

Н. А. Лихачева (к.х.н., доц.), Э. К. Аминова (к.х.н., доц.)

УСПЕХИ В СИНТЕЗЕ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ КАРБАЗОЛОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате,
кафедра химико-технологических процессов
453250, г. Салават, ул. Губкина, д. 22Б; e-mail: likhacheva_n@mail.ru

N. A. Likhacheva, E. K. Aminova

PROGRESS IN THE SYNTHESIS OF PARTIALLY HYDROGENATED CARBAZOLES

Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Salavat,
22 B, Gubkina Str., 453250, Salavat, Russia; e-mail:likhacheva_n@mail.ru

В обзоре рассмотрены методы получения частично гидрированных карбазолов, в основном включающие образование индольного фрагмента по методу Фишера, в результате реакции Дильса-Альдера, в результате циклизации алкениланилинов. Приведен ряд алкалоидов, выделенных из природного сырья в последние годы. Показаны возможности применения частично гидрированных карбазолов в качестве ключевых интермедиатов в синтезе природных соединений и синтетических биологически активных представителей.

Ключевые слова: алкениланилины; биологически активные соединения; гетероциклические соединения; индольные алкалоиды; реакция Дильса-Альдера; реакция Фишера; частично гидрированные карбазолы; циклизация алкениланилинов; циклоалк[b]-индолы; циклоприсоединение.

Гетероциклические соединения, содержащие в своем составе циклоалк[b]индольную структуру, на протяжении многих лет привлекают внимание широкого круга исследователей. Фактором, стимулирующим повышенный интерес к этой группе соединений, является их широкое применение в качестве ключевых интермедиатов в синтезе препаратов медицинского и ветеринарного назначения, обладающих противоопухолевыми ¹, антибактериальными ², противотуберкулезными ³ и другими ценными свойствами.

Самой большой группой алкалоидов являются производные индола, весьма разнообразные по химическому строению и фармакологическому действию. Будучи самой многочисленной группой, они широко распространены в растительном мире. Так, из растения *Rhazya stricta* *Deaisne* (*Apocynaceae*) выделен алка-

The review describes methods for obtaining partially hydrogenated carbazoles, mainly including the formation of indole fragment by the Fischer method, as a result of the Diels-Alder reaction, as a result of the cyclization of alkenylans. A number of alkaloids isolated from natural raw materials in recent years is presented. The possibilities of using partially hydrogenated carbazoles as key intermediates in the synthesis of natural compounds and synthetic biologically active agents are shown.

Key words: alkenylanilines; biologically active compounds; cyclization of alkenylanilines; cycloaddition; cycloalk [b]-indoles; Diels-Alder reaction; Fisher reaction; heterocyclic compounds; indole alkaloids; partially hydrogenated carbazoles.

лоид, содержащий циклоалк[b]индольный остаток, проявляющий антибактериальную, антивирусную и антиканцерогенную активность ⁴. Из растения *Murraya siamensis* выделен алкалоид сиаменол, проявляющий анти-ВИЧ активность ⁵. Из листьев растения *Kopsia arborea* (*Apocynaceae*) были выделены соединения с основной циклогекса[b]индола, проявляющие вазорелаксантную активность ⁶.

Встречаются индольные алкалоиды и в грибах. Например, из гриба *Penicillium thiersii* были выделены новые индольные дитерпеноиды тиерсинины ⁷. Из экстракта мицелия грибов *Malbranchea aurantiaca* выделен новый фитотоксичный алкалоид бревинамидного ряда, названный мальбранхеамидом ⁸.

На основе циклоалк[b]индолов получены известные природные соединения, в частности, стрихнинные алкалоиды ^{9, 10}, алкалоид афанорфин ^{11, 12}, кархинон ¹³, фурости-

Дата поступления 27.04.18

филин¹⁴, алкалоиды семейства аспидоспермидинов^{15–19}.

Исследование синтеза гетероциклов индольной структуры и изучение их свойств на протяжении последних десятилетий не теряет своей актуальности. Подтверждением этого являются регулярно появляющиеся публикации, обобщающие тенденции развития, описывающие синтез и превращения отдельных представителей^{20–29}.

Получить карбазолы можно в результате циклизации алкениланилинов под действием электрофильных реагентов, в качестве которых могут выступать молекулярный иод, пероксид водорода, органические соединения селена и др. Циклизация *орто*-циклогексиниланилинов **1** первоначально приводит к производным гексагидрокарбазола **2**, которые затем перегруппировываются в соединение **3**. По той же схеме из *орто*-циклогексиниланилина **1** ($R^1 = \text{Br}$) под действием иода получен карбазол **2** ($R^1 = \text{Br}$), который был переведен в аминопроводное **4**, а затем в тетрагидрокарбазол **5**^{30–33} (схема 1).

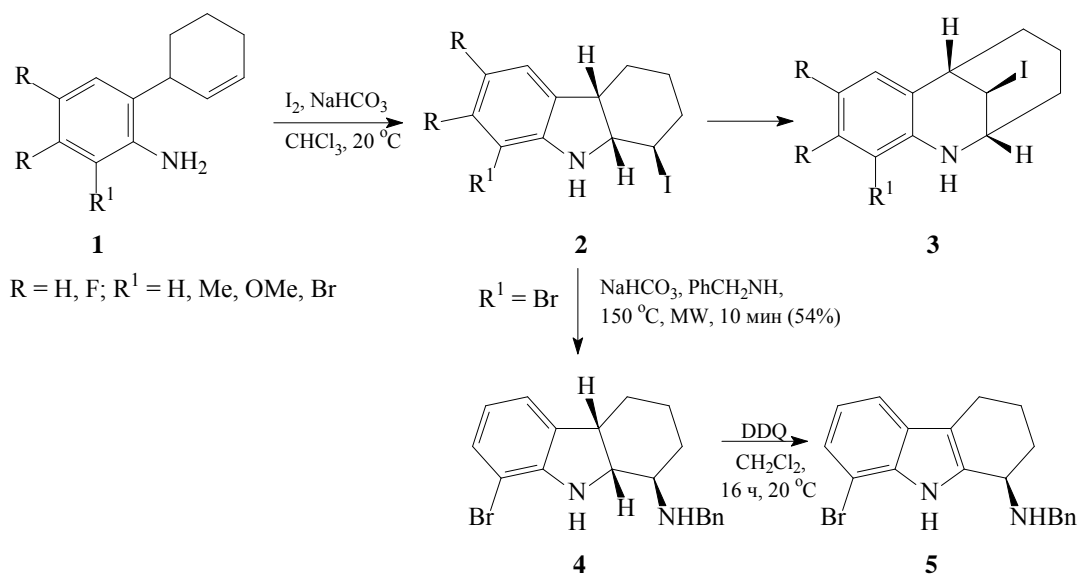


Схема 1.

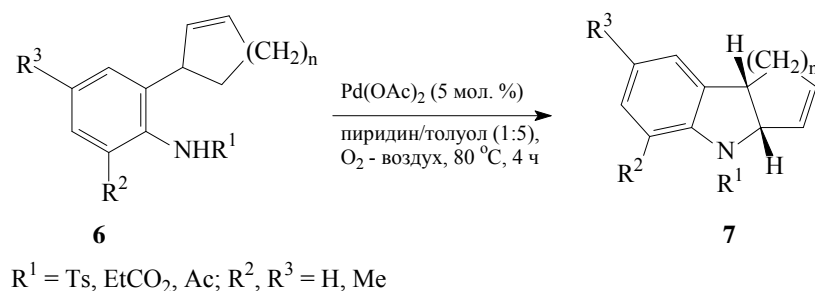


Схема 2.

Из *N*-ацил-2-(алкениланилинов) **6** в присутствии палладиевого комплекса получают конденсированные трициклические структуры **7**^{34, 35} (схема 2).

Псевдоаллильное бромирование в циклогексениланилине **8** позволило получить тетрагидрокарбазол **9** при обработке бромида **10** водным раствором аммиака. Взаимодействие гетероцикла **9** с бромом в пиридине приводит к четвертичной соли **11**, восстанавливаемой боргидридом натрия в производное тетрагидропиридина **12**^{36,37} (схема 3).

В работе³⁸ в качестве исходного вещества для получения частично гидрированных карбазолов был использован *орто*-нитроанилин **13**. Полученное по приведенной ниже схеме соединение **15** легко вступает в реакцию с тетрагидрофульваленом в ацетонитриле, давая 1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазол **16**. В качестве минорного компонента был выделен 9-метансульфонил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол **17**. Наличие второго продукта обусловлено образованием промежуточного карбокатиона, в котором в положении **4а** происходит отщепление

протона, приводящее к продукту **17**. Соединение **16** образуется через стадию образования диазониевой соли, в которой нет подвижного протона в положении **4a** (схема 4).

Индолы можно получать с высокими выходами по методу Фишера. Метилловый эфир **19** был получен алкилированием анилина 2-бромпропионой кислотой с последующей этерификацией. Полученный эфир N-фениланилина нитрозированием этилнитритом смеси тетрагидрофуран-спирт был превращен в N-нитрозосоединение **20**. Восстановление соединения **20** сопровождалось разрывом связи

N–N, и кроме гидразина образовался вторичный амин. Полученный гидразин **21** легко вступает в реакцию с циклогексаном, образующийся гидразон **23** циклизуется в соответствующий индол в условиях циклизации Фишера. В качестве кислотного катализатора использовалась ионообменная смола Amberlist-15³⁹ (схема 5).

При взаимодействии фенилгидразонов **25** с циклогексаном **26** в присутствии цеолита получены тетрагидрокарбазолы **27** (схема 6) с хорошими выходами (63–65 %) ⁴⁰.

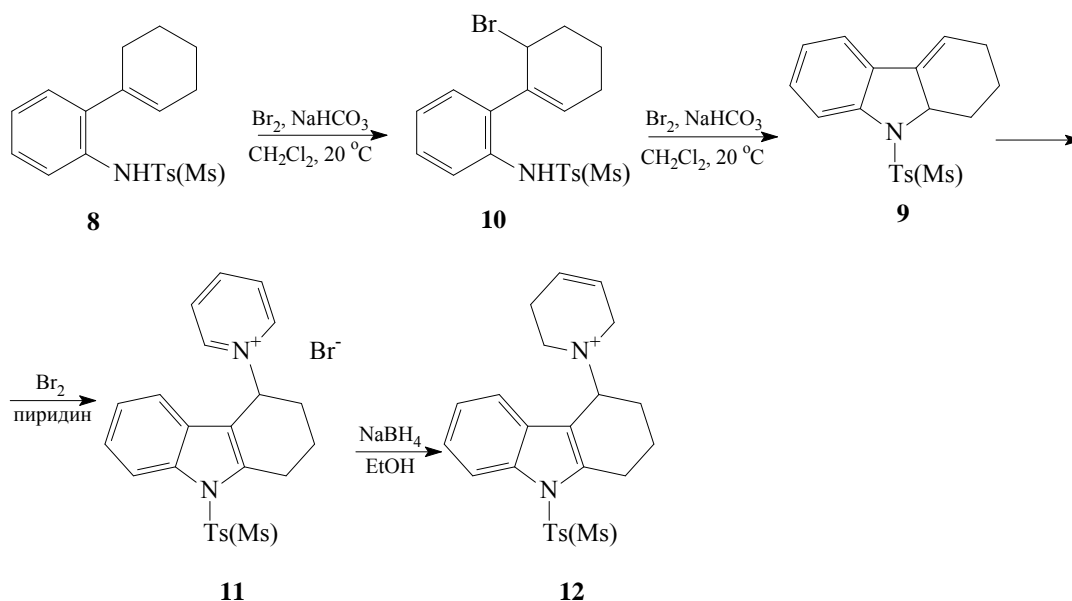


Схема 3.

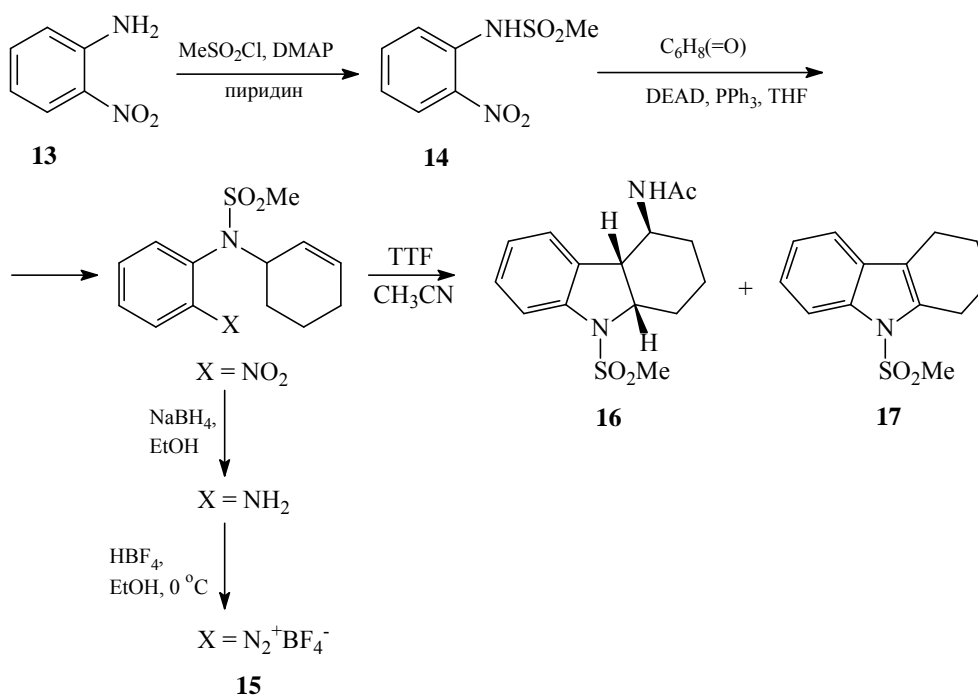


Схема 4.

Нагревание циклогексанонов **28** с гидрохлоридом фенилгидразина **29** в смеси 30:70 *L*-(+)-винной кислоты и диметилмочевины при 70 °С приводит к тетрагидрокарбазолам **30** (схема 7).

Кипячение 2-бром-4-фторфенилгидразина **31** с эфиром 2-оксочиклогексануксусной кислоты **32** в уксусной кислоте (при 120 °С) приводит к эфиру тетрагидрокарбазолуксусной кислоты **33** с выходом 32% ⁴¹ (схема 8).

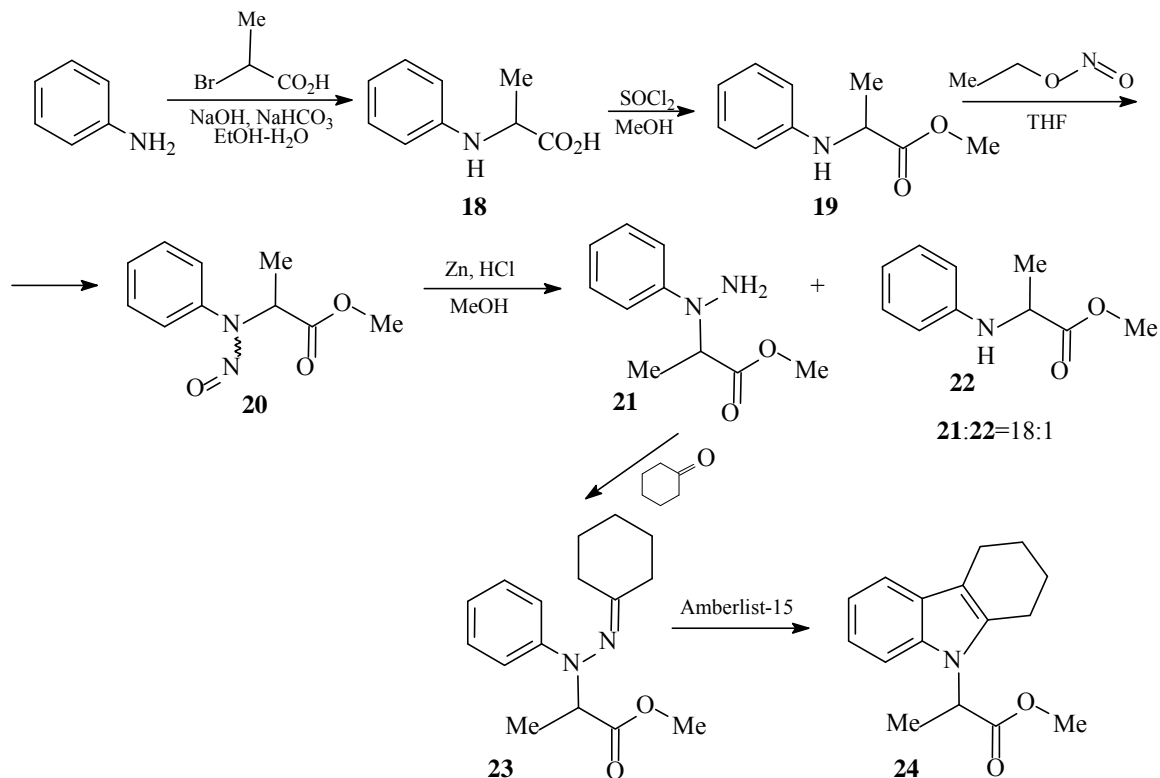


Схема 5.

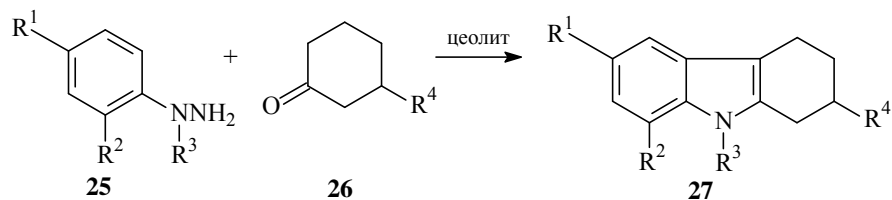


Схема 6.

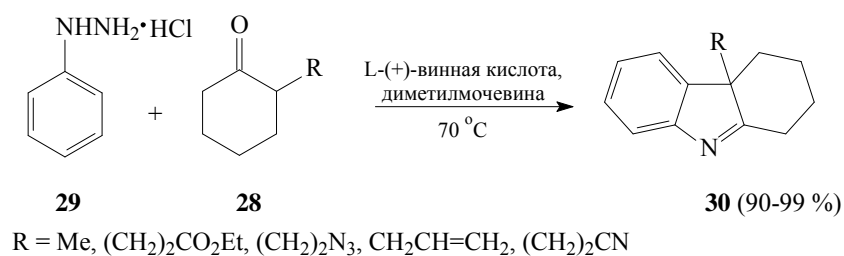


Схема 7.

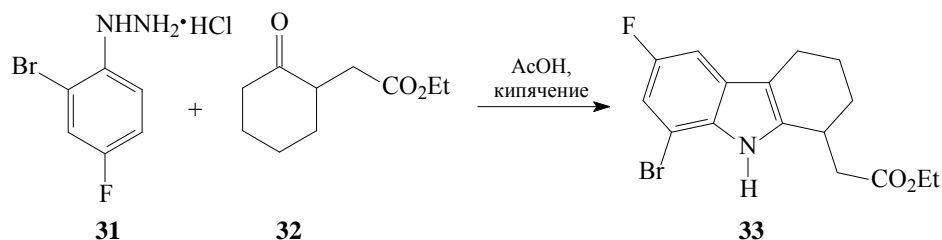


Схема 8.

Нагреванием фенилгидразинов **34** и циклогексанола в метаноле в присутствии серной кислоты были получены тетрагидрокарбазолы **35**, нагревание которых в 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноне (DDQ) приводит к образованию карбазолов **36**⁴² (схема 9).

При кипячении фенилгидразонов **37** с различными кетонами в присутствии TsOH·H₂O в этаноле образуются тетрагидрокарбазолы **38**^{43, 44}. Фенилгидразоны **37** получают нагреванием бромаренов **39** с гидразоном бензофенона в присутствии палладиевого катализатора и дифосфина BINAP в толуоле (схема 10).

Взаимодействие галогенарена **40** с магнием-органическими соединениями или магнием приводит к производным ди(*трет*-бутоксикарбонил)гидразина **7**, которые в дальнейшей реакции с соответствующими кетонами превращаются в циклогекса[*b*]- (**42a**) и циклогепта[*b*]- (**42b**) индолы⁴⁵ (схема 11).

В результате конденсации гидрохлоридов фенилгидразонов **43** с циклогексанолами **44**, протекающей при кипячении в метаноле в присутствии катализатора – 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората, образуются тетрагидрокарбазолы **45**⁴⁶ (схема 12).

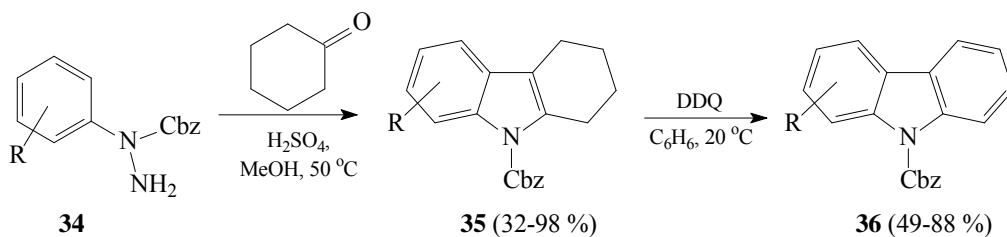
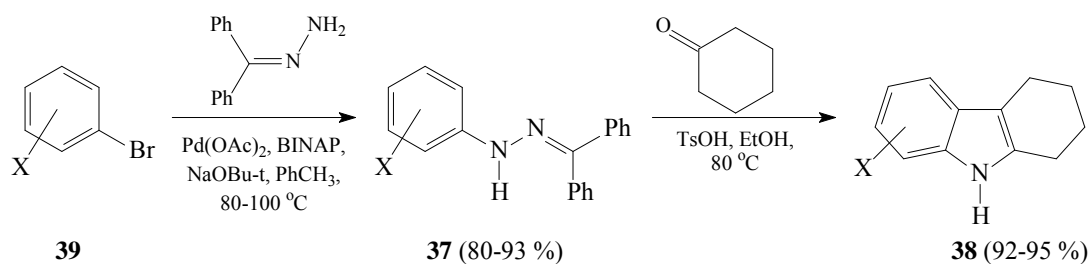
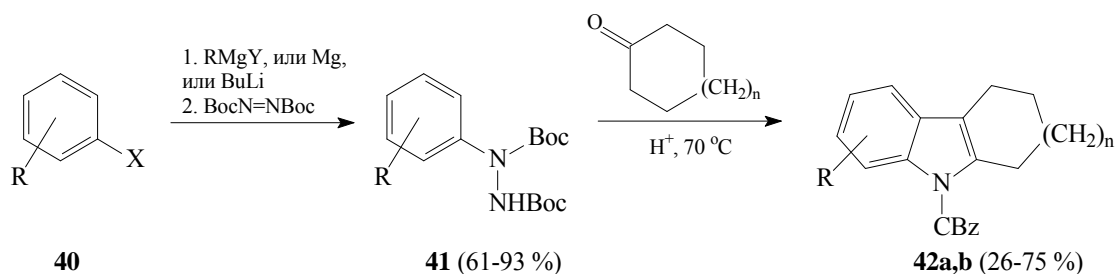


Схема 9.



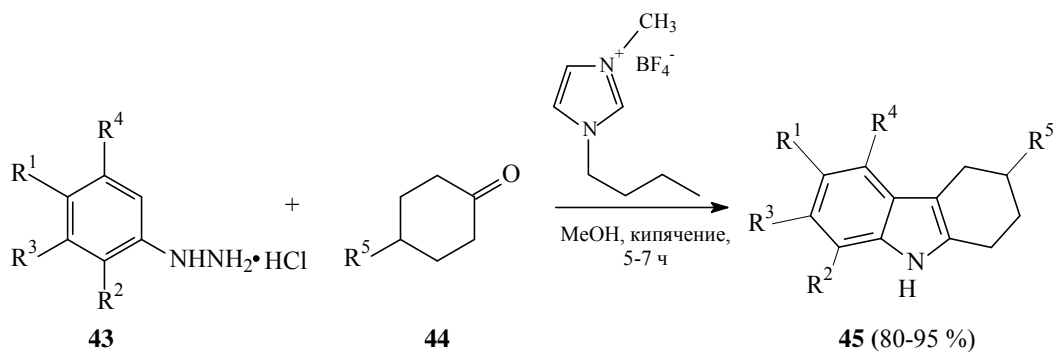
X = 4-Cl, 4-Ph

Схема 10.



X = H, Br, Cl; Y = Br, Cl; n = 1 (**a**), 2(**b**)

Схема 11.



R¹ = H, Cl, F, CH₃, OCH₃; R² = H, Cl, F, CH₃; R³ = H, F; R⁴ = H, F; R⁵ = H, CH₃, Ph₃

Схема 12.

В синтезе частично гидрированных карбазолов широко применяется реакция Дильса-Альдера. Так в работе ⁴⁷ изучена реакция циклоприсоединения 2-винилпирролов **46a–c** и пиран[3,4-*b*]индол-3-онов **47a–b** с соединениями **48a–c** и **49a–b** в качестве *CC*-диенофилов. Установлено, что взаимодействие **46a–c** с **48a–c** проходит стереоселективно с образованием тетрагидрокарбазолов **50a–c**. Циклоприсоединение **48a–c** и **49a–b** к **47a–b** протекает с образованием смесей региоизомеров **51**, **52** (схема 13).

Асимметричная реакция Дильса-Альдера индола **53** с α,β -ненасыщенными альдегидами

протекает в слабокислой среде (используют минерал Montmorillonite K 10). Восстановление альдегидной группы боргидридом натрия позволяет получать производные 3-тетрагидрокарбазолилметанола **55** ⁴⁸ (схема 14).

Подобная асимметричная реакция Дильса-Альдера с участием индола **56** описана авторами ⁴⁹ (схема 15).

Из тозилата **59** в присутствии катализатора Граббса II поколения в результате реакции метатезиса с высоким выходом получен тетрагидрокарбазол **60** ⁵⁰ (схема 16).

Предложен способ синтеза карбазолонов, состоящий из двух катализируемых палладием

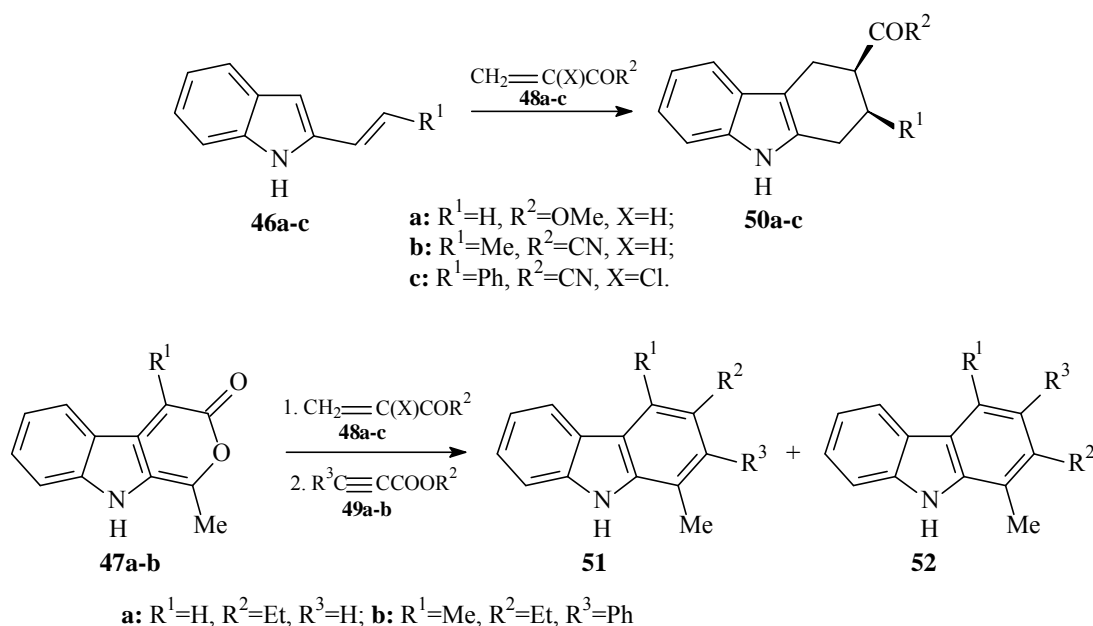


Схема 13.

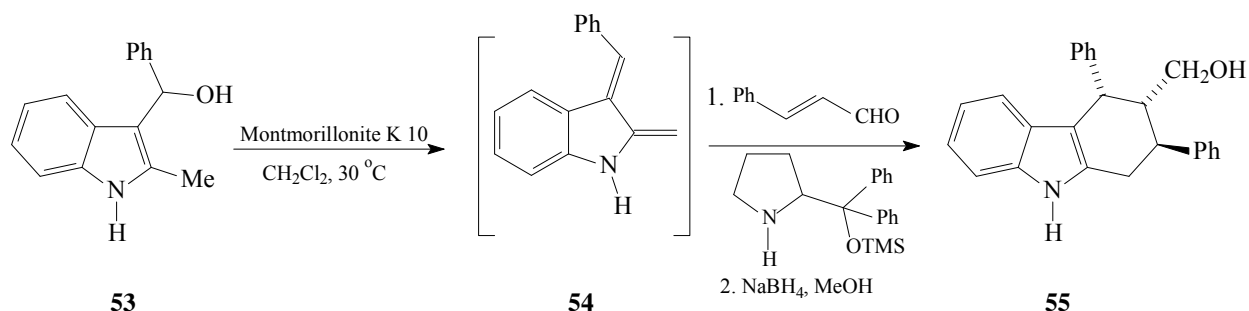


Схема 14.

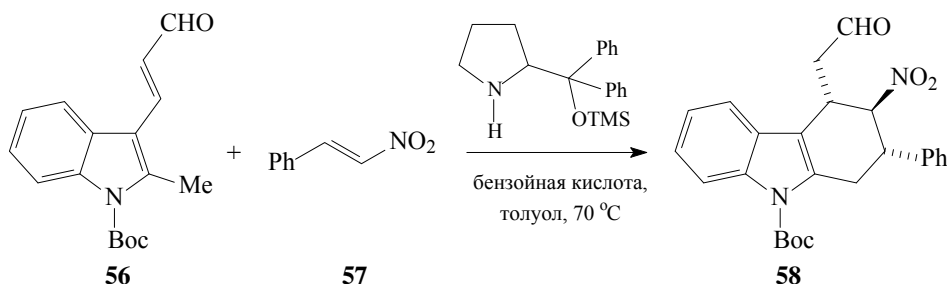


Схема 15.

23–73 %. В случае проведения реакции при нагревании в толуоле 3-нитроиндола **73** с последующей обработкой HCl в ТГФ, наряду с 2-оксикарбазолом **75**, получен также карбазол-2-он **74** с выходом 56% ⁵⁵ (схема 21).

Реакцией 1-ацетокси-1,3-циклогексадиена с *N*-(2-iodфенил)тозиламином **76**, катализируемой палладием, получают трициклический продукт **77** с выходом 75% и 16% енолацетата **78**. Соединение **78** может быть получено реакцией с 2-ацетокси-1,3-циклогексадиеном. Гид-

ролиз енолацетата **77** приводит к кетону **79**, гидролиз соединения **78** дает индол **80** ⁵⁶ (схема 22).

Оригинальный метод получения функционализированных тетрагидрокарбазолов **82**, предложенный авторами ⁵⁷, заключается в циклизации кетона **81** под действием смеси Pd и Et₃NOOCH в метаноле с выходами 66–97 % (схема 23).

Применение дикетона **83** в реакции с фенилгидразином позволяет получить 2,2-диза-

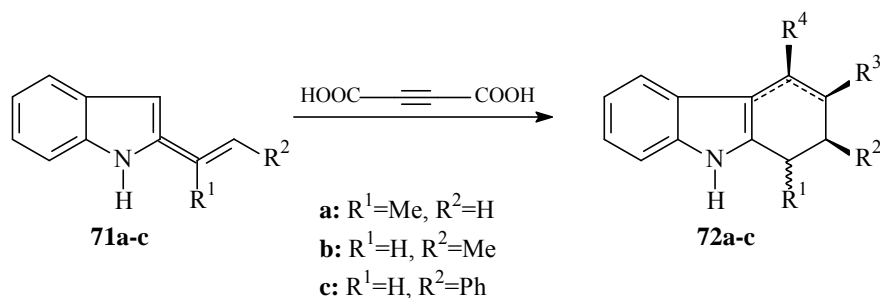


Схема 20.

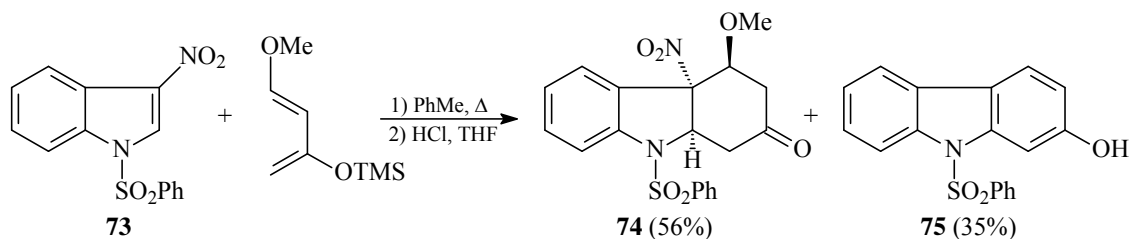


Схема 21.

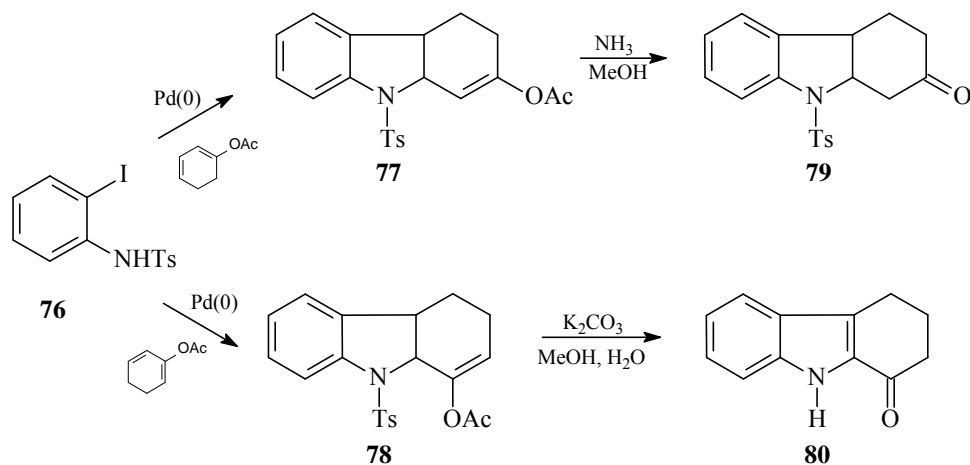


Схема 22.

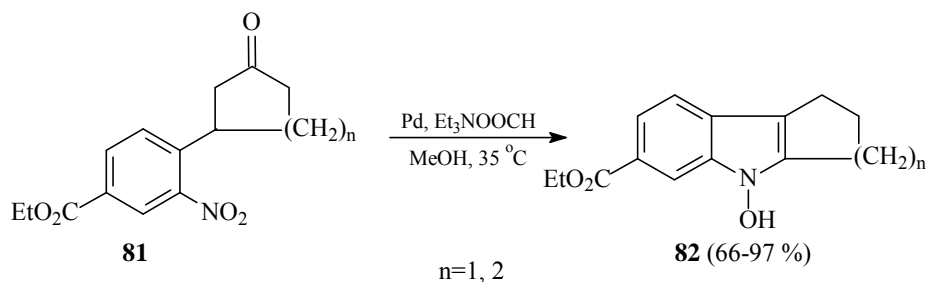


Схема 23.

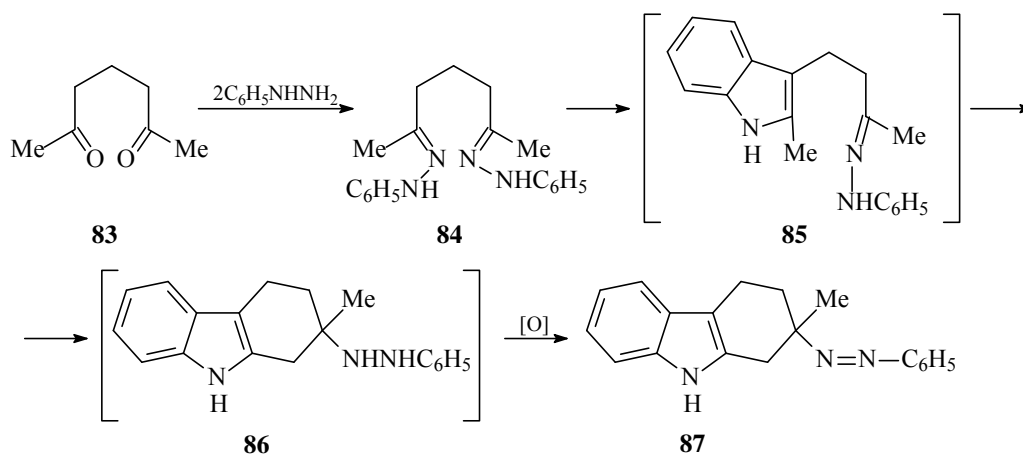


Схема 24

мещенный тетрагидрокарбазол **87** (15%)⁵⁸ (схема 24).

Таким образом, интерес к синтезу частично гидрированных карбазолов продолжает ос-

таваться на высоком уровне, и область применения соединений, содержащих циклоалка[b]-индольный фрагмент с каждым годом расширяется^{59–60}.

Литература

1. Willemann C., Waibel R., Grunert R. Unexpected formation of pyridodiindole derivatives with cytotoxic activity via double Nenitzescu reaction // *J. Heterocycl. Chem.*— 2008.— V.45.— Pp.1517-1519.
2. El-Sayed M.T., Suzen S., Altanlar N., Ohlsen K., Hilgeroth A. Discovery of bisindolyl-substituted cycloalkane-anellated indoles as novel class of antibacterial agents against *S. aureus* and MRSA // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*— 2016.— V.26.— Pp.218-221.
3. Yamuna E., Kumar R.A., Zeller M., Prasad K.J.R. Synthesis, antimicrobial, antimycobacterial and structure-activity relationship of substituted pyrazolo-, isoxazolo-, pyrimido- and mercaptopyrimidocyclohepta[b]indoles // *Eur. J. Med. Chem.*— 2012.— V.47.— Pp.228-238.
4. Atta-ur-Rahman. Isolation and structural studies on new natural products of potential biological importance // *Pure and Appl. Chem.*— 1989.— V.61, №3.— Pp.453-456.
5. Meragelman K.M., Mckee T.C., Boyd M.R. A new carbazole alkaloid from *Murraya siamensis* // *J. Nat. Prod.*— 2000.— V.63, №3.— Pp.427-429.
6. Zaima K., Matsuno Y., Hirasawa Y., Rahman A., Indrayanto G., Zaini N.C., Morita H. New Indole Alkaloid from *Kopsia arborea* // *Heterocycles.*— 2008.— V.75.— Pp.2535-2540.
7. Li C., Gloer J.B., Wicklow D.T., Dowd P.F. Thiersinines A and B: Novel anti-insectan indole diterpenoids from a new fungicolous *Penicillium* species (NRRL 28147) // *Org. Lett.*— 2002.— V.4, №18.— Pp.3095-3098.
8. Martinez-Luis S., Rodriguez R., Acevedo L., Gonzalez M., Lira-Rocha A., Mata R. Malbrancheamide, a new calmodulin inhibitor from the fungus *Malbranchea aurantiaca* // *Tetrahedron.*— 2006.— V.62, №8.— Pp.1817-1822.
9. Takashi O., Youjun X., Ryo T., Masakatsu S. Enantioselective total synthesis of (–)-

References

1. Willemann C., Waibel R., Grunert R. [Unexpected formation of pyridodiindole derivatives with cytotoxic activity via double Nenitzescu reaction]. *J. Heterocycl. Chem.*, 2008, vol.45, pp.1517-1519.
2. El-Sayed M.T., Suzen S., Altanlar N., Ohlsen K., Hilgeroth A. [Discovery of bisindolyl-substituted cycloalkane-anellated indoles as novel class of antibacterial agents against *S. aureus* and MRSA]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2016, vol.26, pp.218-221.
3. Yamuna E., Kumar R.A., Zeller M., Prasad K.J.R. [Synthesis, antimicrobial, antimycobacterial and structure-activity relationship of substituted pyrazolo-, isoxazolo-, pyrimido- and mercaptopyrimidocyclohepta[b]indoles]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, vol.47, pp.228-238.
4. Atta-ur-Rahman. [Isolation and structural studies on new natural products of potential biological importance]. *Pure and Appl. Chem.*, 1989, vol.61, no.3, pp.453-456.
5. Meragelman K.M., Mckee T.C., Boyd M.R. [A new carbazole alkaloid from *Murraya siamensis*]. *J. Nat. Prod.*, 2000, vol.63, no.3, pp.427-429.
6. Zaima K., Matsuno Y., Hirasawa Y., Rahman A., Indrayanto G., Zaini N.C., Morita H. [New Indole Alkaloid from *Kopsia arborea*]. *Heterocycles*, 2008, vol.75, pp.2535-2540.
7. Li C., Gloer J.B., Wicklow D.T., Dowd P.F. [Thiersinines A and B: Novel anti-insectan indole diterpenoids from a new fungicolous *Penicillium* species (NRRL 28147)]. *Org. Lett.*, 2002, vol.4, no.18, pp.3095-3098.
8. Martinez-Luis S., Rodriguez R., Acevedo L., Gonzalez M., Lira-Rocha A., Mata R. [Malbrancheamide, a new calmodulin inhibitor from the fungus *Malbranchea aurantiaca*]. *Tetrahedron*, 2006, vol.62, no.8, pp.1817-1822.
9. Takashi O., Youjun X., Ryo T., Masakatsu S. [Enantioselective total synthesis of (–)-

- strychnine: development of a highly practical catalytic asymmetric carbon-carbon bond formation and domino cyclization // *Tetrahedron*. – 2004. – V.60, №43. – Pp.9569-9588.
10. Kaburagi Y., Tokuyama H., Fukuyama T. Total synthesis of (–)-strychnine // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – V.126, №33. – Pp.10246-10247.
 11. Tanaka K., Taniguchi T., Ogasawara K. 7,7-Dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-one as a synthetic equivalent of ketodicyclopentadiene: a new route to (–)-physostigmine, (–)-physovenine, and (–)-aphanorphine // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V.42. – Pp.1049-1052.
 12. Takano S., Inomata K., Sato T., Takahashi M., Ogasawara K. The enantioselective total synthesis of natural (–)-aphanorphine // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – №4. – Pp. 290-292.
 13. Knolker H.-J., Baum E., Reddy K.R. Transition metal complexes in organic synthesis. Part 58: First enantioselective total synthesis of the potent neuronal cell protecting substance carquinostatin A from (R)-propene oxide // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V.41, №8. – Pp.1171-1174.
 14. Knolker H.-J., Frohner W. The total Synthesis of Furostifoline // *Synthesis*. – 2000. – №6. – Pp.2131-2136.
 15. Desmaele D., d Angelo J. Stereocontrolled Elaboration of Quaternary Carbon Centers through the Asymmetric Michael Reaction Using Chiral Imines: Enantioselective Synthesis of (+)-Aspidospermidine // *J. Org. Chem.* – 1994. – V.59, 9. – Pp.2292-2303.
 16. Toczko M.A., Heathcock C.H. Total synthesis of (±)-aspidospermidine // *J. Org. Chem.* – 2000. – V.65, №9. – Pp.2642-2645.
 17. Iyengar R., Schildknrgt K., Morton M., Aube J. Revisiting a classic approach to the *Aspidosperma* alkaloids: Anintramolecular Schmidt reaction mediated synthesis of (+)-aspidospermidin // *J. Org. Chem.* – 2005. – V.70, №26. – Pp.10645-10652.
 18. Yuan Zhong Quig, Ichikawa Hayato, Boger Dale L. Total Synthesis of Natural (–)- and *ent*-(+)-4-Desacetoxy-6,7-dihydrovindorosine and Natural and *ent*-Minovine: Oxadiazole Tandem Intramolecular Diels-Alder/1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction // *Org. Lett.* – 2005. – V.7, №4. – Pp.741-744.
 19. Banwell M.G., Lupton D.W. Exploiting the palladium[0]-catalysed Ullmann cross-coupling reaction in natural products chemistry: application to a total synthesis of the alkaloid (±)-aspidospermidine // *Org. and Biomol. Chem.* – 2005. – V.3, №2. – Pp.213-215.
 20. Лихачева Н.А., Абдрахманов И.Б., Гатауллин Р.Р. Новое направление реакции N-ацетил-2-(2-циклопентен-1-ил)анилинов с иодом // *ЖОХ*. – 2007. – Т.77, №4. – С.700-702.
 21. Лихачева Н.А., Корлюков А.А., Гатауллин Р.Р. Синтез (3*R*, *S*)- и (3*S*, *R*)-ацетоксипроизводных (3*aRS*, 8*bSR*)-N-ацетил-5-метокси-1,2,3,3*a*,4,8*b*-гексагидроциклопента[*b*]индолов // *ЖОрХ*. – 2009. – Т.45, №3. – С.406-409.
 22. Лихачева Н.А., Гатауллин Р.Р., Ишбердина Р.Р., Кажанова Т.В., Шитикова О.В., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. Реакция N-тозила-strychnine: development of a highly practical catalytic asymmetric carbon-carbon bond formation and domino cyclization]. *Tetrahedron*, 2004, vol.60, no.43, pp.9569-9588.
 10. Kaburagi Y., Tokuyama H., Fukuyama T. [Total synthesis of (–)-strychnine]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol.126, no.33, pp.10246-10247.
 11. Tanaka K., Taniguchi T., Ogasawara K. [7,7-Dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-one as a synthetic equivalent of ketodicyclopentadiene: a new route to (–)-physostigmine, (–)-physovenine, and (–)-aphanorphine]. *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol.42, pp.1049-1052.
 12. Takano S., Inomata K., Sato T., Takahashi M., Ogasawara K. [The enantioselective total synthesis of natural (–)-aphanorphine]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, no.4, pp.290-292.
 13. Knolker H.-J., Baum E., Reddy K.R. [Transition metal complexes in organic synthesis. Part 58: First enantioselective total synthesis of the potent neuronal cell protecting substance carquinostatin A from (R)-propene oxide]. *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol.41, no.8, pp.1171-1174.
 14. Knolker H.-J., Frohner W. [The total Synthesis of Furostifoline]. *Synthesis*, 2000, no.6, pp.2131-2136.
 15. Desmaele D., d Angelo J. [Stereocontrolled Elaboration of Quaternary Carbon Centers through the Asymmetric Michael Reaction Using Chiral Imines: Enantioselective Synthesis of (+)-Aspidospermidine]. *J. Org. Chem.*, 1994, vol.59, no.9, pp.2292-2303.
 16. Toczko M.A., Heathcock C.H. [Total synthesis of (±)-aspidospermidine]. *J. Org. Chem.*, 2000, vol.65, no.9, pp.2642-2645.
 17. Iyengar R., Schildknrgt K., Morton M., Aube J. [Revisiting a classic approach to the *Aspidosperma* alkaloids: Anintramolecular Schmidt reaction mediated synthesis of (+)-aspidospermidin]. *J. Org. Chem.*, 2005, vol.70, no.6, pp.10645-10652.
 18. Yuan Zhong Quig, Ichikawa Hayato, Boger Dale L. [Total Synthesis of Natural (–)- and *ent*-(+)-4-Desacetoxy-6,7-dihydrovindorosine and Natural and *ent*-Minovine: Oxadiazole Tandem Intramolecular Diels-Alder/1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction]. *Org. Lett.*, 2005, vol.7, no.4, pp.741-744.
 19. Banwell M.G., Lupton D.W. [Exploiting the palladium[0]-catalysed Ullmann cross-coupling reaction in natural products chemistry: application to a total synthesis of the alkaloid (±)-aspidospermidine]. *Org. and Biomol. Chem.*, 2005, vol.3, no.2, pp.213-215.
 20. Likhacheva N.A., Abdrakhmanov I.B., Gataullin R.R. [A new pathway of the reaction of N-acetyl-2-(2-cyclopenten-1-yl)anilines with iodine]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007 vol.77, no.4, pp.654-656.
 21. Likhacheva N.A., Korlyukov A.A., Gataullin R.R. [Synthesis of (3*RS*)- and (3*SR*)-acetoxy (3*aRS*, 8*bSR*)-*n*-acetyl-5-methoxy-1,2,3,3*a*,4,8*b*-hexahydrocyclopenta[*b*]indoles]. *Russian journal of organic chemistry*, 2009, vol.45, no.3, pp.394-398.
 22. Likhacheva N.A., Gataullin R.R., Ishberdina R.R., Kazhanova T.V., Shitikova O.V., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B. *Reaksiya N-tozilatov 1,3*a*,4,8*b*-tetragidrociiklopent[*b*]indolov i 3,4,*

- тов 1,3a,4,8b-тетрагидроциклопент[*b*]индолов и 3,4,4a,9a-тетрагидрокарбазолов с дихлоркарбеном // Баш. хим. журн.— 2006.— Т.13, №1.— С.39-40.
23. Гатауллин Р. Р., Лихачева Н. А., Абдрахманов И. Б. Синтез новых частично гидрированных карбазолов // ЖОрХ.— 2007.— Т.43, №3.— С.410-414.
 24. Гатауллин Р.Р., Лихачева Н.А., Супоницкий К.Ю., Абдрахманов И.Б. Реакции N- и C-алкениланилинов. VIII. Синтез функционализованных циклоалка[*b*]индолов из *o*-(2-циклоалкен-1-ил)анилинов // ЖОрХ.— 2007.— Т.43, №9.— С.1316-1326.
 25. Лихачева Н.А., Фатыхов А.А., Абдрахманов И.Б., Гатауллин Р.Р. Синтез кетопроизводных N-тозилгексагидроциклоалка[*b*]индолов // ЖОрХ.— 2007.— Т.43, №9.— С.1311-1315.
 26. Гатауллин Р.Р. Синтез соединений, имеющих в своем составе циклоалка[*b*]индольную структуру // ЖОрХ.— 2009.— Т.45, №3.— С.335-366.
 27. Воскресенский Л.Г., Граник В.Г., Борисова Т.Н., Титов А.А., Гришина Е.И., Сорокина Е.А., Варламов А.В. Синтез гексагидро[1,4]дiazоцино[7,8,1-*jk*]карбазолов и 1-метокси-9-(β-винилэтиламино)этилкарбазолов // Химия гетероциклических соединений.— 2012.— №4.— С.665-669.
 28. Гатауллин Р.Р. Успехи в синтезе циклоалка[*b*]индолов // ЖОрХ.— 2013.— Т.49, №2.— С.165-197.
 29. Гатауллин Р.Р. Новые синтезы циклоалка[*b*]индолов // ЖОрХ.— 2016.— Т.52, №9.— С.1239-1275.
 30. Гатауллин Р.Р., Миннигулов Ф.Ф., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. Реакции N- и C-алкениланилинов. II. Галогенциклизация 2-(2-циклоалкен-1-ил)анилинов // ЖОрХ.— 2001.— Т. 37, №9.— С.1357-1363.
 31. Гатауллин Р.Р., Миннигулов Ф.Ф., Хакимова Т.В., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. Синтез 1-под-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазолов и их изомеризация в 3-под-2,4-пропано-1,2,3,4-тетрагидрохинолины // Известия Академии наук. Сер. хим.— 2002.— Т.51, №7.— С.1227-1229.
 32. Гатауллин Р.Р., Миннигулов Ф.Ф., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. Реакции N- и C-алкениланилинов. III. Синтез и подциклизация замещенных 2-(1-метил-2-бутен-1-ил)анилинов // ЖОрХ.— 2002.— Т.38, №1.— С.41-46.
 33. Гатауллин Р.Р., Ишбердина Р.Р., Сотников А.М., Абдрахманов И.Б. Синтез 6-метил-4-(1-метил-2-бутен-1-ил)-2-(2-циклогексен-1-ил)- и 6-метил-4-(1-метил-2-бутен-1-ил)-2-(1-циклогексен-1-ил)анилинов // ЖПХ.— 2005.— Т.78, №3.— С.441-443.
 34. Мазгарова Г.Г., Складчиков Д.А., Николаев В.П., Гатауллин Р.Р. Получение производных 2-винилиндолина окислительной циклизацией 2-алкениланилинов // Химия гетероциклических соединений.— 2013.— №5.— С.739-741.
 35. Складчиков Д.А., Буранбаева Р.С., Фатыхов А.А., Иванов С.П., Гатауллин Р.Р. Получение производных N-ацетил-3,3a,4,8b- и -1,3a,4,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индола из N- и *o*-(2,4a,9a-tetragidrokarbazolov s dikhlorkarbenom [Reaction of N-tolylates 1,3a, 4,8b-tetrahydrocyclopent [b] indoles and 3,4,4a, 9a-tetrahydrocarbazoles with dichlorocarbene]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2006, vo.13, no.1, pp.39-40.
 23. Gataullin R.R., Likhacheva N.A., Abdrakhmanov I.B. [Synthesis of new partially hydrogenated carbazoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.3, pp.409-413.
 24. Gataullin R.R., Likhacheva N.A., Abdrakhmanov I.B., Suponitskii K.Yu. [Reactions of N- and C-alkenylanilines: VIII. Synthesis of functionalized cycloalka[*b*]indoles from *o*-(cycloalk-2-en-1-yl)anilines]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.9, pp.1310-1321.
 25. Likhacheva N.A., Fatykhov A.A., Abdrakhmanov I.B., Gataullin R.R. [Synthesis of oxo derivatives of N-(*p*-tolylsulfonyl)hexahydrocycloalka[*b*]indoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.9, pp.1305-1309.
 26. Gataullin R.R. [Synthesis of compounds containing a cycloalka[*b*]indole fragment]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol.45, no.3, pp.321-354.
 27. Voskressensky L.G., Granik V.G., Borisova T.N., Titov A.A., Grishina E.I., Sorokina E.A., Varlamov A.V. [Synthesis of hexahydro[1,4]diazocino[7,8,1-*jk*]carbazoles and 1-methoxy-9-(β-vinylethylamino)ethylcarbazoles]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2012, vol.48, no.4, pp.620-624.
 28. Gataullin R.R. [Advances in the synthesis of cycloalka[*b*]indoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol.49, no.2, pp.151-185.
 29. Gataullin R.R. [New syntheses of cycloalka[*b*]indoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2016, vol.52, no.9, pp.1227-1263.
 30. Gataullin R.R., Fatykhov A.A., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B., Minnigulov F.F. [Reactions of N and C-alkenylanilines. II. Halocyclization of 2-(2-cycloalkenyl)anilines]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, vol.37, no.9, pp.1289-1296.
 31. Gataullin R.R., Khakimova T.V., Fatykhov A.A., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B., Minnigulov F.F. [Synthesis of 1-iodo-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazoles and their isomerization into 3-iodo-2,4-propano-1,2,3,4-tetrahydroquinolines] *Russian chemical bulletin*, 2002, vol.51, no.7, pp.1329-1331.
 32. Gataullin R.R., Minnigulov F.F., Fatykhov A.A., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B. [Reactions of N- and C-alkenylanilines. III. Synthesis and cyclization of substituted 2-(1-methyl-2-butenyl)anilines]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, vol.38, no.1, pp.31-37.
 33. Gataullin R.R., Ishberdina R.R., Sotnikov A.M., Abdrakhmanov I.B. [Synthesis of 6-methyl-4-(1-methyl-2-buten-1-yl)-2-(2-cyclohexen-1-yl)- and 6-methyl-4-(1-methyl-2-buten-1-yl)-2-(1-cyclohexen-1-yl)anilines]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol.78, no.3, pp.438-440.
 34. Mazgarova G.G., Skladchikov D.A., Nikolaev V.P., Gataullin R.R. [Preparation of 2-vinylindoline derivatives by oxidative cyclization of 2-alkenylanilines]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2013, vol.49, no.5, pp.689-697.

- циклопентен-1-ил)анилинов // ЖОрХ.— 2012.— Т.48, №12.— С.1579-1585.
36. Гатауллин Р.Р., Сотников А.М., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. Реакции N- и C-алкениланилинов. VII. Синтез индольных гетероциклов из продуктов взаимодействия N-метил-2-(1-алкен-1-ил)анилинов с галогенами // ЖОрХ.— 2005.— Т.41, №5.— С.730-737.
 37. Gataullin R.R., Sotnikov A.M., Abdrakhmanov I.B., Tolstikov G.A. New synthesis of 9-mathanesulfonyl-1,2,3,9a-tetrahydro- and 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles from N-methanesulfonyl-2-(cyclohex-1-enyl)aniline // *Mendeleev Commun.*— 2003.— №5.— Pp.235-236.
 38. Kizil M., Lampard C., Murphy J.A. Studies of the tetrathiafulvalene mediated radical-polar crossover reaction directed toward the total synthesis of alkaloid natural products // *Tetrahedron Lett.*— 1996.— V.37.— №14.— Pp.2511-2514.
 39. Куркин А.В., Голанцов Н.Е., Карчава А.В., Юровская М.А. Синтез производных 2-(индол-1-ил)пропионовых кислот // Химия гетероциклических соединений.— 2003.— №1.— С.78-86.
 40. Bhattacharya D., Gammon D.W., Van Steen E. Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole over zeolite catalysts // *Catalysis Lett.*— 1999.— №61.— Pp.93-97.
 41. Gore S., Baskaran S., Konig B. Fischer Indole Synthesis in Low Melting Mixtures // *Org. Lett.*— 2012.— V.14.— Pp.4568-4571.
 42. Park I.-K., Suh S.-E., Lim D.-Y., Cho C.-G. Aryl Hydrazide beyond as Surrogate of Aryl Hydrazine in the Fischer Indolization: The Synthesis of N-Cbz-indoles, N-Cbz-carbazoles, and N,N'-Bis-Cbz-pyrrolo[2,3-f]indoles // *Org. Lett.*— 2009.— V.11.— Pp.5454-5456.
 43. Wagaw S., Yang B.H., Buchwald S.L. A Palladium-Catalyzed Strategy for the Preparation of Indoles: A Novel Entry into the Fischer Indole Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.*— 1998.— Vol. 120.— Pp.6621-6622.
 44. Lundgren R.J., Stradiotto M. *Angew. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Hydrazine* // *Chem., Int. Ed.*— 2010.— V.49.— Pp.8686-8872.
 45. Inman M., Carbone C., Moody C.J. Two-Step Route to Indoles and Analogues from Haloarenes: A Variation on the Fischer Indole Synthesis // *J. Org. Chem.*— 2012.— V.77.— Pp.1217-1232.
 46. Kumar T.O.S., Mahadevan K.M. Green synthesis of 2, 3, 4, 9-tetrahydro-1H-carbazoles/2, 3-dimethylindoles catalyzed by [bmim (BF₄)] ionic liquid in methanol // *Org. Commun.*— 2013.— V.6.— Pp.31-40.
 47. Pindur U., Eitel M., Abdoust-Houshang E. Regioselectivity in the Diels-Alder Reactions of 2-Vinylindoles and Pyrano[3,4-b]indol-3-ones with CC-Dienophiles // *Heterocycles.*— 1989.— V. 29, №1.— Pp.11-20.
 48. Xiao Y.-C., Zhou Q.-Q., Dong L., et. al. Asymmetric Diels-Alder Reaction of 2-Methyl-3-indolylmethanols via in Situ Generation of o-Quinodimethanes // *Org. Lett.*— 2012.— V.14.— Pp.5940-5943.
 35. Skladchikov D.A., Buranbaeva R.S., Fatykhov A.A., Ivanov S.P., Gataullin R.R. [Synthesis of N-acetyl-3,3a,4,8b- and -1,3a,4,8b-tetrahydrocyclopenta[b]indoles from N- and 2-(cyclopent-2-en-1-yl)anilines]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.48, no.12, pp.1550-1556.
 36. Gataullin R.R., Sotnikov A.M., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B. [Reactions of N- and C-alkenylanilines. VII. Synthesis of indole heterocycles from products of reaction between N-mesyl-2-(1-alken-1-yl)anilines and halogens]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol.41, no.5, pp.715-722.
 37. Gataullin R.R., Sotnikov A.M., Abdrakhmanov I.B., Tolstikov G.A. [New synthesis of 9-mathanesulfonyl-1,2,3,9a-tetrahydro- and 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles from N-methanesulfonyl-2-(cyclohex-1-enyl)aniline]. *Mendeleev Commun.*, 2003, no.5, pp.235-236.
 38. Kizil M., Lampard C., Murphy J.A. [Studies of the tetrathiafulvalene mediated radical-polar crossover reaction directed toward the total synthesis of alkaloid natural products]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, vol.37, no.14, pp.2511-2514.
 39. Kurkin A.V., Golantsov N.E., Karchava A.V., Yurovskaya M.A. [Synthesis of derivatives of 2-(indol-1-yl)propionic acids]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2003, vol.39, no.1, pp.74-82.
 40. Bhattacharya D., Gammon D.W., Van Steen E. [Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole over zeolite catalysts]. *Catalysis Lett.*, 1999, no.61, pp.93-97.
 41. Gore S., Baskaran S., Konig B. [Fischer Indole Synthesis in Low Melting Mixtures]. *Org. Lett.*, 2012, vol.14, pp.4568-4571.
 42. Park I.-K., Suh S.-E., Lim D.-Y., Cho C.-G. [Aryl Hydrazide beyond as Surrogate of Aryl Hydrazine in the Fischer Indolization: The Synthesis of N-Cbz-indoles, N-Cbz-carbazoles, and N,N'-Bis-Cbz-pyrrolo[2,3-f]indoles]. *Org. Lett.*, 2009, vol.11, pp.5454-5456.
 43. Wagaw S., Yang B.H., Buchwald S.L. [A Palladium-Catalyzed Strategy for the Preparation of Indoles: A Novel Entry into the Fischer Indole Synthesis]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol.120, pp.6621-6622.
 44. Lundgren R.J., Stradiotto M. *Angew. [Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Hydrazine]*. *Chem., Int. Ed.*, 2010, vol.49, pp.8686-8872.
 45. Inman M., Carbone C., Moody C.J. [Two-Step Route to Indoles and Analogues from Haloarenes: A Variation on the Fischer Indole Synthesis]. *J. Org. Chem.*, 2012, vol.77, pp.1217-1232.
 46. Kumar T.O.S., Mahadevan K.M. [Green synthesis of 2, 3, 4, 9-tetrahydro-1H-carbazoles/2, 3-dimethylindoles catalyzed by [bmim (BF₄)] ionic liquid in methanol]. *Org. Commun.*, 2013, vol.6., pp.31-40.
 47. Pindur U., Eitel M., Abdoust-Houshang E. [Regioselectivity in the Diels-Alder Reactions of 2-Vinylindoles and Pyrano[3,4-b]indol-3-ones with CC-Dienophiles]. *Heterocycles*, 1989, vol.29, no.1, pp.11-20.

49. Liu Y., Nappi M., Arceo E., Vera. S., and Melchiorre. P. Asymmetric Catalysis of Diels-Alder Reactions with in Situ Generated Heterocyclic *ortho*-Quinodimethanes // *J. Am. Chem. Soc.*— 2011.— V.133.— Pp.15212-15218.
50. Arisawa M., Terada Y., Takahashi K. Nakagawa. M., Nishida. A. Development of Isomerization and Cycloisomerization with Use of a Ruthenium Hydride with N-Heterocyclic Carbene and Its Application to the Synthesis of Heterocycles // *J. Org. Chem.*— 2006.— V.71, №11.— Pp.4255-4261.
51. Scott T.L., Suderberg B.C.G. Novel palladium-catalyzed synthesis of 1,2-dihydro-4(3H)-carbazolones // *Tetrahedron Lett.*— 2002.— V.43, №9.— Pp.1621-1624.
52. Murphy J.A., Scot K.A., Sinclan R.S., Lewis N. A new synthesis of indoles // *Tetrahedron Lett.*— 1997.— V.38, №41.— Pp.7295-7298.
53. Laronze M., Sapi J. 3-Cyanomethyl-2-vinylindoles as thermal indole-2,3-quinodimethane equivalents: synthesis of functionalized 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles // *Tetrahedron Lett.*— 2002.— V.43, №3.— Pp.7925-7928.
54. Eitel M., Pindur U. Reactions of 2-Vinylindoles with Carbodienophiles: Synthetin and Mechanistic Aspects // *J. Org. Chem.*— 1990.— V.55, №19.— Pp.5368-5374.
55. Kishbaugh T., Gribble G. W. Diels-Alder reactions of 2- and 3-nitroindoles. A simple hydroxycarbazole synthesis // *Tetrahedron Lett.*— 2001.— Vol. 42.— № 29.— Pp.4783-4785.
56. Larock R.C., Guo L. The reactivity of N-(2-iodophenyl)tosilamide with 1-acetoxy-1,3-cyclohexadiene // *Synlett.*— 1995.— №3.— Pp.465-467.
57. Wonq A., Kuethe J.T., Davies I.W. A general synthesis of N-hydroxyindoles // *J. Org. Chem.*— 2003.— V.68, №25.— Pp.9865-9866.
58. Московкина Т.В., Пянзин Т.В., Исаков В.В. [Новый одностадийный синтез 3,3-бис(2-метиллиндол)метана -гомолога морского антибиотика вибринодола]. *Химия гетероциклических соединений.*— 2001.— №2.— С.281-283.
59. Agrawal S., Leijtens T., Ronca E., Pastore M., Snaith H., De Angelis F. Modeling the effect of ionic additives on the optical and electronic properties of a dye-sensitized TiO₂ heterointerface: absorption, charge injection and aggregation // *J. Mater. Chem. A.*— 2013.— V.1.— Pp.14675-14685.
60. Marotta G., Kumar Ch.P., Lobello M.G., Cavazzini F., Salvatori P., Ganesh K., Nazeeruddin M.K., Chandrasekharam M., De Angelis F. Novel heteroleptic Ru(II) complexes: synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells // *Dalton Trans.*— 2015.— V.44.— Pp.5369-5394.
48. Xiao Y.-C., Zhou Q.-Q., Dong L., et. al. [Asymmetric Diels-Alder Reaction of 2-Methyl-3-indolylmethanols via in Situ Generation of *o*-Quinodimethanes]. *Org. Lett.*, 2012, vol.14, pp.5940-5943.
49. Liu Y., Nappi M., Arceo E., Vera. S., and Melchiorre. P. [Asymmetric Catalysis of Diels-Alder Reactions with in Situ Generated Heterocyclic *ortho*-Quinodimethanes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol.133, pp.15212-15218.
50. Arisawa M., Terada Y., Takahashi K. Nakagawa. M., Nishida. A. [Development of Isomerization and Cycloisomerization with Use of a Ruthenium Hydride with N-Heterocyclic Carbene and Its Application to the Synthesis of Heterocycles]. *J. Org. Chem.*, 2006, vol.71, no.11, pp.4255-4261.
51. Scott T.L., Suderberg B.C.G. [Novel palladium-catalyzed synthesis of 1,2-dihydro-4(3H)-carbazolones]. *Tetrahedron Lett.*, 2002, vol.43, no.9, pp.1621-1624.
52. Murphy J.A., Scot K.A., Sinclan R.S., Lewis N. [A new synthesis of indoles]. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol.38, no.41, pp.7295-7298.
53. Laronze M., Sapi J. [3-Cyanomethyl-2-vinylindoles as thermal indole-2,3-quinodimethane equivalents: synthesis of functionalized 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles]. *Tetrahedron Lett.*, 2002, vol.43, no.3, pp. 7925-7928.
54. Eitel M., Pindur U. [Reactions of 2-Vinylindoles with Carbodienophiles: Synthetin and Mechanistic Aspects]. *J. Org. Chem.*, 1990, vol.55, no.19, pp.5368-5374.
55. Kishbaugh T., Gribble G. W. [Diels-Alder reactions of 2- and 3-nitroindoles. A simple hydroxycarbazole synthesis]. *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol.42, no.29, pp.4783-4785.
56. Larock R.C., Guo L. [The reactivity of N-(2-iodophenyl)tosilamide with 1-acetoxy-1,3-cyclohexadiene]. *Synlett.*, 1995, no.3, pp.465-467.
57. Wonq A., Kuethe J.T., Davies I.W. [A general synthesis of N-hydroxyindoles]. *J. Org. Chem.*, 2003, vol.68, no.25, pp.9865-9866.
58. Moskovkina T.V., Pyanzin T.V., Isakov V.V. [New one stage synthesis of 3,3'-bis(2-methylindolyl)methane a homolog of the marine antibiotic vibrindole]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2001, vol.37, no.2, pp.259-260.
59. Agrawal S., Leijtens T., Ronca E., Pastore M., Snaith H., De Angelis F. [Modeling the effect of ionic additives on the optical and electronic properties of a dye-sensitized TiO₂ heterointerface: absorption, charge injection and aggregation]. *J. Mater. Chem. A.*, 2013, vol.1, pp.14675-14685.
60. Marotta G., Kumar Ch.P., Lobello M.G., Cavazzini F., Salvatori P., Ganesh K., Nazeeruddin M.K., Chandrasekharam M., De Angelis F. [Novel heteroleptic Ru(II) complexes: synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells]. *Dalton Trans.*, 2015, vol.44, pp.5369-5394.