисления ацетата индола **3** проводили в разных условиях (см. таблицу). При длительном перемешивании с 4 экв PCC в CH₂Cl₂ при комнатной температуре [7] конверсия исходного соединения была крайне низкой (выход не превышал 36%). Использование CrO₃·2Py при проведении реакции в тех же условиях позволило повысить выход продукта до 45%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к увеличению выхода кетона **3**. Однако, нам удалось подобрать оптимальное условие проведения реакции, так при действии CrO₃ в уксусной кислоте в течение 8 ч,

Схема 1.



Окисление *N*-ацетил-2-метил-2-этилиндолина и выход продукта **3**.

| п/п | Реагент | Эквивалент | Растворитель | Время, ч | Выход, % |
|-----|-----------------------|------------|---------------------------------|----------|----------|
| 1 | PCC | 1.5 | CH ₂ Cl ₂ | 12 | 10 |
| 2 | PCC | 4 | – | 20 | 30 |
| 3 | PCC | 4 | – | 30 | 36 |
| 4 | CrO ₃ ·2Py | 1.5 | CH ₂ Cl ₂ | 12 | 21 |
| 5 | CrO ₃ ·2Py | 4 | – | 20 | 33 |
| 6 | CrO ₃ ·2Py | 4 | – | 30 | 45 |
| 7 | CrO ₃ | 1 | AcOH | 8 | 85 |
| 8 | CrO ₃ | 1 | – | 12 | 73 |

выход продукта увеличивался до 85%. Увеличение продолжительности реакции приводит к уменьшению выхода реакции, вероятно, из-за осмоления продукта. *N*-Ацетатная группа легко гидролизуется кипячением соединения **3** с KOH в метаноле с образованием кетона **4** с выходом 75%.

Структуры полученных производных индолина подтверждены спектрами ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N, а также данными 2D COSY, HSQC, HMBC и NOESY. В спектре ЯМР ¹³C об образовании кетогруппы в соединении **3** свидетельствует появление сигнала при 202.24 м.д. атома C³.

Взаимодействие индолина **1** с SeO₂ в кипящем этаноле привело к селен-содержащему продукту **5** с выходом 45% (схема 2). Следует отметить, что аналогичная реакция с индолом **2** не протекает. Кипячение продукта **5** с никелем Ренея в этаноле приводит к отщеплению селена с образованием исходного индола **1**.

Для соединения **5** получены масс-спектры, в которых обнаружены пики молекулярных ионов, соответствующие молекулярной массе продукта.

Для увеличения растворимости производных индолина **1** и их биодоступности, кетон **4** был восстановлен в соответствующий спирт **7** действием NaBH₄ в этиловом спирте. Реакция протекала при 20°C за 5 ч, выход составляет 89% (схема 3). Установлено, что соединение **7** образуется в виде

рацемической смеси и не обладает оптической активностью. Образование изомерных спиртов подтверждается сигналами протона H³ при 4.61 м.д. (4.73 м.д.) в виде синглета в спектрах ЯМР ¹H и 79.31 м.д. (78.84 м.д.) атома углерода C³ в спектрах ЯМР ¹³C.

На следующем этапе работы представлялось интересным введение оксимной группы в структуру индолина для возможности осуществления перегруппировки Бекмана с выходом к хиназолинам [8]. С этой целью кетон **4** был вовлечен в реакцию с гидрохлоридом гидросиламина [9], в результате которого выделен оксим 2-метил-2-этилиндолина **6** с выходом 70% в виде игольчатых кристаллов с температурой плавления 120–121°C (схема 3). Следует отметить, что аналогичная реакция с *N*-ацетилиндолином **3** не протекает. В спектре ЯМР ¹³C сигнал углерода C³ проявляется при 162.02 м.д.

Далее было показано, что в результате реакции оксима **6** с полифосфорной кислотой (ПФК) продуктов перегруппировки не образуется (схема 4). В этом случае из реакционной смеси был выделен лишь продукт гидролиза – кетон **4** с выходом 23%. Образование гетероциклических хиназолинов не происходило и при проведении реакции действием SOCl₂ в CH₂Cl₂ по [10]. Однако, в этом случае из реакционной смеси был выделен нитрил **8** с выходом 60%. Образование последнего объясняется повышенной склонностью к разрыву связи C¹–N

Схема 2.

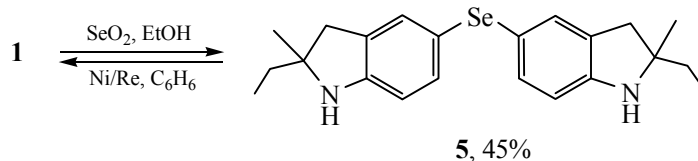


Схема 3.

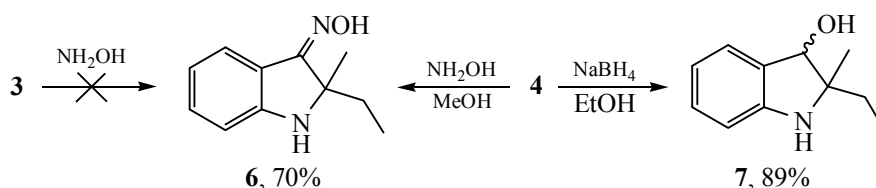
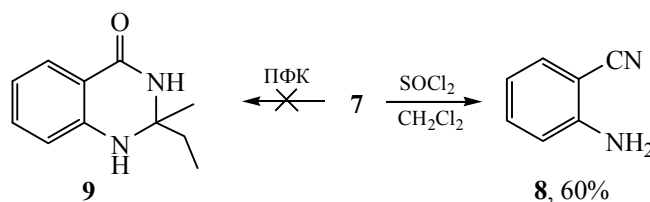


Схема 4.



вследствие π -донорного эффекта фенильного заместителя.

Кроме того, в данной работе были проведены попытки окисления кетона **4** с целью получения бензоксазинов типа **10** в условиях реакции Байера–Виллигера. Однако, при окислении действием пероксида водорода по [11] получить желаемый продукт не удалось, а в случае использования в качестве окислителя *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) из реакционной массы были выделены региоизомеры 2-метил-2-этил-2*H*-индол-3,7-диона **11a** и **b** с выходами 36 и 13% соответственно (схема 5).

В спектре ЯМР ¹⁵N сигналы атома N¹ регистрируются при 319.13 м.д. у изомера **11a** и 335.34 м.д. у изомера **11b**, а у исходного кетона **4** этот сигнал проявлялся при 88.41 м.д. Данные масс-спектров соответствуют молекулярной массе продуктов.

Таким образом, разработан и оптимизирован способ синтеза С³-кетопроизводного 2-метил-2-этилиндолоина и его оксима и изучены их превращения в условиях реакции Байера–Виллигера и Бекмана. Методами ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрии доказаны структуры полученных продуктов. Соединения **4**, **6** и **7** являются перспек-

тивными соединениями для дальнейшего изучения их биологических и антиоксидантных свойств.

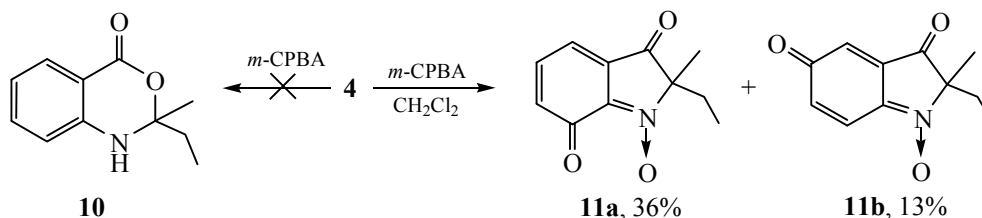
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 МГц (500, 125 и 51 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя, химические сдвиги ¹⁵N представлены относительно жидкого аммиака. Масс-спектры соединений записаны на приборе Thermo Finnigan MAT 95 XP при температуре источника ионов 200°C и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Температуры плавления определены на приборе Voetius с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ использованы пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (Краснодар, Россия). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey–Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм).

2-Метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индол (1) получен по методике [12].

1-Ацетил-2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индол (2). К раствору 5.0 г (31.1 ммоль) продукта **1** в

Схема 5.



20 мл 1,2-дихлорэтана добавили 9.5 г (93.2 ммоль) уксусного ангидрида и перемешивали 24 ч при комнатной температуре (контроль методом ТСХ). Затем добавили 10 мл воды, перемешивали 30 мин, органическую фазу отделили, сушили $MgSO_4$. Растворитель отогнали, остаток хроматографировали на SiO_2 (петролейный эфир–EtOAc, 8:1). Выход 5.7 г (91%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.83 т (3H, 2'-CH₃, J 7.3 Гц), 1.56 с (3H, 1''-CH₃), 1.74–1.78 м (1H, 1'-CH₂), 2.22–2.26 м (1H, 1'-CH₂), 2.38 с (3H, CH₃), 2.81 д (1H, 3-CH₂, J 16.1 Гц), 3.11 д (1H, 3-CH₂, J 16.1 Гц), 6.95 т (1H, 5-CH, J 7.6 Гц), 7.11–7.14 м (3H, 4-CH, 6-CH, 7-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 8.63 (C^{2'}), 25.73 (C^{1''}), 26.31 (Ac), 31.16 (C^{1'}), 41.81 (C³), 69.62 (C²), 114.56 (C⁷), 122.94 (C⁵), 125.26 (C⁶), 127.20 (C⁴), 130.74 (C^{3a}), 142.90 (C^{7a}), 168.88 (Ac). Масс-спектр, m/z : 203.13 [M]⁺. Найдено, %: С 76.74; Н 8.29; N 6.94. C₁₃H₁₇NO. Вычислено, %: С 76.81; Н 8.43; N 6.89.

1-Ацетил-2-метил-2-этил-1,2-дигидро-3H-индол-3-он (3). К раствору 1.0 г (4.88 ммоль) соединения **2** в 6 мл AcOH при 0°C добавили 0.9 г (9.7 ммоль) CrO₃. Затем температуру повышали до комнатной и массу перемешивали до окончания реакции (контроль методом ТСХ). К реакционной массе добавляли насыщенный раствор NaHCO₃, продукты реакции экстрагировали CHCl₃ (3×20 мл), объединенные органические экстракты сушили $MgSO_4$, упарили. Остаток хроматографировали на SiO_2 (петролейный эфир–EtOAc, 6:1). Выход 0.9 г (85%), светло-коричневые кристаллы, т.пл. 71–72°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.60 т (3H, 2'-CH₃, J 7.3 Гц), 1.58 с (3H, 1''-CH₃), 2.11–2.15 м (2H, 1'-CH₂), 2.22 с (3H, CH₃), 7.22 т (1H, 6-CH, J 7.6 Гц), 7.36 д.д (1H, 7-CH, J 7.6, 1.4 Гц), 7.67 д.д (1H, 5-CH, J 7.6, 1.4 Гц), 7.79 д (1H, 4-CH, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.98 (C^{2'}), 21.05 (Ac), 23.06 (C^{1''}), 30.10 (C^{1'}), 72.36 (C²), 123.88 (C⁶), 124.21 (C⁴), 126.41 (C^{3a}), 137.14 (C⁷), 137.22 (C⁵), 153.45 (C^{7a}), 168.23 (Ac), 202.24 (C³). Масс-спектр, m/z : 217.11 [M]⁺. Найдено, %: С 71.79; Н 6.88; N 6.51. C₁₃H₁₅NO₂. Вычислено, %: С 71.87; Н 6.96; N 6.45.

2-Метил-2-этил-1,2-дигидро-3H-индол-3-он (4). К раствору 0.6 г (2.8 ммоль) соединения **3** в 10 мл ТГФ добавляли 0.8 г (13.8 ммоль) KOH в 10 мл MeOH и кипятили до израсходования исходного (контроль методом ТСХ). К реакционной массе добавляли насыщенный раствор NH₄Cl, продукты реакции экстрагировали EtOAc (3×20 мл), объединенные органические экстракты сушили $MgSO_4$, упаривали, остаток хроматографировали на

SiO_2 (петролейный эфир–EtOAc, 8:1). Получили 0.4 г (75%), светло-зеленое масло. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.82 т (3H, 2'-CH₃, J 7.4 Гц), 1.30 с (3H, 1''-CH₃), 1.63–1.70 м (1H, 1'-CH₂), 1.76–1.82 м (1H, 1'-CH₂), 6.81 т (1H, 5-CH, J 7.5 Гц), 8.88 д (1H, 7-CH, J 8.0 Гц), 7.44 д.д (1H, 6-CH, J 8.0, 7.5 Гц), 7.59 д (1H, 4-CH, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 8.07 (C^{2'}), 22.91 (C^{1''}), 30.88 (C^{1'}), 67.44 (C²), 112.56 (C⁷), 118.86 (C⁵), 120.75 (C^{3a}), 124.74 (C⁴), 137.14 (C⁶), 159.92 (C^{7a}), 205.15 (C³). Масс-спектр, m/z : 175.23 [M]⁺. Найдено, %: С 75.32; Н 7.38; N 8.05. C₁₁H₁₃NO. Вычислено, %: С 75.40; Н 7.48; N 7.99.

5,5'-Селенобис(2-метил-2-этил-1,2-дигидро-3H-индол) (5). К раствору 0.1 г (0.6 ммоль) соединения **1** в 5 мл EtOH добавляли 0.07 г (0.6 ммоль) SeO₂ в 5 мл EtOH и кипятили до израсходования исходного (контроль методом ТСХ). Затем добавили 10 мл воды, органическую фазу отделили, сушили $MgSO_4$. Растворитель отогнали, остаток хроматографировали на SiO_2 (петролейный эфир–EtOAc, 8:1). Выход 0.1 г (45%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.92 т (3H, J 7.3 Гц, 2'-CH₃), 1.23 с (3H, 1''-CH₃), 1.58–1.62 м (2H, 1'-CH₂), 2.72 д (1H, 3-CH₂, J 15.7 Гц), 2.85 д (1H, 3-CH₂, J 15.7 Гц), 6.46 д (1H, 7-CH, J 7.9 Гц), 7.16 д.д (1H, 6-CH, J 7.9, 1.4 Гц), 7.19 д (1H, 4-CH, J 1.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.02 (C^{2'}), 26.50 (C^{1''}), 34.64 (C^{1'}), 41.70 (C³), 64.37 (C²), 109.49 (C⁷), 119.18 (C⁵), 129.65 (C^{3a}), 130.27 (C⁴), 132.73 (C⁶), 149.83 (C^{7a}). Масс-спектр, m/z : 400.17 [M]⁺. Найдено, %: С 66.09; Н 7.02; N 7.13. C₂₂H₂₈N₂Se. Вычислено, %: С 66.15; Н 7.07; N 7.01.

N-Гидрокси-2-метил-2-этил-1,2-дигидро-3H-индол-3-имин (6). К раствору 0.1 г (0.6 ммоль) кетона **4** в 10 мл MeOH добавили 0.2 г (2.8 ммоль) NH₂OH·HCl и кипятили 15 ч (контроль методом ТСХ). Растворитель отогнали, к реакционной массе добавили 10 мл H₂O, продукты реакции экстрагировали EtOAc (3×10 мл), органические слои объединяли, экстракт сушили $MgSO_4$, упаривали, остаток хроматографировали на SiO_2 (петролейный эфир–EtOAc, 4:1). Получили 0.08 г (70%), желтые кристаллы, т.пл. 120–121°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.89 т (3H, 2'-CH₃, J 7.4 Гц), 1.41 с (3H, 1''-CH₃), 1.68–1.72 м (1H, 1'-CH₂), 1.77–1.81 м (1H, 1'-CH₂), 6.71 д (1H, 7-CH, J 8.1 Гц), 6.76 т (1H, 5-CH, J 7.6 Гц), 7.26 д.д (1H, 6-CH, J 8.1, 7.6 Гц), 8.20 д (1H, 4-CH, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 8.16 (C^{2'}), 27.04 (C^{1''}), 34.37 (C^{1'}), 64.48 (C²), 110.36 (C⁷), 118.42 (C⁵), 118.59 (C^{3a}), 130.00 (C⁴), 133.02 (C⁶), 153.59 (C^{7a}), 162.02 (C³). Масс-спектр, m/z : 190.11

[*M*]⁺. Найдено, %: С 69.37; Н 7.38; N 14.84. C₁₁H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 69.45; Н 7.42; N 14.73.

(3*RS*)-2-Метил-2-этил-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-ол (7). К раствору 0.1 г (0.6 ммоль) кетона **4** в 10 мл EtOH при энергичном перемешивании порциями добавляли 0.04 г (1.1 ммоль) NaBH₄ и перемешивали до израсходования исходного кетона (контроль методом ТСХ). Массу упаривали, добавляли 5 мл воды, продукт реакции экстрагировали EtOAc (3×10 мл), объединенные органические экстракты сушили MgSO₄, упаривали, остаток хроматографировали на SiO₂ (петролейный эфир–EtOAc, 5:1). Получили 0.09 г (89%), белые кристаллы, т.пл. 86–87°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.03 [0.94] т (3H, 2'-CH₃, *J* 7.4 Гц), 1.15 [1.24] с (3H, 1''-CH₃), 1.65–1.80 [1.54–1.59] м (2H, 1'-CH₂), 4.61 [4.73] с (1H, 3-CH), 6.64 [6.60] д (1H, 7-CH, *J* 7.8 Гц), 6.77 [6.75] т (1H, 5-CH, *J* 7.3 Гц), 7.14 [7.12] д.д (1H, 6-CH, *J* 7.8, 7.3 Гц), 7.32 [7.28] д (1H, 4-CH, *J* 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 8.36 [8.58] (C²), 23.76 [18.93] (C^{1''}), 27.39 [33.01] (C^{1'}), 66.43 [67.16] (C²), 79.31 [78.84] (C³), 110.56 [110.05] (C⁷), 119.03 [118.73] (C⁵), 126.13 [125.66] (C⁴), 129.86 [129.66] (C⁶), 130.15 [129.97] (C^{3a}), 149.59 [149.43] (C^{7a}). Масс-спектр, *m/z*: 177.12 [*M*]⁺. Найдено, %: С 74.49; Н 8.47; N 7.98. C₁₁H₁₅NO. Вычислено, %: С 74.54; Н 8.53; N 7.90.

2-Аминобензонитрил (8). К раствору 0.1 г (0.5 ммоль) оксима **7** в 5 мл CH₂Cl₂ добавляли по каплям раствор 0.1 мл SOCl₂ в 5 мл CH₂Cl₂, перемешивали при комнатной температуре до израсходования исходного оксима (контроль методом ТСХ). К реакционной массе добавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaCl, отделяли органический слой, водный слой обрабатывали CH₂Cl₂ (3×10 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO₄, упаривали, остаток хроматографировали на SiO₂ (петролейный эфир–EtOAc, 8:1). Получили 0.04 г (60%), светло-желтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.74 д.д.д (1H, 5-CH, *J* 8.2, 7.3, 1.6 Гц), 6.76 д.д (1H, 5-CH, *J* 7.3, 1.6 Гц), 7.33 т.д (1H, 4-CH, *J* 8.2, 1.6 Гц), 8.39 д.д (1H, 3-CH, *J* 8.2, 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 96.04 (CN), 115.15 (C⁶), 117.63 (C¹), 118.03 (C⁵), 132.38 (C³), 134.03 (C⁴), 149.56 (C²). Масс-спектр, *m/z*: 118.05 [*M*]⁺. Найдено, %: С 71.11; Н 5.08; N 23.81. C₇H₆N₂. Вычислено, %: С 71.17; Н 5.12; N 23.71.

2-Метил-2-этил-2*H*-индол-3,5-дион-1-оксид (11a) и 2-метил-2-этил-2*H*-индол-3,7-дион-1-оксид

(11b). К суспензии 0.84 г (4.8 ммоль) *m*-CPBA в 10 мл безводного CH₂Cl₂ добавляли по каплям раствор 0.17 г (1.0 ммоль) кетона **4** в 5 мл CH₂Cl₂ и массу перемешивали при комнатной температуре до полного израсходования исходного (контроль методом ТСХ). К реакционной массе добавляли насыщенный водный раствор NaHCO₃, продукты реакции экстрагировали CH₂Cl₂ (3×15 мл), объединенные органические экстракты промывали насыщенным водным раствором NaCl, сушили MgSO₄, упаривали. Остаток хроматографировали на SiO₂ (петролейный эфир–EtOAc, 9:1).

2-Метил-2-этил-2*H*-индол-3,5-дион-1-оксид (11a). Выход 0.07 г (36%). Темно-красное маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.72 т (3H, 2'-CH₃, *J* 7.4 Гц), 1.50 с (3H, 1''-CH₃), 1.95–2.04 м (2H, 1'-CH₂), 6.68 с (1H, 4-CH), 6.76 д (1H, 6-CH, *J* 9.7 Гц), 7.72 д (1H, 7-CH, *J* 9.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 7.79 (C²), 20.33 (C^{1''}), 28.61 (C^{1'}), 82.54 (C²), 119.84 (C⁴), 122.07 (C⁷), 135.21 (C^{3a}), 135.22 (C⁶), 142.69 (C^{7a}), 186.33 (C⁵), 196.04 (C³). Масс-спектр, *m/z*: 205.08 [*M*]⁺. Найдено, %: С 62.75; Н 6.37; N 11.36. C₁₁H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 62.89; Н 6.50; N 11.28.

2-Метил-2-этил-2*H*-индол-3,7-дион-1-оксид (11b). Выход 0.03 г (13%). Светло-красное маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.75 т (3H, 2'-CH₃, *J* 7.4 Гц), 1.53 с (3H, 1''-CH₃), 1.99–2.10 м (2H, 1'-CH₂), 6.91 д (1H, 4-CH, *J* 9.6 Гц), 7.05 д (1H, 6-CH, *J* 6.3 Гц), 7.41 д.д (1H, 5-CH, *J* 9.6, 6.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 7.75 (C²), 20.53 (C^{1''}), 28.82 (C^{1'}), 84.15 (C²), 118.44 (C⁶), 131.22 (C^{3a}), 136.72 (C⁶), 137.00 (C⁵), 142.40 (C^{7a}), 173.73 (C⁷), 194.88 (C³). Масс-спектр, *m/z*: 205.08 [*M*]⁺. Найдено, %: С 62.71; Н 6.39; N 11.39. C₁₁H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 62.89; Н 6.50; N 11.28.

БЛАГОДАРНОСТИ

Химический анализ соединений выполнен на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119020890014-7 и № АААА-А17-117011910027-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурчак О.Н., Чибиряев А.М., Ткачев А.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2002**, *51*, 1209–1218. [Burchak O.N., Chibiryaev A.M., Tkachev A.V., *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 1308–1318.] doi 10.1023/A:1020969017314
2. Тюхтенева З.И., Челлар Н.С., Бадовская Л.А. *Агрехимия*. **2010**, *2*, 26–28.
3. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Samet A.V., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 755–757. doi 10.1016/j.tetlet.2017.01.025
4. Natarajan R., Rappai J.P., Unnikrishnan P.A., Radhamani S., Prathapan S. *Synlett.* **2015**, *26*, 2467–2471. doi 10.1055/s-0035-1560210
5. Салихов Ш.М., Латыпова Л.Р., Мустафин А.Г., Аюпов Д.С., Василова Л.Г., Зорин, В.В., Абдрахманов, И.Б. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1592–1600. [Salikhov Sh.M., Latypova L.R., Mustafin A.G., Ayupov D.S., Vasilova L.Ya., Zorin V.V., Abdrakhmanov I.B. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1539–1546.] doi 10.1134/S0514749219100124
6. Joaquim F.M. da Silva., Simon J. Garden, Angelo C. Pinto. *Chem. Soc.* **2001**, *12*, 273–324. doi 10.1590/S0103-50532001000300002
7. Торосян С.А., Гималова Ф.А., Валеев Р.Ф., Мифтахов М.С. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 680–684. [Torosyan S.A., Gimalova F.A., Valeev R.F., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 682–686.] doi 10.1134/S1070428011050058
8. Аверина Н.В., Терентьев П.Б., Борисова Г.С., Зефирова О.Н., Мотовилов К.А. *Вестн. МГУ.* **2005**, *46*, 329–332.
9. Поткин В.И., Петкевич С.К., Курман П.В. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 911–915. [Potkin V.I., Petkevich S.K., Kurman P.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 928–932.] doi 10.1134/S1070428011060169
10. Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А., Спирихин Л.В., Сафаров М.Г. *Вестн. БГУ.* **2006**, *3*, 31–36.
11. Reissenweber G., Mangold D. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1980**, *92*, 196–199. doi 10.1002/ange.19800920311
12. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М., Тайчинова А.С., Толстикова Г.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, *4*, 839–842.

Transformation of 2-Ethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indole on Position C³

L. R. Latypova, Sh. M. Salikhov*, A. G. Mustafin, and I. B. Abdrakhmanov

*Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
450054, Russia, Republic of Bashkortostn, Ufa, pr. Oktyabrya 71
e-mail: Salikhov@anrb.ru

Received July 3, 2019; revised November 10, 2019; accepted November 22, 2019

By the interaction of *N*-acetyl-2-ethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indole with PCC, CrO₃·2Py or CrO₃, the corresponding 3-keto derivative was synthesized, by reacting which with NaBH₄ keto-group was reduced to hydroxyl, and by treatment with hydroxylamine *N*-hydroxy-2-methyl-2-ethyl-1,2-dihydro-3*H*-indole-3-imine was obtained. The reactions of transformation of 2-methyl-2-ethylindol-3-one and its oxime under the conditions of the Bayer–Williger and Beckman reaction were studied.

Keywords: 2-ethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indole, oxidation, oxime, Beckmann rearrangement, Bayer–Williger reaction