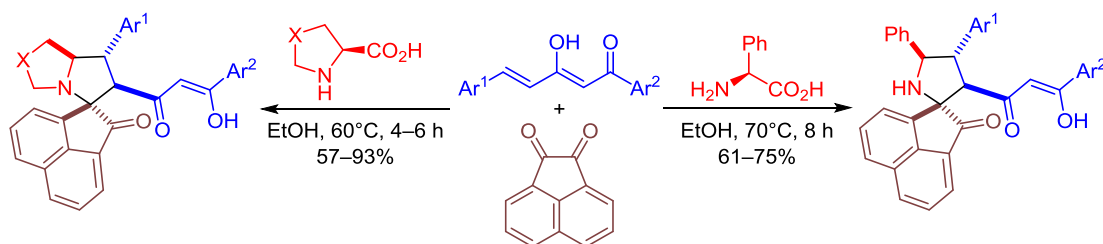


Стабилизированные азометин-илиды на основе аценафтенхинона в реакциях (3+2)-циклоприсоединения с 1,5-диарилпент-4-ен-1,3-диолами

Николай С. Зимницкий^{1*}, Алексей Ю. Барков¹, Игорь Б. Кутяшев¹, 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: n.s.zimnitsky@urfu.ru; korotaev.vladislav@urfu.ru

Поступило 29.04.2021
Принято после доработки 2.06.2021



Ar¹, Ar² = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; X = CH₂, S

Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза спиро[аценафтиленпирроли(зи)дин]-2-онов, содержащих в своей структуре 1,3-дикетонный фрагмент, с выходами 57–93%. Метод основан на (3+2)-циклоприсоединении азометин-илидов, генерируемых *in situ* из аценафтенхинона и α-аминокислот (L-(тиа)пролина, L-фенилглицина), с (*E*)-1,5-диарилпент-4-ен-1,3-диолами в EtOH при 60–70°C в течение 4–8 ч.

Ключевые слова: азометин-илиды, (*E*)-1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионы, L-пролин, спиро[аценафтиленпирроли(зи)дин]-2-оны, L-тиапролин, L-фенилглицин, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Структурный фрагмент спиро[аценафтиленпирроли(зи)дин]-2-она является основой ряда синтетических органических молекул с различными видами биологической активности. Так, диспиро(тиа)пирролизидины **I** обладают противовоспалительными свойствами,¹ спиропирролидины **II** проявляют высокую антимикробактериальную активность,² у соединений **III** обнаружены противомаларийные свойства,³ а соединение **IV** оказывает влияние на дифференцировку остеобластов.⁴

Эффективный одnoreакторный метод синтеза спиро-пирроли(зи)динов базируется на регио- и стереоселективном 1,3-диполярном циклоприсоединении азометин-илидов на основе циклических карбонильных соединений и α-аминокислот к активированным алкенам.⁵ Этот метод активно используется и для получения спиро[аценафтиленпирроли(зи)дин]-2-онов.^{5а-с,6}

1,5-Диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** (схема 1), удачно сочетающие в молекуле электрофильную связь C=C и

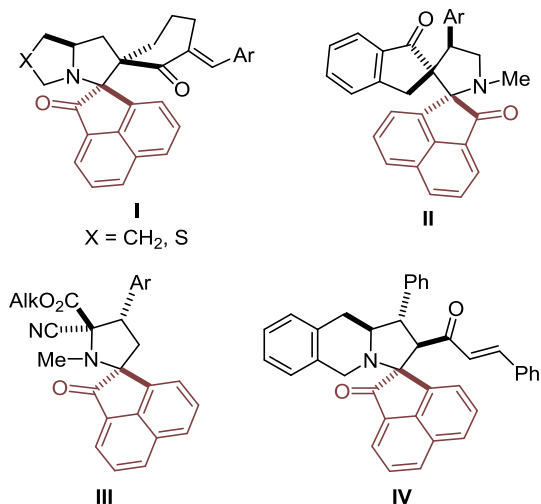
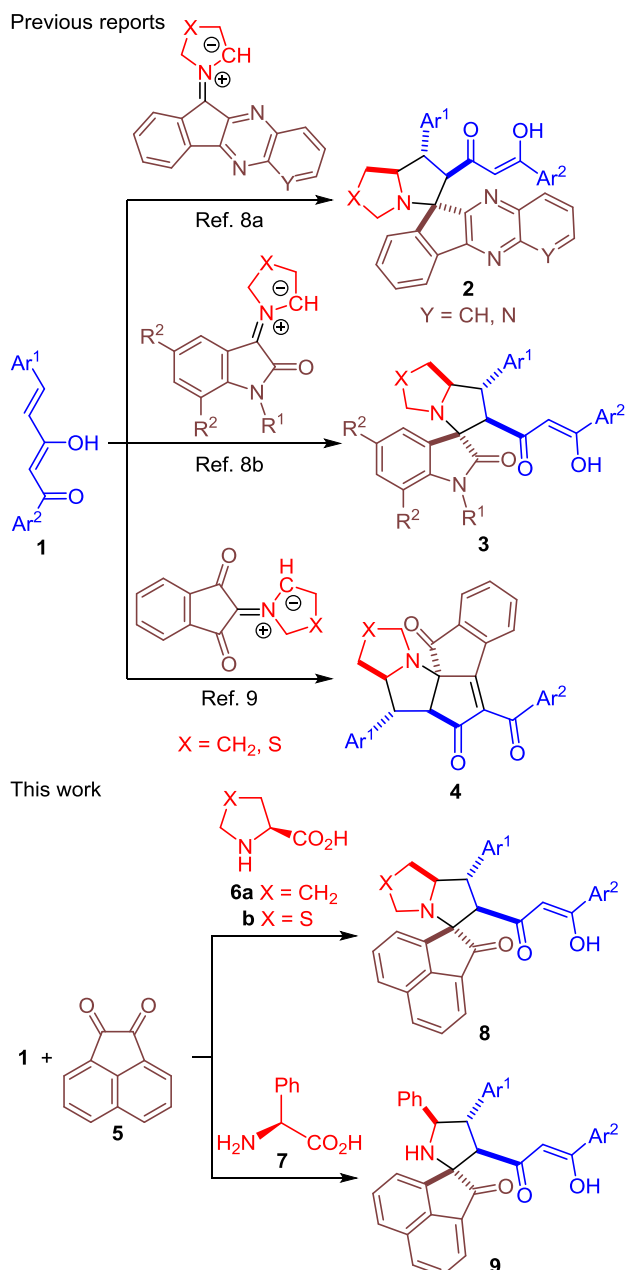


Рисунок 1. Биологически активные спиро[аценафтиленпирроли(зи)дин]-2-оны I–IV.

Схема 1



способный к трансформациям 1,3-дикарбонильный фрагмент, являются, на наш взгляд, весьма перспективными диполярофилами для органического синтеза. Однако, несмотря на доступность и богатый синтетический потенциал,⁷ эти соединения до недавнего времени не были вовлечены в реакции (3+2)-циклоприсоединения с азометин-илидами.

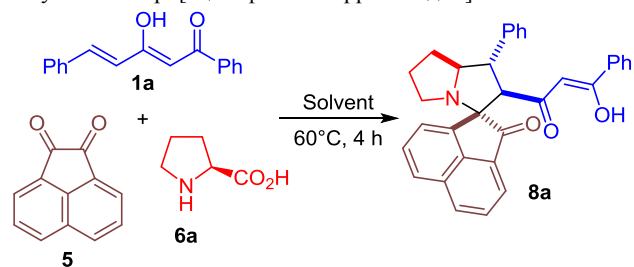
Недавно нами были разработаны регио- и стереоселективные методы синтеза спиро[инденохиноксалин-(тиа)пирролизидинов] **2** и спиро[(тиа)пирролизидин-оксиндолов] **3**,⁸ исходя из 1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионов **1** и азометин-илидов на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалин-11-онов или изатиннов. Их последующая обработка гидразингидратом или арилгидразинами привела к соответствующим пиразолам, которые проя-

вили высокую цитотоксическую активность к клеткам линии рака шейки матки человека HeLa.^{8a} Также было обнаружено, что 1,3-диполярное циклоприсоединение азометин-илидов из нингидрина и (тиа)пролина к 1,3-дионам **1** сопровождается внутримолекулярной альдольной конденсацией с участием 1,3-дикетонного фрагмента и приводит к получению азатетрахианов **4**⁹ (схема 1). Следует отметить, что, несмотря на наличие в молекуле эндиона **1** енольного гидроксила за счет полной енолизации 1,3-дикарбонильного фрагмента,^{7c} протонирование азометин-илидов не происходило, и реакции циклоприсоединения протекали с хорошими выходами.

В продолжение исследования синтетического потенциала (*E*)-1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионов **1** как диполярофилов в настоящей работе мы изучили их взаимодействие со стабилизированными илидами на основе аценафтенхинона **5** и α -аминокислот (L-пролина **6a**, L-тиапролина **6b** и L-фенилглицина **7**).

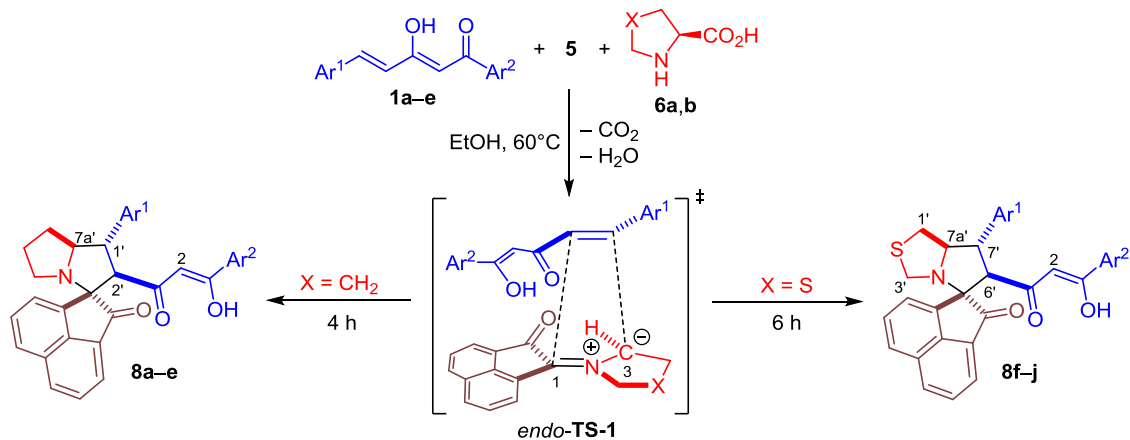
Оптимизация условий модельной реакции между эндионом **1a**, аценафтенхиноном **5** и L-пролином **6a** показала, что оптимальным является ее проведение в EtOH при 60°C в течение 4 ч (табл. 1, опыт 2). При проведении реакции в других растворителях (MeOH, *i*-PrOH, PhMe, MeCN, ТГФ) выходы целевого продукта **8a** были несколько ниже, а в H₂O из реакционной смеси были выделены только исходные эндион **1a** и аценафтенхинон **5**. При более низких температурах (20–50°C) конверсия эндиона **1a** была ниже, в то время как уже при 65–70°C происходило заметное осмоление реакционных смесей. Большие выходы целевого продукта **8a** при проведении реакции в спиртах, по-видимому, связаны с хорошей растворимостью реагентов при 60°C и плохой растворимостью аддукта **8a** при комнатной температуре. Образование других

Таблица 1. Оптимизация условий трехкомпонентной реакции получения спиро[аценафтиленпирролизидин]-2-она **8a***



| Опыт | Растворитель | Выход продукта 8a , % |
|------|------------------|------------------------------|
| 1 | MeOH | 69 |
| 2 | EtOH | 87 |
| 3 | <i>i</i> -PrOH | 73 |
| 4 | PhMe | 34 |
| 5 | MeCN | 36 |
| 6 | ТГФ | 62 |
| 7 | H ₂ O | 0 |

* Количество реагентов и растворителя: 25 мг (0.10 ммоль) эндиона **1a**, 18 мг (0.10 ммоль) аценафтенхинона **5**, 13 мг (0.11 ммоль) L-пролина **6a**, 1 мл растворителя.

Таблица 2. Синтез спиро[аценафтилен(тия)пирролизидин]-2-онов **8a–j***

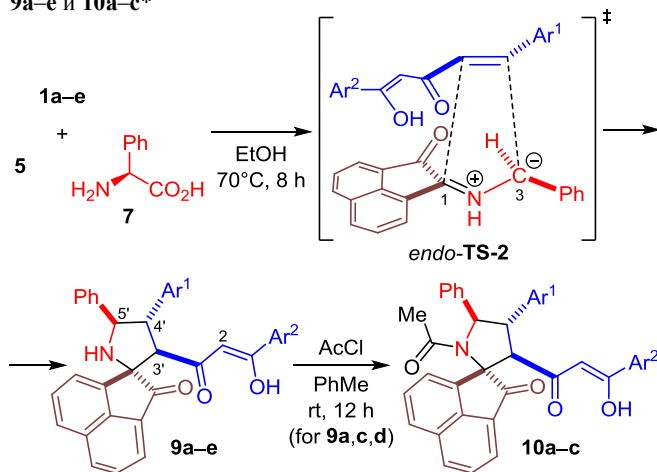
| Соединение | Ar ¹ | Ar ² | X | Выход, % | Соединение | Ar ¹ | Ar ² | X | Выход, % |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|----------|------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------|
| 8a | Ph | Ph | CH ₂ | 87 | 8f | Ph | Ph | S | 67 |
| 8b | 4-ClC ₆ H ₄ | Ph | CH ₂ | 93 | 8g | 4-ClC ₆ H ₄ | Ph | S | 70 |
| 8c | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | CH ₂ | 87 | 8h | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | S | 71 |
| 8d | Ph | 4-ClC ₆ H ₄ | CH ₂ | 71 | 8i | Ph | 4-ClC ₆ H ₄ | S | 57 |
| 8e | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | CH ₂ | 86 | 8j | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | S | 64 |

* Количество реагентов и растворителя: 1.0 ммоль эндиона **1a–e**, 182 мг (1.0 ммоль) аценафтенхинона **5**, 127 мг (1.1 ммоль) L-пролина **6a** или 146 мг (1.1 ммоль) L-тиапролина **6b**, 4 мл EtOH.

регио- и стереоизомеров не наблюдалось (установлено по данным спектров ЯМР ¹H реакционных смесей).

В оптимизированных условиях из эндионов **1a–e**, аценафтенхинона **5** и L-пролина **6a** с выходами 71–93% были синтезированы *эндо*-спиро[аценафтиленпирролизидин]-2-оны **8a–e**. В случае менее активного илида на основе L-тиапролина **6b** время реакции пришлось увеличить до 6 ч, а выходы аддуктов **8f–j** понизились до 57–71% (табл. 2). Отметим, что природа заместителей в *para*-положениях ароматических циклов эндиона **1** почти не влияет на выходы целевых продуктов **8**. Во всех случаях реакция приводила к аддуктам **8**, образующимся в результате *эндо*-присоединения S-илида своим менее замещенным атомом C-3 к более электрофильному атому C-5 эндиона **1** через переходное состояние *эндо*-TS-1 (табл. 2), что, скорее всего, является следствием орбитального контроля процесса циклоприсоединения.^{5a–g}

В аналогичных условиях из эндионов **1a–e**, аценафтенхинона **5** и L-фенилглицина **7** были синтезированы *N*-незамещенные спиро[аценафтиленпирролизидин] **9a–e** с выходами 61–75%. Реакции проводили в EtOH в течение 8 ч. И в этом случае аддукты **9a–e** образовывались в виде индивидуальных регио- и стереоизомеров в результате согласованного протекания реакций через переходное состояние *эндо*-TS-2 (табл. 3). Следует отметить, что нам не удалось получить аналогичные циклоаддукты из эндионов **1a–e** и азотин-илидов на основе аценафтенхинона **5** и таких аминокислот, как глицин, аланин, валин и фенилаланин, – из реакционных смесей были выделены только исходные эндионы **1a–e**.

Таблица 3. Синтез спиро[аценафтиленпирролизидин]-2-онов **9a–e** и **10a–c***

| Соединение | Ar ¹ | Ar ² | Выход, % |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|
| 9a | Ph | Ph | 63 |
| 9b | 4-ClC ₆ H ₄ | Ph | 66 |
| 9c | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | 61 |
| 9d | Ph | 4-ClC ₆ H ₄ | 70 |
| 9e | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | 75 |
| 10a | Ph | Ph | 47 |
| 10b | 4-MeOC ₆ H ₄ | Ph | 62 |
| 10c | Ph | 4-ClC ₆ H ₄ | 67 |

* Количество реагентов и растворителя для соединений **9a–e**: 1.0 ммоль эндиона **1a–e**, 200 мг (1.1 ммоль) аценафтенхинона **5**, 166 мг (1.1 ммоль) L-фенилглицина **7**, 4 мл EtOH; для соединений **10a–c**: 0.1 ммоль спиро[аценафтиленпирролизидина] **9a,c,d**, 31 мг (0.4 ммоль) AcCl, 1 мл PhMe.

На ряде репрезентативных примеров мы показали, что пирролидины **9a,c,d** легко ацетируются в результате обработки AcCl в PhMe при комнатной температуре в течение 12 ч в отсутствие основания с образованием спироциклоамидов **10a–c** с выходами 47–67% (табл. 3).

Структура и относительная конфигурация спироциклоаддуктов **8a–j** и **9a–e** надежно подтверждены методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и РСА. В спектрах ЯМР ^1H соединений **8a–j** и **9a–e**, зарегистрированных в растворах CDCl_3 или $\text{DMSO-}d_6$, присутствуют характерный дублет протонов 2'-СН (для соединений **8a–e**), 6'-СН (для соединений **8f–j**) и 3'-СН (для соединений **9a–e**) в интервале 4.03–4.39 м. д. с КССВ $^3J_{2',1'} = 11.1\text{--}12.5$ Гц, дублет дублетов бензильного протона 1'-СН (для соединений **8a–e**) при 3.85–3.90 м. д. с КССВ $^3J_{1',2'} = 12.0\text{--}12.5$ и $^3J_{1',7a'} = 9.4\text{--}9.6$ Гц, а также мультиплет протонов 7'-СН (для соединений **8f–j**) и 4'-СН (для соединений **9a–e**) (тиа)пирроли(зи)динового цикла при 3.79–4.21 м. д. Наряду с этими сигналами, спектры ЯМР ^1H соединений **8a–j** и **9a–e** содержат синглет винильного протона 2-СН в интервале 5.34–6.11 м. д. и уширенный синглет группы ОН в интервале 14.98–15.56 м. д., что указывает на существование соединений **8a–j** и **9a–e** в растворах CHCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$ в енольной форме. В спектрах спироциклоамидов **9a–e** наблюдаются уширенный синглет группы NH при 2.81–2.94 м. д. и дублет бензильного протона 5'-СН в интервале и 5.03–5.09 м. д. с $^3J_{5',4'} = 8.8\text{--}10.2$ Гц.

Спектры ЯМР ^1H соединений **10a–c**, зарегистрированные в растворе CDCl_3 , наряду с дублетом протона 3'-СН при 4.17–4.23 м. д. ($^3J_{3',4'} = 12.7\text{--}12.9$ Гц), дублетом дублетов протона 4'-СН при 4.26–4.32 м. д. ($^3J_{4',3'} = 12.7\text{--}12.9$ и $^3J_{4',5'} = 9.7\text{--}9.8$ Гц) и дублетом протона 5'-СН при 5.21–5.26 м. д. ($^3J_{5',4'} = 9.7\text{--}9.8$ Гц), содержат характерный синглет ацетильной группы при 1.61 м. д. Синглет протона группы ОН в спектрах соединений **10a–c** находится в интервале 14.89–14.98 м. д.

С целью установления относительной конфигурации спиро[аценафтиленпирроли(зи)динов] **8a–j** и **9a–e** было проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединения **9c** (рис. 2). Как следует из рис. 2,

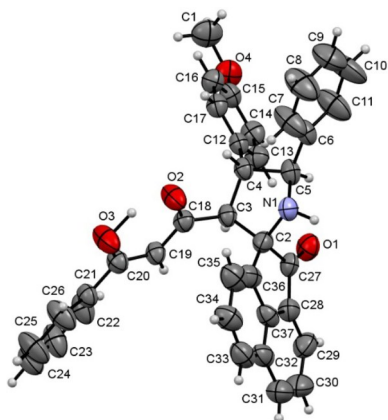


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **9c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

соединение **9c** действительно является продуктом *эндо*-присоединения, на что указывает *транс*-расположение карбонильной группы аценафтилена и 1,3-дикетонного фрагмента относительно пирролидинового цикла. Атомы водорода при атомах С-3,4,5 расположены *транс*оидно. Согласно данным РСА, в твердом состоянии соединение **9c** существует в енольной форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью.

Таким образом, нами разработаны методы синтеза спиро[аценафтилен(тиа)пирроли(зи)дин]-2-онов и спиро[аценафтиленпирролидин]-2-онов, способный к дальнейшим трансформациям 1,3-дикарбонильный фрагмент и представляющий несомненный интерес как для органического синтеза, так и для медицинской химии.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Shimadzu IRSpirit-T с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) записаны на спектрометре Bruker Avance DRX-400 в CDCl_3 (соединения **8a,c,e–j**, **9a–e**, **10a–c**) и $\text{DMSO-}d_6$ (соединения **8b,d**) внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C (126 МГц) зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 в CDCl_3 (соединения **8c,e,f–i**, **9a–e**, **10a–c**) и $\text{DMSO-}d_6$ (соединения **8a,b,d**), внутренний стандарт – сигнал растворителя (77.2 и 39.5 м. д. соответственно). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker maXis Impact HD с ионизацией электрораспылением. Температуры плавления определены на приборе SMP40. Контроль за протеканием реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявление в УФ свете, длина волны 254 нм.

(*E*)-1,5-Диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1a–e** получены по известной методике.^{7a}

Синтез спироциклоаддуктов 8a–j (общая методика). К суспензии 182 мг (1.0 ммоль) аценафтенхинона **5** и 127 мг (1.1 ммоль) L-пролина **6a** или 146 мг (1.1 ммоль) L-тиапролина **6b** в 4 мл EtOH при перемешивании добавляют 1.0 ммоль ендииона **1a–e**. Смесь перемешивают при 60°C в течение 4 ч (для реакций с L-пролином **6a**) или 6 ч (для реакций с L-тиапролином **6b**), после чего охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают промывают сначала гексаном (3 × 2 мл), затем H_2O (2 × 5 мл), сушат при 80°C и при необходимости переосаждают из смеси CH_2Cl_2 –гексан, 1:4.

(1*S**,1'*S**,2'*R**,7a'*S**)-2'-((*Z*)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-1'-фенил-1',2',5',6',7',7a'-гексагидро-2*H*-спиро[аценафтилен-1,3'-пирролизин]-2-он (**8a**). Выход 423 мг (87%), бежевый порошок, т. пл. 120–121°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2962, 1723, 1600, 1570, 1494. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.74–2.63 (6H, м, 3CH₂); 3.90 (1H, д, д, *J* = 12.0, *J* = 9.6, 1'-СН); 4.20 (1H, д, т, *J* = 9.6, *J* = 6.5, 7a'-СН); 4.39 (1H, д, *J* = 12.0, 2'-СН); 5.56 (1H, с, 2-СН); 7.20–7.40 (8H, м, H Ar); 7.51–7.55 (2H, м, H Ar); 7.61–7.72 (3H, м, H Ar); 7.83 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 8.03–8.08

(2H, м, H Ar); 15.26 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.8; 29.7; 47.7; 51.3; 63.5; 73.2; 77.2; 96.7; 121.4; 123.8; 125.4; 126.7 (2C); 126.9; 127.7 (2C); 128.0; 128.3; 128.7 (2C); 128.8 (2C); 130.2; 131.4; 132.0; 132.9; 133.6; 134.7; 139.9; 141.4; 183.2; 191.2; 204.9. Найдено, m/z : 486.2066 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{NO}_3$. Вычислено, m/z : 486.2064.

(1S*,1'S*,2'R*,7a'S*)-2'-((Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-1'-(4-хлорфенил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидро-2H-спиро[аценафтилен-1,3'-пирролизин]-2-он (8b). Выход 486 мг (93%), бежевый порошок, т. пл. 112–113°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 1722, 1599, 1569, 1492. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.61–2.37 (6H, м, 3CH_2); 3.89 (1H, д, т, $J = 9.6$, $J = 6.2$, $7a'\text{-CH}$); 4.09 (1H, д, д, $J = 12.5$, $J = 9.6$, $1'\text{-CH}$); 4.19 (1H, д, $J = 12.5$, $2'\text{-CH}$); 6.06 (1H, с, 2-CH); 7.37–7.49 (4H, м, H Ar); 7.50–7.57 (3H, м, H Ar); 7.64 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.69 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.81 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.92–7.99 (2H, м, H Ar); 8.01 (1H, д, $J = 6.9$, H Ar); 8.24 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 15.43 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.8; 29.5; 47.7; 50.5; 63.5; 73.0; 77.2; 96.6; 121.5; 123.8; 125.4; 126.7 (2C); 128.0; 128.3; 128.7 (2C); 128.8 (2C); 129.5 (2C); 130.2; 131.3; 131.5; 132.1; 133.0; 133.6; 134.6; 138.9; 141.4; 183.1; 191.0; 204.8. Найдено, m/z : 520.1671 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{ClNO}_3$. Вычислено, m/z : 520.1674.

(1S*,1'S*,2'R*,7a'S*)-2'-((Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-1'-(4-метоксифенил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидро-2H-спиро[аценафтилен-1,3'-пирролизин]-2-он (8c). Выход 450 мг (87%), бежевый порошок, т. пл. 116–117°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 1723, 1599, 1569, 1512, 1461. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.71–2.62 (6H, м, 3CH_2); 3.79 (3H, с, OCH_3); 3.85 (1H, т, $J = 11.3$, $1'\text{-CH}$); 4.10–4.21 (1H, м, $7a'\text{-CH}$); 4.32 (1H, д, $J = 11.3$, $2'\text{-CH}$); 5.56 (1H, с, 2-CH); 6.91 (2H, д, $J = 7.9$, H Ar); 7.15–7.40 (5H, м, H Ar); 7.44 (2H, д, $J = 7.9$, H Ar); 7.61–7.73 (3H, м, H Ar); 7.82 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.02–8.09 (2H, м, H Ar); 15.28 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.7; 31.1; 48.3; 52.1; 55.4; 65.3; 73.3; 78.4; 97.2; 114.4 (2C); 121.9; 123.8; 125.5; 126.8 (2C); 128.1 (2C); 128.4 (2C); 128.9 (2C); 130.9; 131.9; 132.0; 132.2; 132.3; 134.3; 135.5; 142.4; 158.8; 182.3; 192.1; 206.9. Найдено, m/z : 516.2169 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NO}_4$. Вычислено, m/z : 516.2169.

(1S*,1'S*,2'R*,7a'S*)-2'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-хлорфенил)акрилоил]-1'-фенил-1',2',5',6',7',7a'-гексагидро-2H-спиро[аценафтилен-1,3'-пирролизин]-2-он (8d). Выход 368 мг (71%), бежевый порошок, т. пл. 122–123°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 1723, 1591, 1557, 1494. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.65–2.34 (6H, м, 3CH_2); 3.93 (1H, д, т, $J = 9.4$, $J = 6.2$, $7a'\text{-CH}$); 4.06 (1H, д, д, $J = 12.2$, $J = 9.4$, $1'\text{-CH}$); 4.21 (1H, д, $J = 12.2$, $2'\text{-CH}$); 6.11 (1H, с, 2-CH); 7.26 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.39 (2H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.49 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.54–7.63 (4H, м, H Ar); 7.69 (1H, т, $J = 7.7$, H Ar); 7.81 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.92–8.02 (3H, м, H Ar); 8.24 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 15.34 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.8; 29.7; 47.7; 51.3; 63.6; 73.1; 77.3; 96.9; 121.5; 123.8; 125.4; 126.9; 127.7 (2C); 128.0; 128.3; 128.6 (2C); 128.8 (2C); 128.9 (2C); 130.2; 131.3; 132.1; 132.5; 134.6; 137.8; 139.8; 141.4; 181.9; 191.4; 204.9. Найдено, m/z : 520.1674 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{ClNO}_3$. Вычислено, m/z : 520.1674.

(1S*,1'S*,2'R*,7a'S*)-2'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-метоксифенил)акрилоил]-1'-фенил-1',2',5',6',7',7a'-гексагидро-2H-спиро[аценафтилен-1,3'-пирролизин]-2-он (8e). Выход 445 мг (86%), бежевый порошок, т. пл. 108–109°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 1718, 1598, 1509, 1456. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.75–2.62 (6H, м, 3CH_2); 3.78 (3H, с, OCH_3); 3.89 (1H, д, д, $J = 12.0$, $J = 9.6$, $1'\text{-CH}$); 4.19 (1H, д, т, $J = 9.6$, $J = 6.5$, $7a'\text{-CH}$); 4.35 (1H, д, $J = 12.0$, $2'\text{-CH}$); 5.53 (1H, с, 2-CH); 6.73 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.25 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.32 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.37 (2H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.53 (2H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.61–7.71 (3H, м, H Ar); 7.82 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 8.02–8.07 (2H, м, H Ar); 15.45 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.7; 31.1; 48.3; 52.9; 55.5; 64.7; 73.3; 78.5; 96.3; 113.8 (2C); 121.8; 123.8; 125.5; 126.9; 127.2; 128.0 (2C); 128.1 (2C); 128.9 (2C); 129.0 (2C); 129.3; 130.9; 132.2; 135.5; 140.0; 142.5; 163.1; 183.0; 189.8; 206.9. Найдено, m/z : 516.2159 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NO}_4$. Вычислено, m/z : 516.2169.

(1S*,6'R*,7'S*,7a'R*)-6'-((Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-7'-фенил-1',6',7',7a'-тетрагидро-2H,3'H-спиро[аценафтилен-1,5'-пирроло[1,2-с]тиазол]-2-он (8f). Выход 338 мг (67%), бежевый порошок, т. пл. 126–127°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2919, 1724, 1599, 1564, 1493. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.08–3.15 (2H, м, $1'\text{-CH}_2$); 3.34 (1H, д, $J = 10.9$, $3'\text{-CH}_2$); 3.84–3.91 (2H, м, $3'\text{-CH}_2$, $7'\text{-CH}$); 4.26 (1H, д, $J = 12.5$, $6'\text{-CH}$); 4.34–4.40 (1H, м, $7a'\text{-CH}$); 5.51 (1H, с, 2-CH); 7.21–7.26 (4H, м, H Ar); 7.30 (1H, т, т, $J = 7.5$, $J = 1.5$, H Ar); 7.35–7.38 (1H, м, H Ar); 7.41 (2H, т, $J = 7.6$, $J = 1.5$, H Ar); 7.56 (2H, д, д, $J = 7.5$, $J = 1.5$, H Ar); 7.64 (1H, д, д, $J = 8.1$, $J = 7.3$, H Ar); 7.71 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 7.4$, H Ar); 7.85 (1H, д, д, $J = 8.1$, $J = 1.5$, H Ar); 8.04–8.11 (3H, м, H Ar); 15.05 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.5; 37.0; 51.7; 55.6; 62.9; 76.3; 79.1; 96.9; 125.4; 126.0; 126.8 (2C); 127.7; 128.0; 128.2; 128.3 (2C); 128.5 (2C); 129.2 (2C); 130.7; 131.6; 132.3; 132.5; 132.6; 134.2; 139.1; 143.0; 182.3; 191.0; 206.2. Найдено, m/z : 504.1620 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, m/z : 504.1628.

(1S*,6'R*,7'S*,7a'R*)-6'-((Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-7'-(4-хлорфенил)-1',6',7',7a'-тетрагидро-2H,3'H-спиро[аценафтилен-1,5'-пирроло[1,2-с]тиазол]-2-он (8g). Выход 375 мг (70%), бежевый порошок, т. пл. 118–119°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2918, 1724, 1598, 1569, 1492. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.05–3.16 (2H, м, $1'\text{-CH}_2$); 3.34 (1H, д, $J = 10.8$, $3'\text{-CH}_2$); 3.81–3.92 (2H, м, $3'\text{-CH}_2$, $7'\text{-CH}$); 4.18 (1H, д, $J = 12.3$, $6'\text{-CH}$); 4.28–4.36 (1H, м, $7a'\text{-CH}$); 5.44 (1H, с, 2-CH); 7.18–7.25 (4H, м, H Ar); 7.33–7.41 (3H, м, H Ar); 7.49 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.65 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.71 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.00–8.12 (3H, м, H Ar); 15.05 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.5; 36.9; 51.0; 55.6; 63.2; 76.0; 79.0; 96.9; 122.2; 125.5; 126.1; 126.8 (2C); 128.0; 128.2; 128.5 (2C); 129.3 (2C); 129.6 (2C); 130.7; 131.4; 132.4; 132.6; 133.5; 133.9; 137.6; 143.0; 181.9; 191.2; 206.1. Найдено, m/z : 538.1229 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{ClNO}_3\text{S}$. Вычислено, m/z : 538.1238.

(1S*,6'R*,7'S*,7a'R*)-6'-((Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил)-7'-(4-метоксифенил)-1',6',7',7a'-тетрагидро-2H,3'H-спиро[аценафтилен-1,5'-пирроло[1,2-с]тиазол]-

2-он (8h). Выход 378 мг (71%), бежевый порошок, т. пл. 132–133°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924, 1725, 1600, 1569, 1495. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.08–3.13 (2H, м, 1'-CH₂); 3.34 (1H, д, $J = 10.8$, 3'-CH₂); 3.79–3.90 (4H, м, 7'-CH, OCH₃); 3.87 (1H, д, $J = 10.8$, 3'-CH₂); 4.19 (1H, д, $J = 12.4$, 6'-CH); 4.29–4.36 (1H, м, 7a'-CH); 5.52 (1H, с, 2-CH); 6.94 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.19–7.29 (4H, м, H Ar); 7.37 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.47 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.64 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.70 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.02–8.11 (3H, м, H Ar); 15.07 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.0; 51.0; 55.4; 55.8; 62.9; 76.3; 79.1; 96.9; 114.6 (2C); 122.1; 125.4; 126.0; 126.8 (2C); 128.0; 128.2; 128.5 (2C); 129.2 (2C); 130.7; 130.8; 131.5; 132.4; 132.5; 132.6; 134.2; 143.0; 159.1; 182.4; 191.0; 206.3. Найдено, m/z : 534.1724 [M+H]⁺. C₃₃H₂₈NO₄S. Вычислено, m/z : 534.1734.

(1S*,6'R*,7'S*,7a'R*)-6'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-хлорфенил)акрилоил]-7'-фенил-1',6',7',7a'-тетрагидро-2H,3'H-спиро[аценафтилен-1,5'-пирроло[1,2-с]тиазол]-2-он (8i). Выход 309 мг (57%), бежевый порошок, т. пл. 111–112°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2919, 1724, 1590, 1564, 1489. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.07–3.15 (2H, м, 1'-CH₂); 3.34 (1H, д, $J = 10.8$, 3'-CH₂); 3.81–3.91 (1H, м, 7'-CH); 3.87 (1H, д, $J = 10.8$, 3'-CH₂); 4.25 (1H, д, $J = 12.4$, 6'-CH); 4.32–4.41 (1H, м, 7a'-CH); 5.45 (1H, с, 2-CH); 7.10–7.23 (4H, м, H Ar); 7.30 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.41 (2H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.55 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.65 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.72 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.85 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.02–8.13 (3H, м, H Ar); 14.98 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.0; 51.7; 55.7; 62.9; 76.3; 79.1; 96.8; 122.1; 125.4; 126.0; 127.8; 128.0; 128.1 (2C); 128.2 (3C); 128.8 (3C); 129.1; 129.2 (2C); 130.7; 131.5; 132.6; 138.6; 138.9; 142.9; 181.0; 191.2; 206.1. Найдено, m/z : 538.1245 [M+H]⁺. C₃₂H₂₅ClNO₃S. Вычислено, m/z : 538.1238.

(1S*,6'R*,7'S*,7a'R*)-6'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-метокси-фенил)акрилоил]-7'-фенил-1',6',7',7a'-тетрагидро-2H,3'H-спиро[аценафтилен-1,5'-пирроло[1,2-с]тиазол]-2-он (8j). Выход 339 мг (64%), бежевый порошок, т. пл. 167–168°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924, 1725, 1600, 1569, 1495. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.06–3.16 (2H, м, 1'-CH₂); 3.34 (1H, д, $J = 10.7$, 3'-CH₂); 3.78 (3H, с, OCH₃); 3.81–3.92 (2H, м, 3'-CH₂, 7'-CH); 4.23 (1H, д, $J = 12.4$, 6'-CH); 4.31–4.41 (1H, м, 7a'-CH); 5.48 (1H, с, 2-CH); 6.72 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.22–7.33 (3H, м, H Ar); 7.40 (2H, т, $J = 7.4$, H Ar); 7.55 (2H, д, $J = 7.4$, H Ar); 7.64 (1H, т, $J = 7.4$, H Ar); 7.70 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.02–8.12 (3H, м, H Ar); 15.24 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.0; 51.7; 55.5; 55.7; 62.4; 76.4; 79.2; 96.1; 113.8 (2C); 122.1; 125.4; 125.9; 126.8; 127.7; 128.0; 128.1; 128.2 (2C); 128.9 (2C); 129.2 (2C); 130.7; 131.5; 132.5; 132.6; 139.1; 143.0; 163.2; 183.1; 188.8; 206.3. Найдено, m/z : 534.1731 [M+H]⁺. C₃₃H₂₈NO₄S. Вычислено, m/z : 534.1734.

Синтез спироциклоаддуктов 9а–е (общая методика). К суспензии 200 мг (1.1 ммоль) аценафтенхинона **5** и 166 мг (1.1 ммоль) L-фенилглицина **7** в 4 мл EtOH при перемешивании добавляют 1.0 ммоль ендииона **1а–е**. Смесь перемешивают при 70°C в те-

чение 8 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, к маточному раствору добавляют 10 мл H₂O, выпавший осадок отфильтровывают, промывают сначала гексаном (3 × 2 мл), затем H₂O (2 × 5 мл), сушат при 80°C и при необходимости переосаждают из смеси CH₂Cl₂–гексан, 1:4.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-3'-[(Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил]-4',5'-дифенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (9a). Выход 327 мг (63%), бежевый порошок, т. пл. 94–95°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3337, 3030, 1715, 1595, 1577, 1493. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.82 (1H, уш. с, NH); 4.07–4.21 (2H, м, 3',4'-CH); 5.09 (1H, д, $J = 9.4$, 5'-CH); 5.41 (1H, с, 2-CH); 7.16–7.43 (15H, м, H Ar); 7.61–7.87 (4H, м, H Ar); 8.03–8.14 (2H, м, H Ar); 15.35 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.7; 64.3; 69.3; 73.9; 97.7; 122.1; 122.4; 125.2; 126.8 (2C); 127.2 (2C); 127.3; 127.8; 128.2; 128.4 (4C); 128.5 (2C); 128.8 (3C); 129.1 (2C); 132.3; 132.4; 138.8; 140.0; 140.2; 141.1; 142.1; 181.9; 192.7; 208.3. Найдено, m/z : 522.2063 [M+H]⁺. C₃₆H₂₈NO₃. Вычислено, m/z : 522.2064.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-3'-[(Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил]-5'-фенил-4'-(4-хлорфенил)-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (9b). Выход 366 мг (66%), бежевый порошок, т. пл. 110–111°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3339, 3032, 1716, 1601, 1570, 1492. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.03 (1H, д, $J = 11.1$, 3'-CH); 4.15 (1H, уш. т, $J = 10.7$, 4'-CH); 5.05 (1H, д, $J = 10.2$, 5'-CH); 5.35 (1H, с, 2-CH); 6.85 (1H, д, $J = 7.0$, H Ar); 7.16–7.42 (13H, м, H Ar); 7.60–7.86 (4H, м, H Ar); 8.03–8.13 (2H, м, H Ar); 15.36 (1H, уш. с, OH); сигнал протона NH не наблюдается. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.2; 64.3; 69.0; 73.8; 97.7; 122.2; 122.5; 125.3; 126.8 (2C); 127.2 (2C); 128.0; 128.2; 128.5 (2C); 128.6 (2C); 129.0 (2C); 129.1; 129.8 (2C); 130.5; 131.2; 132.4 (2C); 133.0; 134.0; 137.5; 139.7; 140.7; 142.1; 181.6; 192.9; 208.3. Найдено, m/z : 556.1666 [M+H]⁺. C₃₆H₂₇ClNO₃. Вычислено, m/z : 556.1674.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-3'-[(Z)-3-Гидрокси-3-фенил-акрилоил]-4'-(4-метоксифенил)-5'-фенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (9c). Выход 339 мг (61%), бежевый порошок, т. пл. 166–167°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3311, 3025, 1702, 1600, 1559, 1493. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.81 (1H, уш. с, NH); 3.76 (3H, с, OCH₃); 4.01–4.15 (2H, м, 3',4'-CH); 5.03 (1H, д, $J = 9.4$, 5'-CH); 5.42 (1H, с, 2-CH); 6.83 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.14–7.42 (12H, м, H Ar); 7.62–7.86 (4H, м, H Ar); 8.02–8.11 (2H, м, H Ar); 15.36 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.1; 55.3; 64.3; 69.2; 73.8; 97.8; 114.2 (2C); 122.1; 122.4; 125.1; 126.8 (2C); 127.2 (2C); 127.7; 128.2; 128.4 (2C); 128.5 (2C); 129.0; 129.4 (2C); 130.5; 130.7; 131.4; 132.3 (2C); 134.3; 140.1; 141.3; 142.1; 158.8; 182.0; 192.7; 208.4. Найдено, m/z : 552.2174 [M+H]⁺. C₃₇H₃₀NO₄. Вычислено, m/z : 552.2169.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-3'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-хлорфенил)акрилоил]-4',5'-дифенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (9d). Выход 387 мг (70%), бежевый порошок, т. пл. 115–116°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3332, 3030, 1703, 1595, 1565, 1489. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.83 (1H, уш. с, NH); 4.07–4.18 (2H, м, 3',4'-CH); 5.09 (1H, д, $J = 8.8$, 5'-CH); 5.34 (1H, с, 2-CH);

7.09–7.42 (14H, м, Н Ar); 7.55–7.84 (4H, м, Н Ar); 8.01–8.12 (2H, м, Н Ar); 15.25 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.7; 64.3; 69.2; 73.9; 97.7; 122.1; 122.4; 125.2; 127.2 (2C); 127.3; 127.8; 128.1 (2C); 128.2; 128.4 (2C); 128.5 (2C); 128.8 (4C); 129.1 (2C); 130.5; 131.3; 132.4; 132.6; 138.6; 138.8; 140.0; 141.0; 180.5; 193.0; 208.2. Найдено, m/z : 556.1674 [M+H]⁺. C₃₆H₂₇ClNO₃. Вычислено, m/z : 556.1674.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-3'-[(Z)-3-Гидрокси-3-(4-метокси-фенил)акрилоил]-4',5'-дифенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (9e). Выход 415 мг (75%), бежевый порошок, т. пл. 119–120°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3342, 3031, 1707, 1587, 1509, 1494. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.94 (1H, уш. с, NH); 3.77 (3H, с, OCH₃); 4.09 (1H, д, $J = 11.3$, 3'-CH); 4.14 (1H, д, $J = 11.3$, $J = 9.8$, 4'-CH); 5.07 (1H, д, $J = 9.8$, 5'-CH); 5.39 (1H, с, 2-CH); 6.72 (2H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.18–7.42 (12H, м, Н Ar); 7.65 (1H, д, $J = 8.2$, $J = 7.0$, Н Ar); 7.73 (1H, д, $J = 7.8$, $J = 7.0$, Н Ar); 7.78 (1H, д, $J = 8.2$, Н Ar); 7.84 (1H, д, $J = 7.0$, Н Ar); 8.04–8.09 (2H, м, Н Ar); 15.56 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.5; 55.8; 63.8; 69.3; 74.0; 96.9; 113.8 (2C); 122.0; 122.5; 125.1; 127.2 (3C); 127.8; 128.1; 128.4 (2C); 128.5 (2C); 128.7 (2C); 128.9 (2C); 129.0; 130.5; 131.4; 132.3; 138.9; 140.1; 141.2; 142.1; 163.1; 182.7; 190.5; 208.4. Найдено, m/z : 552.2166 [M+H]⁺. C₃₆H₃₀NO₄. Вычислено, m/z : 552.2169.

Синтез спироциклоамидов 10a–с (общая методика). К раствору 0.1 ммоль спироаддукта **9a,c,d** в 1 мл PhMe по каплям добавляют раствор 31 мг (0.4 ммоль) AcCl в 1 мл PhMe в течение 1 мин. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч, после чего PhMe и избыток AcCl упаривают при пониженном давлении. Полученный остаток перекристаллизовывают из MeOH и сушат при 100°C.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-1'-Ацетил-3'-((Z)-3-гидрокси-3-фенилакрилоил)-4',5'-дифенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (10a). Выход 27 мг (47%), бесцветный порошок, т. пл. 233–234°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720, 1651, 1600, 1494, 1386, 1338. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.61 (3H, с, CH₃); 4.23 (1H, д, $J = 12.8$, 3'-CH); 4.32 (1H, д, $J = 12.8$, $J = 9.7$, 4'-CH); 5.26 (1H, д, $J = 9.7$, 5'-CH); 5.49 (1H, с, 2-CH); 7.14–7.40 (15H, м, Н Ar); 7.63–7.73 (2H, м, Н Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.4$, Н Ar); 7.91 (1H, д, $J = 7.0$, Н Ar); 8.01 (1H, д, $J = 8.0$, Н Ar); 8.12 (1H, д, $J = 7.0$, Н Ar); 14.96 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.1; 56.3; 60.7; 71.3; 75.8; 97.6; 121.5; 122.2; 126.0 (2C); 126.1; 126.8 (2C); 128.0; 128.1; 128.2; 128.3; 128.5 (2C); 128.6 (2C); 129.0 (2C); 129.2 (2C); 130.6; 131.9; 132.5; 132.9; 133.9; 136.8; 137.1; 140.8; 140.9; 170.5; 181.9; 189.8; 201.5. Найдено, m/z : 564.2174 [M+H]⁺. C₃₈H₃₀NO₄. Вычислено, m/z : 564.2169.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-1'-Ацетил-3'-((Z)-3-гидрокси-3-фенилакрилоил)-4'-(4-метоксифенил)-5'-фенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (10b). Выход 37 мг (62%), бесцветный порошок, т. пл. 232–233°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1723, 1652, 1605, 1569, 1516, 1492. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.61 (3H, с, CH₃); 3.79 (3H, с, OCH₃); 4.17 (1H, д, $J = 12.9$, 3'-CH); 4.26 (1H, д, $J = 12.9$, $J = 9.7$, 4'-CH); 5.21 (1H, д, $J = 9.7$,

5'-CH); 5.49 (1H, с, 2-CH); 6.87 (2H, д, $J = 8.2$, Н Ar); 7.13–7.42 (12H, м, Н Ar); 7.62–7.73 (2H, м, Н Ar); 7.83 (1H, д, $J = 8.2$, Н Ar); 7.89 (1H, д, $J = 6.7$, Н Ar); 8.01 (1H, д, $J = 8.0$, Н Ar); 8.11 (1H, д, $J = 6.8$, Н Ar); 14.98 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.1; 55.4; 55.6; 60.8; 71.3; 75.8; 97.6; 114.4 (2C); 121.5; 122.2; 126.0 (3C); 126.9 (2C); 128.1 (2C); 128.2; 128.5 (2C); 128.9; 129.2 (2C); 129.6 (2C); 130.6; 131.9; 132.4; 132.9; 133.9; 136.8; 140.7; 141.0; 159.3; 170.5; 182.0; 189.8; 201.6. Найдено, m/z : 594.2271 [M+H]⁺. C₃₉H₃₂NO₅. Вычислено, m/z : 594.2275.

(1S*,3'R*,4'S*,5'R*)-1'-Ацетил-3'-[(Z)-3-гидрокси-3-(4-хлорфенил)акрилоил]-4',5'-дифенил-2H-спиро[аценафтилен-1,2'-пирролидин]-2-он (10c). Выход 40 мг (67%), бесцветный порошок, т. пл. 227–228°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1723, 1652, 1645, 1593, 1489, 1455. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.61 (3H, с, CH₃); 4.22 (1H, д, $J = 12.7$, 3'-CH); 4.31 (1H, д, $J = 12.7$, $J = 9.8$, 4'-CH); 5.26 (1H, д, $J = 9.8$, 5'-CH); 5.43 (1H, с, 2-CH); 7.12 (2H, д, $J = 8.7$, Н Ar); 7.16–7.22 (3H, м, Н Ar); 7.28–7.38 (9H, м, Н Ar); 7.65–7.72 (2H, м, Н Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.3$, Н Ar); 7.90 (1H, д, $J = 7.0$, Н Ar); 8.02 (1H, д, $J = 8.1$, Н Ar); 8.11 (1H, д, $J = 6.9$, Н Ar); 14.89 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.1; 56.1; 60.7; 71.3; 75.8; 97.5; 121.5 (2C); 122.2; 125.9; 126.1; 128.1 (4C); 128.2; 128.3; 128.6 (2C); 128.8 (2C); 129.0 (2C); 129.3 (2C); 130.6; 132.0; 132.3; 132.8; 136.7; 137.0; 138.8; 140.7; 140.8; 170.5; 180.6; 190.0; 201.5. Найдено, m/z : 598.1782 [M+H]⁺. C₃₈H₂₉ClNO₄. Вычислено, m/z : 598.1780.

Рентгеноструктурное исследование соединения 9с проведено при 295К на дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора аддукта **9с** в MeCN. Структура соединения **9с** расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELX.¹⁰ Положения всех неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении независимо, положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полный набор рентгеноструктурных данных продукта **9с** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2080827).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **8a–j**, **9a–e** и **10a–с**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0052).

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН за помощь в проведении физико-химических исследований.

Список литературы

1. Kumar, R. S.; Antonisamy, P.; Almansour, A. I.; Arumugam, N.; Al-thamili, D. M.; Kumar, R. R.; Kim, H.-R.; Kwon, K.-B. *Bioorg. Chem.* **2019**, 91, 103180.
2. Wei, A. C.; Ali, M. A.; Yoon, Y. K.; Ismail, R.; Choon, T. S.; Kumar, R. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 1383.
3. Dandia, A.; Kumari, S.; Soni, P. *Eur. Chem. Bull.* **2013**, 2, 1004.
4. Periyasami, G.; Arumugam, N.; Rahaman, M.; Kumar, R. S.; Manikandan, M.; Alfayez, M. A.; Premnath, D.; Aldalbahi, A. *RSC Adv.* **2018**, 8, 16303.
5. (a) Döndas, H. A.; de Gracia Retamosa, M.; Sansano, J. M. *Synthesis* **2017**, 2819. (b) Arumugam, N.; Kumar, R. S.; Almansour, A. I.; Perumal, S. *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 1929. (c) Najera, C.; Sansano, J. M. *Pure Appl. Chem.* **2019**, 91, 575. (d) Izmet'sev, A. N.; Gazieva, G. A.; Kravchenko, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 255. [Химия гетероцикл. соединений **2020**, 56, 255.] (e) Molteni, G.; Silvani, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1653. (f) Singh, R.; Bhardwaj, D.; Saini, M. R. *RSC Adv.* **2021**, 11, 4760. (g) 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.] (h) Xiong, Y.; Han, X.-X.; Lu, Y.; Wang, H.-J.; Zhang, M.; Liu, X.-W. *Tetrahedron* **2021**, 87, 132112. (i) Ling, Y.; Huang, Y.; Li, X. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 181. [Химия гетероцикл. соединений **2021**, 57, 181.] (j) Chithiraikumar, C.; Ponmuthu, K. V.; Hari Krishnan, M.; Malini, N.; Sepperumal, M.; Siva, A. *Res. Chem. Intermed.* **2021**, 47, 895. (k) Pavlovska, T. L.; Lipson, V. V.; Shishkina, S. V.; Musatov, V. I.; Borisov, A. V.; Mazepa, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 679. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 679.] (l) Filatov, A. S.; Knyazev, N. A.; Molchanov, A. P.; Panikorovsky, T. L.; Kostikov, R. R.; Larina, A. G.; Boitsov, V. M.; Stepanov, A. V. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 959. (m) Barkov, A. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Kutyashev, I. B.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 1315. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 1315.] (n) Klochkova, I. N.; Shchekina, M. P.; Anis'kov, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 479. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 50, 479.]
6. (a) Kumar, R. S.; Almansour, A. I.; Arumugam, N.; Periyasami, G.; Athimoolam, S.; Kumar, R. R.; Asad, M.; Asiri, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 3336. (b) Yavari, I.; Baooi, L.; Halvagar, M. R. *Synlett* **2018**, 635. (c) Kutyashev, I. B.; Sannikov, M. S.; Kochnev, I. A.; Barkov, A. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *SynOpen* **2021**, 5, 1. (d) Maurya, R. A.; Nayak, R.; Reddy, C. N.; Kapure, J. S.; Nanubolu, J. B.; Singarapu, K. K.; Ajitha, M.; Kamal, A. *RSC Adv.* **2014**, 4, 32303. (e) Boudriga, S.; Haddad, S.; Murugaiyah, V.; Askri, M.; Knorr, M.; Strohmman, C.; Golz, C. *Molecules* **2020**, 25, 1963. (f) Shahrestani, N.; Khosravi, H.; Jadidi, K.; Notash, B.; Naderi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 7013. (g) Purushothaman, S.; Prasanna, R.; Raghunathan, R. *Tetrahedron* **2013**, 69, 9742. (h) Shi, C.; Zhou, J. *Heterocycles* **2015**, 91, 1972. (i) Rouatbi, F.; Askri, M.; Nana, F.; Kirsch, G.; Sriram, D.; Yogeewari, P. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 163. (j) Thimmarayaperumal, S.; Shanmugam, S. *New J. Chem.* **2018**, 42, 4061. (k) Dandia, A.; Parewa, V.; Kumari, S.; Bansal, S.; Sharma, A. *Green Chem.* **2016**, 18, 2488. (l) Sivakumar, S.; Kumar, R. R.; Ali, M. A.; Choon, T. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 65, 240. (m) Sumesh, R. V.; Shylaja, A.; Kumar, R. R.; Almansour, A. I.; Kumar, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 4086.
7. (a) Arrieta, A.; Beyer, L.; Kleinpeter, E.; Lehmann, J.; Dargatz, M. *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 696. (b) Jang, Y.-J.; Chen, Y.-S.; Lee, C.-J.; Chen, C.-H.; Lin, W. *Synthesis* **2015**, 95. (c) Pinto, J.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. G.; Silva, A. M. S. *Molecules* **2015**, 20, 11418. (d) Liou, Y.-C.; Su, Y.-H.; Ku, K.-C.; Edukondalu, A.; Lin, C.-K.; Ke, Y.-S.; Karanam, P.; Lee, C.-J.; Lin, W. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8339. (e) Thomas, A. R.; Shuler, W. G.; Smith, E. A.; Carlisle, S. S.; Knick, S. L.; Puciaty, A. J.; Metz, C. R.; VanDerveer, D. G.; McMillen, C. D.; Pennington, W. T.; Beam, C. F. *J. Chem. Crystallogr.* **2013**, 43, 629.
8. (a) Zimnitskiy, N. S.; Barkov, A. Yu.; Ulitko, M. V.; Kutyashev, I. B.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *New J. Chem.* **2020**, 44, 16185. (b) Korotaev, V. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Denikaev, A. D.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 81. [Химия гетероцикл. соединений **2021**, 57, 81.]
9. Zimnitskiy, N. S.; Denikaev, A. D.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 8683.
10. (a) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112. (b) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.