

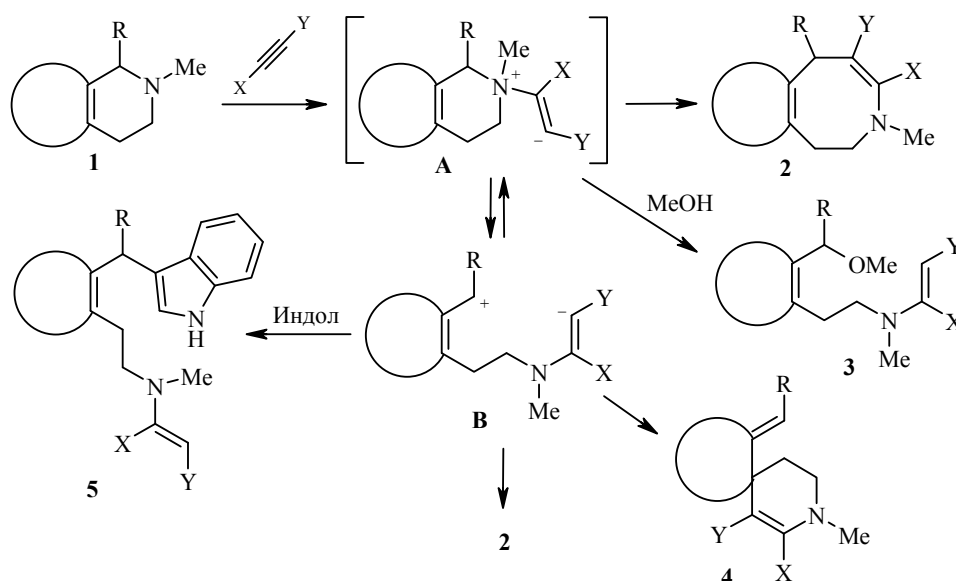
Л. Г. Воскресенский^{1*}, Т. Н. Борисова¹, М. И. Бабаханова¹,
 А. А. Титов¹, Т. М. Червякова¹, Р. А. Новиков²,
 А. В. Бутин³, В. Н. Хрусталеv⁴, А. В. Варламов¹

**ТРАНСФОРМАЦИИ 4-ЗАМЕЩЁННЫХ
 ТЕТРАГИДРОПИРРОЛОБЕНЗОДИАЗЕПИНОВ
 В ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ
 С МЕТИЛПРОПИОЛАТОМ И ИНДОЛОМ**

Показано, что взаимодействие 4-фенил(*n*-метоксифенил, тиенил)пирроло[1,2-*a*]-[1,4]бензодиазепинов в трёхкомпонентной реакции с метилпропиолатом и индолом в дихлорметане протекает через раскрытие диазепинового кольца. Основными выделенными продуктами трансформации являются замещённые пирролы – 1-(2-аминометилфенил)-5-(арилметил)-2-(индол-1(3)-ил)пирролы и 1-(2-аминометилфенил)-2-арил(индол-3-ил)метилпирролы.

Ключевые слова: пирролилиндолы, тетрагидропирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепины, домино-реакция, расщепление диазепинового кольца, многокомпонентная реакция.

Открытая нами домино-реакция [с]-конденсированных тетрагидропирридинов **1** с алкинами позволила разработать методы синтеза конденсированных азоцинов **2** и метоксиметилзамещённых гетероциклических соединений **3** [1–3].

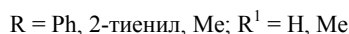
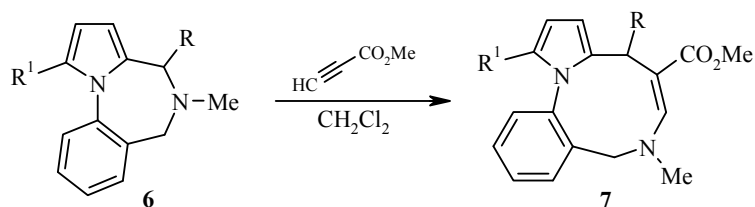


Нуклеофильная атака анионного центра первоначального аммонийного цвиттер-иона **A** по атому С-1 в результате расширения тетрагидропирридинового кольца приводит к конденсированным азоцинам **2**, расщепление этого кольца с участием молекулы метанола – к метоксиметилзамещённым соединениям **3**. Донорные заместители R в метиновой группе способствуют расщеплению арил(гетарил)метиламмонийного фрагмента по связи –N⁺CHR– и образованию цвиттер-иона **B**. Последний обуславливает появление нового

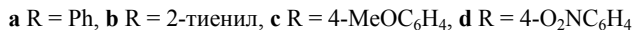
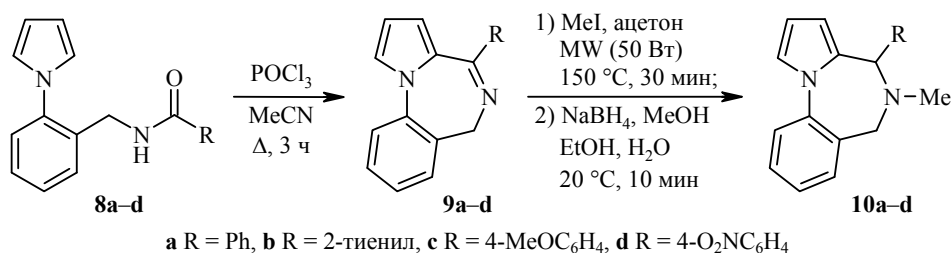
направления трансформации – образования спиросоединений **4** [4]. Наличие открытого цвитер-иона доказано с помощью трёхкомпонентной реакции бензотиенопиридина и β-карболина с метилпропиолатом и индолом. Соответствующие триарилметаны **5** были получены с выходами 76–85% [5, 6].

Своеобразно ведут себя в домино-реакциях с алкинами конденсированные азепины и 1,4-дiazепины. Если азепиновое кольцо в тетрагидроиндолоазепинах при действии алкинов легко расширяется на два атома углерода с образованием индолоазонинов [7], то в бензодиазепинах diaзепиновый цикл под действием алкинов трансформациям не подвергается [8]. Тетрагидробензодиазепиноны реагируют с алкинами по многим направлениям, образуя многокомпонентные смеси, из которых хроматографически выделены продукты N- и C-винилирования (перегруппировка Стивенса) [8].

Пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепины **6** в реакции с метилпропиолатом в дихлорметане образуют многокомпонентные смеси, из которых выделены продукты расширения diaзепинового кольца по связи C(4)–N – пирролобензодиазонины **7** [9]. При этом продукты трансформации diaзепинового фрагмента по связи N–C(6) выделены не были.

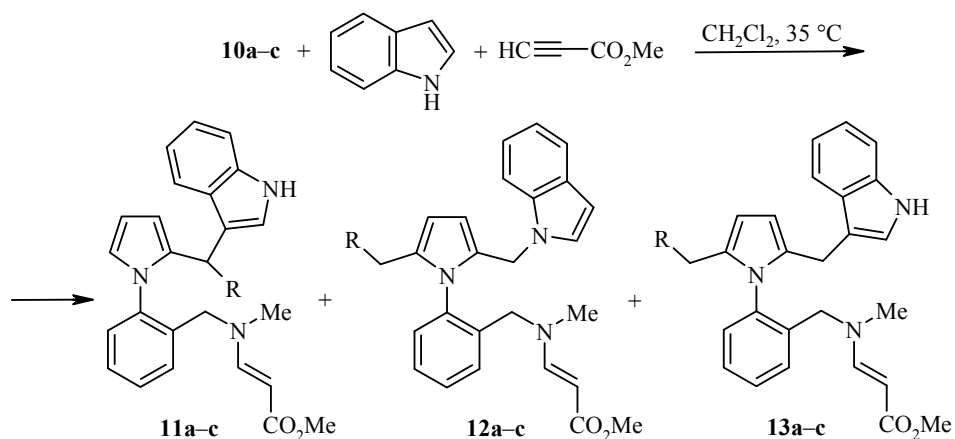


С целью подтвердить расщепление diaзепинового кольца соединений **6** в домино-реакциях с алкинами и получить новые по типу заместителей интересные в биологическом плане пирролилиндолилметаны типа **5** мы изучили трансформации 4-арил-5-метилдигидропирролобензодиазепинов **10a–d** под действием метилпропиолата в трёхкомпонентных реакциях с индолом. Синтез соединений **10a–d** проводили по методике, описанной в работе [9], из соответствующих пирролобензиламидов **8a–d**. Пирролобензодиазепины **10a,b** описаны в этой же работе [9].



В трёхкомпонентных реакциях пирролобензодиазепинов **10a–c** с метилпропиолатом и индолом были получены многокомпонентные смеси, из которых хроматографически с суммарными выходами 8.4–28.3% получены только продукты расщепления diaзепинового кольца по связи C(4)–N: замещённые N-арилпирролы **11a–c**, **12a–c**, **13a,b**. Пиррол **13c** из реакционной смеси не был выделен.

Продукты альтернативного расщепления по связи C(6)–N зафиксировать не удалось. Самыми необычными из выделенных пирролов, с нашей точки зрения,

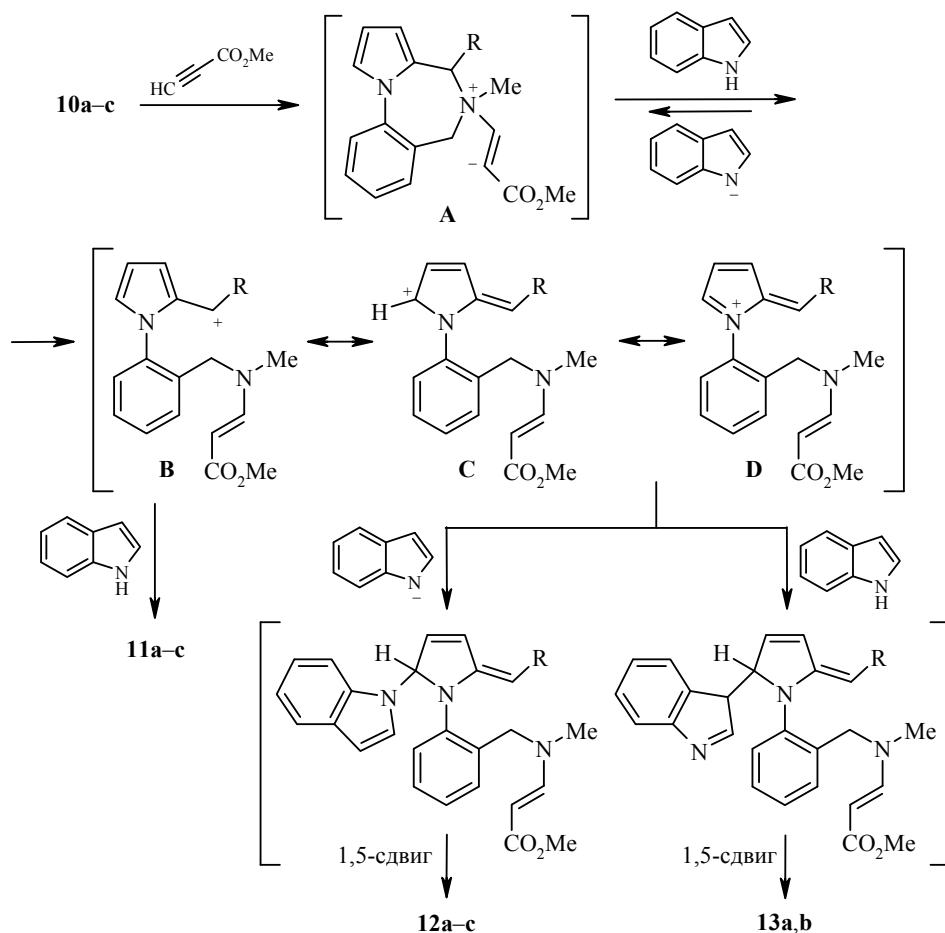


Пирролобензо- дiazепин	R	Выход пиррола, %			
		11	12	13	Суммарный выход
10a	Ph	1.6	10.5	2.0	14.1
10b	2-Тиенил	18.3	4.0	6.0	28.3
10c	4-MeOC ₆ H ₄	4.8	3.6	–	8.4

являются пирролы **12a-c**, которые можно рассматривать как продукты формального нуклеофильного замещения по α -положению пиррольного кольца. Аналогичное формальное нуклеофильное замещение в пирролах с помощью *N*-галогенсукцинимидов описано в работе [10]. По мнению авторов, реакция протекает через 2,5-присоединение галогенимидов к пиррольному кольцу.

Механизм образования пирролов **11–13** приведён на схеме на следующей странице. Первоначально образующийся аммонийный цвиттер-ион **A** депротонирует атом азота индола своим анионным центром и расщепляется, давая открытую форму **B**. Этот катион более стабилен, чем альтернативный, который мог бы образоваться при расщеплении цвиттер-иона **A** по связи $N^+-C(6)$. Строение открытой формы может быть описано с помощью трёх резонансных структур **B**, **C** и **D**. Электрофильное взаимодействие формы **B** с индолом приводит к образованию пирролил(индол-3-ил)арилметанов **11a-c**. Взаимодействие резонансных форм **C** и **D**, имеющих дефицит электронов в положении 2 пиррольного кольца, с *N*-индолиланионом через аддукт 2,5-присоединения и последующий 1,5-сигматропный сдвиг завершается образованием 1-(индол-1-ил)замещённых пирролов **12a-c**. (Индол-3-ил)замещённые пирролы **13a,b**, вероятно, образуются при взаимодействии резонансных форм **C** и **D** с индолом или (индол-3-ил)анионом. Невозможность образования катиона типа **B** в случае *n*-нитрофенилзамещённого соединения **10d**, по-видимому, является причиной его инертности в домино-реакциях с алкинами и индолом.

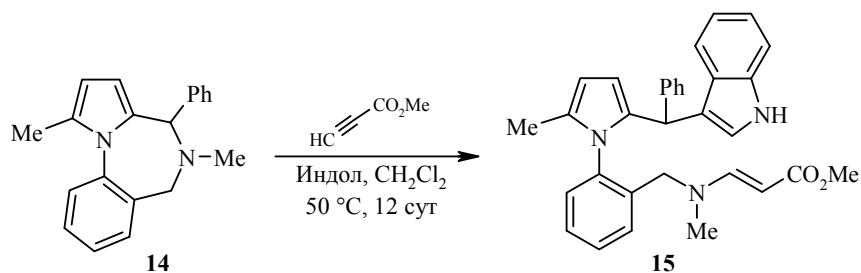
Строение замещённых пирролов **11a-c**, **12a-c** и **13a,b** доказано комплексом спектральных методов, структуры соединений **12a** и **13a** однозначно установлены методом РСА. В масс-спектрах всех замещённых пирролов имеются пики молекулярных ионов, соответствующие их брутто-формулам. Спектры ЯМР ¹H пирролов **12** и **13** характеризуется наличием сигналов протонов пиррольного кольца H-3,4 в области 6.25–6.62 м. д. (³*J* = 3.2 Гц). Протоны метиленовых групп наблюдаются в виде двух АВ-систем: для соединений **12a-c** в интервалах 2.97–3.58 (CH₂R, *J* = 16.0–17.4 Гц) и 3.63–3.95 м. д.



(CH₂N, $J = 15.8\text{--}16.5$ Гц), для соединений **13a,b** в интервалах 2.95–3.60 (CH₂R, $J = 16.1\text{--}16.8$ Гц) и 3.66–3.99 (CH₂N, $J = 15.6\text{--}16.5$ Гц). В спектрах соединений **13a,b** в слабопольной области 7.87–7.97 м. д. имеется синглет индольного протона NH. В спектрах всех полученных пирролов слабопольный дублетный сигнал протона винильной группы перекрывается с сигналами ароматических протонов, а сильнопольный проявляется в виде широкого синглета в области 4.30–4.63 м. д.

Пирролы **11a-c**, имеющие два хиральных центра – ось хиральности (атропоизомерный центр, за счет затруднённости вращения пиррольного и фенильного колец) и асимметрический триарилметильный центр, образуются, как и следовало ожидать, в виде смесей диастереомеров в соотношениях 0.7:1 (соединение **11a**), 0.9:1 (соединение **11b**) и 0.8:1 (соединение **11c**) (по данным спектров ЯМР ¹H). Поэтому в их спектрах имеется двойной набор сигналов каждого из протонов. В спектре ЯМР ¹H пиррола **11a** в ДМСО при 90 °С наблюдается только один набор сигналов, что связано с исчезновением осевой хиральности вследствие быстрого вращения пиррольного и фенильного колец.

В спектре ЯМР ¹H 1-метилзамещённого пиррола **15**, полученного многокомпонентной реакцией 1-метил-4-фенилпирролобензодиазепина **14** [11] с метилпропиолатом и индолом, имеется только один набор сигналов каждого из протонов, что позволяет предполагать, что соединение **15** образуется в виде одного изомера.



По данным РСА (рис. 1 и 2) молекулы соединений **12a** и **13a** различаются лишь способом связывания индольного заместителя с пиррольным циклом – через атом азота или через атом углерода соответственно. Бензольный, индольный и фенильный фрагменты в пирролах **12a** и **13a** развёрнуты по отно-

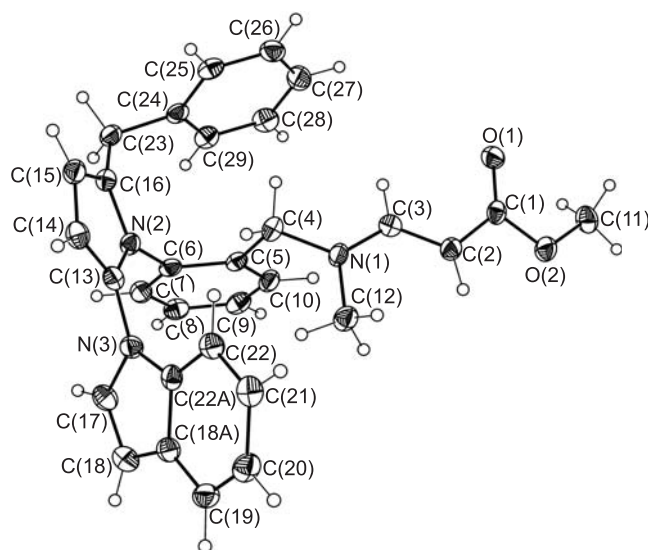


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **12a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

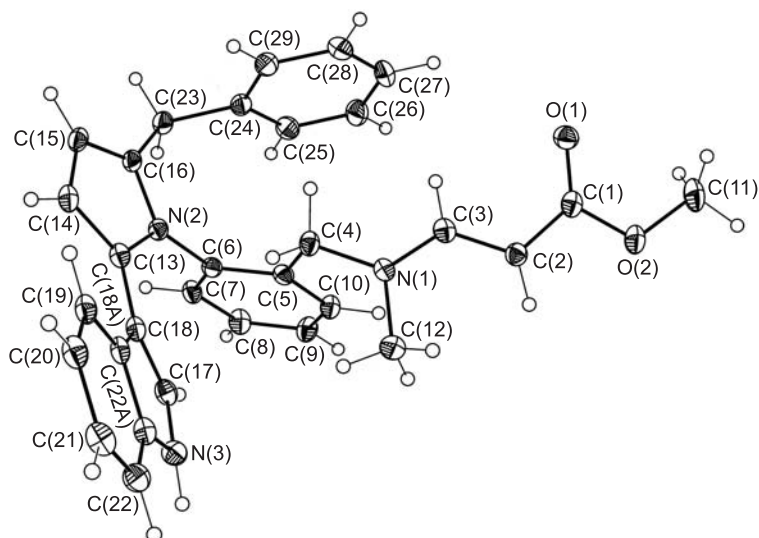


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **13a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

шению к центральному пиррольному циклу на 87.54(7), 61.89(6), 72.75(7)° и 72.89(8), 23.77(9), 89.72(8)° соответственно. Наблюдаемая конформация этих молекул, по-видимому, стабилизирована внутримолекулярными водородными связями C–H...π. Метиламинопропеноатный фрагмент –CH₂–N(CH₃)–CH=CH–C(=O)–OCH₃ в обоих соединениях имеет (*E*)-конфигурацию и принимает уплощённую конформацию из-за наличия длинной цепи сопряжённых связей. Все атомы азота в соединении **12a** и атомы азота N(1) и N(2) в соединении **13a** имеют тригонально-планарную геометрию (суммы валентных углов равны 359.7, 359.6, 359.3, 358.8 и 360.0° соответственно), в то время как атом азота N(3) в соединении **13a** принимает слегка пирамидализованную конфигурацию (сумма валентных углов равна 357.3°) вследствие образования межмолекулярной водородной связи N(3)–H(3)N...O(1) (–0.5 + x, 0.5 – y, –0.5 + z) (N...O 2.861(3) Å, H...O 2.04(3) Å, N–H...O 147(2)°).

Таким образом, показано, что в процессе трансформации 4-арилзамещённых пирролобензодиазепинов в трёхкомпонентной реакции с метилпропиолатом и индолом происходит расщепление связи N⁺–C(Ar) в первоначальном аммонийном цвиттер-ионе, образующийся при этом катион определяет неоднозначную направленность превращений и образование различно замещённых индолилпирролов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. Спектры ЖХ/МС записаны на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100, масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (электрораспыление при атмосферном давлении, соединения **8d**, **9d**, **12b**), детектор Sedex 75 ELSD. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific MAT 95XL с прямым вводом образца в источник ионов (ионизация ЭУ, 70 эВ, соединения **10d**, **12a**) и на приборе JEOL JMS-T100LP-DART 100 (ионизация DART, остальные соединения). Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на приборе SMP 10. Для тонкослойной хроматографии использованы пластины Sorbfil и Alufol (проявление парами иода, растворами перманганата калия и серной кислоты), для колоночной хроматографии – силикагель фирмы Acros (0.04–0.06 мм), 60 Å.

Все использованные в работе растворители очищены дистилляцией. Метилпропиолат фирмы Acros Organics использован без дополнительной очистки. Микроволновая активация кватернизации пирролобензодиазепинов осуществлена в микроволновой печи Monowave 300 марки Anton Paar.

4-Метокси-N-[2-(1H-пиррол-1-ил)бензил]бензамид (8c). К смеси 10.5 г (75 ммоль) прокалённого K₂CO₃ и 10.0 г (58 ммоль) 2-(пиррол-1-ил)бензиламина в 20 мл абс. MeCN при 20 °C прикапывают 10.9 г (64 ммоль) *n*-метоксибензоилхлорида. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Sorbfil, EtOAc–гексан, 1:2). Растворитель упаривают в вакууме, к остатку добавляют 40 мл H₂O. Осадок фильтруют и перекристаллизовывают из смеси EtOAc–гексан, 1:2. Выход 13.3 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159–161 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3343 (NH), 1631 (CO). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.83 (3H, с, OCH₃); 4.56 (2H, д, *J* = 6.0, CH₂N); 5.92 (1H, уш. с, NH); 6.39 (2H, т, *J* = 2.3, H-3,4 пиррол); 6.83 (2H, т, *J* = 2.3, H-2,5 пиррол); 6.86 (2H, д, *J* = 8.7, H-3,5 COAr); 7.27–7.40 (2H, м, H Ar); 7.49–7.58 (2H, м, H Ar); 7.60 (2H, д, *J* = 8.7, H-2,6 COAr). Масс-спектр, *m/z*: 307 [M+H]⁺. Найдено, %: C 74.40; H 5.72; N 9.50. C₁₉H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: C 74.49; H 5.92; N 9.14.

4-Нитро-*N*-[2-(1*H*-пиррол-1-ил)бензил]бензамид (8d) получают аналогично соединению **8c** из 10.5 г (75 ммоль) прокалённого K₂CO₃, 10.0 г (58 ммоль) 2-(пиррол-1-ил)бензиламина, 11.9 г (64 ммоль) *n*-нитробензоилхлорида. Выход 12.1 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162–163 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3324 (NH), 1633 (CO), 1542, 1343 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 4.54 (2H, д, *J* = 6.4, CH₂N); 5.80 (1H, уш. с, NH); 6.41 (2H, т, *J* = 2.4, H-3,4 пиррол); 6.85 (2H, т, *J* = 2.4, H-2,5 пиррол); 7.34–7.38 (2H, м, H Ar); 7.40 (1H, т, *J* = 4.6, H Ar); 7.52–7.54 (1H, м, H Ar); 7.76 (2H, д, *J* = 8.7, H-2,6 COAr); 8.23 (2H, д, *J* = 8.7, H-3,5 COAr). Масс-спектр, *m/z*: 322 [M+H]⁺. Найдено, %: C 67.37; H 4.58; N 13.12. C₁₈H₁₅N₃O₃. Вычислено, %: C 67.28; H 4.71; N 13.08.

4-(4-Метоксифенил)-6*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (9c). К раствору 15.0 г (49 ммоль) амида **8c** в 80 мл абс. MeCN в атмосфере аргона прикапывают 30.0 г (196 ммоль) POCl₃. Смесь кипятят в течение 3 ч. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Alufof, EtOAc–гексан, 1:3). Растворитель упаривают, остаток (тёмное масло) выливают в 25 мл 25% раствора аммиака, экстрагируют 400 мл EtOAc. Экстракт сушат над MgSO₄, растворитель упаривают в вакууме. Остаток растирают с Et₂O, выпавший осадок фильтруют. Выход 10.2 г (81%), жёлтые кристаллы, т. пл. 79–81 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.81 (3H, с, OCH₃); 4.41 (1H, уш. с) и 4.77 (1H, уш. с, 6-CH₂); 6.38 (1H, т, *J* = 3.7, H-3); 6.49 (1H, д, *J* = 2.3, *J* = 3.7, H-2); 6.86 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'); 7.26–7.30 (1H, м, H Ar); 7.33 (1H, д, *J* = 2.3, *J* = 1.8, H-1); 7.35–7.39 (2H, м, H Ar); 7.47 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.66 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'). Масс-спектр, *m/z*: 289 [M+H]⁺. Найдено, %: C 79.31; H 5.46; N 9.68. C₁₉H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 79.14; H 5.59; N 9.71.

4-(4-Нитрофенил)-6*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (9d) получают аналогично соединению **9c** из 15.7 г (49 ммоль) амида **8d** и 30.0 г (196 ммоль) POCl₃. Выход 13.5 г (91%), бежевые кристаллы, т. пл. 165–167 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1577 (C=N), 1514, 1347 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 4.72 (2H, уш. с, 6-CH₂); 6.42–6.47 (2H, м, H-2,3); 7.33 (1H, т, *J* = 6.0, H-8); 7.38–7.44 (3H, м, H-1,7,9); 7.50 (1H, д, *J* = 7.3, H-10); 7.90 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'); 8.21 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'). Масс-спектр, *m/z*: 304 [M+H]⁺. Найдено, %: C 71.41; H 4.28; N 13.79. C₁₈H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C 71.28; H 4.32; N 13.85.

5-Метил-4-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (10c). Смесь 0.68 г (2.7 ммоль) бензодиазепина **9c** и 1.9 г (13.6 ммоль) MeI в 10 мл абс. ацетона подвергают микроволновому воздействию (50 Вт) при 150 °С в течение 0.5 ч. Растворитель упаривают в вакууме. Остаток растворяют в смеси 16 мл MeOH и 24 мл 60% EtOH и добавляют 0.09 г (2.5 ммоль) NaBH₄. Через 10 мин при 20 °С выпадает осадок. К реакционной смеси добавляют 50 мл H₂O, выпавшие кристаллы фильтруют и сушат на воздухе. Выход 0.70 г (86%), бежевые кристаллы, т. пл. 96–98 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.22 (3H, с, NCH₃); 3.51 (1H, д, *J* = 13.7, 6-CH_A); 3.81 (3H, с, OCH₃); 3.87 (1H, с, 4-CH); 4.11 (1H, д, *J* = 13.7, 6-CH_B); 5.50 (1H, уш. с, H-3); 6.13–6.15 (1H, м, H-2); 6.87 (2H, д, *J* = 7.8, H-3',5'); 6.95 (1H, м, H-1); 7.28–7.33 (2H, м, H Ar); 7.38 (2H, д, *J* = 7.8, H-2',6'); 7.41–7.46 (2H, м, H Ar). Масс-спектр, *m/z*: 305 [M+H]⁺. Найдено, %: C 78.79; H 6.48; N 9.13. C₂₀H₂₀N₂O. Вычислено, %: C 78.92; H 6.62; N 9.20.

5-Метил-4-(4-нитрофенил)-5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (10d) получают аналогично соединению **10c** из 0.82 г (2.7 ммоль) бензодиазепина **9d** и 1.90 г (13.6 ммоль) MeI. Выход 0.72 г (83%), бежевые кристаллы, т. пл. 150–152 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1523, 1349 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.24 (3H, с, NCH₃); 3.49 (1H, д, *J* = 13.7) и 4.08 (1H, д, *J* = 13.7, 6-CH₂); 4.12 (1H, с, 4-CH); 5.41–5.45 (1H, м H-3); 6.17 (1H, т, *J* = 3.2, H-2); 6.99–7.02 (1H, м, H-1); 7.26–7.36 (2H, м, H Ar); 7.37–7.48 (2H, м, H Ar); 7.63 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'); 8.17 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 319 [M]⁺ (22), 197 (100), 154 (20), 42 (8). Найдено, %: C 71.60; H 5.49; N 13.10. C₁₉H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: C 71.46; H 5.37; N 13.16.

Метил-(2*E*)-3-[(2-[2-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-1*H*-пиррол-1-ил]бензил)-(метил)амино]акрилат (11a), метил-(2*E*)-3-[[2-[2-бензил-5-(1*H*-индол-1-ил)-1*H*-пиррол-1-ил]бензил](метил)амино]акрилат (12a), метил-(2*E*)-3-[[2-[2-бензил-5-(1*H*-индол-3-ил)-1*H*-пиррол-1-ил]бензил](метил)амино]акрилат (13a). Раствор

0.5 г (1.8 ммоль) пирролобензодиазепина **10a**, 0.2 г (2.2 ммоль) метилпропиолата и 0.3 г (2.2 ммоль) индола в 15 мл CH_2Cl_2 выдерживают в течение 42 ч при 35 °С. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Alufol, EtOAc–гексан, 1:5). Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1.8 × 18 см), элюент EtOAc–гексан, 1:5. Последовательно элюируют соединения **12a**, **11a** и **13a**.

Соединение 11a. Выход 0.014 г (1.6%), бесцветные кристаллы, т. пл. 145–147 °С (Et_2O –гексан). По данным спектроскопии ЯМР ^1H представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 0.7:1.

Минорный изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, NCH_3); 3.10 (1H, д, $J = 16.2$) и 3.78 (1H, д, $J = 16.2$, CH_2N); 3.66 (3H, с, OCH_3); 4.47 (1H, уш. с, $=\text{CHCO}_2\text{Me}$); 5.21 (1H, с, CHPh); 5.97 (1H, уш. с, Н-4 пиррол); 6.22 (1H, д, $J = 3.7$, Н-2 индол); 6.57 (1H, уш. с, Н-3 пиррол); 6.66 (1H, уш. с, Н-5 пиррол); 6.90–7.47 (14H, м, N(Me)-CH= , Н-4,5,6,7 индол, Н Ar); 8.18 (1H, уш. с, NH).

Мажорный изомер. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1692 (C=O), 1621 ($\text{NC=CO}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.44 (3H, с, NCH_3); 3.52 (1H, д, $J = 16.2$) и 3.93 (1H, д, $J = 16.2$, CH_2N); 3.66 (3H, с, OCH_3); 4.49 (1H, уш. с, $=\text{CHCO}_2\text{Me}$); 5.21 (1H, с, CHPh); 6.02 (1H, уш. с, Н-4 пиррол); 6.21 (1H, д, $J = 3.7$, Н-2 индол); 6.51 (1H, уш. с, Н-3 пиррол); 6.60 (1H, уш. с, Н-5 пиррол); 6.90–7.47 (14H, м, N(Me)-CH= , Н-4,5,6,7 индол, Н Ar); 7.91 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z : 476 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 78.39; Н 6.30; N 8.58. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.29; Н 6.15; N 8.84.

Соединение 12a. Выход 0.09 г (10.5%), бесцветные кристаллы, т. пл. 123–125 °С (Et_2O –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1691 (C=O), 1619 ($\text{NC=CO}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.76 (3H, с, NCH_3); 2.97 (1H, д, $J = 16.0$) и 3.46 (1H, д, $J = 16.0$, CH_2Ph); 3.61 (3H, с, OCH_3); 3.63 (1H, д, $J = 16.0$) и 3.79 (1H, д, $J = 16.0$, CH_2N); 4.30 (1H, уш. с, $=\text{CHCO}_2\text{Me}$); 6.25 (1H, д, $J = 3.2$, Н-3 пиррол); 6.28 (1H, д, $J = 3.6$, Н-3 индол); 6.34 (1H, д, $J = 3.2$, Н-4 пиррол); 6.71 (1H, уш. д, $J = 7.3$, Н Ar); 6.72 (1H, д, $J = 3.6$, Н-2 индол); 6.75 (1H, т, $J = 8.2$, Н-5 индол); 6.84 (2H, уш. д, $J = 6.9$, Н Ar); 6.95 (1H, уш. с, N(Me)-CH=); 7.05 (1H, т, $J = 7.3$, Н Ar); 7.16–7.22 (3H, м, Н Ar); 7.26–7.34 (3H, м, Н-6 индол, Н Ar); 7.38 (1H, д, $J = 8.2$, Н-4 индол); 7.46 (1H, д, $J = 8.2$, Н-7 индол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 475 $[\text{M}]^+$ (91), 369 (86), 269 (42), 244 (100), 154 (22). Найдено, %: С 78.39; Н 6.05; N 8.69. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.29; Н 6.15; N 8.84.

Соединение 13a. Выход 0.017 г (2.0%), бесцветные кристаллы, т. пл. 171–173 °С (Et_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1695 (C=O), 1617 ($\text{NC=CO}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.92 (3H, с, NCH_3); 2.95 (1H, д, $J = 16.8$) и 3.41 (1H, д, $J = 16.8$, CH_2Ph); 3.59 (3H, с, OCH_3); 3.66 (1H, д, $J = 15.6$) и 3.84 (1H, д, $J = 15.6$, CH_2N); 4.63 (1H, уш. с, $=\text{CHCO}_2\text{Me}$); 6.17 (1H, д, $J = 2.5$, Н-2 индол); 6.32 (1H, д, $J = 3.1$, Н-4 пиррол); 6.60 (1H, д, $J = 3.1$, Н-3 пиррол); 6.83 (1H, т, $J = 8.1$, Н Ar); 6.85–6.89 (2H, м, Н Ar); 6.97 (1H, уш. с, N(Me)-CH=); 7.10–7.20 (6H, м, Н Ar, Н-6,5 индол); 7.26–7.29 (1H, м, Н Ar); 7.32–7.39 (1H, м, Н Ar); 7.40 (1H, д, $J = 8.1$, Н-7 индол); 7.87 (1H, с, NH); 7.88 (1H, д, $J = 8.1$, Н-4 индол). Масс-спектр, m/z : 476 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 78.39; Н 6.09; N 8.58. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.29; Н 6.15; N 8.84.

Метил-(2E)-3-[(2-{2-[1H-индол-3-ил-(2-тиенил)метил]-1H-пиррол-1-ил}бензил)-(метил)амино]акрилат (11b), метил-(2E)-3-[[2-2-(1H-индол-1-ил)-5-(2-тиенилметил)-1H-пиррол-1-ил]бензил](метил)амино]акрилат (12b), метил-(2E)-3-[[2-2-(1H-индол-3-ил)-5-(2-тиенилметил)-1H-пиррол-1-ил]бензил](метил)амино]акрилат (13b). Раствор 0.40 г (1.4 ммоль) бензодиазепина **10b**, 0.14 г (1.7 ммоль) метилпропиолата и 0.20 г (1.7 ммоль) индола в 15 мл CH_2Cl_2 выдерживают в течение 4 сут при 35 °С. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Alufol, EtOAc–гексан, 1:10). Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1.8 × 30 см), элюент EtOAc–гексан, 1:15. Последовательно элюируют соединения **12b**, **11b** и **13b**.

Соединение 11b. Выход 0.15 г (18.3%), оранжевые кристаллы, т. пл. >155 °С (с разл., EtOAc–гексан). По данным спектра ЯМР ^1H , представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 0.9:1.

Минорный изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.55 (3H, с, NCH_3); 3.50 (1H, д, $J = 16.1$) и 3.83 (1H, д, $J = 16.1$, CH_2N); 3.68 (3H, с, OCH_3); 4.44 (1H, уш. с,

=CHCO₂Me); 5.49 (1H, с, Rугг-CH-Ind); 6.09 (1H, д, д, $J = 1.4, J = 3.2$, Н-3 пиррол); 6.27 (1H, уш. с, Н-2 индол); 6.63 (1H, д, $J = 3.2$, Н-5 пиррол); 6.73–6.75 (1H, м, Н-4 пиррол); 6.75–6.76 (1H, м, Н-3 тиенил); 6.85–6.89 (1H, м, Н-4 тиенил); 7.01–7.05 (1H, м, Н Ar); 7.11 (1H, уш. с, Н-5 тиенил); 7.13–7.19 (3H, м, Н Ar); 7.24–7.42 (5H, м, =CHNCH₃, Н Ar); 8.37 (1H, уш. с, NH).

Мажорный изомер. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1689 (C=O), 1623 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (3H, с, NCH₃); 3.23 (1H, д, $J = 17.0$) и 3.95 (1H, д, $J = 17.0$, CH₂N); 3.68 (3H, с, OCH₃); 4.54 (1H, уш. д, $J = 12.8$, =CHCO₂Me); 5.47 (1H, с, Rугг-CH-Ind); 6.24 (1H, т, $J = 3.2$, Н-3 пиррол); 6.28 (1H, уш. с, Н-2 индол); 6.57 (1H, уш. с, Н-4 пиррол); 6.61 (1H, уш. с, Н-5 пиррол); 6.70–6.73 (1H, м, Н-3 тиенил); 6.85–6.89 (1H, м, Н-4 тиенил); 6.94–6.97 (1H, м, Н Ar); 6.98 (1H, уш. с, Н-5 тиенил); 7.13–7.19 (3H, м, Н Ar); 7.24–7.42 (5H, м, Н Ar, N(Me)-CH=); 8.02 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z : 482 [M+H]⁺. Найдено, %: С 72.45; Н 5.82; N 8.75. C₂₉H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 72.32; Н 5.65; N 8.72.

Соединение 12b. Выход 0.032 г (4.0%), бесцветные кристаллы, т. пл. 116–117 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1691 (C=O), 1617 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.90 (3H, уш. с, NCH₃); 3.29 (1H, д, $J = 17.4$) и 3.58 (1H, д, $J = 17.4$, CH₂Net); 3.63 (3H, с, OCH₃); 3.90 (1H, д, $J = 16.5$) и 3.95 (1H, д, $J = 16.5$, CH₂N); 4.35 (1H, уш. с, =CHCO₂Me); 6.32 (1H, д, $J = 3.2$, Н-3 пиррол); 6.34 (1H, д, $J = 4.1$, Н-3 индол); 6.39 (1H, д, $J = 3.2$, Н-4 пиррол); 6.40–6.42 (1H, м, Н-3 тиенил); 6.75 (1H, д, $J = 4.1$, Н-2 индол); 6.81 (1H, д, $J = 6.9$, Н Ar); 6.85 (1H, д, д, $J = 3.7, J = 5.0$, Н-4 тиенил); 7.08 (2H, т, $J = 7.3$, Н Ar); 7.15–7.20 (2H, м, Н-5 индол, Н-5 тиенил); 7.28–7.31 (3H, м, Н-6 индол, N(Me)-CH=, Н Ar); 7.42 (1H, д, $J = 8.2$, Н-4 индол); 7.50 (1H, д, $J = 7.8$, Н-7 индол). Масс-спектр, m/z : 482 [M+H]⁺. Найдено, %: С 72.65; Н 5.44; N 8.48. C₂₉H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 72.32; Н 5.65; N 8.72.

Соединение 13b. Выход 0.050 г (6.0%), бежевые кристаллы, т. пл. 133–135 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1671 (C=O), 1608 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.98 (3H, с, NCH₃); 3.23 (1H, д, $J = 16.1$) и 3.50 (1H, д, $J = 16.1$, CH₂Net); 3.60 (3H, с, OCH₃); 3.93 (1H, д, $J = 16.5$) и 3.99 (1H, д, $J = 16.5$, CH₂N); 4.35 (1H, уш. с, =CHCO₂Me); 6.19 (1H, д, $J = 2.3$, Н-2 индол); 6.38 (1H, д, $J = 3.2$, Н-4 пиррол); 6.39 (1H, уш. с, Н-3 тиенил); 6.62 (1H, д, $J = 3.2$, Н-3 пиррол); 6.81 (1H, т, $J = 4.2$, Н-4 тиенил); 6.90 (1H, д, $J = 7.3$, Н Ar); 7.05 (1H, уш. с, N(Me)-CH=); 7.10 (1H, д, $J = 5.0$, Н-5 тиенил); 7.14–7.20 (2H, м, Н-5,6 индол); 7.26–7.28 (1H, м, Н-7 индол); 7.35–7.44 (3H, м, Н Ar); 7.90 (1H, д, $J = 7.8$, Н-4 индол); 7.97 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 482 [M+H]⁺. Найдено, %: С 72.48; Н 5.71; N 8.79. C₂₉H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 72.32; Н 5.65; N 8.72.

Метил-(2E)-3-[(2-{2-[1H-индол-3-ил-(4-метоксифенил)метил]-1H-пиррол-1-ил}-бензил)(метил)амино]акрилат (11с), метил-(2E)-3-[(2-{2-(1H-индол-1-ил)-5-(4-метоксибензил)метил-1H-пиррол-1-ил}бензил)(метил)амино]акрилат (12с). Раствор 0.50 г (1.64 ммоль) пирролобензодиазепина 10с, 0.31 г (3.61 ммоль) метилпропиолата и 0.23 г (1.97 ммоль) индола в 25 мл CH₂Cl₂ выдерживают в течение 3 недель при 35 °С. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Alufof, EtOAc–гексан, 1:5). Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1.8 × 18 см), элюент EtOAc–гексан, 1:7. Последовательно элюируют соединения 12с и 11с.

Соединение 11с. Выход 0.04 г (4.8%), жёлтые кристаллы, т. пл. 99–101 °С (EtOAc–гексан). По данным спектра ЯМР ¹H, представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 0.8:1.

Минорный изомер. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 2.44 (3H, уш. с, NCH₃); 3.66 (3H, с, OCH₃); 3.69 (1H, д, $J = 16.5$) и 3.97 (1H, д, $J = 16.5$, CH₂N); 3.76 (3H, с, CO₂CH₃); 4.49 (1H, уш. с, =CHCO₂Me); 5.16 (1H, с, CHC₆H₄OMe); 6.00 (1H, д, $J = 3.1$, Н-3 пиррол); 6.22 (1H, т, $J = 3.1$, Н-4 пиррол); 6.55 (1H, уш. с, Н-2 индол); 6.64 (1H, уш. с, Н-5 пиррол); 6.76 (2H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 6.95 (2H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 6.94–6.96 (1H, м, Н Ar); 7.00–7.08 (2H, м, Н Ar); 7.11 (1H, т, $J = 7.3$, Н Ar); 7.15 (1H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 7.17–7.40 (4H, м, N(Me)-CH=, Н Ar); 8.22 (1H, уш. с, NH).

Мажорный изомер. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1698 (C=O), 1631 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, уш. с, NCH₃); 3.49 (1H, д, *J* = 16.5) и 3.92 (1H, д, *J* = 16.5, CH₂N); 3.65 (3H, с, OCH₃); 3.75 (3H, с, CO₂CH₃); 4.49 (1H, уш. с, =CHCO₂Me); 5.15 (1H, с, CHC₆H₄OMe); 5.94 (1H, д, *J* = 3.1, Н-3 пиррол); 6.20 (1H, т, *J* = 3.1, Н-4 пиррол); 6.50 (1H, уш. с, Н-2 индол); 6.59 (1H, уш. с, Н-5 пиррол); 6.76 (2H, д, *J* = 7.8, Н Ar); 6.95 (2H, д, *J* = 7.8, Н Ar); 6.94–6.96 (1H, м, Н Ar); 7.00–7.08 (2H, м, Н Ar); 7.11 (1H, т, *J* = 7.3, Н Ar); 7.15 (1H, д, *J* = 7.8, Н Ar); 7.17–7.40 (4H, м, N(Me)–CH=, Н Ar); 7.93 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 506 [M+H]⁺. Найдено, %: С 76.19; Н 6.01; N 8.50. C₃₂H₃₁N₃O₃. Вычислено, %: С 76.02; Н 6.18; N 8.31.

Соединение 12с. Выход 0.03 г (3.6%), бесцветные кристаллы, т. пл. 129–131 °С (Et₂O–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1695 (C=O), 1621 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.84 (с, 3H, NCH₃); 3.19 (1H, д, *J* = 16.5) и 3.52 (1H, д, *J* = 16.5, CH₂C₆H₄OMe); 3.57 (1H, д, *J* = 15.8) и 3.69 (1H, д, *J* = 15.8, NCH₂); 3.61 (3H, с, ArOCH₃); 3.77 (3H, с, CO₂CH₃); 4.33 (1H, уш. с, CH=CHCO₂CH₃); 6.21 (1H, д, *J* = 2.8, Н-4 пиррол); 6.30 (1H, д, *J* = 2.8, Н-3 пиррол); 6.34 (1H, д, *J* = 3.7, Н-3 индол); 6.70–6.76 (3H, м, Н Ar); 6.77–6.84 (3H, м, Н Ar); 7.00 (1H, уш. с, Н-2 индол); 7.06 (1H, т, *J* = 7.8, Н-5 индол); 7.15 (1H, т, *J* = 7.8, Н-6 индол); 7.22–7.23 (3H, м, N(Me)–CH=, Н Ar); 7.39 (1H, д, *J* = 7.8, Н-4 индол); 7.48 (1H, д, *J* = 7.8, Н-7 индол). Масс-спектр, *m/z*: 506 [M+H]⁺. Найдено, %: С 76.12; Н 6.28; N 8.20. C₃₂H₃₁N₃O₃. Вычислено, %: С 75.99; Н 6.16; N 8.29.

Метил-(2*E*)-3-[(2-{2-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-5-метил-1*H*-пиррол-1-ил}-бензил)(метил)амино]акрилат (15). Раствор 0.50 г (1.70 ммоль) пирролобензодиазепина **14**, 0.40 г (5.20 ммоль) метилпропиолата и 0.24 г (2.08 ммоль) индола в 30 мл CH₂Cl₂ выдерживают в течение 12 сут при 50 °С. Ход реакции контролируют методом ТСХ (Alufol, EtOAc–гексан, 1:8). Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1.8 × 18 см), элюент EtOAc–гексан, 1:6. Выход 0.17 г (20%), бежевые кристаллы, т. пл. 195–197 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1671 (C=O), 1614 (NC=CO₂CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.94 (3H, с, CH₃); 2.44 (3H, с, NCH₃); 3.00 (1H, д, *J* = 17.0, CH₂N); 3.64 (1H, д, *J* = 17.0, CH₂N); 3.67 (3H, с, OCH₃); 4.49 (1H, уш. с, =CHCO₂Me); 5.08 (1H, с, Н Ph); 5.85–5.89 (1H, м, Н-3 пиррол); 5.93–5.98 (1H, м, Н-4 пиррол); 6.49 (1H, уш. с, Н-2 индол); 7.00–7.11 (4 H, м, Н-4,5,6,7 индол); 7.12–7.20 (2H, м, Н Ar); 7.22–7.43 (8H, м, N(Me)–CH=, Н Ar); 7.89 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 490 [M+H]⁺. Найдено, %: С 78.58; Н 6.43; N 8.65. C₃₂H₃₁N₃O₂. Вычислено, %: С 78.50; Н 6.38; N 8.58.

Рентгеноструктурное исследование соединений 12а и 13а. Выращенные из смеси EtOAc–гексан кристаллы соединения **12а** (C₃₁H₂₉N₃O₂, *M* 475.57) триклинные, пространственная группа *P*1, при 100 К: *a* 8.2348(7), *b* 10.2414(9), *c* 15.3342(14) Å; α 104.142(2), β 99.437(2), γ 90.052(2)°; *V* 1235.92(19) Å³; *Z* 2; $d_{\text{выч}}$ 1.278 г/см³; *F*(000) 504; μ 0.081 мм⁻¹. Выращенные из смеси EtOAc–гексан кристаллы соединения **13а** (C₃₁H₂₉N₃O₂, *M* 475.57) моноклинные, пространственная группа *P*2₁/*n*, при 100 К: *a* 17.5997(18), *b* 7.3471(7), *c* 20.602(2) Å; α 90, β 110.045(2), γ 90°; *V* 2502.6(4) Å³; *Z* 4; $d_{\text{выч}}$ 1.262 г/см³; *F*(000) 1008; μ 0.080 мм⁻¹. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений **12а** и **13а** измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker SMART APEX-II CCD (*T* 100 К, λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование). Для полученных данных проведён учёт поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [12]. Структуры обоих соединений определены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода аминогруппы в соединении **13а** выявлен объективно из разностных фурье-синтезов и уточнён в изотропном приближении. Остальные атомы водорода в обоих соединениях, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение с фиксированными позиционными (модель "наездник") и тепловыми ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$) для метильных групп и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для всех остальных групп) параметрами. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [13]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединений **12а** и **13а** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 931405 и CCDC 931404).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00164 и 13-03-90431 Укрфа) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-182.2012.03).

Авторы выражают благодарность ЦКП РУДН за регистрацию спектров ЯМР ¹H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. G. Voskressensky, A. V. Listratova, A. V. Bolshov, O. V. Bizhko, T. N. Borisova, A. V. Varlamov, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 840 (2010).
2. L. G. Voskressensky, A. V. Listratova, T. N. Borisova, S. A. Kovaleva, R. S. Borisov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **64**, 10443 (2008).
3. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, Т. А. Воробьева, А. И. Чернышев, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2513 (2005). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 2594 (2005).]
4. L. G. Voskressensky, S. A. Kovaleva, T. N. Borisova, A. V. Listratova, A. V. Eresko, V. S. Tolkunov, S. V. Tolkunov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **66**, 9421 (2010).
5. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, С. А. Ковалева, Л. Н. Куликова, А. В. Листратова, С. В. Толкунов, А. В. Варламов, *ХГС*, 447 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 354 (2010).]
6. Л. Г. Воскресенский, Л. Н. Куликова, А. С. Касаточкина, А. В. Листратова, Ф. А. Тозе, Т. Н. Борисова, А. В. Варламов, *ХГС*, 1253 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1013 (2010).]
7. Л. Г. Воскресенский, С. В. Акбулатов, А. В. Клейменов, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2244 (2007). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **56**, 2323 (2007).]
8. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, М. И. Бабаханова, С. В. Акбулатов, А. С. Царькова, А. А. Титов, В. Н. Хрусталева, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1207 (2012). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 1220 (2012).]
9. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, М. И. Бабаханова, Т. М. Червякова, А. А. Титов, А. В. Бутин, Т. А. Неволина, В. Н. Хрусталева, А. В. Варламов, *ХГС*, 1098 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 1024 (2013).]
10. M. De Rosa, G. C. Nieto, F. F. Gago, *J. Org. Chem.*, **54**, 5347 (1989).
11. A. V. Butin, T. A. Nevolina, V. A. Shcherbinin, I. V. Trushkov, D. A. Cheshkov, G. D. Krapivin, *Org. Biomol. Chem.*, 3316 (2010).
12. G. M. Sheldrick, *SADABS*, v.2.03, *Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program*, Bruker AXS, Inc., Madison, 2003.
13. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Section A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

Поступило 17.10.2013

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия
e-mail: novikovjff@bk.ru

³ Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru

⁴ Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия
e-mail: vkh@xray.icos.ac.ru