

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОАЛКА[*b*]ИНДОЛОВ

Р.Р. Гатауллин



**Раил Рафкатович Гатауллин** (ORCID 0000-0003-3269-2729), Лаборатория фармакофорных циклических систем, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450054  
**Область научных интересов** ди- и тетрагидропираны, азотсодержащие гетероциклы, спироциклические соединения, пространственная изомерия, молекулярные перегруппировки.

**Rail R. Gataullin** (ORCID 0000-0003-3269-2729), Laboratory of Pharmacophoric Cyclic Systems, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the RAS, Oktyabrya ave., 71, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450054, Russia

**Research interests:** di- and tetrahydropyrans, nitrogen-containing heterocycles, spirocyclic compounds, spatial isomerism, molecular rearrangements.

E-mail: gataullin@anrb.ru

*В обзоре обобщены данные о синтезе соединений, остовом которых служит гетероцикл циклоалка[*b*]индольного строения. Рассмотрены подходы к синтезу гомологичных структур, начиная от аннелированного карбоциклического фрагмента с тремя атомами углерода до восьмиленных аналогов. Представлены примеры циклизаций, в том числе с наведением хиральных центров с использованием соответствующих каталитических систем, с различной энантио- и диастереоселективностью. Уделено внимание реакциям карбоциклизации, протекающим в присутствии комплексов металлов, алкилатов лития, меж- или внутримолекулярного циклоприсоединения алленов, активированных алкенов с 1,3-дипольрофилами или диеноподобными системами. При получении циклопропа[*b*]индолов наиболее часто используются реакции [2+1]-циклоприсоединения индолов с различными карбенами, в подходах к синтезу индолов, аннелированных с циклобутаном применение находят реакции [2+2]-циклоприсоединения. Для получения индолов, к которым 2,3-аннелированы карбоциклы средних размеров, эффективно используются синтетические приемы, включающие применение в качестве исходных веществ производных индола, 3-нитроиндола, внутри- и межмолекулярные реакции 3-этинил-, 3-алленил-, 3-алкенил- или функционализированных 2-алкизамещенных индолов в присутствии комплексов палладия, золота, родия, меди, серебра, индия, фосфорорганических кислот и их амидов, трифторэтанола, гексафторизопропанола, органических сульфо- или трифторуксусной кислот. Известны методы фотохимического воздействия, приводящие к циклопента[*b*]индолам. При получении этих гетероциклов успешно используются реакции циклоприсоединения 1,3-диполей, генерируемых из (2-индолил)диарилметанолов, к дипольрофилам. Не менее эффективны реакции циклоприсоединения производных 2-винилиндола к активированным алкенам или карбонильным соединениям в присутствии различных катализаторов, приводящие к ди- или тетрагидрокарбазолам или их семиленным гомологам. Одним из часто используемых подходов для получения циклоалка[*b*]индолов являются реакции, основанные на катализируемых превращениях индолзамещенных циклопропанов или межмолекулярном взаимодействии циклопропанов с индолами в различных условиях.*

**Ключевые слова:** циклопента[*b*]индол, 2,3-аннелирование, циклоприсоединение, тетрагидрокарбазол, циклогепта[*b*]индол

## NEW ADVANCES IN THE SYNTHESIS OF CYCLOALKA[b]INDOLS

R.R. Gataullin

*The review summarizes data on the synthesis of compounds whose backbone is a cycloalka[b]indole heterocycle. Approaches to the synthesis of homologous structures are considered, ranging from a carbocyclic fragment with three carbon atoms to eight-membered analogues. Examples of cyclizations are presented, including those with induction of chiral centers using appropriate catalytic systems, with different enantio- and diastereoselectivity. Attention is paid to carbocyclization reactions occurring in the presence of metal complexes, lithium alkylates, inter- or intramolecular cycloaddition of allenes, activated alkenes with 1,3-dipolarophiles or diene-like systems. In the preparation of cycloprop[b]indoles, [2+1]-cycloaddition reactions of indoles with various carbenes are most often used. In approaches to the synthesis of indoles annelated with cyclobutane, [2+2]-cycloaddition reactions are used. To obtain indoles, to which 2,3-annelated carbocycles of medium size, synthetic methods are effectively used, including the use of indole derivatives, 3-nitroindole derivatives as starting materials, intra- and intermolecular reactions of 3-ethynyl-, 3-allenyl-, 3-alkenyl- or functionalized 2-alkyl-substituted indoles in the presence of complexes of palladium, gold, rhodium, copper, silver, indium, organophosphorus acids and their amides, trifluoroethanol, hexafluoroisopropanol, organic sulfo- or trifluoroacetic acids. Methods of photochemical exposure are known, leading to cyclopenta[b]indoles. In the preparation of these heterocycles, cycloaddition reactions of 1,3-dipoles generated from (2-indolyl)diarylmethanols to dipolarophiles are successfully used. Equally effective are cycloaddition reactions of 2-vinylindole derivatives to activated alkenes or carbonyl compounds in the presence of various catalysts, leading to di- or tetrahydrocarbazoles or their seven-membered homologues. One of the frequently used approaches to obtain cycloalka[b]indoles are reactions based on catalyzed transformations of indole-substituted cyclopropanes or intermolecular interaction of cyclopropanes with indoles under various conditions.*

**Key words:** cyclopenta[b]indole, 2,3-annulation, cycloaddition, tetrahydrocarbazole, cyclohepta[b]indole

**Для цитирования:**

Гатауллин Р.Р. Новые достижения в синтезе циклоалка[b]индолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 6–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6720.

**For citation:**

Gataullin R.R. New advances in the synthesis of cycloalka[b]indols. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 6–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6720.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения, имеющие в своем составе структурный элемент циклоалка[b]индола, обнаружены во многих природных алкалоидах [1-7], а также находят применение при получении синтетических биологически активных веществ [8-10] или структурных единиц, сенсibilизированных красителем солнечных элементов [11-13], чем и обусловлен высокий интерес к соединениям такого строения [14-19].

## ЦИКЛОПРОПА[b]ИНДОЛЫ

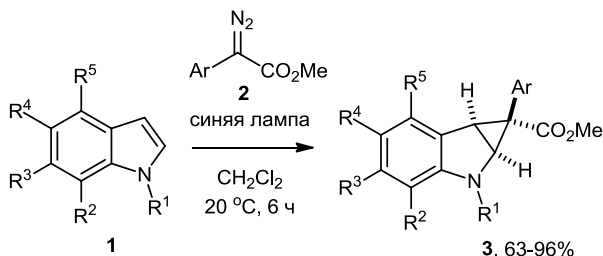
Циклопропа[b]индольный остов встречается в структуре алкалоидов ряда *лундурина* [20, 21], обладающих цитотоксической активностью, и в некоторых полициклических соединениях. Наиболее часто применяемым подходом к синтезу этого

конденсированного с циклопропаном гетероцикла являются реакции [2+1]-циклоприсоединения, которые проводятся в присутствии металлокомплексов [22] или при фотооблучении. Так, проходящее при облучении синим светом циклопропанирование индолов **1** продуктом разложения арил(диазо)ацетатов **2** приводит к циклопропа[b]индолинам **3** с выходами от умеренных до высоких (схема 1). Диастереоселективность этого превращения, протекающего в мягких условиях, достигает 20:1 *dr*. В случае отсутствия при атоме азота заместителя ( $R^1 = H$ ), продукт циклопропанирования не образуется [23].

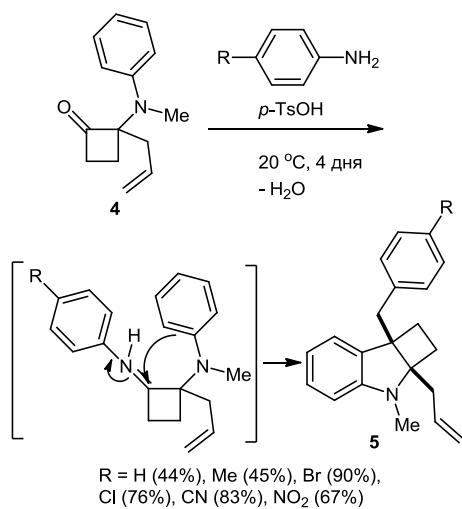
## ЦИКЛОБУТА[b]ИНДОЛЫ

Гетероциклы с циклобута[b]индольным остовом обнаружены при изучении механизмов реакции и реакционной способности некоторых

азациклических соединений при различных условиях [24]. При взаимодействии соединения **4** с первичными анилинами в присутствии пара-TsOH были получены циклобута[*b*]индолы **5** с выходами 44-90% (схема 2). Электроноакцепторные заместители при анилиновом фрагменте способствуют повышению выхода продукта реакции [25].



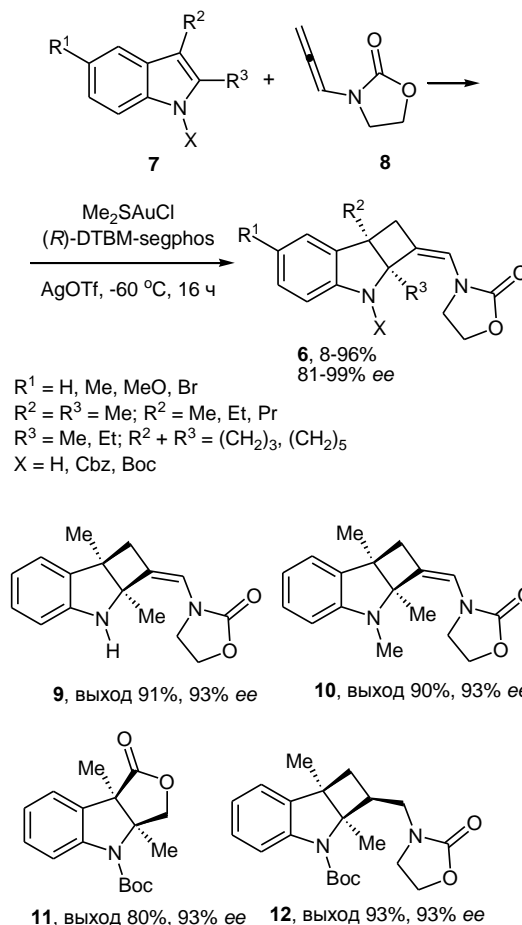
R<sup>1</sup> = Boc, пиримидин-2-ил, Ts  
 R<sup>2</sup> = H, F; R<sup>3</sup> = H, F, MeO<sub>2</sub>C, CN  
 R<sup>4</sup> = H, Me, MeO, F, Cl, Br, MeO<sub>2</sub>C, CN  
 R<sup>5</sup> = H, Cl, Br  
 Ar = Ph, 2-Me-, 2-OMe-, 2-F-, 2-Cl-, 2-Br-, 2-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me-, 4-MeO-, 4-F-, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 1-naphthyl, 2-thiophenyl



R = H (44%), Me (45%), Br (90%), Cl (76%), CN (83%), NO<sub>2</sub> (67%)

Широкий набор аналогичных гетероциклов с циклобута[*b*]индольным остовом можно получить при взаимодействии 2,3-диметил-, циклопента[*b*]-, циклогепта[*b*]- и 5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индолов с алленамидами в присутствии различных катализаторов. При получении гетероциклов **6** (X = Boc, Me) реакцией [2+2]-циклоприсоединения индолов **7** с алленамидами **8** в присутствии фосфинсодержащего лиганда (*R*)-DTBM-segphos (5 мол%) [(*R*)-(-)-5,5'-бис[ди(3,5-ди-трет-бутил-4-метокси-

фенил)фосфино]-4,4'-би-1,3-бензодиоксол] эффективно использовали диметисульфид хлорида золота Me<sub>2</sub>SAuCl (10 мол%) и трифлат серебра (10 мол%). Если при атоме азота защитная группа отсутствует (X = H), то продукт реакции образуется с низким выходом. В этом случае выход соединения **6** составляет лишь 8%, хотя энантиоселективность достигает 91%. Умеренные выходы (55% и 41%) дважды спиросочлененных гетероциклов **6** [где R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] отмечены и в случае циклоприсоединения алленов к индолам **7** (X = Boc, R<sub>1</sub> = Br). Показаны также синтетические возможности [2+2]-циклоаддуктов **8** для выхода к продукту деблокирования **9**, N-метилирования **10**, лактонизации **11** или восстановления двойной связи **12**. Во всех этих реакциях сохраняется энантиоселективность (ее 93%), как и в исходном циклобута[*b*]индоле **6** [26] (схема 3).



R<sup>1</sup> = H, Me, MeO, Br  
 R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me; R<sup>2</sup> = Me, Et, Pr  
 R<sup>3</sup> = Me, Et; R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>  
 X = H, Cbz, Boc

**9**, выход 91%, 93% ee      **10**, выход 90%, 93% ee  
**11**, выход 80%, 93% ee      **12**, выход 93%, 93% ee

Реакция внутримолекулярного [2+2]-циклоприсоединения кетенов, генерируемых при взаимодействии енаминов **13** с пивалоилхлоридом в

присутствии аминного основания протекает в мягких условиях с образованием циклобута[*b*]индолов **14** с удовлетворительными выходами (схема 4). Во всех экспериментах авторы при анализе ЯМР спектров сырой смеси фиксировали второстепенные побочные продукты реакции. Тем не менее, в каждом случае был выделен только один диастереоизомер [27], но анализ ВЭЖХ с использованием хирального носителя подтвердил, что он был получен в виде рацемата.

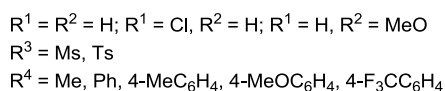
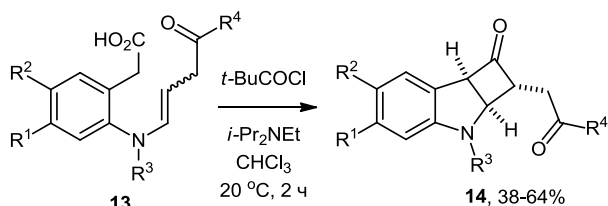


Схема 4  
Scheme 4

При взаимодействии *N*-ацетил-3-(4-пентен-1-ил)индола **14** с  $FeCl_3$  (2,4 эквив.) получен тетрациклический индолин **16** с умеренным выходом, остовом которого служит циклобута[*b*]индол (схема 5). В [2+2]аннелировании, протекающем с нарушением ароматичности, участвуют концевая алкенильная группа и C2-C3-связь индола [28].

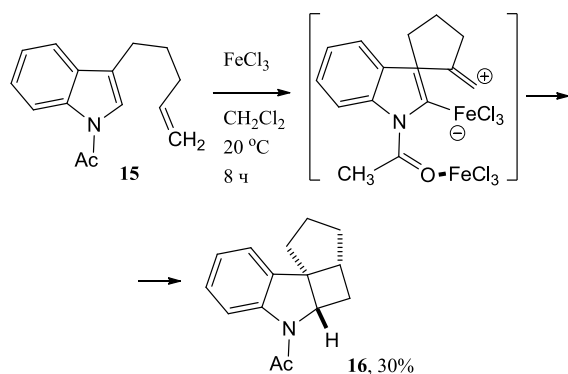


Схема 5  
Scheme 5

### ЦИКЛОПЕНТА[*b*]ИНДОЛЫ

Гетероциклы с таким остовом перспективны для использования при получении органических сенсibilizаторов фотоэлементов [29] или природных соединений. Продолжаются исследования по поиску новых подходов к синтезу алкалоидов ряда бруцеллина, представляющих интерес как

противомаларийные агенты и средства при лечении других недугов. В рамках этих исследований хорошо зарекомендовали себя подходы, основанные на применении реакций внутримолекулярной циклизации производных 2- или 3-алкинил-, а также алкенилиндолов под действием различных катализаторов. Тандемная катализируемая комплексом золота(I) перегруппировка/реакция Назарова енинацетатов **17** эффективна при получении циклопента[*b*]индононов **18**. Низкий выход продуктов реакции карбоциклизации отмечается в случаях, когда заместителем является  $R^2 = NO_2$  или  $MeO_2C$  (30 и 43%). Наряду с продуктами **18** с выходами 50 и 37% получены также  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны **19** (схема 6). В остальных случаях выходы соединений **18** достигают 61-84%. Полученный циклопента[*b*]индол **18** ( $R^1 = MeO$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = R^5 = Me$ ) использовали в полном синтезе бруцеллина H [30]. В дальнейшем при проведении реакции карбоциклизации авторами был использован только 3 мол%  $(4-CF_3C_6H_4)_3PAuSbF_6$  в качестве катализатора. В этом случае реакция завершилась в течение 50 мин и выход продукта **18** ( $R^1 = BnO$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = R^5 = Me$ ) составил 82%. Полученный гетероцикл использовали при получении бруцеллина I [31].

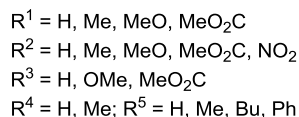
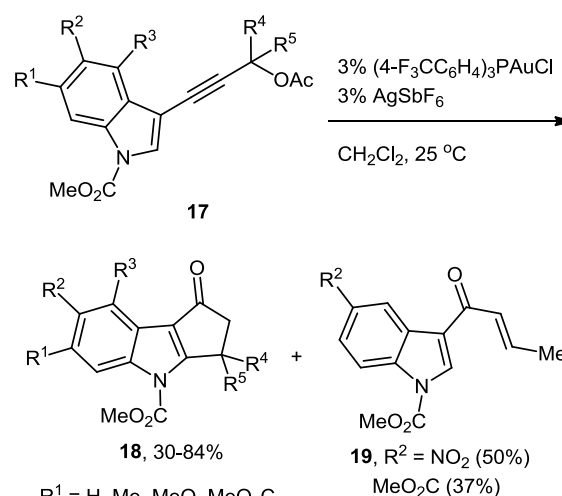


Схема 6  
Scheme 6

При кипячении 3-пренилиндолов **20** с трифторнадкусной кислотой с последующим окислением 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-хиноном (DDQ) в смеси диоксан-вода (5:1) образуется смесь бруцеллина D и E в соотношении 1.3:1. Это превращение

происходит как последовательность реакций эпексидирования, циклизации и окисления. Аналогично из 3-пренилиндола **20** ( $R = \text{OH}$ ) получали *бруцеллин* **H** и его дезоксианалог **21** ( $R = \text{H}$ ) в соотношении 0.7:1 [32] (схема 7).

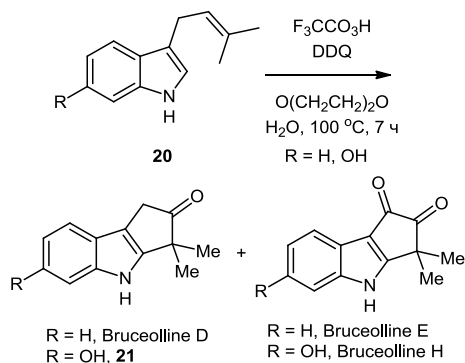


Схема 7  
Scheme 7

Облучение раствора производных индола **22** видимым светом с помощью компактной люминесцентной лампы в тетрагидрофуране приводит к циклопента[*b*]индол-1-онам **23** с умеренными выходами (схема 8). В случаях, если заместителями бензольного кольца являются метильная, метоксильная группа или атом фтора, выходы продуктов реакции снижаются до 34-40% [33].

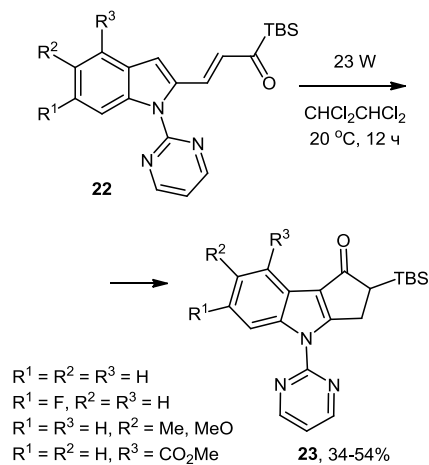


Схема 8  
Scheme 8

Реакции гидроацилирования 3-винил-2-индолкарбальдегидов **24** в присутствии катализаторов, приготовленных из циклооктадиен-родиевого хлоридного димера, хиральных бисфосфинов и NaBARF в ТГФ при 60 °С приводят к гетероциклам **25** с высокими выходами и энантиоселективностью. Использование катализатора, полученного из  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , (*R*)-MeO-Bipher и NaBARF оказалось

наиболее оптимальным условием, при котором достигается высокий выход и энантиобогащенность циклопента[*b*]индол-3-она **25**. Метильная группа или атом хлора при арильном фрагменте ( $\text{R}^2 = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , 84% ee или  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 87% ee) несколько снижают энантиоселективность, в случае других заместителей она остается на уровне 97-99% ee (схема 9). В аналогичных условиях из региоизомерного соединению **24** *N*-метил-2-(1-фенилэтен-1-ил)-3-индолкарбальдегида можно получить (*R*)-энантиомер *N*-метил-3-фенил-3,4-дигидроциклопента[*b*]индол-1-она с выходом 77% и 97% ee. Реакция применима для получения аналогичных гетероциклов с фурановым или тиофеновым кольцом. Синтезированные соединения могут быть использованы для получения 3-гидроксилазамещенных аналогов циклопента[*b*]индолов [34].

Катализируемая ацетатом палладия окислительная циклизация эфиров 5-(индол-3-ил)карбоновой кислоты **26** при нагревании в *трет*-бутиловом спирте в присутствии хлорпиридина и уксусной кислоты приводит к смеси циклопента[*b*]индолов **27-29** [35] (схема 10).

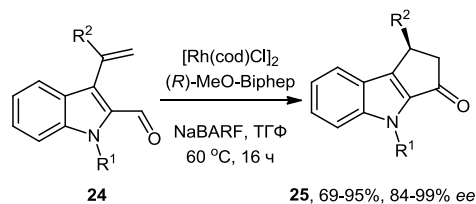
При получении циклоалка[*b*]индолов не менее эффективны реакции циклоприсоединения. В этих синтезах в качестве исходного вещества часто используют производные 2-индолилметанола **30**. Диенофилы, генерируемые из спиртов **30**, вступают в катализируемую диоксафосфенилтрифторметилсульфонамидом **31** межмолекулярную реакцию [3+2]-циклоприсоединения с *para*-гидроксистиrolами **32** (1.5 эквив.), где образуются энантиобогащенные циклопента[*b*]индолы **33**. В этом методе может использоваться только ограниченный набор винилфенолов. Присоединение происходит лишь при взаимодействии с *para*-винилфенолами **32**, попытки проведения эту реакцию с *ortho*-, *meta*-гидрокси-, *para*-метоксистиrolами или же с *N*-метильным гомологом 2-индолилметанола **30** оказались безуспешными, в этих случаях продукты реакции не получены. Высокая энантиоселективность (99:1 ee) наблюдается в реакции индолилметанола **30** ( $\text{R}^1 = \text{Br}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ) с диарилэтиленом **32** ( $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ), в остальных случаях она составляет от 85:15 до 97:3 ee [36] (схема 11).

Производные 3-нитроиндолов также нашли применение при получении различных циклоалка[*b*]индолов [37]. Реакция [3+2]-циклоприсоединения 3-нитроиндолов с активированными винилциклопропанами катализируется комплексами палладия в присутствии различных производных фосфора или фенантролинов. Продуктами реакции

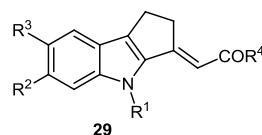
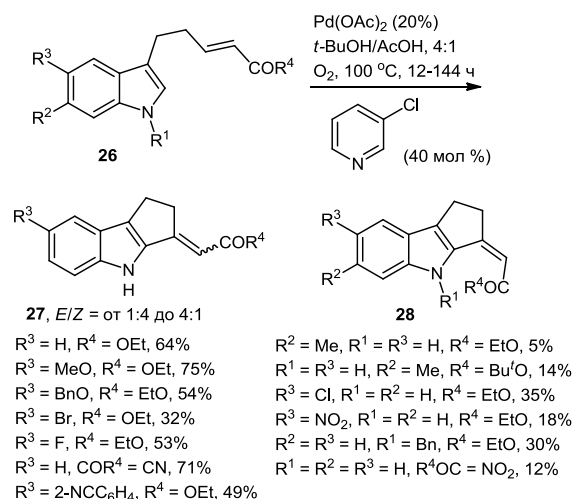
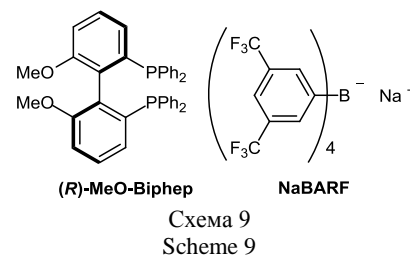
во всех случаях являются 1,1-дизамещенные 3-винил-циклопента[*b*]индолы. Выход, энантио- и диастереоселективность реакции зависит от природы используемой каталитической системы. Взаимодействие нитроиндолов **34** с избытком динитрилов циклопропанкарбоновой кислоты в присутствии лиганда **35** приводит к гетероциклам **36** с хорошими выходами. Относительно высокая диастереоселективность (88:12 *dr*) наблюдается в случае нитроиндола **34** ( $R^1 = \text{Bz}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Me}$ ), из других индолов гетероциклы **36** образуются с диастереоселективностью в пределах 3:2 – 7:3 [38]. При использовании в качестве диоксазолового лиганда **37** умеренный выход продуктов реакции (53-58%) наблюдается при взаимодействии нитроиндолов **34** ( $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{H}$  или  $R^1 = \text{Bz}$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ) с дибензиловым эфиром винилциклопропандикарбоновой кислоты. В остальных случаях выходы соединений **38** достигают 79-99%. При этом, преобладающий диастереомер продукта циклоприсоединения **38** представлен с 83-92%-ной энантиобогащенностью, тогда как этот показатель у минорного диастереомера колеблется на уровне 23-82% *ee* [39]. В реакции [3+2]-циклоприсоединения нитроиндолов **34** с трифторметиловыми эфирами винилциклопропана в качестве каталитической системы использовали  $\text{Pd}(\text{dba})_2 \cdot \text{CHCl}_3$  в присутствии 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (BPhen) и иодида тетрабутиламмония. Продукт циклоприсоединения **39** образуется с высоким выходом и умеренной диастереоселективностью. Однако, когда взаимодействие индола **34** ( $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^5 = \text{CO}_2\text{Me}$ ) с эфиром винилциклопропановой кислоты проводили без добавления иодида тетрабутиламмония, *цис*-диастереомер **39** (49:1 *dr*) был получен с высокой диастереоселективностью. Вероятно, из-за электронно-донорных факторов, в реакции 5-метоксииндола с этим винилциклопропаном продукт циклоприсоединения не образуется. Продукт реакции не получен также в случае, когда вместо нитрогруппы при атоме С-3 индола **34** находится трифторацетильный фрагмент. Показаны возможности дальнейшей трансформации полученных трифторэтиловых эфиров **39**, как восстановление нитрогруппы до аминогруппы, переэтерификация замещением трифторэтильного фрагмента на этильный [40].

Часто при получении циклоалка[*b*]индолов используются реакции индолов с диазосоединениями [41]. Формальное [3+2]-аннелирование индолов **40** с электрофильными енолкарбеновыми промежуточными соединениями, *in situ* генерируемыми из енолдиазоацетамидов **41** в присутствии

диродиевого катализатора  $\text{Rh}_2(\text{S-MSP})_4$  протекает с высокой регио- и энантиоселективностью (94-98% *ee*) с образованием амидов циклопента[*b*]индол-1-илкарбоновой кислоты **42**. В этом превращении донорно-акцепторные циклопропены, генерируемые из енолдиазоацетамидов, служат предшественниками карбенов, промежуточных соединений при образовании карбенов металлов. Это доказано проведением реакции циклоприсоединения циклопропена **43** с *N*-метилиндолом **40** в аналогичных условиях [42] (схема 13).



$R^1 = \text{Me, Bn, аллил}$   
 $R^2 = \text{Me, Cy, Ph, 2-Me-, 2-F-, 2-Cl-, 3-MeO-, 3-F-, 3-CF}_3$   
 $4\text{-MeO-, 4-F-, 4-Cl-C}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил, 2-тиенил, CO}_2\text{Me}$



$R^1 = \text{Me, } R^2 = R^3 = \text{H, } R^4 = \text{EtO, 69\%}$   
 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et, } R^2 = R^3 = \text{H, } R^4 = \text{EtO, 40\%}$   
 $R^1 = \text{Boc, } R^2 = R^3 = \text{H, } R^4 = \text{EtO, 30\%}$

Схема 10  
Scheme 10

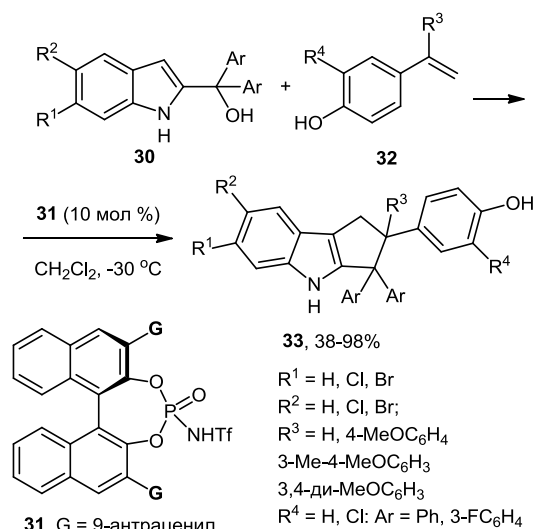


Схема 11  
Scheme 11

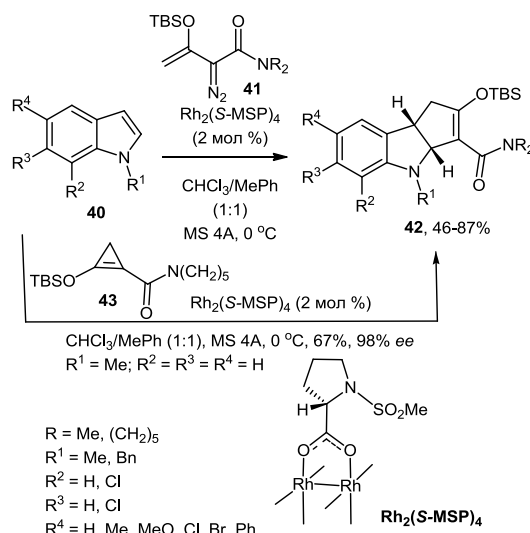


Схема 13  
Scheme 13

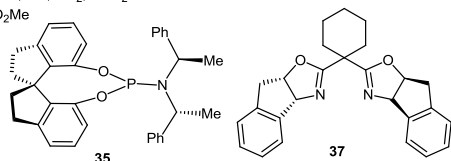
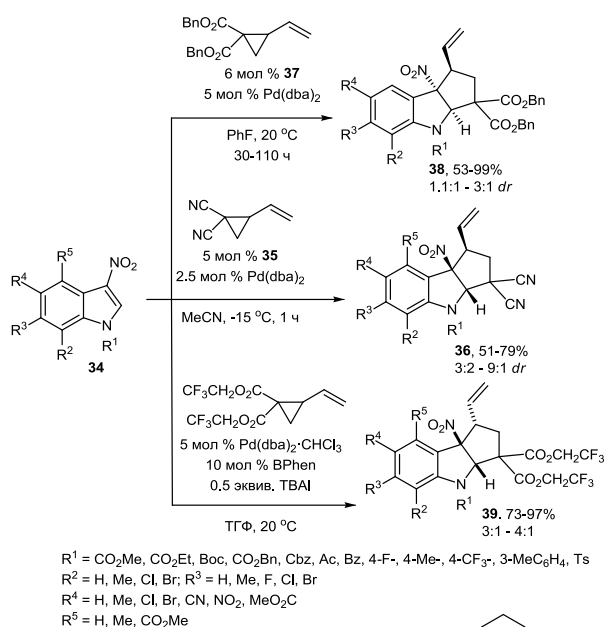


Схема 12  
Scheme 12

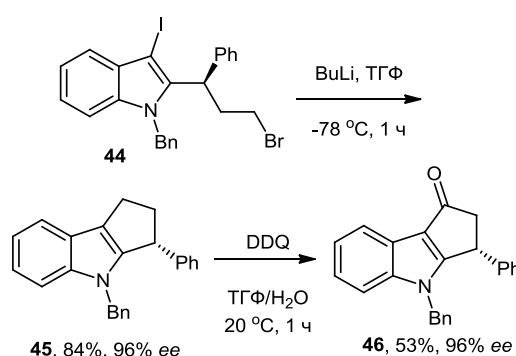
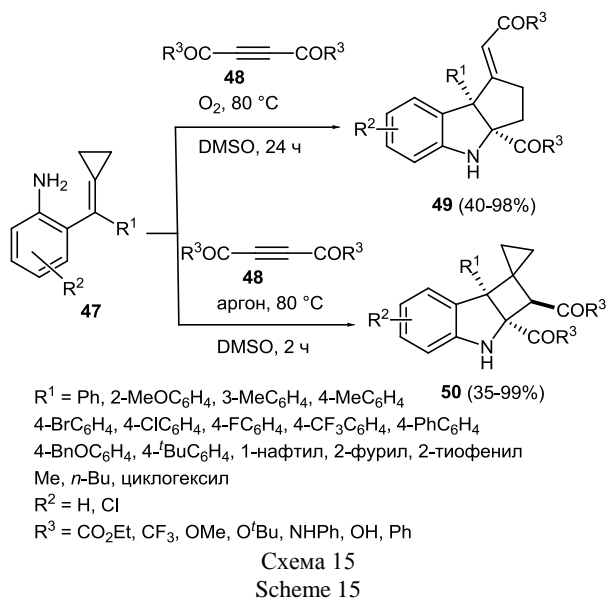


Схема 14  
Scheme 14

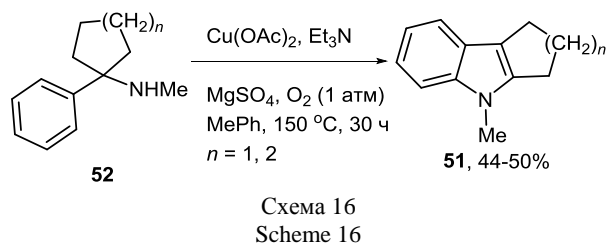
Дидегалогенирование (*R*)-3-иод-2-(фенил)пропиндола **44** под действием бутиллития (1.1 эквив.) протекает в мягких условиях и приводит к 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]индолу **45** с хорошим выходом и энантиоселективностью. Окисление этого соединения 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-хиноном в водном тетрагидрофуране можно использовать для получения 3-оксопроизводного **46** [43] (схема 14).

Известны несколько примеров использования при получении циклоалка[*b*]индолов в качестве исходного соединения {2-[циклопропилиден(фенил)метил]арил- или алкил}аминов [44]. Строение продуктов взаимодействия анилинов **47** с диалкилацетилендикарбоксилатами или ди-*N*-фенилацетилендикарбоксамидом **48** зависит от условий проведения реакции. При взаимодействии виниланилинов **47** с ацетиленами **48** в атмосфере кислорода образуются циклопента[*b*]индолы **49**. В случае диамида **48** ( $R^3 = \text{NPh}$ ) и ацетилендикарбоновой кислоты ( $R^3 = \text{OH}$ ) продукты реакции не получены. Сложноэфирные группы синтезированных гетероциклов **49** могут быть гидролизованы до карбоновых кислот в присутствии гидроксида лития или же восстановлены до спиртов обработкой алюмогидридом лития. Двойная связь алкоксикарбметилиденовой группы этих соединений легко гидрируется водородом в присутствии палладия на угле при комнатной температуре. По иному направлению проходит реакция при проведении реакции в атмо-

сфере аргона. В этом случае получают циклобута[*b*]индолы **50**, спиросоединенные с циклопропаном. Умеренные выходы зафиксированы только в случае  $R^3 = \text{NPh}$  (35%), *O*-*t*-Bu (64%), а также когда  $R^1 = 2$ -фурил (50%) (схема 15). При взаимодействии анилина **47** с ацетилендикарбоновой кислотой ( $R^3 = \text{OH}$ ) продукт реакции не получен [45].



Есть два примера образования циклоалка[*b*]индолов **51** при нагревании фенилциклоалкенилметиламинов **52** в присутствии ацетата меди (20 мол.%) и сульфата магния (1,5 эквив.) в атмосфере кислорода (схема 16). В этой реакции предполагается, что метиламиногруппа вначале перемещается к ароматическому ядру, при этом в качестве промежуточного соединения образуется *N,N*-диметил-2-(1-циклоалкен-1-ил)анилин, последующая катализируемая ацетатом меди циклизация которого приводит к продукту индольной структуры **51** [46] (схема 16).

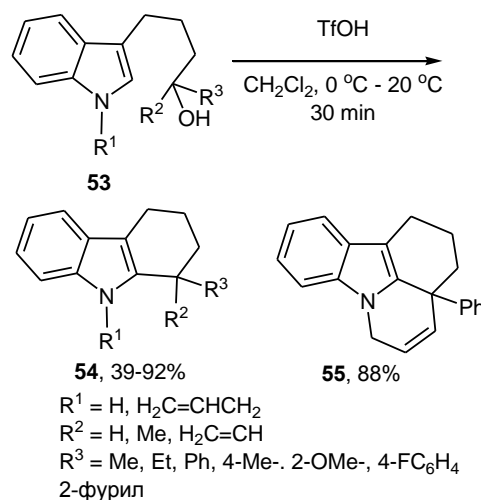


### ЦИКЛОГЕКСА[*b*]ИНДОЛЫ

Карбазолы различной гидрогенизации представляют интерес для широкого круга исследователей [47-51]. В природе весьма распростра-

нены алкалоиды, в качестве остова которых служит гексагидрокарбазольный фрагмент [52, 53]. При получении тетрагидрокарбазолов часто применяется также классическая индолизация по Фишеру [54] или же вариации этого метода [55]. Есть примеры использования в этих синтезах многокомпонентных реакций [4+2]-циклоприсоединения/аллилирования, позволяющие получить производные гексагидрокарбазолов с аллильным заместителем при углеродном атоме C-4a [56].

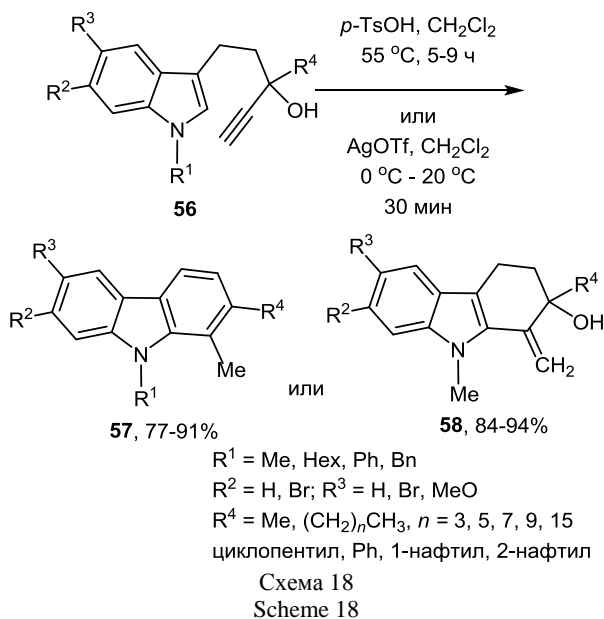
Непродолжительный контакт вторичных и третичных спиртов **53** с трифторметансульфокислотой в мягких условиях завершается образованием тетрагидрокарбазолов **54** с умеренными выходами (39-52%) в случае третичных ( $R^2 = \text{Me}$ , винил) спиртов **53**. В случае вторичных спиртов **53** ( $R^2 = \text{H}$ ) выходы достигают 73-92%. Показаны несколько примеров применения образующихся тетрагидрокарбазолов **54** в синтезе 2,3,3a,6-тетрагидро-1*H*-пиридо[3,2,1-*jk*]карбазола **55** и каркасов карбазолов, встречающихся во многих природных продуктах [57] (схема 17).



При получении карбазолов различной гидрогенизации часто используются алкенил- [58] или алкинилзамещенные индолы [59]. В зависимости от применяемого катализатора и температуры карбоциклизация третичных спиртов **56** завершается образованием гомологов 1-метилкарбазола или 1-метилен-2-гидрокситетрагидрокарбазола. При нагревании в присутствии *n*-TsOH (0,25 эквив.) образуются 2-алкилзамещенные 1-метилкарбазолы **57** с высокими выходами. Применение трифлата серебра (0,25 эквив.) для катализа этой карбоциклизации при 0 °C с последующим доведением ре-

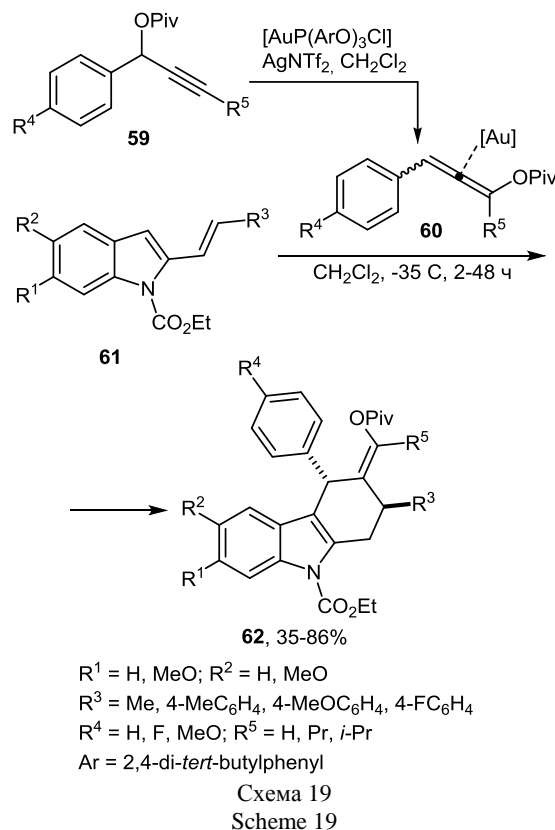


акции до комнатной температуры позволяет провести превращения, приводящие к 1-метилен-2-гидрокси-2-алкил(арил)карбазолам **58**. Показано, что при нагревании в присутствии *n*-TsOH (0,25 эквив.) тетрагидрокарбазолы **58** подвергаются дегидратации/гидридным сдвигам, приводящим к карбазолам **57**. В контрольных экспериментах с использованием незамещенного индола **56** ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = Me$ ), авторы получали смесь трех продуктов, состоящую из двух диастереомерных спиросочлененных индоленинов и метилидентетрагидрокарбазола **58** как в присутствии трифлата серебра, так и *n*-TsOH. Дальнейшее нагревание этой смеси приводило к ароматизации в карбазол **57** [60]. Есть также подход к синтезу 1-метиленкарбазолов **58** с выходами 57-93% в последовательных однокольбовых реакциях [3+3]-аннулирования 2-этинилиндолов активированными циклопропанами (схема 18). Эти процессы катализируются вначале трифлатом меди в присутствии хиральных лигандов, затем трихлоридом индия [61].

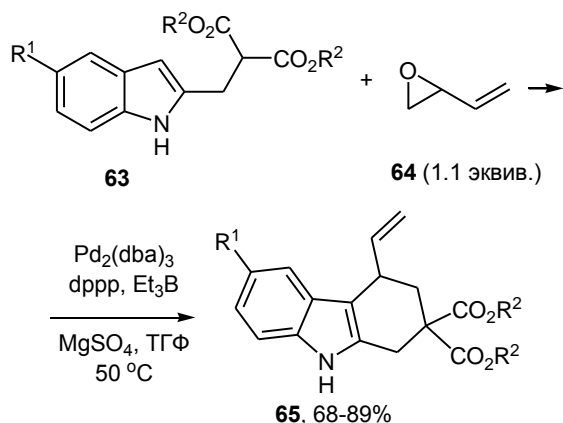


Реакции циклоприсоединения производных 2-винилиндола с активированными алкенами [62] или алленами позволяет синтезировать широкий набор замещенных тетрагидрокарбазолов. Перегруппировка пропаргилового эфира **59** в аллен **60** катализируется  $[AuP(ArO)_3Cl]$  (5 мол.%). Последующая реакция [4+2]-циклоприсоединения этого аллена с 2-винилиндолом **61** приводит к производным тетрагидрокарбазола **62** с выходами от умеренных до хороших и высокой диастероселективностью. В случаях, когда в реакцию вводятся про-

паргиловые эфиры **59** с заместителями  $R^4-C_6H_4$ , образуется единственный диастереомер. Замена этого  $R^4-C_6H_4$  арильного фрагмента на метильную группу (два примера,  $R^5 = Ph$ , 60%, *dr* 3:1 и  $R^5 = Et$ , 88%, *dr* 2:1) приводит к снижению диастероселективности [63].



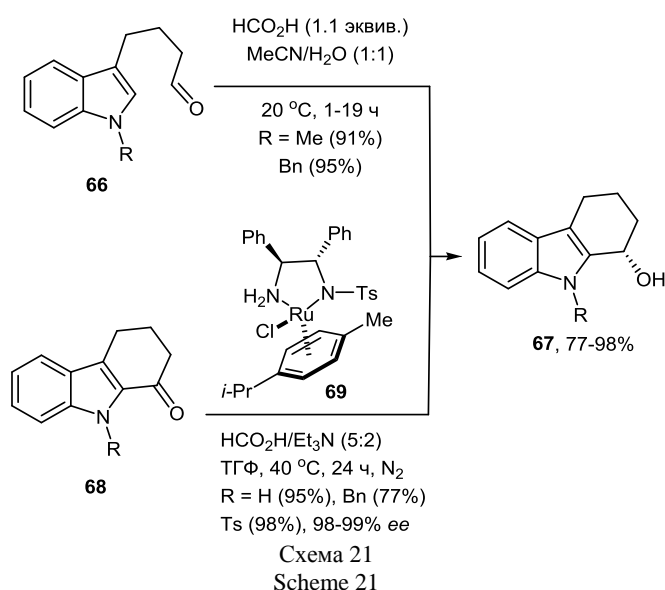
Катализируемая  $Pd_2dba_3$  (2,5 мол.%) межмолекулярная реакция аллильного алкилирования по типу Фриделя-Крафтса замещенных индолов **63** винилоксираном **64** в присутствии 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана ( $dppp, Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ , 5,5 мол.%),  $Et_3B$  (2,5 эквив.) и  $MgSO_4$  (1 эквив.) является эффективным методом синтеза тетрагидрокарбазолов **65** [64]. В этой карбоциклизации успешно используется свойство винилоксирана, который при взаимодействии с подходящим нуклеофилом в присутствии палладиевого катализатора способен генерировать аллиловый спирт. В качестве нуклеофильного фрагмента в индолах **63** служит СН-кислотная группа, активированная двумя карбоксильными заместителями. Образование 2,3-аннелированного индола **65** свойственно только в случае производных **63**, если заместитель  $-CH_2CH(CO_2R^2)_2$  находится при С-3 атоме индольного кольца, то образуются 3,3-спиросочлененные индолениновые гомологи.



R<sup>1</sup> = H, Me, MeO, Cl, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>2</sup> = Me, Et  
dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propane

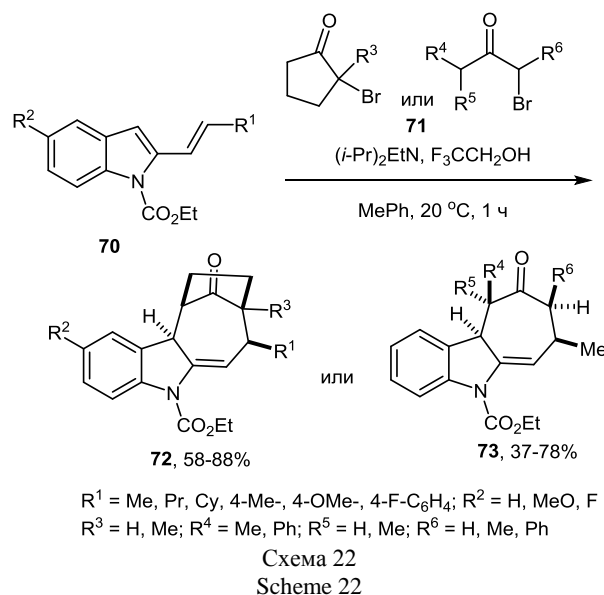
Схема 20  
Scheme 20

Значительная часть исследований в области получения частично гидрированных карбазолов посвящена синтезам, где продуктами реакции оказываются карбазолы [65-67] или гидроксикарбазолы. При взаимодействии альдегида **66** с муравьиной кислотой образуются рацемические тетрагидрокарбазолы **67** с высокими выходами. Реакция карбоциклизации не идет в случае, когда при атоме азота индола **66** находится Вос-группа, а также, когда вместо альдегидной представлена кето-группа [68]. Предложен вариант получения энантиобогащенного спирта **67** (R = Bn, 77%, > 99% ee) восстановлением кетона **68** в присутствии азеотропной смеси HCO<sub>2</sub>H–Et<sub>3</sub>N в качестве источника водорода и рутениевого катализатора Ноери–Икария **69** (2 мол. %) [69] (схема 21).



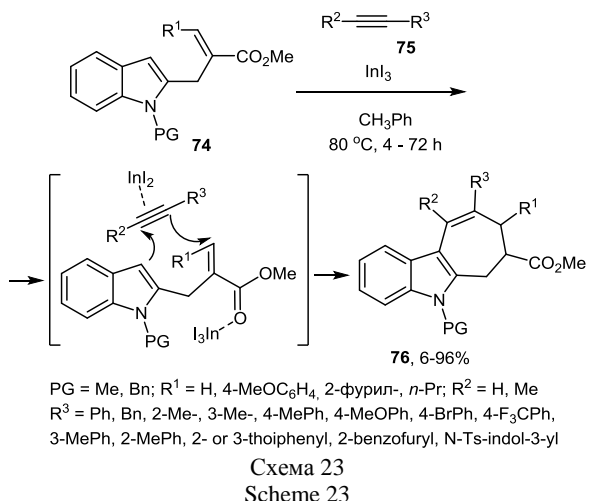
## ЦИКЛОГЕПТА[*b*]ИНДОЛЫ

Циклогепта[*b*]индолыный остов встречается в природных и в синтетических фармацевтических соединениях. Широкий спектр биологических свойств, как противовоспалительная, противотуберкулезная активность, антивозрастное действие соединений, основанных на этом структурном остове, стимулирует исследования по разработке эффективных подходов к получению этих гетероциклов [70, 71]. При получении соединений с циклогепта[*b*]индолыным остовом в качестве исходных веществ успешно используются производные 2- или 3-винилиндола, а также аллильные и гооаллильные аналоги. Реакция [4+3]-циклоприсоединения 2-винилиндолов **70** и *in situ* генерируемых из α-бромкетонов **71** оксиаллильных катионов завершается образованием гетероциклов с циклогепта[*b*]индолыным остовом **72** или **73** (схема 22). Наиболее оптимальным условием реакции оказалось использование в качестве основания EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> (1,4 эквив.) в присутствии трифторметанола (6 эквив.). Выход продукта реакции **73** при использовании *N*-Вос-замещенного винилиндола сравнима с *N*-этоксикарбонилированным аналогом. При взаимодействии *N*-метилированного винилиндола с α-бромциклопентаном циклогепта[*b*]аннелированный гетероцикл не получен, в этом случае образуется продукт С-3 замещения индолыного протона на циклопентановую группу [72].

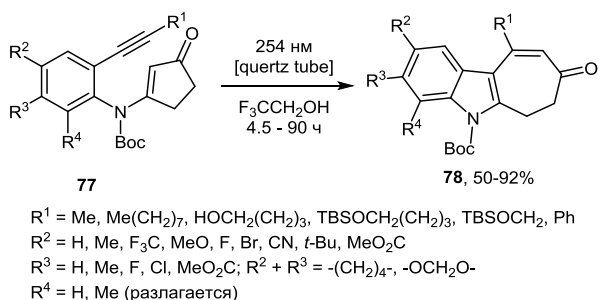


Реакция [5+2]-циклоприсоединения 2-аллилиндолов **74** с ацетиленами **75** (4 эквив.) при нагревании в толуоле в присутствии триодида индия (10 мол.%) приводит к циклогепта[*b*]индолам

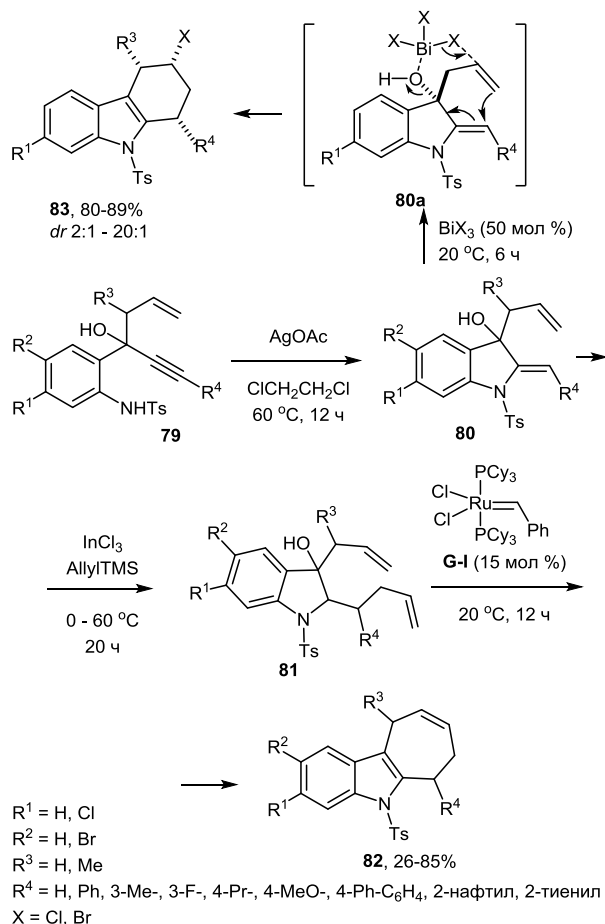
**76.** В тех случаях, когда при алкенильном фрагменте индола находятся заместители  $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , 2-фурил- или  $n\text{-Pr}$ , *транс*-изомер является преобладающим продуктом реакции ( $dr > 20:1$ , показаны 3 примера). В остальных реакциях авторы использовали индол **74** с заместителем  $R^1 = \text{H}$ , в этом случае образуется единственный продукт реакции [73] (схема 23).



Есть примеры получения циклогепта[*b*]индолов из *орто*-этинил-*N*-Вос-анилидов или *орто*-инолзамещенных *N*-тозиланилинов. При облучении растворов амидов **77** в дегазированном 2,2,2-трифторэтанол в герметичных кварцевых пробирках с помощью ртутных ламп низкого давления ( $E_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) образуются циклогепта[*b*]индолы **78**. При фотоциклизации амидов **77** с заместителями  $R^2 = \text{MeO}$  (57%),  $R^3 = \text{MeO}_2\text{C}$  (66%),  $R^2 + R^3 = \text{-OCH}_2\text{O-}$  (52%),  $\text{-CH}_2\text{-}$  (50%), наблюдается некоторое снижение выхода продукта реакции. В остальных случаях выходы гетероциклов **78** достигают 75-91% (схема 24). Попытка применения этого подхода для циклизации нафтиламинного гомолога оказалась безуспешной. Соединение с бензо[*f*]циклогепта[*b*]индолыным остовом авторам получить не удалось [74].



Одноколбовая реакция енинолов **79** под действием вначале ацетата серебра (2 мол.%), затем катализируемое трихлоридом индия (5 мол.%) алкенилирование образующихся 2-арилидениндолов **80** триметилсилаллиллом (AllylTMS, 1,5 эквив.) и завершающая стадия метатезиса с циклообразованием диена **81** в присутствии катализатора Граббса I поколения (**G-I**) ведет к циклогепта[*b*]индолам **82**. Метод имеет ограничение, в случае  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Ph}$  третья стадия не реализуется и продукт аннелирования **82** не получен. В случае  $R^4 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  продуктивность реакции оказалась низкой, выход соединения **82** составил лишь 26%. Диастереоселективность реакции только в трех случаях, когда заместители  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$ , 2-тиенил и  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Ph}$  достигает 20:1, в остальных случаях колеблется в пределах от 2:1 до 10:1. Обработывая образующееся на первой стадии соединение **80** тригалогенидом висмута можно провести внутримолекулярную C-C-циклизацию, которая приводит к тетрагидрокарбазолам **83** с хорошими выходами [75] (схема 25).



Исследована одноколбовая реакция тозилата **84**, который в присутствии трифлата серебра легко превращается в продукты гидроаминирования **85**, при взаимодействии которых с диенами в присутствии дихлорида цинка образуются циклогепта[*b*]индолы **86** (схема 26). Без добавления кислоты Льюиса дальнейшее аннелирование циклогептанового цикла не происходит, реакция останавливается на стадии образования продукта циклоизомеризации **85**. В случае замены тозильной группы на *tert*-бутоксикарбонильную (Boc) или на бензильную, продукт циклизации также не получен. На стадии [4+3]-циклоприсоединения продукта гидроаминирования **85** и циклических диенов ( $n = 1$  или 2) наблюдается образование диастереомерных продуктов реакции **87**. При этом, низкая диастереоселективность (*dr* 2:1) отмечается в случае цикlopentadiена ( $n = 1$ ). Умеренная диастереоселективность (*dr* 5:1 – 7:1) наблюдается в случае циклопропильного и циклогексильного заместителей  $R^5 = \text{CyPr}$ , циклогексил, а в остальных случаях *dr* > 20:1 [76].

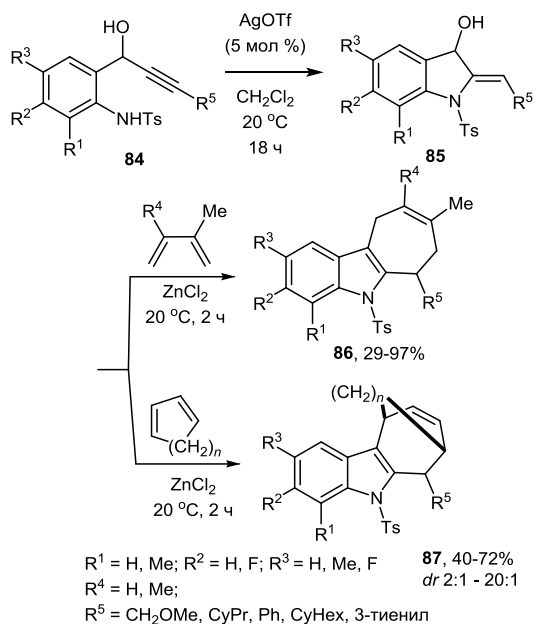


Схема 26  
Scheme 26

Аналогичные вышеописанным региоизомерные в каркасном фрагменте соединения **87** образуются в реакции [4+3]-циклоприсоединения (3-индолил)арил- или (3-индолил)алкилметанолов **88** с цикlopentadiеном, которая катализируется гексафторизопропанолом. Диастереоселективность при этом варьируется в пределах от 1:1 до 9:1; наименьшая селективность наблюдается в случае, когда алкильной группой является этильный фрагмент

( $R^2 = \text{Et}$ ) (схема 27). Попытки введения в эту реакцию диенов, замещенных фуранов или 3-(винил)индола вместо цикlopentadiена оказались менее успешными. В этих случаях продукты циклоприсоединения не были получены [77]. Катализируемое хиральным эфиром фосфорной кислоты **Cat 4** (4 мол.%) [4+3]-циклоприсоединение (3-индолил)арил- или (3-индолил)винилметанолов **88** с енамидами **89** в мягких условиях приводит к циклогепта[*b*]индолам **90** с выходами 31-77%. В случае диенкарбаматов **89**, где  $R^8 = \text{H}$ , диастереоселективность снижается (3:1 *dr*), при этом для обоих диастереомеров сохраняется высокая энантиоселективность [78].

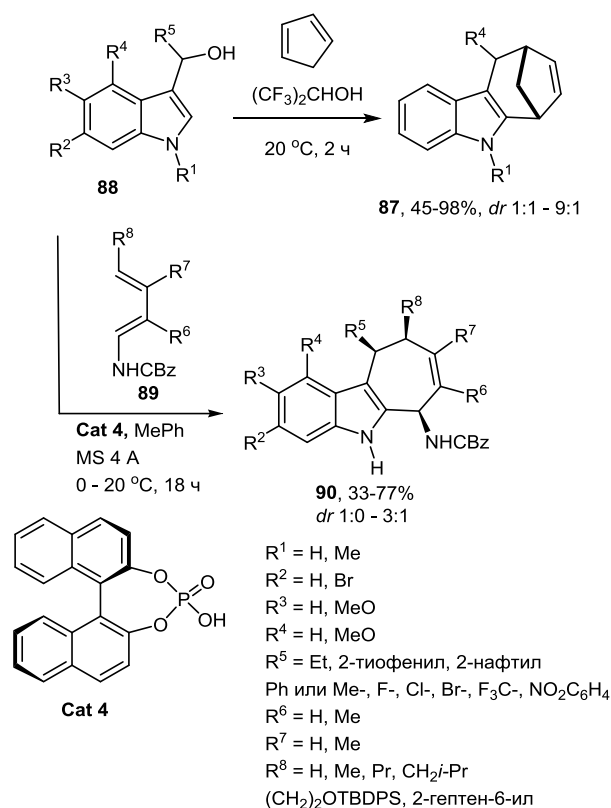


Схема 27  
Scheme 27

Образование конденсированного с семи-членным карбоциклом индола может быть одним из этапов многостадийной схемы получения природных соединений. Так, пирролидон **91** вначале восстанавливают триэтилборгидридом лития, затем продукт гидрирования превращают в трифторметилсульфонат, который легко циклизуется в циклогепта[*b*]индол **92** [79] (схема 28). Этот гетероцикл использовали в синтезе гидрохлорида (–)-актинофилловой кислоты, которая была выделена в 2005 г. [80].

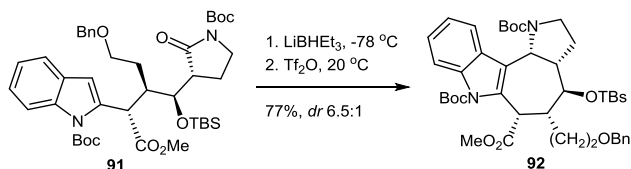


Схема 28  
Scheme 28

Циклогепта[*b*]индол – довольно устойчивое к термическому воздействию соединение. При высоких температурах могут происходить обратимые скелетные изменения с образованием гетероциклических соединений или продуктов раскрытия цикла. Мгновенный вакуумный пиролиз (флэш-вакуумный пиролиз, FVP) циклогепта[*b*]индола **93**, предположительно, через норкарадиен-винилиден-овый механизм азулен-нафталиновой перегруппировки, дает фенантридин **94** и 2-цианобифенил **95**. При 750 °С образуется 2% фенантридина **94**, 45% 2-цианобифенила **95** (конверсия 45%) (схема 29). При повышении температуры пиролиза до 1100 °С наблюдается полная конверсия с образованием **94** (21%) и **95** (35%), но дополнительно образуются 3- и 4-цианобифенилы с выходами 1,3 и 30% соответственно [81].

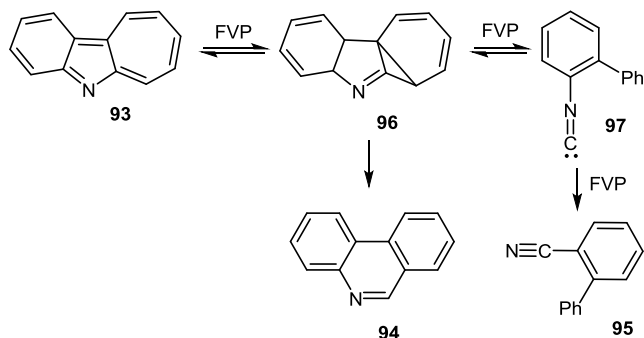


Схема 29  
Scheme 29

### ЦИКЛООКТА[*b*]ИНДОЛЫ

Циклоалка[*b*]индолы, включая и их циклоокта[*b*]гомологи, находят применение при получении различных связанных через N-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N – спейсер производных индола [82]. Одноколбовая реакция [5+3]-циклоприсоединения между 2-аллилиндолом **98** и циклопропаном **99** (1,1 экв) сначала при нагревании в дихлорэтане в присутствии трифлата иттербия (5 мол.%), затем при последующем добавлении 2 эквивалентов гидроксида натрия при комнатной температуре приводит к циклоокта[*b*]индолам **100** с выходами от умеренных до хороших (схема 30). Первоначальной стадией

является алкилирование по Фриделю-Крафтсу индола **98** дикарбметоксициклопропаном, активированным Yb(OTf)<sub>3</sub>, с образованием 2,3-дизамещенного индола **101**. Последующее иницируемое гидридом натрия внутримолекулярное присоединение по Михаэлю в этой молекуле приводит к циклоокта[*b*]индолу **100** [83]. Соотношение *цис*-/*транс*-изомеров лишь в одном случае в приведённых примерах достигает 8.3:1, в остальных случаях стереоселективность метода невысокая и составляет от 1,4:1 до 5,2:1 в зависимости от природы заместителей R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и электроноакцепторной группы EWG.

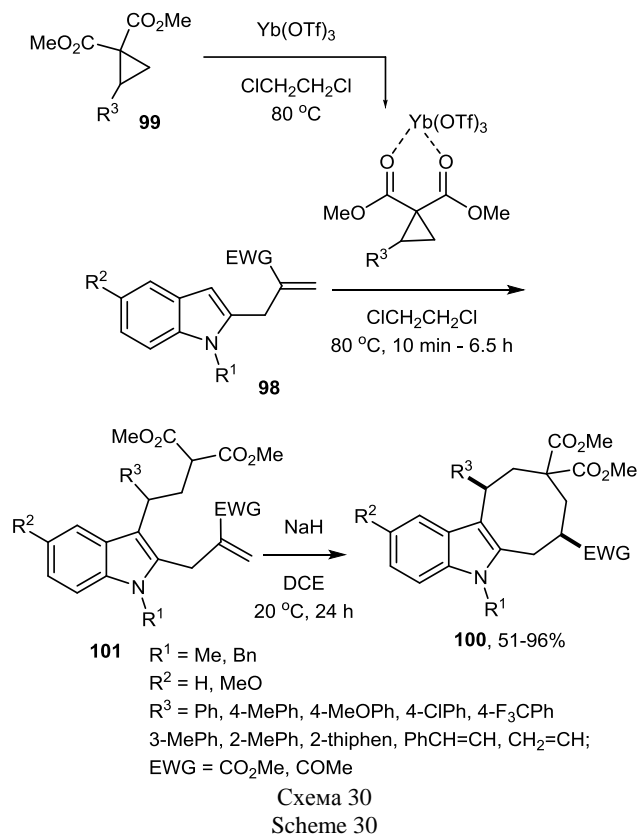


Схема 30  
Scheme 30

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез циклоалка[*b*]индолов различной гидрогенизации, наряду с другими гетероциклическими соединениями [84, 85], остается важным и развивающимся направлением исследований в органической химии. При получении гетероциклов этого ряда широкое применение находят реакции циклоприсоединения диполярных интермедиатов, генерируемых из производных индола, с олефинами, алкдиенами. Взаимодействие винил-, аллил-, гомоаллил- или алкинилзамещенных индолов с активированными алкенами или алкинами в присут-

ствии или без каталитических систем позволяет получать аддукты с различным количеством звеньев аннелированной углеводородной цепи. При получении циклоалка[b]индолов также успешно используются тандемные превращения орто-алкенил-, орто-алкиниланилинов. Синтезируемые аннелированные соединения могут проявлять широкий спектр биологической активности и быть использованы в качестве полупродуктов при получении других гетероциклов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

*Исследование выполнено в рамках программы «Новые подходы и усовершенствование известных стратегий направленного синтеза поли-, би- и моноциклических N,N-, N,O-, S,O-содержащих гетероциклов с выявлением их биологической, антикоррозионной активностей и разработкой технологии практической реализации полученных соединений с соответствующими свойствами». государственное задание (номер государственной темы в ЕГИСУ 122031400274-4).*

*The study was carried out within the framework of the program "New approaches and improvement of known strategies for the targeted synthesis of poly-, bi- and monocyclic N,N-, N,O-, S,O-containing heterocycles with the identification of their biological, anticorrosion activities and the development of a technology for practical implementation of the obtained compounds with the corresponding properties". State task (state registration number of the topic in EGISU 122031400274-4).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Tang F., Banwell M.G., Willis A.C.** Palladium-Catalyzed Ullmann Cross-Coupling/Tandem Reductive Cyclization Route to Key Members of the Uleine Alkaloid Family. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 7. P. 2950–2957. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00240.
2. **Kazak M., Priede M., Shubin K., Bartrum H.E., Poisson J.-F., Suna E.** Stereodivergent Synthesis of Pseudotabersonine Alkaloids. *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 19. P. 5356–5359. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b02635.
3. **Xiao T., Chen Z.-T., Deng L.-F., Zhang D., Liu X.-Y., Song H., Qin Y.** Formal total synthesis of the akuammiline alkaloid (+)-strictamine. *Chem. Commun.* 2017. V. 53. N 94. P. 12665. DOI: 10.1039/c7cc08153g.
4. **Gan P., Pitzen J., Qu P., Snyder S.A.** Total Synthesis of the Caged Indole Alkaloid Arboridinine Enabled by aza-Prins and Metal-Mediated Cyclizations. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. N 3. P. 919–925. DOI: 10.1021/jacs.7b07724.
5. **Patir S., Tezeren M.A., Salih B., Ertürk E.** Stereoselective Total Synthesis of (±)-Dasycarpinol and (±)-Dasycarpidone. *Synthesis.* 2016. V. 48. N 23. P. 4175–4180. DOI: 10.1055/s-0035-1562528.
6. **Jiang S.-Z., Zeng X.-Y., Liang X., Lei T., Wei K., Yang Y.-R.** Iridium-Catalyzed Enantioselective Indole Cyclization: Application to the Total Synthesis and Absolute Stereochemical Assignment of (-)-Aspidophylline A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 12. P. 4044–4048. DOI: 10.1002/ange.201511549.
7. **Zhang Z.-X., Chen S.-C., Jiao L.** Total Synthesis of (+)-Minfiensine: Construction of the Tetracyclic Core Structure by an Asymmetric Cascade Cyclization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 28. P. 8090–8094. DOI: 10.1002/anie.201602771.
8. **Kçtzner L., Leutzsch M., Sievers S., Patil S., Waldmann H., Zheng Y., Thiel W., List B.** The Organocatalytic Approach to Enantiopure 2H- and 3H-Pyrroles: Inhibitors of the Hedgehog Signaling Pathway. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 23. P. 7693–7697. DOI: 10.1002/ange.201602932.
9. **Amuthavalli A., Prakash B., Thirugnanasampandan R., Gogulramnath M., Bhuvanawari G., Velmurugan R.** Synthesis, molecular docking, antibacterial, antioxidant, and cytotoxicity activities of novel pyrido-cyclopenta[b]indole analogs. *Synth. Commun.* 2020. V. 50. N 8. P. 1176–1189. DOI: 10.1080/00397911.2020.1733610.
10. **Pçhler R., Krahn J.H., van den Boom J., Dobrynin G., Kaschani F., Eggenweiler H.-M., Zenke F.T., Kaiser M., Meyer H.** A Non-Competitive Inhibitor of VCP/p97 and VPS4 Reveals Conserved Allosteric Circuits in Type I and II AAA ATPases. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. N 6. P. 1576–1580. DOI: 10.1002/anie.201711429.
11. **Mikhailov M.S., Gudim N.S., Knyazeva E.A., Tanaka E., Zhang L., Mikhalechenko L.V., Robertson N., Rakitin O.A.** 9-(p-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1H-carbazole – a new donor building-block in the design of sensitizers for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2020. V. 391. P. 112333. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.112333.
12. **Britel O., Fitri A., Benjelloun A.T., Slimi A., Benzakour M., Mcharfi M.** Theoretical design of new carbazole based organic dyes for DSSCs applications. A DFT/TD-DFT insight. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2022. V. 429. P. 113902. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113902.
13. **Matsui M., Tsuzuki Y., Kubota Y., Funabiki K., Inuzuka T., Manseki K., Higashijima S., Miura H., Sato H., Yoshida T.** Novel indoline dye tetrabutylammonium carboxylates attached with a methyl group on the cyclopentane ring for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron.* 2018. V. 74. N 40. P. 5867–5878. DOI: 10.1016/j.tet.2018.08.006.
14. **Kotha S., Cheekatla S.R., Chinnam A.K., Jain T.** Design and synthesis of polycyclic bisindoles via Fischer indolization and ring-closing metathesis as key steps. *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. N 50. P. 5605–5607. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.10.112.
15. **Vivekanand T., Satpathi B., Bankar S.K., Ramasastry S.S.V.** Recent metal-catalysed approaches for the synthesis of cyclopenta[b]indoles. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 33. P. 18576–18588. DOI: 10.1039/c8ra03480j.
16. **Gataullin R.R.** Synthesis of Compounds Containing a Cycloalka[b]indole Fragment. *Russ. J. Org. Chem.* 2009. V. 45. N 3. P. 321–354. DOI: 10.1134/S1070428009030014. **Гатауллин Р.Р.** Синтез соединений, содержащих циклоалка[b]индольный фрагмент. *ЖОрХ.* 2009. Т. 45. Вып. 3. С. 335–366. DOI: 10.1134/S1070428009030014.

17. **Gataullin R.R.** Advances in the synthesis of cycloalka[b]indoles. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 2. P. 151-185. DOI: 10.1134/S1070428013020012.  
**Гатауллин Р.Р.** Успехи в синтезе циклоалка[b]индолов. *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 165-197. DOI: 10.1134/S1070428013020012.
18. **Gataullin R.R.** New syntheses of cycloalka[b]indoles. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 9. P. 1227-1263. DOI: 10.1134/S1070428016090013. **Гатауллин Р.Р.** Новые синтезы циклоалка[b]индолов. *ЖОрХ.* 2016. Т. 52. Вып. 9. С. 1239-1275. DOI: 10.1134/S1070428016090013.
19. **Haak E.** Modern Annulation Strategies for the Synthesis of Cyclo[b]fused Indoles. *Synlett.* 2019. V. 30. N 3. P. 245-251. DOI: 10.1055/s-0037-1610336.
20. **Kam T.-S., Yoganathan K., Chuah C.-H.** Lundurines A, B and C, new indole alkaloids with a novel carbon skeleton containing a cyclopropyl moiety. *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. N 5. P. 759-762. DOI: 10.1016/0040-4039(94)02361-E.
21. **Kam T.-S., Lim K.-H., Yoganathan K., Hayashi M., Komiya K.** Lundurines A-D, cytotoxic indole alkaloids incorporating a cyclopropyl moiety from *Kopsia tenuis* and revision of the structures of tenuisines A-C. *Tetrahedron.* 2004. V. 60. N 47. P. 10739-10745. DOI: 10.1016/j.tet.2004.08.091.
22. **Huang H. X., Jin S. J., Gong J., Zhang D., Song H., Qin Y.** Studies of a Diazo Cyclopropanation Strategy for the Total Synthesis of (-)-Lundurine A. *Chem. Eur. J.* 2015. 21. N 38. P. 13284-13290. DOI: 10.1002/chem.201502011.
23. **Zhang X., Du C., Zhang H., Li X.-C., Wang Y.-L., Niu J.-L., Song M.-P.** Metal-Free Blue-Light-Mediated Cyclopropanation of Indoles by Aryl(diazo)acetates. *Synthesis.* 2019. V. 51. N 4. P. 889-898. DOI: 10.1055/s-0037-1610668.
24. **Wasilewska A., Woźniak B. A., Doridot G., Piotrowska K., Witkowska N., Retailliau P., Six Y.** Synthesis of Polycyclic Aminocyclobutane Systems by the Rearrangement of N-(ortho-Vinylphenyl) 2-Azabicyclo[3.1.0]hexane Derivatives. *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. N 35. P. 11759-11767. DOI: 10.1002/chem.201300871.
25. **Ghisu L., Melis N., Secci F., Caboni P., Frongia A.** Synthesis of quaternary  $\alpha$ -benzyl- and  $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -methylaminocyclobutanones. *Tetrahedron.* 2016. V. 72. N 50. P. 8201-8209. DOI: 10.1016/j.tet.2016.10.024.
26. **Jia M., Monari M., Yang Q.-Q., Bandini M.** Enantioselective gold catalyzed dearomative [2+2]-cycloaddition between indoles and allenamides. *Chem. Commun.* 2015. V. 51. N 12. P. 2320-2323. DOI: 10.1039/C4CC08736D.
27. **Neyyappadath R.M., Greenhalgh M.D., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Smith A.D.** Synthesis of Fused Indoline-Cyclobutanone Derivatives via an Intramolecular [2+2] Cycloaddition. *Eur. J. Org. Chem.* 2019. № 31-32. P. 5169-5174. DOI: 10.1002/ejoc.201900326.
28. **Nandi R.K., Guillot R., Kouklovsky C., Vincent G.** Synthesis of 3,3-Spiroindolines via FeCl<sub>3</sub> Mediated Cyclization of Aryl- or Alkene-Containing 3 Substituted N-Ac Indoles. *Org. Lett.* 2016. V. 18. P. 1716-1719. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00174.
29. **Kim K.-M., Hong J.-I.** Design of high-performance dye-sensitized solar cells by variation of the dihedral angles of dyes. *Tetrahedron.* 2016. V. 72. N 51. P. 8387-8392. DOI: 10.1016/j.tet.2016.10.057.
30. **Scarpi D., Petrović M., Fiser B., Gómez-Bengoa E., Occhiato E.G.** Construction of Cyclopenta[b]indol-1-ones by a Tandem Gold(I)-Catalyzed Rearrangement/Nazarov Reaction and Application to the Synthesis of Bruceolline H. *Org. Lett.* 2016. V. 18. P. 3922-3925. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01990.
31. **Scarpi D., Faggi C., Occhiato E.G.** Total Synthesis of Bruceolline I. *J. Nat. Prod.* 2017. V. 80. N 8. P. 2384-2388. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.7b00311.
32. **Gaikwad D.** Unprecedented total synthesis of bruceolline D, E, and H. *Synth. Commun.* 2020. V. 50. N 20. P. 3158-3164. DOI: 10.1080/00397911.2020.1795199.
33. **Lu P., Feng C., Loh T.-P.** Divergent Functionalization of Indoles with Acryloyl Silanes via Rhodium-Catalyzed C-H Activation. *Org. Lett.* 2015. V. 17. N 13. P. 3210-3213. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01258.
34. **Vickerman K.L., Stanley L.M.** Catalytic, Enantioselective Synthesis of Polycyclic Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Heterocycles via Rh-Catalyzed Alkene Hydroacylation. *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 19. P. 5054-5057. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b02230.
35. **Capretz Agy A., Rodrigues M.T.Jr., Zeoly L.A., Simoni D.A., Coelho F.** Palladium-mediated oxidative annulation of  $\delta$ -indolyl- $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds towards the synthesis of cyclopenta[b]indoles and heterogeneous hydrogenation to access fused indolines. *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. N 9. P. 5564-5581. DOI: 10.1021/acs.joc.9b00505.
36. **Xu M.-M., Wang H.-Q., Wan Y., Wang S.-L., Shi F.** Enantioselective Construction of cyclopenta[b]indole Scaffolds via the Catalytic Asymmetric [3+2] Cycloaddition of 2 Indolylmethanols with p Hydroxystyrenes. *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. N 19. P. 10226-10233. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01731.
37. **Li Y., Tur F., Nielsen R.P., Jiang H., Jensen F., Jørgensen K.A.** Enantioselective Formal [4+2] Cycloadditions to 3-Nitroindoles by Trienamine Catalysis: Synthesis of Chiral Dihydrocarbazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 3. P. 1020-1024. DOI: 10.1002/anie.201509693.
38. **Sun M., Zhu Z.-Q., Gu L., Wan X., Mei G.-J., Shi F.** Catalytic Asymmetric Dearomative [3+2] Cycloaddition of Electron-Deficient Indoles with All-Carbon 1,3-Dipoles. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 4. P. 2341-2348. DOI: 10.1021/acs.joc.7b03259.
39. **Zhang J.-Q., Tong F., Sun B.-B., Fan W.-T., Chen J.-B., Hu D., Wang X.-W.** Pd-Catalyzed Asymmetric Dearomative Cycloaddition for Construction of Optically Active Pyrroloindoline and Cyclopentaindoline Derivatives: Access to 3a-Aminopyrroloindolines. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 5. P. 2882-2891. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00046.
40. **Gee Y.S., Rivinoja D.J., Wales S.M., Gardiner M.G., Ryan J.H., Hyland C.J.T.** Pd-Catalyzed Dearomative [3+2] Cycloaddition of 3 Nitroindoles with 2 Vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylates. *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. N 24. P. 13517-13529. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02624.
41. **Sakthivel S., Balamurugan R.** Annulation of a Highly Functionalized Diazo Building Block with Indoles under Sc(OTf)<sub>3</sub>/Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> Multicatalysis through Michael Addition/Cyclization Sequence. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 19. P. 12171-12183. DOI: 10.1021/acs.joc.8b02127.
42. **Jing C., Cheng Q.-Q., Deng Y., Arman H., Doyle M.P.** Highly Regio- and Enantioselective Formal [3+2]-Annulation of Indoles with Electrophilic Enol Carbene Intermediates. *Org. Lett.* 2016. V. 18. N 18. P. 4550-4553. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02192.
43. **Wu C.-Y., Yu Y.-N., Xu M.-H.** Construction of Chiral Tricyclic Indoles through a Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation Protocol. *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 2. P. 384-387. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03585.

44. **Fan X., Yu L.-Z., Wei Y., Shi M.** Cascade Amination/Cyclization/Aromatization Process for the Rapid Construction of [2,3-*c*]Dihydrocarbazoles and [2,3-*c*]Carbazoles. *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 17. P. 4476–4479. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01957.
45. **Cao B., Wei Y., Shi M.** An atmosphere and light tuned highly diastereoselective synthesis of cyclobuta/penta[b]indoles from aniline-tethered alkylidenecyclopropanes with alkynes. *Chem. Commun.* 2018. V. 54. N 23. P. 2870–2873. DOI: 10.1039/C8CC00180D.
46. **Li Y., Wang R., Wang T., Cheng X.-F., Zhou X., Fei F., Wang X.-S.** A Copper-Catalyzed Aerobic [1,3]-Nitrogen Shift through Nitrogen-Radical 4-exo-trig Cyclization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. N 48. P. 15436–15440. DOI: 10.1002/anie.201709894.
47. **Dilek Ö., Patir S., Ertürk E.** Enantioselective Synthesis of 1- and 4-Hydroxytetrahydrocarbazoles through Asymmetric Transfer Hydrogenation. *Synlett.* 2019. V. 30. N 1. P. 69–72. DOI: 10.1055/s-0037-1610351.
48. **Abualnaja M., Waddell P.G., Clegg W., Hall M.J.** Synthesis of pentacyclic pyrrolo[3,4-*a*]carbazole-1,3(2H)-diones via an intermolecular Diels–Alder, intramolecular carbonyl-ene reaction strategy. *Tetrahedron.* 2016. V. 72. N 38. P. 5798–5806. DOI: 10.1016/j.tet.2016.08.008.
49. **Abualnaja M.M., Cowell J., Jolliffe J.D., Wills C., Waddell P.G., Clegg W., Hall M.J.** Diastereoselective re-aromatic etherifications and aminations of 2,3,9,9a-tetrahydro-1H-carbazoles. *Tetrahedron.* 2021. V. 89. P. 132144. DOI: 10.1016/j.tet.2021.132144.
50. **Yang R.-Y., Sun J., Tao Y., Sun Q., Yan C.-G.** TfOH-Catalyzed One-Pot Domino Reaction for Diastereoselective Synthesis of Polysubstituted Tetrahydrospiro[carbazole-1,3'-indoline]s. *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. N 24. P. 13277–13287. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02397.
51. **Zhang L.-L., Zhang J.-W., Xiang S.-H., Guo Z., Tan B.** Remote Control of Axial Chirality: Synthesis of Spirooxindole–Urazoles via Desymmetrization of ATAD. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 19. P. 6022–6026. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02361.
52. **Liu Y.-P., Yue G. G.-L., Lee J. K.-M., Feng T., Zhao Y.-L., Li Y., Lau C. B.-S., Luo X.-D.** Melodinine V, an antitumor bisindole alkaloid with selective cytotoxicity from *Melodinus henryi*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2016. V. 26. N 20. P. 4895–4898. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.09.023.
53. **Mandal T., Chakraborti G., Karmakar S., Dash J.** Divergent and Orthogonal Approach to Carbazoles and Pyridoindoles from Oxindoles via Indole Intermediates. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 16. P. 4759–4763. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01827.
54. **Stadlbauer W., Rieder D., Schuiki B., Kappe T.** Syntheses, substitution and cyclization reactions of 7a,8,9,10,11a-hexahydro-pyrido[3,2,1-*jk*]carbazoles with a strychnos alkaloids partial structure. 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-20) November 1–30, 2016. [https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference\\_id/75405061](https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/75405061)
55. **Krüll J., Hubert A., Nebel N., Prante O., Heinrich M.R.** Microwave-Assisted Rapid One-Pot Synthesis of Fused and Non-Fused Indoles and 5-[18F]Fluoroindoles from Phenylazocarboxylates. *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 64. P. 16174–16178. DOI: 10.1002/chem.201703890.
56. **Alpers D., Hoffmann F., Brasholz M.** Visible-Light Photolysis of Allyl Zirconocenes: A Photoinduced Three-Component Radical (4+2)-Cyclization–Allylation Reaction. *Synlett.* 2017. V. 28. N 8. P. 919–923. DOI: 10.1055/s-0036-1588957.
57. **Nanda L.N., Rangari V.A.** TfOH catalyzed synthesis of 1-substituted tetrahydrocarbazoles. *Tetrahedron Lett.* 2018. V. 59. N 33. P. 3194–3197. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.07.023.
58. **Daniels B.E., Ni J., Reisman S.E.** Synthesis of Enantioenriched Indolines by a Conjugate Addition/Asymmetric Protonation/Aza-Prins Cascade Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 10. P. 3398–3402. DOI: 10.1002/ange.201510972.
59. **Zhu Y., He W., Wang W., Pitsch C.E., Wang X., Wang X.** Enantioselective Tandem Cyclization of Alkyne-Tethered Indoles Using Cooperative Silver(I)/Chiral Phosphoric Acid Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. N 40. P. 12206–12209. DOI: 10.1002/anie.201706694.
60. **Tharra P., Baire B.** Regioselective Cyclization of (Indol-3-yl)pentyn-3-ols as an Approach to (Tetrahydro)carbazoles. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 4. P. 1118–1121. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00042.
61. **Liu Q.-J., Yan W.-G., Wang L., Zhang X.P., Tang Y.** One-Pot Catalytic Asymmetric Synthesis of Tetrahydrocarbazoles. *Org. Lett.* 2015. V. 17. N 16. P. 4014–4017. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01909.
62. **Ren J.-W., Zhou Z.-F., Xiao J.-A., Chen X.-Q., Yang H.** Acid-Relayed Organocatalytic exo-Diels–Alder Cycloaddition of Cyclic Enones with 2-Vinyl-1H-indoles. *Eur. J. Org. Chem.* 2016. N 7. P. 1264–1268. DOI: 10.1002/ejoc.201501619.
63. **Pirovano V., Arpini E., Dell'Acqua M., Vicente R., Abbiati G., Rossi E.** Gold(I)-Catalyzed Synthesis of Tetrahydrocarbazoles via Cascade [3,3]-Propargylic Rearrangement/[4+2] Cycloaddition of Vinylindoles and Propargylic Esters. *Adv. Synth. Catal.* 2016. V. 358. N 3. P. 403–409. DOI: 10.1002/adsc.201500913.
64. **Gao R.-D., Xu Q.-L., Dai L.-X., You S.-L.** Pd-Catalyzed Cascade Allylic Alkylation and Dearomatization Reactions of Indoles with Vinyloxirane. *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. N 34. P. 8044–8046. DOI: 10.1039/C6OB01523A.
65. **Qiu Y., Dlugosch M., Liu X., Khan F., Ward J.S., Lan P., Banwell M.G.** Reductive Cyclization of *o*-Nitroarylated- $\alpha,\beta$ -unsaturated Aldehydes and Ketones with  $\text{TiCl}_3/\text{HCl}$  or  $\text{Fe}/\text{HCl}$  Leading to 1,2,3,9-Tetrahydro-4H-carbazol-4-ones and Related Heterocycles. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 19. P. 12023–12033. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01940.
66. **Xu D., Zhao Y., Song D., Zhong Z., Feng S., Xie X., Wang X., She X.** (3+2)-Annulation of *p*-Quinamine and Aryne: A Strategy To Construct the Multisubstituted Hydrocarbazoles. *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 13. P. 3600–3603. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01578.
67. **Yarlagadda S., Sankaram G.S., Balasubramanian S., Reddy B.V.S.** Asymmetric Robinson Annulation of 3-Indolinone-2-carboxylates with Cyclohexenone: Access to Chiral Bridged Tricyclic Hydrocarbazoles. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 14. P. 4195–4199. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01575.
68. **Hansen C.L., Ohm R.G., Olsen L.B., Ascic E., Tanner D., Nielsen T.E.** Catalytic Enantioselective Synthesis of Tetrahydrocarbazoles and Exocyclic Pictet–Spengler-Type Reactions. *Org. Lett.* 2016. V. 18. N 23. P. 5990–5993. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02718.
69. **Dilek Ö., Patir S., Ertürk E.** Enantioselective Synthesis of 1- and 4-Hydroxytetrahydrocarbazoles through Asymmetric



- Transfer Hydrogenation. *Synlett*. 2019. V. 30. N 1. P. 69–72. DOI: 10.1055/s-0037-1610351.
70. **Stempel E., Gaich T.** Cyclohepta[b]indoles: A Privileged Structure Motif in Natural Products and Drug Design. *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. N 11. P. 2390–2402. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00265.
  71. **Cheng B., Volpin G., Morstein J., Trauner D.** Total Synthesis of (±)-Exotine B. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 14. P. 4358–4361. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01817.
  72. **Pirovano V., Brambilla E., Moretti A., Rizzato S., Abbiati G., Nava D., Rossi E.** Synthesis of Cyclohepta[b]indoles by (4 + 3) Cycloaddition of 2 Vinylindoles or 4H Furo[3,2 b]indoles with Oxyallyl Cations. *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. N 5. P. 3265–3276. DOI: 10.1021/acs.joc.9b03117.
  73. **Takeda T., Harada S., Okabe A., Nishida A.** Cyclohepta[b]indole Synthesis through [5 + 2] Cycloaddition: Bifunctional Iridium(III)-Catalyzed Stereoselective Construction of 7 Membered Ring Fused Indoles. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 19. P. 11541–11551. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01407.
  74. **Tymann D.C., Benedix L., Iovkova L., Pallach R., Henke S., Tymann D., Hiersemann M.** Photochemical Approach to the Cyclohepta[b] indole Scaffold by Annulative Two-Carbon Ring-Expansion. *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. N 52. P. 11974–11978. DOI: 10.1002/chem.202002581.
  75. **Mishra U.K., Yadav S., Ramasastry S.S.V.** One-Pot Multicatalytic Ap-proaches for the Synthesis of Cyclohepta[b]indoles, Indolotropones, and Tetrahydrocarbazoles. *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. N 13. P. 6729–6737. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00865.
  76. **Zhang J., Shao J., Xue J., Wang Y., Li Y.** One pot hydroamination/[4+3] cycloaddition: synthesis towards the cyclohepta[b]indole core of silicine and ervatamine. *RSC Adv.* 2014. V. 4. N 109. P. 63850–63854. DOI: 10.1039/c4ra13249a.
  77. **Liu J., Wang L., Wang X., Xu L., Hao Z., Xiao J.** Fluorinated alcohol-mediated [4+3] cycloaddition reaction of indolyl alcohols with cyclopentadiene. *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. N 48. P. 11510–11517. DOI: 10.1039/c6ob01953f.
  78. **Gelis C., Levitre G., Merad J., Retailleau P., Neuville L., Masson G.** Highly Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Cyclohepta[b]indoles by Chiral-Phosphoric-Acid-Catalyzed (4+3) Cycloaddition. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. N 37. P. 12121–12125. DOI: 10.1002/anie.201807069.
  79. **Liang X., Zhang T.-Y., Meng C.-Y., Li X.-D., Wei K., Yang Y.-R.** Total Synthesis of (–)-Actinophyllic Acid Enabled by a Key Dual Ir/Amine-Catalyzed Allylation. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 15. P. 4575–4578. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01861.
  80. **Carroll A.R., Hyde E., Smith J., Quinn R.J., Guymer G., Forster P.I.** Actinophyllic Acid, a Potent Indole Alkaloid Inhibitor of the Coupled Enzyme Assay Carboxypeptidase U/Hippuricase from the Leaves of *Alstonia actinophylla* (Apocynaceae). *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. N 3. P. 1096–1099. DOI: 10.1021/jo048439n.
  81. **Wentrup C., Becker J.** Azulene–Naphthalene-Type Rearrangements in Benz[a]azulene and Cyclohepta[b]indole. *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. N 39. P. 13835–13839. DOI: 10.1002/chem.201603389.
  82. **Sokolov V.B., Aksinenko A.Y., Epishina T.A., Goreva T.V.** Catalytic alkylation of cycloalkaneindoles and tetrahydro- $\gamma$ -carboline with 9-oxiranymethylcarbazole. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 8. P. 1827–1831. DOI: 10.1134/S1070363216080089.
  - Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В.** Каталитическое алкилирование циклоалканиндолов и тетрагидро- $\gamma$ -карболина 9-оксиранилметилкарбазолом. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 8. С. 1288–1292. DOI: 10.1134/S1070363216080089.
  83. **Okabe A., Harada S., Takeda T., Nishida A.** One-Pot Synthesis of Cycloocta[b]indole through Formal [5+3] Cycloaddition Using Donor-Acceptor Cyclopropanes. *Eur. J. Org. Chem.* 2019. № 24. P. 3916–3920. DOI: 10.1002/ejoc.201900610.
  84. **Sokolnikova T.V., Proidakov A.G., Kizhnyayev V.N.** 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-triazoles in the synthesis of bi- and polycyclic compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]* 2022. V. 65. N 8. P. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6597.
  - Сокольникова Т.В., Пройдаков А.Г., Кижняев В.Н.** 1,4,5-Тризамещенные 1,2,3-триазолы в синтезе би- и полициклических соединений. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6597.
  85. **Yunnikova L.P., Akent'eva T.A., Suvorova Yu.V., Danilova E.A., Islyaykin M.K.** Tropylated 2-aminopyrimidines. Structural particularities and biological activity. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2022. V. 65. N 7. P. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6562.
  - Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Суворова Ю.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.** Тропилированные 2-аминопириимидины. Особенности строения и биологическая активность. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6562.

Поступила в редакцию 06.09.2022

Принята к опубликованию 11.10.2022

Received 06.09.2022

Accepted 11.10.2022