

Различное поведение азометин-илидов на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина/саркозина в реакциях с 3-нитро-2*H*-хроменами

Игорь Б. Кутяшев¹, Алексей Ю. Барков¹, Николай С. Зимницкий¹, Владислав Ю. Коротаев^{1*}, Вячеслав Я. Сосновских¹

¹ Институт естественных наук и математики

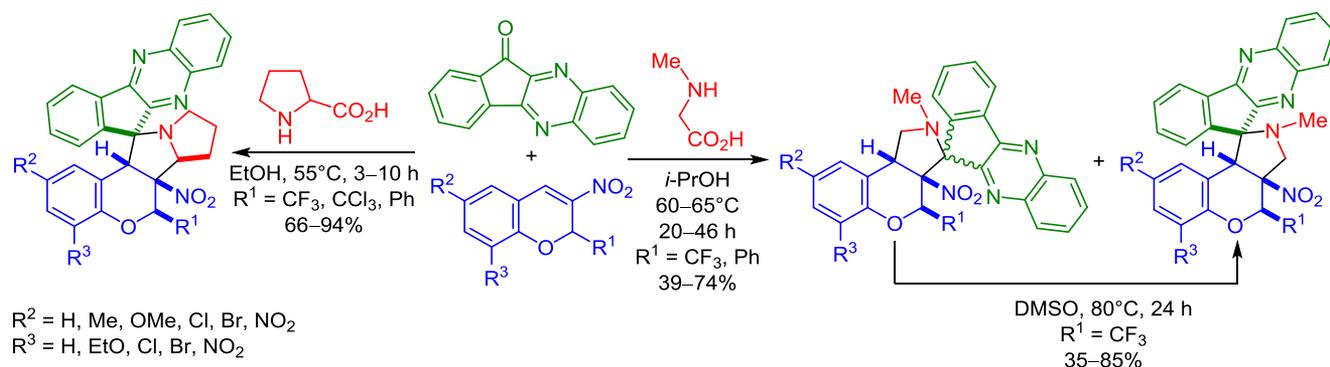
Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,

пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия

e-mail: korotaev.vladislav@urfu.ru

Поступило 31.05.2019

Принято после доработки 3.07.2019



(3+2)-Циклоприсоединение азометин-илида, генерируемого *in situ* из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина, к 3-нитро-2-трифтор(трихлор)метил- и 3-нитро-2-фенил-2*H*-хроменам при нагревании в EtOH протекает регио- и стереоселективно, приводя к образованию спиро[хромено[3,4-*a*]пирролизин-11,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалинов]. В аналогичной реакции с участием илида из саркозина в условиях кинетического контроля преимущественно образуются диастереомерные спиро[хромено[3,4-*c*]пирролидин-3,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалины] с различной конфигурацией спироатома, которые при нагревании в ДМСО переходят в термодинамически более стабильные спиро[хромено[3,4-*c*]пирролидин-1,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалины].

Ключевые слова: 3-нитро-2*H*-хромены, азометин-илиды, 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он, пролин, саркозин, спирохромено[3,4-*c*]пирролидины, спирохромено[3,4-*a*]пирролизидины, (3+2)-циклоприсоединение.

(3+2)-Циклоприсоединение стабилизированных азометин-илидов на основе α -аминокислот к сопряженным нитроалкенам представляет собой удобный одностадийный регио- и стереоселективный способ получения пирролидинов и пирролизидинов,¹ структуры которых присутствуют в природных соединениях и синтетических фармпрепаратах.²

Доступным и важным с практической точки зрения классом диполярофилов являются 3-нитро-2*H*-хромены,³ содержащие в своем составе нитростирольный фрагмент. Высокая реакционная способность нитрохроменов по отношению к стабилизированным азометин-илидам привела к разработке селективных методов Δ^3 -аннелирования хроеновой системы пирролидиновым и пирролизидиновым циклами.⁴

Среди стабилизированных азометин-илидов можно выделить группу илидов на основе циклических карбонильных соединений (нингидрина, изатина, 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она), взаимодействие которых с активированными алкенами приводит к образованию спирочлененных азгетероциклов. 1,3-Диполярное циклоприсоединение с участием илидов из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она к активированным алкенам интенсивно изучается в последние 10 лет.⁵ Это прежде всего обусловлено тем, что многие производные 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она⁶ и спироциклоаддукты⁷ (рис. 1), полученные из илидов на его основе, проявляют высокую биологическую активность.

Исследование циклоприсоединения илидов из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и α -аминокислот

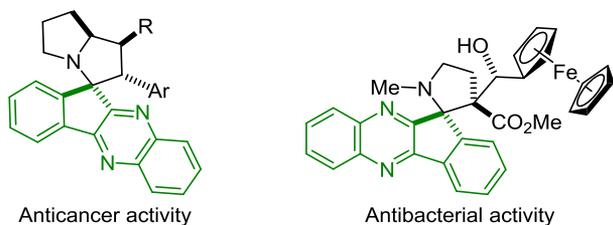
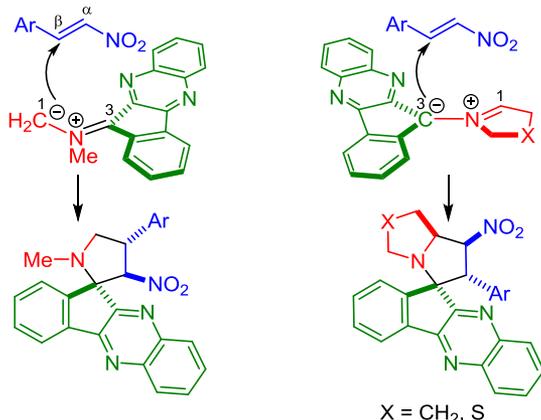


Рисунок 1. Биологически активные молекулы на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она.

к нитростиролам^{7b,8} показало, что у реакций этих диполярофилов с циклическими и ациклическими 1,3-диполями противоположная региональная направленность: ациклические илиды на основе саркозина обычно атакуют атом β-С нитроалкена своим менее замещенным атомом С-1 (схема 1), тогда как илиды из пролина и тиапролина присоединяются к тому же атому более замещенным атомом С-3.

Схема 1

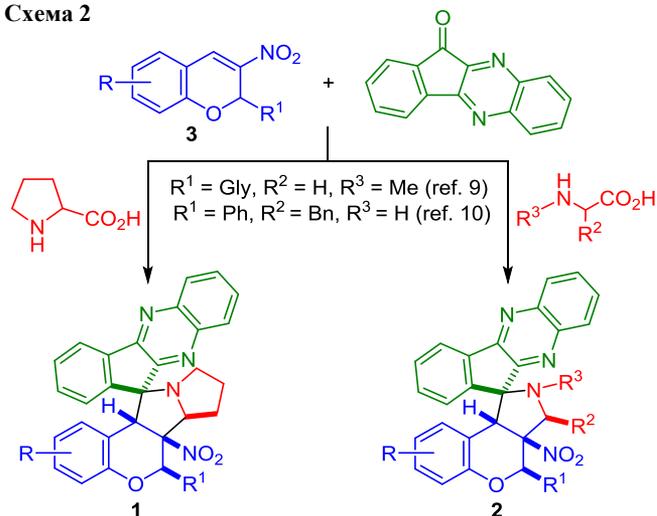


Взаимодействие инденохиноксалиновых илидов с 3-нитро-2*H*-хроменами изучено мало. Имеются лишь два сообщения о регио- и стереоселективном синтезе спирохромено[3,4-*a*]пирролидинов **1** и спирохромено[3,4-*c*]пирролидинов **2** из 2-глюкозил- или 2-фенилзамещенных 3-нитро-2*H*-хроменов **3** и α-аминокислот при кипячении в MeCN⁹ или в EtOH при конвекционном или микроволновом нагреве¹⁰ (схема 2).

Продолжая наши исследования, направленные на разработку методов синтеза новых производных хроменопирролидинов и хроменопирролизинов,¹¹ в настоящей работе мы изучили взаимодействие 2-трифторметил-, 2-трихлорметил- и 2-фенилзамещенных 3-нитро-2*H*-хроменов с азометин-илидами на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина или саркозина и выявили существенные различия в реакционной способности этих илидов.

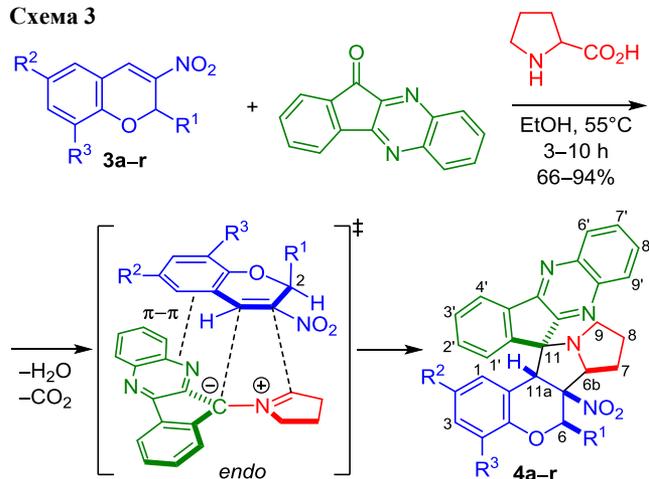
Было установлено, что трехкомпонентная реакция 3-нитро-2*H*-хроменов **3a–r** с азометин-илидом, генерируемым *in situ* из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина, в EtOH при 55 °С протекает регио- и стереоселективно, приводя к образованию *эндо*-спиро[хромено[3,4-*a*]пирролидин-11,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалинов] **4a–r** с выходами 66–94%. Диполь атакует молекулу

Схема 2



кулу хрома со стороны атома водорода 2-СН и присоединяется к атому С-4 более замещенным нуклеофильным центром (схема 3). Циклоприсоединение илида к хроменам **3e–h,m–q**, содержащим электроноакцепторные заместители в положениях 6 и 8, завершается уже через 3–5 ч, тогда как незамещенные в бензольном цикле хромены **3a,i** и хромены **3b–d,j–l** с электронодонорными заместителями в ароматическом цикле реагируют с этим илидом в течение 7 ч. Реакция с наименее активным 3-нитро-2-фенил-2*H*-хроменом (**3r**) заканчивается лишь спустя 10 ч. В то же время выходы аддуктов **4a–r** практически не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей R² и R³. Использование в качестве растворителя *i*-PrOH или MeCN снижало выходы продукта **4a** на 10 и 17% соответственно, а в MeOH реакция протекала медленнее (табл. 1).

Схема 3



Высокая регио- и *эндо*-стереоселективность реакции свидетельствуют в пользу согласованного циклоприсоединения через переходное состояние, стабилизированное π-π-взаимодействием между хиноксалиновым циклом и ароматическим циклом хромена (схема 3). Это подтверждают данные квантово-химических

Таблица 1. Выходы спирохромено[3,4-*a*]пирролизидинов **4a–r***

Соединение	R ¹	R ²	R ³	Время, ч	Выход, %
4a	CF ₃	H	H	7	85, 75**, 79***, 68* ⁴
4b	CF ₃	Me	H	7	84
4c	CF ₃	MeO	H	7	91
4d	CF ₃	H	EtO	7	77
4e	CF ₃	Cl	H	5	84
4f	CF ₃	Br	H	5	78
4g	CF ₃	Br	Br	5	87
4h	CF ₃	NO ₂	NO ₂	3	78
4i	CCl ₃	H	H	7	82
4j	CCl ₃	Me	H	7	87
4k	CCl ₃	MeO	H	7	68
4l	CCl ₃	H	EtO	7	66
4m	CCl ₃	Cl	H	5	93
4n	CCl ₃	Br	H	5	76
4o	CCl ₃	Br	Br	5	87
4p	CCl ₃	NO ₂	H	5	92
4q	CCl ₃	NO ₂	NO ₂	4	94
4r	Ph	H	H	10	87* ⁵

* Условия реакции: 0.5 ммоль хромена **3a–r**, 116 мг (0.5 ммоль) 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она, 86 мг (0.75 ммоль) пролина, 3 мл EtOH, перемешивание при 55 °С.

** Реакция была проведена в *i*-PrOH.

*** Реакция была проведена в MeOH в течение 11 ч.

*⁴ Реакция была проведена в MeCN.

*⁵ Выход 75% при кипячении в EtOH в течение 3 ч.¹⁰

расчетов, выполненных ранее для реакций пролиновых и тиапролиновых илидов 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она^{8a} и изатина¹² с нитростиролом.

ИК спектры соединений **4a–r** содержат полосы валентных колебаний нитрогруппы в области 1538–1556 и 1333–1339 см⁻¹. Наличие синглета бензильного протона 11a-CH в области 5.07–5.70 м. д. в спектрах ЯМР ¹H соединений **4a–r**, зарегистрированных в растворе DMSO-*d*₆, указывает на образование региоизомеров **4a–r** со спироатомом углерода в положении 11. Сигнал ароматического протона H-1 экранирован бензольным циклом инденового фрагмента относительно протонов H-2',3',4' и резонирует при 5.41–7.03 м. д. Сигнал протона 6-CH CF₃-замещенных хромено[3,4-*a*]пирролизидинов **4a–h** проявляется в виде квартета в области 6.84–7.71 м. д. с константами спин-спиновой взаимодействия (KCCSB) ³*J* = 6.2–6.7 Гц. В спектрах ЯМР ¹⁹F соединений **4a–h** сигнал группы CF₃ представляет собой уширенный синглет при 93.8–95.4 м. д., а в спектрах ЯМР ¹³C присутствуют характерные квартеты атомов углерода C-6 при 74.9–75.6 м. д. (²*J* = 31.7–32.9 Гц) и CF₃ при 122.3–123.2 м. д. (¹*J* = 281.2–282.6 Гц). Регио- и стереохимия спиро[хромено[3,4-*a*]пирролизидин-11,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалинов] **4a–r** однозначно подтверждена РСА кристаллов продукта **4f** (рис. 2).

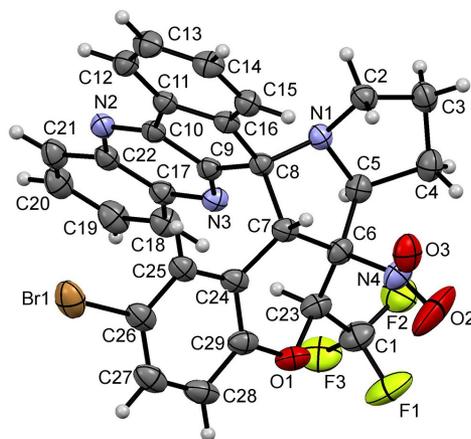


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **4f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 20% вероятностью.

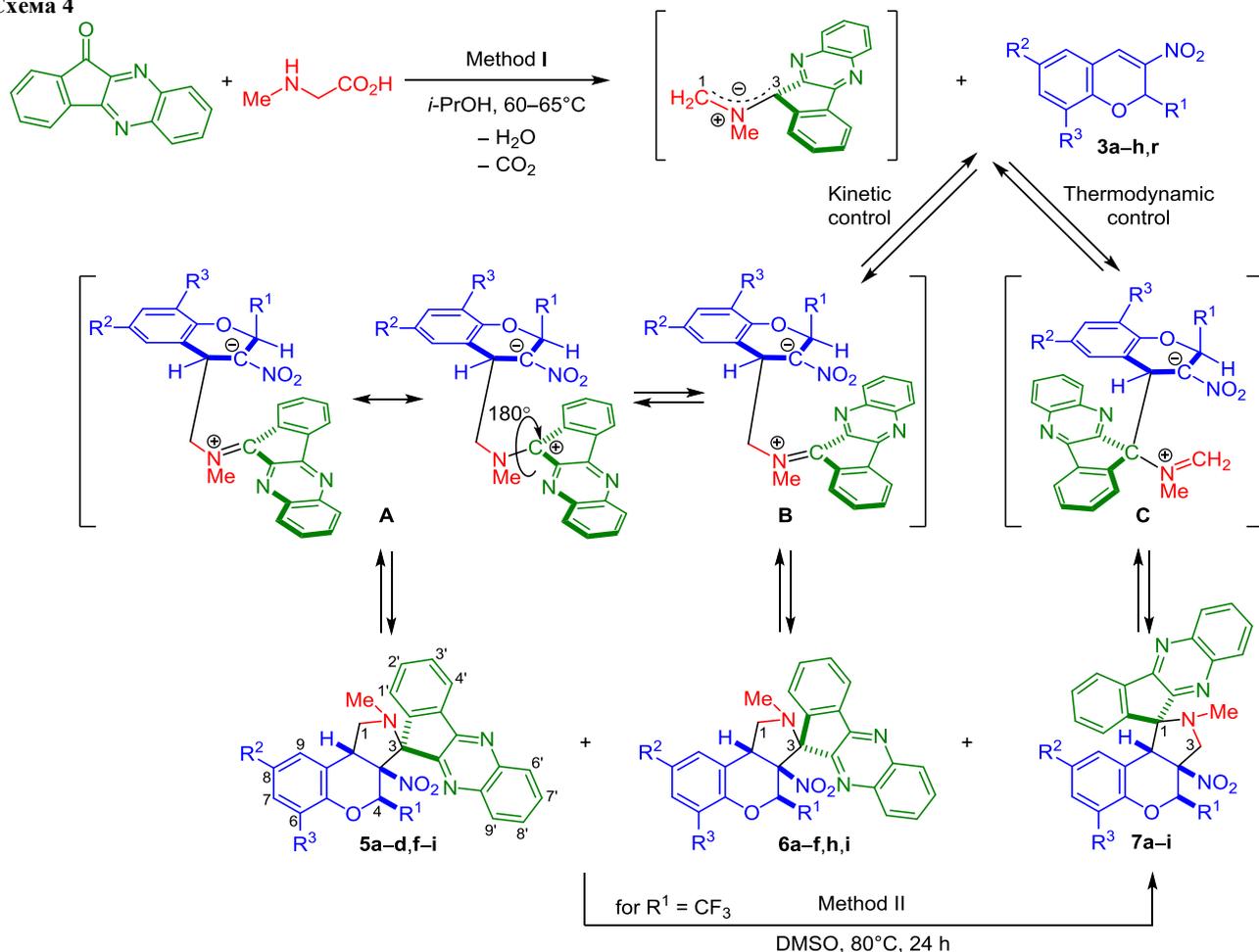
Трехкомпонентная реакция хроменов **3a–h,r** с азометин-илидом из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и саркозина в *i*-PrOH при 60–65 °С в течение 23–46 ч (метод I) привела к получению с выходами 39–74% смесей региоизомерных спиро[хромено[3,4-*c*]пирролизидин-3,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалинов] **5a–d,f,i**, **6a–f,h,i** и спиро[хромено[3,4-*c*]пирролизидин-1,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалинов] **7a–i**, образующихся в результате присоединения илида к хромену атомом C-1 или C-3. Присоединение 1,3-диполя своим менее замещенным атомом C-1, как правило, сопровождалось образованием двух диастереомеров **5** и **6** с противоположными конфигурациями спироатома (схема 4, табл. 2).

Максимальные выходы продуктов наблюдались в реакциях с хроменами **3g,h** с двумя акцепторными заместителями в положениях 6 и 8. Увеличение времени и температуры реакции существенно изменяло соотношение изомеров и мало влияло на общий выход продуктов. В EtOH реакция сопровождалась образованием соединений неуставленного строения и сильным осмолением, что заметно осложняло выделение целевых продуктов. Так, в реакции с хроменом **3b** из реакционной смеси после очистки колоночной хроматографией удалось получить только изомер **7b** с выходом 12%. Менее растворимые в *i*-PrOH изомеры **5d,h** и **6a–d** были выделены из реакционных смесей обычным фильтрованием и очищены от примесей других изомеров перекристаллизацией.

Следует отметить, что в аналогичных условиях получить продукты **5–7** из 2-(трихлорметил)-2*H*-хроменов **3i–q** нам не удалось – во всех случаях происходило сильное осмоление. По-видимому, это связано с отщеплением молекулы HCl от хроменов **3i–q** под действием основного илида и последующим образованием неустойчивых 2-(дихлорметилден)-2*H*-хроменов. Похожий процесс мы наблюдали ранее в реакциях 3-нитро-2-(трихлорметил)-2*H*-хроменов с азидом натрия¹³ и азометин-илидом из пролина и нингидрина.^{11b}

Изучение поведения соединения **6c** в DMSO-*d*₆ при комнатной температуре в ампуле ЯМР спектрометра методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F показало, что уже

Схема 4

Таблица 2. Выходы и соотношения изомерных спирохромено[3,4-*c*]пирролидинов 5–7*

Хроман	R ¹	R ²	R ³	Время, ч		Аддукт		Соотношение 5:6:7**		Выход, мг (%)	
				Метод I	Метод II	Метод I	Метод II	Метод I	Метод II	Метод I	Метод II
3a	CF ₃	H	H	24		5a + 6a + 7a		35:42:23		197 (39)	
3a	CF ₃	H	H	41	24	5a + 6a + 7a	7a	7:65:28	0:0:100	228 (44)	272 (54)
3b	CF ₃	Me	H	24		5b + 6b + 7b		36:46:18		213 (41)	
3b	CF ₃	Me	H	24***	24	5b + 6b + 7b	7b	17:23:60	0:0:100	161 (31)	197 (38)
3b	CF ₃	Me	H	24*4		7b		0:0:100		62 (12)	
3c	CF ₃	MeO	H	23		5c + 6c + 7c		20:80:0		230 (43)	
3c	CF ₃	MeO	H	46	24	5c + 6c + 7c	5c + 6c + 7c	5:67:28	6:6:88	241 (45)	321 (60)
3d	CF ₃	H	EtO	24		5d + 6d + 7d		71:10:19		225 (41)	
3d	CF ₃	H	EtO	36	24	5d + 6d + 7d	5d + 6d + 7d	1:82:17	4:4:92	252 (46)	192 (35)
3e	CF ₃	Cl	H	29	24	6e + 7e	5e + 6e + 7e	0:77:23	4:3:93	259 (48)	345 (64)
3f	CF ₃	Br	H	30	24	5f + 6f + 7f	5f + 6f + 7f	1:79:20	3:3:94	274 (47)	327 (56)
3g	CF ₃	Br	Br	34	24	5g + 7g	5g + 6g + 7g	23:0:77	1:1:98	409 (74)	392 (71)
3h	CF ₃	NO ₂	NO ₂	26	24	5h + 6h + 7h	7h	57:8:35	0:0:100	434 (73)	505 (85)
3r	Ph	H	H	24	24	5i + 6i + 7i	5i + 6i + 7i	27:18:55	31:16:53	323 (63)	313 (61)
3r	Ph	H	H	33	24	5i + 6i + 7i	–	24:13:63	–	282 (55)	–

* Метод I: 1.0 ммоль хромана **3a–h,r**, 232 мг (1.0 ммоль) 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она, 134 мг (1.5 ммоль) саркозина, 5 мл *i*-PrOH, перемешивание при 60–65 °C. Метод II: 0.2 ммоль изомера **5d,h**, **6a–e** или смеси изомеров **6f:7f** (80:20), **5g:7g** (23:77), **5i:6i:7i** (27:18:55), 3 мл ДМСО, перемешивание при 80 °C.

** По данным спектров ЯМР ¹H и ¹⁹F неочищенных смесей продуктов.

*** Реакция была проведена при 75 °C.

*4 Реакция была проведена в EtOH.

через 1 сут в растворе присутствовало 14% изомера **5c**. Через 3 сут его содержание увеличилось до 42% и началось образование хромена **3c**. Через 7 сут количество изомера **6c** уменьшилось более чем вдвое, а содержание хромена **3c** возросло до 2%. Через 14 сут соотношение **5c:6c:3c** составило 52:44:4 и практически не изменялось в течение следующих 7 сут (рис. 3). Изомеризация **6c**→**5c** становится возможной если предположить, что оба продукта находятся в равновесии с цвиттер-ионными интермедиатами **A**, **B** и переходят друг в друга в результате поворота вокруг связи C(3)–N (схема 4).

Установление равновесия между продуктами **5c**, **6c** и хроменом **3c** указывает на обратимость реакции хроменов **3** с азометин-илидом из саркозина. Так, после выдерживания индивидуальных изомеров хромено[3,4-*c*]-пирролидинов **5d,h**, **6a–e** или смесей состава **6f:7f** (80:20) и **5g:7g** (23:77) в растворе ДМСО при 80 °С в течение 24 ч (метод II) и очистки колоночной хроматографией от примесей других изомеров и исходного хромена **3**, всегда присутствующего в реакционной смеси, были получены соединения **7a–h** с выходами 35–85% (схема 4, табл. 2). Следовательно изомеры **5a–h** и **6a–h** являются продуктами кинетического контроля, способными при нагревании переходить в термодинамически более стабильные изомеры **7a–h**. Нагревание индивидуального изомера **7g** в аналогичных условиях в течение 48 ч привело к образованию смеси **6g:7g:3g** в соотношении 10:88:2, что подтверждает наше предположение о большей термодинамической стабильности продуктов **7** и обратимости процесса циклоприсоединения. В то же время нагревание смеси **5i:6i:7i** в соотношении 27:18:55, полученной из 3-нитро-2-фенил-2*H*-хромена (**3r**), в растворе ДМСО при 80 °С в течение 24 ч практически не повлияло на соотношение изомеров (**5i:6i:7i** = 31:16:53). В этом случае смещение равновесия в сторону более стабильного изомера **7i** происходит уже в условиях метода I и, по-видимому, связано с его меньшей растворимостью в *i*-PrOH по сравнению с изомерами **5i** и **6i**.

Таким образом, взаимодействие хроменов **3a–h,r** с азометин-илидом из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и саркозина происходит в две стадии и представляет собой тандем реакций Михаэля и Манниха. Присоединение илида к хромену приводит к образованию цвиттер-ионных интермедиатов **A**, **B** и **C**, которые далее циклизуются в соответствующие продукты **5–7** (схема 4). В реакциях с кинетическим контролем 1,3-диполь атакует атом С-4 хромена менее замещенным атомом С-1, тогда как при термодинамическом контроле более выгодным оказывается присоединение атомом С-3. Столь разное поведение азометин-илидов, вероятно, обусловлено различным пространственным экранированием нуклеофильных центров диполя (атомы С-1 и С-3) в илиде из саркозина. В пролиновом илиде стерический фактор нивелируется, и реакция протекает согласованно в соответствии с полярностью диполя и диполярофила.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **5a–d,f–i** слабополюсный протон группы 1-CH_В проявляется в виде

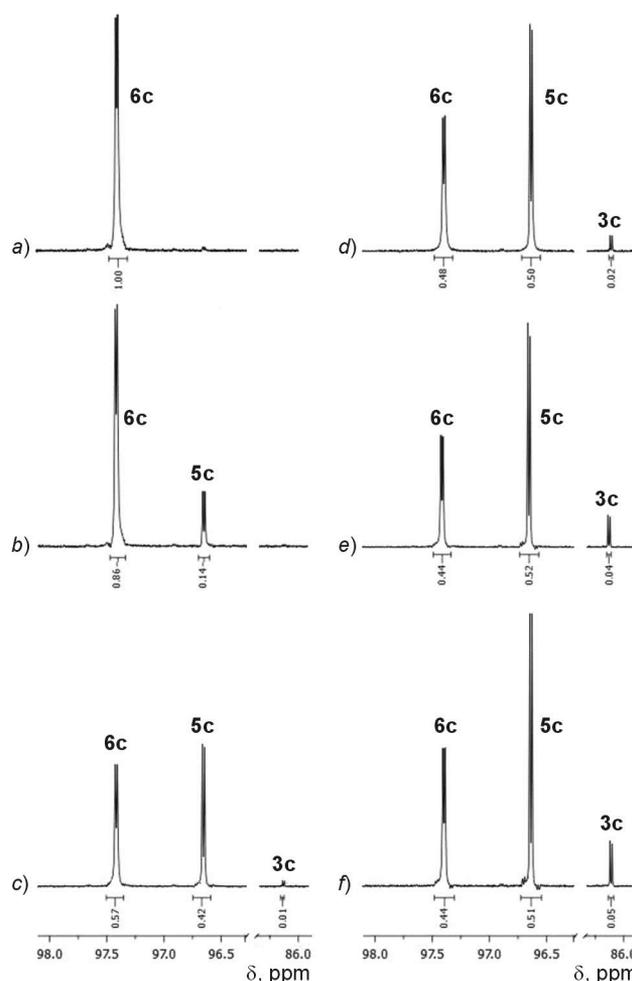


Рисунок 3. Спектры ЯМР ¹⁹F смеси изомеров **6c** и **5c** через а) 3 мин, б) 1 сут, в) 3 сут, д) 7 сут, е) 14 сут и ф) 21 сут после растворения соединения **6c** в ДМСО-*d*₆ при 25 °С.

дублета дублетов при 4.62–4.69 м. д. с КССВ ²*J* = 9.1–9.8 и ³*J* = 7.0–7.3 Гц. Из-за отсутствия спин-спинового взаимодействия между сильнополюсным протоном 1-CH_A и бензильным протоном 9b-CH оба сигнала представляют собой дублеты в области 3.11–3.31 и 4.96–5.44 м. д. соответственно. Ввиду близких КССВ оба протона группы 1-CH₂ и протон 9b-CH соединений **6a–f** проявляются в виде триплетов при 3.64–3.68, 4.14–4.18 и 4.94–5.05 м. д. с КССВ 8.6–8.9 Гц. Спектры регио-изомерных продуктов **7a–i** содержат синглет бензильного протона 9b-CH в области 4.77–5.28 м. д. и два дублета диастереотопных протонов метиленовой группы при 3.96–4.10 и 4.67–4.74 м. д. с КССВ ²*J* = 12.0–12.7 Гц. Сигнал протона 4-CH в изомерах **7a–i** смещен в слабое поле относительно сигнала этого же протона в соединениях **5** и **6** на 0.76–1.04 и 0.42–1.07 м. д. соответственно. Как и в соединениях **4a–r**, ароматический протон Н-9 (протон Н-1 в аддуктах **4a–r**) в изомерах **7a–i** экранирован бензольным циклом инденового фрагмента, и его сигнал смещен в сильное поле относительно соседних протонов Н-6,7,8. Дублеты трифторметильной группы в спектрах ЯМР ¹⁹F соединений **5a–h**, **6a–h** и **7a–h** лежат в узкой области 95.6–96.6, 97.4–98.0

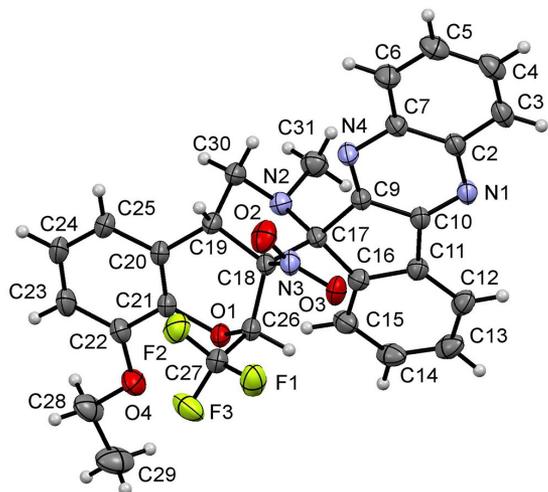


Рисунок 4. Молекулярная структура соединения **5d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

и 90.3–90.5 м. д. соответственно, что позволяет довольно легко обнаружить и идентифицировать каждый из изомеров в смеси с другими изомерами.

Стереохимия спиро[хромено[3,4-*c*]пирролидин-индено[1,2-*b*]хиноксалинов] **5–7** надежно подтверждена методом РСА кристаллов соединений **5d**, **6c** и **7e** (рис. 4–6).

Таким образом, разработаны регио- и стереоселективные методы синтеза спирохромено[3,4-*c*]пирролидинов и спирохромено[3,4-*a*]пирролизидинов, основанные на трехкомпонентной реакции 3-нитро-2*H*-хроменов с азотин-идами из 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и α -аминокислот. Присоединение идида из пролина по двойной связи хроменов происходит согласованно. Аналогичный процесс с участием идида из саркозина протекает по цвиттер-ионному механизму как тандем реакций Михаэля и Манниха. Полученные продукты содержат фармакофорный индено[1,2-*b*]хиноксалиновый фрагмент при спироатоме и представляют несомненный интерес для медицинской химии.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (кристалл ZnSe). Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записаны на спектрометрах Bruker Avance DRX-400 (400 МГц (соединения **4f**, **p**, **q**) и 376 МГц (соединение **4f**) соответственно) и Bruker Avance 500 (500 (соединения **4a–e**, **g–o**, **r**, **5a–d**, **f–i**, **6a–f**, **h, i** и **7a–i**) и 471 МГц (соединения **5a–h**, **6a–h** и **7a–h**) соответственно) в $\text{DMSO-}d_6$, внутренние стандарты: TMS и C_6F_6 . Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 400 и Bruker Avance 500 (101 МГц (соединения **4c**, **e**, **f**, **h**, **l–n**, **q**) и 126 МГц (соединения **4a**, **b**, **d**, **g**, **i–k**, **o**, **p**, **r**, **5a–d**, **h**, **6a–e**, **h** и **7a–h**) соответственно) в $\text{DMSO-}d_6$, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя (39.52 м. д.). Масс-спектры высокого разрешения (ионизация электрораспылением) зарегистрированы на приборе Bruker maXis Impact HD.

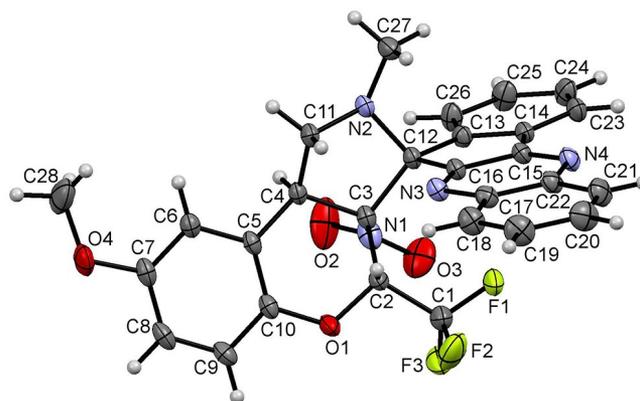


Рисунок 5. Молекулярная структура соединения **6c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

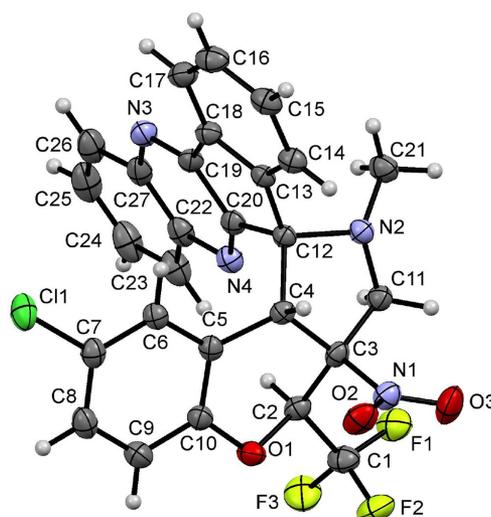


Рисунок 6. Молекулярная структура соединения **7e** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 20% вероятностью.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PerkinElmer 2400. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP40.

Исходные 3-нитро-2*H*-хромены **3a–g** получены по известным методикам.¹⁴

Синтез спирохромено[3,4-*a*]пирролизидинов 4a–r (общая методика). Смесь 0.5 ммоль хромена **3a–g**, 116 мг (0.5 ммоль) 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и 86 мг (0.75 ммоль) пролина в 3 мл EtOH перемешивают при 55 °С в течение 3–10 ч (табл. 1). Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают последовательно H_2O (5×1 мл), EtOH (3×1 мл) и H_2O (5×1 мл) и сушат при 80 °С.

(**6S***, **6aS***, **6bS***, **11S***, **11aR***)-**6a**-Нитро-6-(трифторметил)-**6a**, **6b**, **7**, **8**, **9**, **11a**-гексагидро-**6H**-спиро[хромено[3,4-*a*]пирролизин-11,11'-индено[1,2-*b*]хиноксалин] (**4a**). Выход 225 мг (85%), белый порошок, т. пл. 209–210 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1555, 1486, 1455, 1337.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.74–2.85 (6H, м, 3CH_2); 4.51 (1H, т, $J = 7.7$, 6b-CH); 5.31 (1H, с, 11a-CH); 5.93 (1H, д, $J = 7.9$, H-1); 6.46–6.51 (1H, м, H-2); 6.84–6.91 (2H, м, H-3,4); 7.01 (1H, к, $J = 6.6$, 6-CH); 7.74–7.83 (4H, м, H Ar); 7.88 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 8.02 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.17 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.19 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.5; 27.8; 47.1; 51.5; 68.3; 73.9; 75.0 (к, $^2J = 31.7$, C-6); 92.2; 116.4; 122.3; 122.7; 123.1 (к, $^1J = 282.6$, CF_3); 125.1; 126.7; 128.6; 128.8; 129.9; 130.5; 131.1; 133.0; 133.5; 136.9; 137.4; 139.6; 141.3; 144.9; 151.0; 152.8; 161.6. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 94.5 (уш. с, CF_3). Найдено, %: C 63.50; H 4.11; N 10.14. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 63.50; H 4.23; N 10.21.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Метил-6a-нитро-6-(трифторметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4b). Выход 229 мг (84%), белый порошок, т. пл. 178–179 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1552, 1501, 1335. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.86 (3H, с, CH_3); 1.75–2.90 (6H, м, 3CH_2); 4.64 (1H, т, $J = 7.5$, 6b-CH); 5.27 (1H, с, 11a-CH); 5.68 (1H, уш. с, H-1); 6.68 (1H, д, $J = 8.3$, $J = 1.5$, H-3); 6.76 (1H, д, $J = 8.3$, H-4); 6.94 (1H, к, $J = 6.5$, 6-CH); 7.73–7.84 (4H, м, H Ar); 7.88 (1H, т, $J = 7.5$, $J = 0.8$, H Ar); 8.04 (1H, д, $J = 8.1$, $J = 1.5$, H Ar); 8.17 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.21 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 19.9; 24.6; 27.8; 47.1; 51.8; 68.4; 73.8; 75.1 (к, $^2J = 32.0$, C-6); 92.5; 116.2; 117.9; 122.2; 123.2 (к, $^1J = 282.2$, CF_3); 125.4; 126.7; 128.7; 128.8; 129.4; 130.0; 130.5; 131.1; 131.4; 133.1; 137.5; 139.6; 141.4; 145.0; 149.0; 152.9; 161.5. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 94.7 (уш. с, CF_3). Найдено, m/z : 545.1795 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 545.1795.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Метокси-6a-нитро-6-(трифторметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4c). Выход 255 мг (91%), белый порошок, т. пл. 179–180 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1553, 1498, 1336. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.76–2.97 (6H, м, 3CH_2); 3.34 (3H, с, OCH_3); 4.68 (1H, т, $J = 7.1$, 6b-CH); 5.32 (1H, с, 11a-CH); 5.41 (1H, д, $J = 2.9$, H-1); 6.47 (1H, д, $J = 9.0$, $J = 2.9$, H-3); 6.82 (1H, д, $J = 9.0$, H-4); 6.86 (1H, к, $J = 6.7$, 6-CH); 7.74–7.85 (4H, м, H Ar); 7.90 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 8.06 (1H, д, $J = 8.1$, $J = 1.4$, H Ar); 8.20 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.21 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.6; 27.6; 47.0; 52.3; 54.6; 68.6; 73.5; 75.5 (к, $^2J = 32.7$, C-6); 93.0; 99.5; 109.3; 114.7; 117.4; 119.0; 122.3; 122.8; 123.2 (к, $^1J = 282.0$, CF_3); 128.7; 128.9; 130.0; 130.6; 131.2; 133.1; 139.5; 141.4; 144.9; 145.1; 152.9; 153.9; 161.3. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 94.9 (уш. с, CF_3). Найдено, m/z : 561.1738 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 561.1744.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6a-Нитро-6-(трифторметил)-4-этоксигидро-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4d). Выход 221 мг (77%), белый порошок, т. пл. 187–188 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1553, 1470, 1336. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.18 (3H, т,

$J = 7.0$, OCH_2CH_3); 1.74–2.84 (6H, м, 3CH_2); 3.85 (1H, д, к, $J = 10.0$, $J = 7.0$, OCH_A); 3.87 (1H, д, к, $J = 10.0$, $J = 7.0$, OCH_B); 4.67 (1H, т, $J = 7.2$, 6b-CH); 5.32 (1H, с, 11a-CH); 5.50 (1H, д, $J = 7.8$, H-1); 6.38 (1H, т, $J = 8.0$, H-2); 6.56 (1H, д, $J = 8.2$, $J = 1.0$, H-3); 6.84 (1H, к, $J = 6.6$, 6-CH); 7.73–7.83 (4H, м, H Ar); 7.87 (1H, т, $J = 7.6$, $J = 1.1$, H Ar); 8.03 (1H, д, $J = 8.1$, $J = 1.6$, H Ar); 8.16 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar); 8.19 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.4; 24.6; 27.4; 46.6; 52.0; 64.3; 68.6; 73.9; 75.2 (к, $^2J = 32.1$, C-6); 92.8; 113.3; 116.5; 119.5; 122.3; 122.6; 123.2 (к, $^1J = 281.9$, CF_3); 126.6; 128.7; 128.8; 129.9; 130.5; 131.1; 133.0; 137.3; 139.6; 141.3 (2C); 145.2; 146.9; 153.0; 161.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 95.1 (уш. с, CF_3). Найдено, m/z : 575.1893 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 575.1901.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6a-Нитро-6-(трифторметил)-2-хлор-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4e). Выход 237 мг (84%), белый порошок, т. пл. 184–185 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1556, 1480, 1406, 1334. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.76–2.86 (6H, м, 3CH_2); 4.62 (1H, т, $J = 7.4$, 6b-CH); 5.35 (1H, с, 11a-CH); 5.85 (1H, д, $J = 2.2$, H-1); 6.93 (1H, д, $J = 8.9$, H-4); 6.95 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.2$, H-3); 7.07 (1H, к, $J = 6.6$, 6-CH); 7.75–7.85 (4H, м, H Ar); 7.90 (1H, т, $J = 7.6$, $J = 1.1$, H Ar); 8.06 (1H, д, $J = 8.1$, $J = 1.5$, H Ar); 8.17 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar); 8.22 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.4; 27.6; 46.8; 51.3; 68.3; 73.6; 75.0 (к, $^2J = 31.9$, C-6); 91.6; 118.1; 120.2; 121.4; 122.1; 122.8 (к, $^1J = 282.4$, CF_3); 124.7; 126.0; 126.6; 128.4; 128.5; 128.7; 129.8; 131.1; 132.9; 137.3; 139.5; 141.3; 144.3; 149.8; 152.6; 161.0. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 95.4 (уш. с, CF_3). Найдено, m/z : 565.1242 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{ClF}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 565.1249.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Бром-6a-нитро-6-(трифторметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4f). Выход 238 мг (78%), белый порошок, т. пл. 166–167 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1556, 1475, 1337. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.72–2.89 (6H, м, 3CH_2); 4.62 (1H, т, $J = 7.3$, 6b-CH); 5.34 (1H, с, 11a-CH); 5.99 (1H, д, $J = 2.1$, H-1); 6.87 (1H, д, $J = 8.8$, H-4); 7.02–7.10 (2H, м, H-3, 6-CH); 7.74–7.86 (4H, м, H Ar); 7.90 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 8.07 (1H, д, $J = 8.1$, $J = 1.6$, H Ar); 8.16 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 8.22 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.6; 28.0; 47.5; 50.9; 68.3; 74.1; 74.9 (к, $^2J = 32.1$, C-6); 91.3; 113.9; 118.7; 120.8; 122.3; 123.0 (к, $^1J = 281.2$, CF_3); 127.1; 127.8; 128.7; 128.9; 130.2; 130.8; 131.4; 131.6; 133.1; 137.5; 139.6; 141.5; 144.4; 150.2; 152.8; 161.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 94.4 (уш. с, CF_3). Найдено, m/z : 609.0719 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrF}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 609.0723.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2,4-Дибром-6a-нитро-6-(трифторметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4g). Выход 299 мг (87%), белый порошок, т. пл. 198–199 °C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1554, 1451, 1337. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.77–2.76 (6H, м, 3CH_2); 4.63 (1H, д, $J = 8.3$, $J = 6.8$, 6b-CH);

5.42 (1H, с, 11a-CH); 6.00 (1H, д, $J = 2.2$, H-1); 7.13 (1H, к, $J = 6.6$, 6-CH); 7.43 (1H, д, $J = 2.2$, H-3); 7.76–7.84 (4H, м, H Ar); 7.89 (1H, т, д, $J = 7.6$, $J = 1.1$, H Ar); 8.05 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 1.6$, H Ar); 8.13 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.19 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.6; 27.7; 46.9; 51.1; 68.3; 73.9; 75.0 (к, $^2J = 32.5$, C-6); 90.6; 111.2; 113.9; 122.2; 122.4; 122.7 (к, $^1J = 282.6$, CF₃); 126.9; 127.2; 128.5; 128.8; 130.1; 130.7; 131.3; 133.1; 133.8; 137.3; 139.7; 141.4; 144.3; 147.1; 152.6; 161.2. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 94.4 (уш. с, CF₃). Найдено, %: C 50.63; H 2.70; N 7.92. C₂₉H₁₉Br₂F₃N₄O₃. Вычислено, %: C 50.61; H 2.78; N 8.14.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2,4,6a-Тринитро-6-(трифторметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4h). Выход 242 мг (78%), серый порошок, т. пл. 170–171 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1552, 1542, 1508, 1470, 1415, 1339. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.77–2.79 (6H, м, 3CH₂); 4.62 (1H, д, д, $J = 8.4$, $J = 6.6$, 6b-CH); 5.70 (1H, с, 11a-CH); 7.03 (1H, д, $J = 2.7$, H-1); 7.71 (1H, к, $J = 6.2$, 6-CH); 7.77–7.88 (4H, м, H Ar); 7.94 (1H, т, д, $J = 7.6$, $J = 1.2$, H Ar); 8.00–8.04 (1H, м, H Ar); 8.17–8.21 (2H, м, H Ar); 8.42 (1H, д, $J = 2.7$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 24.6; 28.1; 47.7; 49.7; 68.1; 74.3; 75.6 (к, $^2J = 32.9$, C-6); 89.4; 120.5; 122.3 (к, $^1J = 282.4$, CF₃); 122.5; 122.6; 124.4; 127.2; 128.7; 128.9; 130.2; 130.9; 131.6; 133.2; 137.5; 137.7; 139.8; 140.4; 141.5; 143.3; 148.1; 152.5; 161.0. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: 93.8 (уш. с, CF₃). Найдено, m/z : 621.1337 [M+H]⁺. C₂₉H₂₀F₃N₆O₇. Вычислено, m/z : 621.1340.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6a-Нитро-6-(трихлорметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4i). Выход 238 мг (82%), белый порошок, т. пл. 173–174 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1548, 1490, 1457, 1335. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.70–2.69 (6H, м, 3CH₂); 5.13 (1H, д, д, $J = 9.3$, $J = 6.1$, 6b-CH); 5.26 (1H, с, 11a-CH); 5.92 (1H, д, $J = 7.8$, H-1); 6.47 (1H, т, $J = 7.7$, H-2); 6.82 (1H, д, $J = 7.8$, H-4); 6.88 (1H, т, $J = 7.7$, H-3); 7.25 (1H, с, 6-CH); 7.72–7.90 (5H, м, H Ar); 8.02 (1H, д, д, $J = 7.6$, $J = 1.9$, H Ar); 8.14 (1H, д, $J = 7.9$, H Ar); 8.18 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.1; 28.6; 45.8; 53.1; 68.8; 72.9; 83.0; 92.6; 96.5; 115.9; 122.1; 122.2; 124.6; 126.3; 128.7; 128.9; 129.8; 130.9; 131.5; 132.8; 133.8; 136.5; 137.4; 139.5; 141.3; 144.5; 150.8; 152.6; 161.3. Найдено, %: C 59.14; H 3.76; N 9.51. C₂₉H₂₁Cl₃N₄O₃·0.5H₂O. Вычислено, %: C 59.15; H 3.77; N 9.51.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Метил-6a-нитро-6-(трихлорметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4j). Выход 258 мг (87%), белый порошок, т. пл. 174–175 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1546, 1502, 1333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.68 (3H, с, CH₃); 1.73–2.71 (6H, м, 3CH₂); 5.13 (1H, д, д, $J = 9.3$, $J = 6.0$, 6b-CH); 5.20 (1H, с, 11a-CH); 5.66 (1H, уш. с, H-1); 6.68 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 1.5$, H-3); 6.71 (1H, д, $J = 8.3$, H-4); 7.16 (1H, с, 6-CH); 7.73–7.86 (4H, м, H Ar); 7.87 (1H, т, д, $J = 7.6$, $J = 1.1$, H Ar); 8.04 (1H, д, д, $J = 7.9$, $J = 1.4$, H Ar); 8.13 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar);

8.19 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.9; 24.3; 28.7; 45.9; 53.4; 69.0; 72.9; 83.1; 92.7; 96.6; 115.8; 122.1; 122.3; 125.0; 126.4; 128.6; 128.8; 129.9; 130.5; 131.0; 133.0; 134.0; 136.6; 137.5; 139.6; 141.8; 145.2; 149.8; 153.0; 161.4. Найдено, m/z : 593.0904 [M+H]⁺. C₃₀H₂₄Cl₃N₄O₃. Вычислено, m/z : 593.0909.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Метокси-6a-нитро-6-(трихлорметил)-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4k). Выход 207 мг (68%), белый порошок, т. пл. 187–188 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1543, 1498, 1463, 1333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.69–2.76 (6H, м, 3CH₂); 3.16 (3H, с, OCH₃); 5.13 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 6.2$, 6b-CH); 5.25 (1H, с, 11a-CH); 5.41 (1H, д, $J = 2.8$, H-1); 6.46 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.8$, H-3); 6.77 (1H, д, $J = 8.9$, H-4); 7.05 (1H, с, 6-CH); 7.75–7.91 (5H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 8.16 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.20 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.3; 28.5; 45.5; 51.1; 54.5; 69.0; 72.6; 83.6; 93.1; 96.5; 99.1; 108.8; 114.6; 117.1; 119.2; 122.2; 122.3; 128.6; 128.9; 130.0; 130.6; 131.1; 133.1; 139.5; 141.4; 145.1; 145.5; 153.0; 153.7; 161.1. Найдено, m/z : 609.0845 [M+H]⁺. C₃₀H₂₄Cl₃N₄O₄. Вычислено, m/z : 609.0858.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6a-Нитро-6-(трихлорметил)-4-этокси-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4l). Выход 206 мг (66%), белый порошок, т. пл. 175–176 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1550, 1472, 1337. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.14 (3H, т, $J = 7.0$, OCH₂CH₃); 1.71–2.66 (6H, м, 3CH₂); 3.86 (2H, к, $J = 7.0$, OCH₂CH₃); 5.12 (1H, д, д, $J = 9.4$, $J = 6.1$, 6b-CH); 5.25 (1H, с, 11a-CH); 5.50 (1H, д, $J = 7.8$, H-1); 6.36 (1H, т, $J = 8.0$, H-2); 6.55 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.1$, H-3); 7.11 (1H, с, 6-CH); 7.74–7.81 (4H, м, H Ar); 7.85 (1H, т, д, $J = 7.6$, $J = 1.1$, H Ar); 8.03 (1H, д, д, $J = 8.1$, $J = 1.7$, H Ar); 8.12 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.17 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.6; 24.3; 28.6; 45.8; 53.4; 64.8; 69.0; 72.9; 83.3; 92.7; 96.6; 114.4; 116.6; 119.6; 122.3; 122.9; 126.4; 128.7; 128.9; 130.0; 130.6; 131.0; 133.1; 137.5; 139.6; 141.0; 141.4; 145.3; 146.7; 153.0; 161.4. Найдено, m/z : 623.1004 [M+H]⁺. C₃₁H₂₆Cl₃N₄O₄. Вычислено, m/z : 623.1014.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6a-Нитро-6-(трихлорметил)-2-хлор-6a,6b,7,8,9,11a-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-a]пирролизин-11,11'-индено[1,2-b]-хиноксалин] (4m). Выход 286 мг (93%), белый порошок, т. пл. 197–198 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1546, 1480, 1334. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73–2.70 (6H, м, 3CH₂); 5.14 (1H, д, д, $J = 9.6$, $J = 6.1$, 6b-CH); 5.27 (1H, с, 11a-CH); 5.83 (1H, д, $J = 2.5$, H-1); 6.86 (1H, д, $J = 8.8$, H-4); 6.94 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.5$, H-3); 7.32 (1H, с, 6-CH); 7.76–7.91 (5H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.4$, H Ar); 8.14 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.20 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.3; 28.9; 46.6; 52.4; 68.8; 73.5; 82.7; 91.5; 96.3; 117.9; 120.3; 122.3; 122.4; 124.4; 125.5; 126.8; 128.6; 128.9; 129.3; 130.3; 131.3; 132.9; 137.6; 139.7; 141.4; 144.5; 150.2; 152.8; 161.4. Найдено, m/z : 613.0353 [M+H]⁺. C₂₉H₂₁Cl₄N₄O₃. Вычислено, m/z : 613.0362.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2-Бром-6а-нитро-6-(трихлорметил)-6а,6b,7,8,9,11а-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4n). Выход 250 мг (76%), белый порошок, т. пл. 195–196 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1545, 1477, 1333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73–2.71 (6H, м, 3CH₂); 5.14 (1H, д, д, $J = 9.7$, $J = 5.9$, 6b-CH); 5.27 (1H, с, 11a-CH); 5.96 (1H, д, $J = 2.5$, H-1); 6.80 (1H, д, $J = 8.7$, H-4); 7.05 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, H-3); 7.32 (1H, с, 6-CH); 7.76–7.91 (5H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, д, $J = 8.1$, $J = 1.6$, H Ar); 8.14 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.20 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.4; 28.9; 46.6; 52.3; 68.8; 73.5; 82.6; 91.5; 96.3; 113.3; 118.3; 120.8; 122.2; 126.8; 127.4; 128.6; 128.9; 130.2; 130.7; 131.3; 131.5; 133.2; 137.6; 139.7; 141.5; 144.5; 150.7; 152.8; 161.4. Найдено, m/z : 656.9851 [M+H]⁺. C₂₉H₂₁BrCl₃N₄O₃. Вычислено, m/z : 656.9857.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2,4-Дибром-6а-нитро-6-(трихлорметил)-6а,6b,7,8,9,11а-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4o). Выход 321 мг (87%), белый порошок, т. пл. 181–182 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1553, 1492, 1453, 1334. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.72–2.68 (6H, м, 3CH₂); 5.14 (1H, д, д, $J = 9.1$, $J = 6.6$, 6b-CH); 5.34 (1H, с, 11a-CH); 5.95 (1H, с, H-1); 7.43 (1H, с, H-3); 7.46 (1H, с, 6-CH); 7.76–7.91 (5H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.11 (1H, д, $J = 7.9$, H Ar); 8.19 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.4; 29.0; 47.2; 51.9; 68.6; 74.0; 82.8; 90.9; 96.0; 110.8; 113.2; 121.9; 122.2; 126.7; 127.0; 128.5; 128.9; 130.2; 130.8; 131.4; 133.1; 133.7; 137.6; 139.8; 141.5; 144.1; 147.6; 152.6; 161.4. Найдено, m/z : 734.8940 [M+H]⁺. C₂₉H₂₀Br₂Cl₃N₄O₃. Вычислено, m/z : 734.8942.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2,6а-Динитро-6-(трихлорметил)-6а,6b,7,8,9,11а-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4p). Выход 287 мг (92%), белый порошок, т. пл. 192–193 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1550, 1522, 1480, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73–2.74 (6H, м, 3CH₂); 5.18 (1H, д, д, $J = 9.9$, $J = 6.2$, 6b-CH); 5.42 (1H, с, 11a-CH); 6.79 (1H, д, $J = 2.6$, H-1); 7.06 (1H, д, $J = 9.1$, H-4); 7.59 (1H, с, 6-CH); 7.74–7.90 (5H, м, H-3, H Ar); 7.93 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 8.01 (1H, д, д, $J = 7.2$, $J = 2.4$, H Ar); 8.14–8.19 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.4; 29.2; 47.4; 51.5; 68.7; 74.2; 82.7; 90.3; 95.8; 119.0; 120.8; 122.4; 124.8; 126.9; 127.1; 128.6; 128.9; 130.1; 130.2; 130.8; 131.4; 133.2; 137.6; 139.7; 141.0; 141.5; 144.0; 152.6; 161.5. Найдено, %: С 56.04; Н 3.23; N 11.16. C₂₉H₂₀Cl₃N₅O₅. Вычислено, %: С 55.74; Н 3.23; N 11.21.

(6S*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-2,4,6а-Тринитро-6-(трихлорметил)-6а,6b,7,8,9,11а-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]-хиноксалин] (4q). Выход 315 мг (94%), светло-желтый порошок, т. пл. 193–194 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1542, 1470, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.69–2.70 (6H, м, 3CH₂); 5.18 (1H, д, д, $J = 10.1$, $J = 6.0$, 6b-CH); 5.65 (1H, с, 11a-CH); 7.01 (1H, д, $J = 2.6$, H-1); 7.77–7.92 (5H, м, 6-CH, H Ar); 7.94 (1H, т, д, $J = 7.7$,

$J = 1.0$, H Ar); 8.01 (1H, д, д, $J = 6.9$, $J = 2.8$, H Ar); 8.13–8.18 (2H, м, H Ar); 8.41 (1H, д, $J = 2.6$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.4; 29.2; 48.0; 50.2; 68.5; 74.5; 82.2; 89.0; 95.0; 120.4; 121.9; 122.4; 123.7; 127.3; 128.6; 128.9; 130.3; 130.9; 131.6; 133.1; 137.2; 137.7; 139.8; 140.0; 141.6; 143.2; 148.1; 152.4; 161.3. Найдено, %: С 52.11; Н 2.85; N 12.33. C₂₉H₁₉Cl₃N₆O₇. Вычислено, %: С 52.00; Н 2.86; N 12.55.

(6R*,6aS*,6bS*,11S*,11aR*)-6а-Нитро-6-фенил-6а,6b,7,8,9,11а-гексагидро-6H-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (4r). Выход 230 мг (87%), светло-желтый порошок, т. пл. 214–215 °С (с разл.) (т. пл. 185–187 °С (EtOH–CHCl₃, 9:1)¹⁰). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1538, 1509, 1486, 1452, 1336. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.64–2.61 (6H, м, 3CH₂); 4.21 (1H, т, $J = 7.9$, 6b-CH); 5.07 (1H, с, 11a-CH); 5.94 (1H, д, $J = 8.0$, H-1); 6.37–6.42 (1H, м, H-2); 6.70 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.0$, H-4); 6.77–6.82 (1H, м, H-3); 7.45 (1H, с, 6-CH); 7.48–7.56 (5H, м, H Ph); 7.65–7.90 (5H, м, H Ar); 8.00 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 1.1$, H Ar); 8.05 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 8.19 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.5; 28.7; 47.2; 51.3; 68.2; 75.3; 77.5; 93.9; 116.4; 119.4; 121.3; 122.1; 125.3; 126.6; 127.5 (2C Ph); 128.1; 128.3 (2C Ph); 128.6; 129.0; 129.1; 129.5; 130.2; 130.7; 133.0; 135.2; 137.4; 140.2; 141.3; 146.3; 152.7; 153.2; 162.7. Найдено, %: С 75.82; Н 4.74; N 10.54. C₃₄H₂₆N₄O₃. Вычислено, %: С 75.82; Н 4.87; N 10.40.

Синтез спирохромено[3,4-с]пирролидинов 5–7 (общая методика). Метод I. Смесь 1.0 ммоль хромена **3a–h,r**, 232 мг (1.0 ммоль) 11H-индено[1,2-б]хиноксалин-11-она и 134 мг (1.5 ммоль) саркозина в 5 мл *i*-PrOH перемешивают при 60–65 °С в течение 23–46 ч (табл. 2). Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют 5 мл H₂O, выпавший осадок отфильтровывают. Объединенные осадки промывают последовательно H₂O (5 × 1 мл), *i*-PrOH (3 × 1 мл) и H₂O (5 × 1 мл) и сушат при 80 °С. Растворимые в *i*-PrOH продукты **5b**, **6b** и **7b** осаждают 5 мл H₂O, осадок отфильтровывают и обрабатывают согласно указанной выше процедуре. Индивидуальные изомеры **5d,h** и **6a–e** получены перекристаллизацией из MeCN или CH₂Cl₂–гексан, 2:1.

Метод II. Раствор 0.2 ммоль индивидуального изомера **5d,h**, **6a–e** или смеси изомеров **6f + 7f** (80:20), **5g + 7g** (23:77) или **5i + 6i + 7i** (27:18:55), полученных по методу I, в 3 мл ДМСО перемешивают при 80 °С в течение 24 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 3 мл H₂O, выпавший осадок отфильтровывают, промывают H₂O (5 × 1 мл) и сушат при 80 °С. Изомеры **7a–h** очищают колоночной хроматографией (SiO₂, элюент CHCl₃) и при необходимости перекристаллизовывают из MeCN.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2-Метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5а), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6а) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифтор-

метил)-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]-пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7а).

Изомер 5а в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.69 (3H, с, CH_3); 3.15 (1H, д, $J = 9.7$, 1- CH_A); 4.66 (1H, д, д, $J = 9.7$, $J = 7.1$, 1- CH_B); 5.03 (1H, д, $J = 7.1$, 9b-CH); 5.42 (1H, к, $J = 6.9$, 4-CH); 7.17 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.0$, H-6); 7.21–7.36 (2H, м, H-7,8); 7.65–8.26 (9H, м, H-9, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 34.1; 61.9; 74.4 (к, $J = 29.8$, C-4); 79.7; 98.0; 116.6; 122.3; 122.7 (к, $J = 290.2$, CF_3); 124.1; 126.9; 127.8; 128.2; 128.8; 128.9; 129.4; 129.9; 130.7; 131.4; 132.5; 138.7; 139.4; 141.7; 142.4; 149.2; 152.9; 160.3 (сигнал одного атома C перекрывается сигналом ДМСО- d_6). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 96.5 (д, $J = 6.9$, CF_3).

Изомер 6а. Светло-желтый порошок, т. пл. 189–190 °С (с разл., MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1557, 1491, 1460, 1388, 1343. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.74 (3H, с, CH_3); 3.66 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_A); 4.16 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_B); 5.05 (1H, т, $J = 8.8$, 9b-CH); 5.88 (1H, к, $J = 6.6$, 4-CH); 6.89 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 1.1$, H-6); 7.25 (1H, т, д, $J = 7.4$, $J = 1.1$, H-8); 7.30 (1H, т, д, $J = 7.6$, $J = 1.3$, H-7); 7.48 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar); 7.61 (1H, д, $J = 7.5$, H-9); 7.69 (1H, т, д, $J = 7.5$, $J = 1.2$, H Ar); 7.73 (1H, т, д, $J = 7.5$, $J = 1.0$, H Ar); 7.79 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 6.9$, $J = 1.2$, H Ar); 7.86 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.2$, H Ar); 7.88 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 6.9$, $J = 1.5$, H Ar); 8.15–8.19 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.4; 41.6; 58.0; 74.6 (к, $J = 31.5$, C-4); 76.9; 100.0; 116.4; 122.0; 122.6 (к, $J = 285.1$, CF_3); 123.0; 123.9; 125.0; 128.4; 128.7; 128.8; 129.3; 129.8; 130.9; 131.3; 132.4; 137.4; 139.2; 141.6; 143.4; 150.9; 153.4; 158.8. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 97.4 (д, $J = 6.6$, CF_3). Найдено, %: C 64.28; H 3.74; N 11.08. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 64.28; H 3.80; N 11.11.

Изомер 7а. Белый порошок, т. пл. 240–241 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.81 (3H, с, CH_3); 3.96 (1H, д, $J = 12.4$, 3- CH_A); 4.68 (1H, д, $J = 12.4$, 3- CH_B); 4.88 (1H, с, 9b-CH); 5.96 (1H, д, $J = 7.9$, H-9); 6.43 (1H, к, $J = 5.7$, 4-CH); 6.50–6.58 (1H, м, H-8); 6.90–6.99 (2H, м, H-6,7); 7.73–7.88 (4H, м, H Ar); 7.98 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.05 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.16–8.22 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.3; 51.4; 58.3; 74.7 (к, $J = 32.0$, C-4); 76.2; 89.3; 117.1; 118.0; 122.2; 122.6 (к, $J = 281.7$, CF_3); 123.0; 125.3; 125.9; 128.9 (2C); 129.1; 130.1; 130.9; 131.2; 133.4; 137.5; 139.5; 141.3; 145.6; 150.8; 153.7; 159.5. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 90.3 (д, $J = 5.7$, CF_3). Найдено, m/z : 505.1476 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 505.1482.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2,8-Диметил-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5b), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2,8-диметил-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6b) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2,8-диметил-3а-нитро-4-(трифторметил)-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7b).

Изомер 5b в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.68 (3H, с, CH_3); 2.34 (3H, с, CH_3); 3.15

(1H, д, $J = 9.3$, 1- CH_A); 4.64 (1H, д, д, $J = 9.3$, $J = 7.0$, 1- CH_B); 4.96 (1H, д, $J = 7.0$, 9b-CH); 5.34 (1H, к, $J = 7.0$, 4-CH); 7.05 (1H, д, $J = 8.2$, H-6); 7.12 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.6$, H-7); 7.45 (1H, д, $J = 1.6$, H-9); 7.76–8.26 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 20.4; 34.1; 61.8; 74.4 (к, $J = 29.6$, C-4); 79.6; 98.1; 116.4; 122.3; 122.8 (к, $J = 290.2$, CF_3); 126.5; 127.9; 128.7; 128.8; 128.9; 129.5; 129.8; 130.7; 131.4; 132.4; 133.1; 138.7; 139.4; 141.7; 142.4; 147.1; 152.9; 160.3 (сигнал одного атома C перекрывается сигналом ДМСО- d_6). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 96.5 (д, $J = 7.0$, CF_3).

Изомер 6b. Светло-бежевый порошок, т. пл. 204–205 °С (с разл., CH_2Cl_2 -гексан, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1555, 1501, 1464, 1398, 1365, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73 (3H, с, CH_3); 2.36 (3H, с, CH_3); 3.65 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_A); 4.14 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_B); 5.01 (1H, т, $J = 8.8$, 9b-CH); 5.83 (1H, к, $J = 6.8$, 4-CH); 6.79 (1H, д, $J = 8.2$, H-6); 7.10 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.6$, H-7); 7.40 (1H, д, $J = 1.6$, H-9); 7.47 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.69 (1H, т, д, $J = 7.5$, $J = 1.3$, H Ar); 7.73 (1H, т, д, $J = 7.5$, $J = 1.0$, H Ar); 7.76–7.91 (3H, м, H Ar); 8.13–8.19 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 20.4; 33.4; 41.7; 57.9; 74.8 (к, $J = 31.4$, C-4); 76.9; 100.1; 116.2; 122.0; 122.6 (к, $J = 285.2$, CF_3); 122.7; 125.0; 128.8; 128.9; 129.0; 129.3; 129.8; 130.9; 131.3; 132.4; 133.0; 137.4; 139.2; 141.6; 143.4; 148.9; 153.4; 158.8. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 97.4 (д, $J = 6.8$, CF_3). Найдено, m/z : 519.1631 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 519.1639.

Изомер 7b. Белый порошок, т. пл. 214–215 °С (CH_2Cl_2 -гексан, 2:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.70 (3H, с, CH_3); 1.82 (3H, с, CH_3); 3.97 (1H, д, $J = 12.5$, 3- CH_A); 4.68 (1H, д, $J = 12.5$, 3- CH_B); 4.80 (1H, с, 9b-CH); 5.70 (1H, д, $J = 1.6$, H-9); 6.38 (1H, к, $J = 6.0$, 4-CH); 6.75 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.6$, H-7); 6.81 (1H, д, $J = 8.2$, H-6); 7.74–7.89 (4H, м, H Ar); 7.97 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.4$, H Ar); 8.06 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.3$, H Ar); 8.15–8.22 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 19.9; 33.2; 51.7; 58.2; 74.7 (к, $J = 31.2$, C-4); 76.1; 89.2; 116.6; 117.5; 121.9; 122.5 (к, $J = 282.5$, CF_3); 125.5; 125.7; 128.9; 129.0; 129.4; 130.0; 130.7; 131.1; 131.5; 133.3; 137.5; 139.4; 141.3; 145.6; 148.7; 153.7; 159.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 90.3 (д, $J = 6.0$, CF_3). Найдено, m/z : 519.1639 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 519.1639.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2-Метил-8-метокси-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5с), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-8-метокси-3а-нитро-4-(трифторметил)-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6с) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-8-метокси-3а-нитро-4-(трифторметил)-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7с).

Изомер 5с в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.67 (3H, с, CH_3); 3.18 (1H, д, $J = 9.6$, 1- CH_A); 3.79 (3H, с, OCH_3); 4.65 (1H, д, д, $J = 9.6$, $J = 7.3$, 1- CH_B); 5.00 (1H, д, $J = 7.3$, 9b-CH); 5.33 (1H, к, $J = 7.2$, 4-CH); 6.89 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.7$, H-7); 7.10 (1H, д,

$J = 8.3$, H-6); 7.27 (1H, д, $J = 2.7$, H-9); 7.76–8.26 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 34.1; 55.5; 61.9; 74.7 (к, $J = 28.7$, C-4); 79.8; 98.1; 113.2; 114.0; 117.5; 122.3; 122.8 (к, $J = 290.6$, CF_3); 127.9; 128.0; 128.9; 129.5; 129.9; 130.7; 131.5; 132.5; 138.7; 139.4; 141.7; 142.4; 143.0; 152.9; 155.6; 160.3 (сигнал одного атома С перекрывается сигналом ДМСО- d_6). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 96.6 (д, $J = 7.2$, CF_3).

Изомер 6с. Светло-желтый порошок, т. пл. 209–210 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73 (3H, с, CH_3); 3.67 (1H, т, $J = 8.9$, 1- CH_A); 2.82 (3H, с, OCH_3); 4.16 (1H, т, $J = 8.9$, 1- CH_B); 5.04 (1H, т, $J = 8.9$, 9b-CH); 5.84 (1H, к, $J = 6.7$, 4-CH); 6.84 (1H, д, $J = 8.9$, H-6); 6.87 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.7$, H-7); 7.19 (1H, д, $J = 2.7$, H-9); 7.47 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar); 7.69 (1H, т. д, $J = 7.5$, $J = 1.2$, H Ar); 7.73 (1H, т. д, $J = 7.5$, $J = 1.2$, H Ar); 7.77 (1H, т. д, $J = 7.6$, $J = 1.4$, H Ar); 7.85–7.92 (2H, м, H Ar); 8.13–8.20 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.5; 42.0; 55.6; 57.9; 74.9 (к, $J = 31.5$, C-4); 76.9; 100.1; 112.9; 114.4; 117.3; 122.0; 122.6 (к, $J = 285.1$, CF_3); 123.8; 125.0; 128.8; 129.4; 129.9; 130.9; 131.3; 132.4; 137.4; 139.2; 141.6; 143.4; 144.8; 153.5; 155.5; 158.8. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 97.4 (д, $J = 6.7$, CF_3). Найдено, %: С 63.11; Н 3.94; N 10.60. $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.92; Н 3.96; N 10.48.

Изомер 7с. Белый порошок, т. пл. 176–177 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.84 (3H, с, CH_3); 3.33 (3H, с, OCH_3); 3.98 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_A); 4.68 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_B); 4.83 (1H, с, 9b-CH); 5.44 (1H, д, $J = 2.8$, H-9); 6.32 (1H, к, $J = 6.0$, 4-CH); 6.53 (1H, д, $J = 9.0$, $J = 2.8$, H-7); 6.87 (1H, д, $J = 9.0$, H-6); 7.76–7.89 (4H, м, H Ar); 7.99 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.07 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.17–8.23 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.3; 51.9; 54.6; 58.3; 75.0 (к, $J = 31.8$, C-4); 76.2; 89.3; 109.2; 114.9; 118.0; 118.6; 122.1; 122.6 (к, $J = 281.8$, CF_3); 126.0; 129.0; 129.1; 130.2; 130.9; 131.3; 133.5; 137.6; 139.5; 141.4; 144.8; 145.6; 153.7; 154.0; 159.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 90.3 (д, $J = 6.0$, CF_3). Найдено, m/z : 535.1591 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 535.1588.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2-Метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-6-этокси-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5d), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-6-этокси-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6d) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-6-этокси-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7d).

Изомер 5d. Светло-желтый порошок, т. пл. 189–190 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 1.67 (3H, с, NCH_3); 3.11 (1H, д, $J = 9.2$, 1- CH_A); 4.15 (1H, д, к, $J = 9.6$, $J = 7.0$, OCH_A); 4.17 (1H, д, к, $J = 9.6$, $J = 7.0$, OCH_B); 4.62 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 7.0$, 1- CH_B); 5.01 (1H, д, $J = 7.0$, 9b-CH); 5.48 (1H, к, $J = 6.9$, 4-CH); 7.00 (1H, д, $J = 7.8$, H-7(9)); 7.12 (1H, т, $J = 7.7$, H-8); 7.18 (1H, д, $J = 7.6$, H-9(7)); 7.72 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.76–7.96 (4H, м, H Ar); 8.12–8.20

(2H, м, H Ar); 8.22–8.27 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.7; 34.1; 58.2; 61.8; 74.5 (к, $J = 30.2$, C-4); 79.7; 98.1; 112.0; 119.8; 122.4; 122.6 (к, $J = 290.6$, CF_3); 123.8; 123.9; 127.8; 128.2; 129.4; 129.9; 130.7; 131.4; 132.5; 138.7; 139.0; 139.5; 141.0; 142.4; 147.5; 152.9; 160.2 (сигнал одного атома С перекрывается сигналом ДМСО- d_6). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 96.6 (д, $J = 6.9$, CF_3). Найдено, m/z : 549.1745 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 549.1744.

Изомер 6d. Белый порошок, т. пл. 207–208 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.04 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 1.78 (3H, с, NCH_3); 3.68 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_A); 3.73 (1H, д, к, $J = 9.5$, $J = 7.0$, OCH_A); 3.91 (1H, д, к, $J = 9.5$, $J = 7.0$, OCH_B); 4.18 (1H, т, $J = 8.8$, 1- CH_B); 4.94 (1H, т, $J = 8.8$, 9b-CH); 5.75 (1H, к, $J = 6.8$, 4-CH); 6.91 (1H, д, $J = 7.8$, H-7(9)); 7.09 (1H, д, $J = 7.6$, H-9(7)); 7.14 (1H, т, $J = 7.7$, H-8); 7.42 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.64–7.77 (4H, м, H Ar); 7.86 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 8.12–8.20 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.4; 33.4; 40.8; 58.5; 64.1; 73.8 (к, $J = 31.2$, C-4); 77.3; 99.8; 111.9; 119.5; 122.1; 122.7 (к, $J = 286.3$, CF_3); 123.7; 124.6; 125.0; 128.7; 129.3; 129.6; 130.7; 131.3; 132.1; 137.6; 139.1; 140.0; 141.7; 143.1; 147.2; 153.3; 158.5. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 98.0 (д, $J = 6.8$, CF_3). Найдено, %: С 63.63; Н 4.22; N 10.17. $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63.50; Н 4.23; N 10.21.

Изомер 7d. Белый порошок, т. пл. 219–220 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.21 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 1.79 (3H, с, NCH_3); 3.87 (1H, д, к, $J = 9.3$, $J = 7.0$, OCH_A); 3.90 (1H, д, к, $J = 9.3$, $J = 7.0$, OCH_B); 3.97 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_A); 4.67 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_B); 4.85 (1H, с, 9b-CH); 5.28 (1H, к, $J = 5.9$, 4-CH); 5.53 (1H, д, $J = 7.9$, H-9); 6.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-8); 6.63 (1H, д, $J = 8.1$, H-7); 7.74–7.86 (4H, м, H Ar); 8.01 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 8.06 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.14–8.21 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.3; 33.1; 51.5; 58.2; 64.1; 74.8 (к, $J = 31.7$, C-4); 76.1; 89.5; 112.8; 116.3; 118.9; 122.1; 122.5 (к, $J = 282.0$, CF_3); 122.6; 125.7; 128.9; 129.1; 130.0; 130.7; 131.1; 133.3; 137.4; 139.4; 141.0; 141.3; 145.7; 147.1; 153.7; 159.5. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 90.5 (д, $J = 5.9$, CF_3). Найдено, m/z : 549.1746 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 549.1744.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2-Метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-8-хлор-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5e), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-8-хлор-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6e) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-(трифторметил)-8-хлор-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7e).

Изомер 5e в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 96.4 (д, $J = 6.9$, CF_3).

Изомер 6e. Светло-желтый порошок, т. пл. 198–199 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.74 (3H, с, CH_3); 3.65 (1H, т, $J = 8.6$, 1- CH_A); 4.18 (1H, т, $J = 8.6$, 1- CH_B); 5.04 (1H, т, $J = 8.6$, 9b-CH); 5.93 (1H, к,

$J = 6.7, 4\text{-CH}$); 6.87 (1H, д, $J = 8.7, \text{H-6}$); 7.34 (1H, д, $J = 8.7, J = 2.5, \text{H-7}$); 7.45 (1H, д, $J = 7.6, \text{H Ar}$); 7.69 (1H, т, д, $J = 7.5, J = 1.2, \text{H Ar}$); 7.72–7.76 (2H, м, H-9, H Ar); 7.77–7.80 (2H, м, H Ar); 7.86–7.90 (1H, м, H Ar); 8.14–8.20 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 33.5; 40.9; 58.1; 74.1 ($\kappa, J = 31.6, \text{C-4}$); 77.1; 99.3; 118.4; 122.2; 122.6 ($\kappa, J = 285.5, \text{CF}_3$); 125.1; 125.6; 127.6; 128.3; 128.4; 128.9; 129.3; 129.9; 131.0; 131.4; 132.3; 137.6; 139.1; 141.7; 143.1; 149.5; 153.4; 158.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 97.6 (д, $J = 6.7, \text{CF}_3$). Найдено, m/z : 539.1097 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClF}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 539.1092.

Изомер 7e. Белый порошок, т. пл. 159–160 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.83 (3H, с, CH_3); 3.96 (1H, д, $J = 12.7, 3\text{-CH}_\text{A}$); 4.70 (1H, д, $J = 12.6, 3\text{-CH}_\text{B}$); 4.94 (1H, с, 9b-CH); 5.86 (1H, д, $J = 2.3, \text{H-9}$); 6.49 (1H, $\kappa, J = 5.9, 4\text{-CH}$); 7.00 (1H, д, $J = 8.8, \text{H-6}$); 7.03 (1H, д, д, $J = 8.8, J = 2.3, \text{H-7}$); 7.77–7.90 (4H, м, H Ar); 8.00 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.08 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.20–8.24 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 33.3; 51.1; 58.1; 74.7 ($\kappa, J = 32.3, \text{C-4}$); 76.1; 88.5; 119.0; 119.8; 122.1; 122.4 ($\kappa, J = 281.9, \text{CF}_3$); 124.9; 126.1; 126.3; 128.9; 129.0; 129.1; 130.1; 130.9; 131.4; 133.4; 137.5; 139.4; 141.4; 145.0; 149.6; 153.6; 159.1. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 90.4 (д, $J = 5.9, \text{CF}_3$). Найдено, %: C 60.19; H 3.29; N 10.38. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClF}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 60.18; H 3.37; N 10.40.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-8-Бром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пирроло-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5f), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-8-бром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пирроло-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6f) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-8-бром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-2,3,3a,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7f).

Изомер 5f в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.69 (3H, с, CH_3); 3.17 (1H, д, $J = 9.7, 1\text{-CH}_\text{A}$); 4.65 (1H, д, д, $J = 9.7, J = 7.1, 1\text{-CH}_\text{B}$); 5.16 (1H, д, $J = 7.2, 9b\text{-CH}$); 5.48 (1H, $\kappa, J = 7.0, 4\text{-CH}$); 8.22–8.27 (1H, м, H Ar) (сигналы ароматических протонов перекрываются сигналами изомеров **6f** и **7f**). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 96.3 (д, $J = 7.0, \text{CF}_3$).

Изомер 6f в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.75 (3H, с, CH_3); 3.64 (1H, т, $J = 8.6, 1\text{-CH}_\text{A}$); 4.17 (1H, т, $J = 8.6, 1\text{-CH}_\text{B}$); 5.05 (1H, т, $J = 8.6, 9b\text{-CH}$); 5.94 (1H, $\kappa, J = 6.7, 4\text{-CH}$); 6.81 (1H, д, $J = 8.7, \text{H-6}$); 7.44–7.48 (2H, м, H Ar); 7.69 (1H, т, д, $J = 7.5, J = 1.0, \text{H Ar}$); 7.74 (1H, т, д, $J = 7.5, J = 1.2, \text{H Ar}$); 7.77–7.80 (2H, м, H Ar); 7.85–7.90 (2H, м, H Ar); 8.14–8.19 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 97.6 (д, $J = 6.7, \text{CF}_3$).

Изомер 7f. Белый порошок, т. пл. 157–158 °С (с разл., MeCN). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1555, 1509, 1478, 1463, 1409, 1380, 1341. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.83 (3H, с, CH_3); 3.96 (1H, д, $J = 12.6, 3\text{-CH}_\text{A}$); 4.70 (1H, д, $J = 12.6, 3\text{-CH}_\text{B}$); 4.95 (1H, с, 9b-CH); 6.01 (1H, д, $J = 2.2, \text{H-9}$); 6.49 (1H, $\kappa, J = 6.0, 4\text{-CH}$); 6.94 (1H, д, $J = 8.8, \text{H-6}$); 7.14 (1H, д, д, $J = 8.8, J = 2.3, \text{H-7}$); 7.77–7.90 (4H,

м, H Ar); 8.00 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.09 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.19–8.23 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 33.3; 51.0; 58.1; 74.6 ($\kappa, J = 32.2, \text{C-4}$); 76.1; 88.5; 114.5; 119.3; 120.3; 122.0; 122.4 ($\kappa, J = 282.1, \text{CF}_3$); 126.1; 128.0; 129.0; 129.1; 130.1; 130.9; 131.4; 131.7; 133.4; 137.5; 139.4; 141.4; 145.0; 150.0; 153.6; 159.1. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 90.3 (д, $J = 6.0, \text{CF}_3$). Найдено, %: C 55.56; H 3.23; N 9.41. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{BrF}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 55.59; H 3.11; N 9.60.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-6,8-Дибром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5g), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-6,8-дибром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6g) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-6,8-дибром-2-метил-3a-нитро-4-(трифторметил)-2,3,3a,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7g).

Изомер 5g в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.69 (3H, с, CH_3); 3.19 (1H, д, $J = 9.7, 1\text{-CH}_\text{A}$); 4.63 (1H, д, д, $J = 9.7, J = 7.2, 1\text{-CH}_\text{B}$); 5.16 (1H, д, $J = 7.2, 9b\text{-CH}$); 5.71 (1H, $\kappa, J = 6.9, 4\text{-CH}$); 7.82–8.03 (6H, м, H Ar); 8.06 (1H, д, д, $J = 8.2, J = 1.1, \text{H Ar}$); 8.15 (1H, д, д, $J = 8.2, J = 1.1, \text{H Ar}$); 8.19–8.27 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 96.0 (д, $J = 6.9, \text{CF}_3$).

Изомер 6g в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 97.7 (д, $J = 6.7, \text{CF}_3$).

Изомер 7g. Светло-желтый порошок, т. пл. 216–217 °С (с разл., MeCN). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1563, 1507, 1454, 1402, 1367, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.83 (3H, с, CH_3); 3.97 (1H, д, $J = 12.6, 3\text{-CH}_\text{A}$); 4.69 (1H, д, $J = 12.6, 3\text{-CH}_\text{B}$); 5.05 (1H, с, 9b-CH); 6.00 (1H, д, $J = 2.2, \text{H-9}$); 6.56 (1H, $\kappa, J = 5.8, 4\text{-CH}$); 7.56 (1H, д, $J = 2.2, \text{H-7}$); 7.79–7.87 (4H, м, H Ar); 8.01 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.09 (1H, д, д, $J = 8.1, J = 1.0, \text{H Ar}$); 8.19–8.23 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 33.3; 51.1; 57.9; 75.0 ($\kappa, J = 32.6, \text{C-4}$); 76.0; 88.4; 111.7; 114.3; 121.6; 122.1; 122.2 ($\kappa, J = 282.4, \text{CF}_3$); 126.2; 127.4; 128.9; 129.0; 130.2; 131.0; 131.5; 133.4; 134.2; 137.4; 139.5; 141.4; 144.7; 147.1; 153.5; 158.9. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 90.4 (д, $J = 5.8, \text{CF}_3$). Найдено, m/z : 660.9689 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 660.9692.

(3R*,3aS*,4S*,9bR*)-2-Метил-3a,6,8-тринитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5h), (3S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3a,6,8-тринитро-4-(трифторметил)-1,3a,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6h) и (1S*,3aS*,4S*,9bR*)-2-метил-3a,6,8-тринитро-4-(трифторметил)-2,3,3a,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7h).

Изомер 5h. Светло-желтый порошок, т. пл. 240–241 °С (с разл., MeCN). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1564, 1533, 1507, 1471, 1436, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($J, \text{Гц}$): 1.72 (3H, с, CH_3); 3.31 (1H, д, $J = 9.8, 1\text{-CH}_\text{A}$); 4.69 (1H, д, д, $J = 9.8, J = 7.2, 1\text{-CH}_\text{B}$); 5.44 (1H, д, $J = 7.2, 9b\text{-CH}$); 6.09 (1H, $\kappa, J = 6.5, 4\text{-CH}$); 7.79–7.98 (4H, м, H Ar); 8.08 (1H,

д. д, $J = 8.2$, $J = 1.1$, Н Ar); 8.16 (1H, д. д, $J = 8.2$, $J = 1.1$, Н Ar); 8.19–8.28 (2H, м, Н Ar); 8.85 (1H, д, $J = 2.6$, Н-9); 9.08 (1H, д, $J = 2.6$, Н-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.4; 61.0; 74.5 (к, $J = 30.8$, С-4); 79.3; 96.4; 119.9; 122.0 (к, $J = 288.5$, CF_3); 122.6; 127.6; 128.8; 129.0; 129.5; 130.0; 130.8; 130.9; 131.7; 132.5; 137.9; 138.5; 139.5; 141.7; 142.2; 142.3; 146.7; 153.0; 159.8 (сигнал одного атома С перекрывается сигналом ДМСО- d_6). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 95.6 (д, $J = 6.5$, CF_3). Найдено, m/z : 595.1187 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_7$. Вычислено, m/z : 595.1184.

Изомер 6h в чистом виде не получен. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.79 (3H, с, CH_3); 3.66 (1H, д. д, $J = 9.3$, $J = 6.6$, 1- CH_A); 4.32 (1H, т, $J = 9.3$, 1- CH_B); 6.43 (1H, к, $J = 6.6$, 4-CH); 7.47 (1H, д, $J = 7.6$, Н Ar); 7.66–8.19 (7H, м, Н Ar); 8.77 (1H, д, $J = 2.6$, Н-9); 8.94 (1H, д, $J = 2.6$, Н-7) (сигнал протона 9b-CH перекрывается с сигналом протона 9b-CH изомера **7h**). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 34.0; 40.1; 58.4; 73.5 (к, $J = 31.3$, С-4); 77.7; 97.2; 119.9; 122.3 (к, $J = 287.0$, CF_3); 122.4; 125.2; 128.3; 128.6; 128.8; 129.3; 129.9; 131.1; 131.6; 132.1; 138.0; 138.7; 139.2; 141.7; 141.9; 142.0; 147.5; 153.2; 157.4. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 97.5 (д, $J = 6.6$, CF_3).

Изомер 7h. Желтый порошок, т. пл. 213–214 °С (с разл., MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.84 (3H, с, CH_3); 4.02 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_A); 4.74 (1H, д, $J = 12.6$, 3- CH_B); 5.28 (1H, с, 9b-CH); 6.85 (1H, к, $J = 5.8$, 4-CH); 7.05 (1H, д, $J = 2.6$, Н-9); 7.79–8.28 (8H, м, Н Ar); 8.47 (1H, д, $J = 2.6$, Н-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 33.2; 50.4; 57.5; 75.1 (к, $J = 33.1$, С-4); 76.0; 87.3; 120.7; 121.7; 121.8 (к, $J = 281.8$, CF_3); 122.3; 124.2; 124.9; 126.4; 128.9; 129.3; 130.1; 131.0; 131.6; 133.4; 137.6; 139.7; 140.6; 141.6; 144.1; 148.3; 153.5; 158.3. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д. (J , Гц): 90.4 (д, $J = 5.8$, CF_3). Найдено, m/z : 595.1189 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_7$. Вычислено, m/z : 595.1184.

(3R*,3aS*,4R*,9bR*)-2-Метил-3а-нитро-4-фенил-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (5i), (3S*,3aS*,4R*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-фенил-1,3а,4,9b-тетрагидро-2H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-3,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (6i) и (1S*,3aS*,4R*,9bR*)-2-метил-3а-нитро-4-фенил-2,3,3а,9b-тетрагидро-4H-спиро[хромено[3,4-с]пиррол-1,11'-индено[1,2-б]хиноксалин] (7i) (смесь изомеров **5i** + **6i** + **7i** (27:18:56)). Выход 323 мг (63%, метод I, 24 ч), светло-желтый порошок, т. пл. 242–243 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1589, 1544, 1511, 1490, 1480, 1461, 1454, 1339. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): **изомер 5i**: 1.73 (3H, с, CH_3); 3.25 (1H, д, $J = 9.1$, 1- CH_A); 4.70 (1H, д. д, $J = 9.1$, $J = 7.3$, 1- CH_B); 5.29 (1H, д, $J = 7.3$, 9b-CH); 5.58 (1H, с, 4-CH); 6.80–7.87 (13H, м, Н Ph, Н Ar); 8.04 (1H, д. д, $J = 8.2$, $J = 1.2$, Н Ar); 8.10–8.25 (3H, м, Н Ar); **изомер 6i**: 1.85 (3H, с, CH_3); 3.80 (1H, д. д, $J = 9.1$, $J = 5.6$, 1- CH_A); 4.31 (1H, т, $J = 9.1$, 1- CH_B); 5.21 (1H, д. д, $J = 9.1$, $J = 5.6$, 9b-CH); 5.55 (1H, с, 4-CH); 6.16 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 1.2$, Н-6) (остальные сигналы перекрываются сигналами изомеров **5i** и **7i**); **изомер 7i**: 1.81 (3H, с, CH_3); 4.10 (1H, д, $J = 12.0$, 3- CH_A); 4.21 (1H, д, $J = 12.0$, 3- CH_B); 4.77 (1H, с,

9b-CH); 6.00 (1H, д, $J = 7.9$, Н-9); 6.46–6.51 (1H, т. д, $J = 7.9$, $J = 1.2$, Н-8); 6.62 (1H, с, 4-CH); 6.83 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 1.2$, Н-6); 6.88–6.93 (1H, м, Н-7); 7.52–7.59 (5H, м, Н Ph); 7.77–7.86 (4H, м, Н Ar); 8.12 (1H, д, $J = 7.7$, Н Ar); 8.07 (1H, д. д, $J = 8.2$, $J = 1.2$, Н Ar); 8.15 (1H, д. д, $J = 8.2$, $J = 1.2$, Н Ar); 8.20–8.23 (1H, м, Н Ar). Найдено, %: С 72.41; Н 4.75; N 10.65. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 72.44; Н 4.94; N 10.56.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4f, 5d, 6c и 7e проведено при температуре 295 К на дифрактометрах Xcalibur 3 с CCD-детектором (соединения **4f, 6c, 7e**) (CuK α -излучение (для соединения **4f**) или MoK α -излучение (для соединений **6c, 7e**), графитовый монохроматор, ω -сканирование) и Xcalibur Eos (соединение **5d**) (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) по стандартной методике. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием растворов соединений **4f, 5d, 6c** и **7e** в MeCN.

Структуры соединений **4f, 5d, 6c** и **7e** расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELX97.¹⁵ Положения всех неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении независимо, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **4f, 5d, 6c** и **7e** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1915101, CCDC 1915099, CCDC 1915098 и CCDC 1915100 соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-33-00635) и в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 4.6653.2017/8.9).

Список литературы

- (a) Lashgari, N.; Ziarani, G. M. *ARKIVOC* **2012**, (i), 277. (b) Arumugam, N.; Kumar, R. S.; Almansour, A. I.; Perumal, S. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 1929. (c) Santos, M. M. M. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9735. (d) Sing, M. S.; Chowdhury, S.; Koley, S. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1603. (e) Saraswat, P.; Jeyabalan, G.; Hassan, M. Z.; Rahman, M. U.; Nyola, N. K. *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 1643. (f) Döndas, H. A.; de Gracia Retamosa, M.; Sansano, J. M. *Synthesis* **2017**, 2819. (g) Nájera, C.; Sansano, J. M. *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 575.
- (a) Hartmann, T.; Witte, L. In *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*; Pelletier, S. W., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1995, vol. 9, p. 155. (b) Liddell, J. R. *Nat. Prod. Rep.* **1996**, *13*, 187. (c) García Prado, E.; García Gimenez, M. D.; De la Puerta Vázquez, R.; Espartero Sánchez, J. L.; Sáenz Rodríguez, M. T. *Phytomedicine* **2007**, *14*, 280. (d) Yu, B.; Yu, D.-Q.; Liu, H.-M. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 673. (e) Haight, A. R.; Bailey, A. E.; Baker, W. S.; Cain, M. H.; Copp, R. R.; DeMattei, J. A.; Ford, K. L.; Henry, R. F.; Hsu, M. C.; Keyes, R. F.; King, S. A.; McLaughlin, M. A.; Melcher, L. M.; Nadler, W. R.; Oliver, P. A.; Parekh, S. I.; Patel, H. H.; Seif, L. S.; Staeger, M. A.; Wayne, G. S.; Wittenberger, S. J.; Zhang, W. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 897.

3. (a) Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya.; Barkov, A. Yu. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 1081. [Успехи химии **2013**, 82, 1081.] (b) Halimehjani, A. Z.; Namboothiri, I. N. N.; Hooshmand, S. E. *RSC Adv.* **2014**, 4, 48022. (c) Vroemans, R.; Dehaen, W. In *Targets in Heterocyclic Systems*; Attanasi, O. A.; Merino, P.; Spinelli, D., Eds.; Società Chimica Italiana: Roma, 2018, vol. 22, p. 318. (d) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 27. [Успехи химии **2019**, 88, 27.]
4. (a) Nyerges, M.; Virányi, A.; Marth, G.; Dancsó, A.; Blaskó, G.; Töke, L. *Synlett* **2004**, 2761. (b) Virányi, A.; Marth, G.; Dancsó, A.; Blaskó, G.; Töke, L.; Nyerges, M. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8720. (c) Rao, J. N. S.; Raghunathan, R. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6568. (d) Jiang, W.; Sun, J.; Yan, C.-G. *RSC Adv.* **2017**, 7, 42387. (e) Nayak, S.; Mishra, S. K.; Bhakta, S.; Panda, P.; Baral, N.; Mohapatra, S.; Purohit, C. S.; Satha, P. *Lett. Org. Chem.* **2016**, 13, 11. (f) Wu, S.; Zhu, G.; Wei, S.; Chen, H.; Qu, J.; Wang, B. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 807.
5. Korotaev, V. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 905. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, 54, 905.]
6. (a) Schepetkin, I. A.; Kirpotina, L. N.; Khlebnikov, A. I.; Hanks, T. S.; Kochetkova, I.; Pascual, D. W.; Jutila, M. A.; Quinn, M. T. *Mol. Pharmacol.* **2012**, 81, 832. (b) Khan, M. S.; Munawar, M. A.; Ashraf, M.; Alam, U.; Ata, A.; Asiri, A. M.; Kousar, S.; Khan, M. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1195. (c) Zhang, C.; Li, S.; Ji, L.; Liu, S.; Li, Z.; Li, S.; Meng, X. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, 25, 4693. (d) Tseng, C.-H.; Chen, Y.-R.; Tzeng, C.-C.; Liu, W.; Chou, C.-K.; Chiu, C.-C.; Chen, Y.-L. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 108, 258.
7. (a) Kathiravan, S.; Raghunathan, R.; Suresh, G.; Siva, G. V. *Med. Chem. Res.* **2012**, 21, 3170. (b) Akondi, A. M.; Mekala, S.; Kantam, M. L.; Trivedi, R.; Chowhan, L. R.; Das, A. *New J. Chem.* **2017**, 41, 873. (c) Mani, K. S.; Kaminsky, W.; Rajendran, S. P. *New J. Chem.* **2018**, 42, 301. (d) Filatov, A. S.; Knyazev, N. A.; Ryazantsev, M. N.; Suslonov, V. V.; Larina, A. G.; Molchanov, A. P.; Kostikov, R. R.; Boitsov, V. M.; Stepakov, A. V. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 595.
8. (a) Hamzehloueian, M.; Sarrafi, Y.; Aghaei, Z. *RSC Adv.* **2015**, 5, 76368. (b) Barkov, A. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Moshkin, V. S.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 451. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 451.]
9. Rao, J. N. S.; Raghunathan, R. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2276.
10. Nayak, S.; Pattanaik, P.; Mohapatra, S.; Mishra, D. R.; Panda, P.; Raiguru, B.; Mishra, N. P.; Jena, S.; Biswal, H. S. *Synth. Commun.* **2019**, 49, 1823.
11. (a) Korotaev, V. Yu.; Barkov, A. Yu.; Moshkin, V. S.; Matochkina, E. G.; Kodess, M. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *Tetrahedron* **2013**, 69, 8602. (b) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 1192. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 1192.] (c) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 852. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, 54, 852.] (d) Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 529. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 529.]
12. Alimohammadi, K.; Sarrafi, Y.; Tajbakhsh, M.; Yeganegi, S.; Hamzehloueian, M. *Tetrahedron* **2011**, 67, 1589.
13. Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 597. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 597.]
14. (a) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Sosnovskikh, V. Ya. *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 492. (b) Sakakibara, T.; Koezuka, M.; Sudoh, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3095.
15. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.