

# 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ДИПИРРОЛИДИНИЛ- И ДИПИРРОЛИЛКЕТОНОВ

© 2024 г. С. Г. Кострюков<sup>1,\*</sup>, В. А. Калязин<sup>1</sup>, П. С. Петров<sup>1</sup>, Е. В. Безрукова<sup>1</sup>,  
Н. В. Сомов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,  
Саранск, 430005 Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, 603950 Россия  
\*e-mail: kostryukov\_sg@mail.ru

Поступило в редакцию 18 июня 2024 г.

После доработки 29 июля 2024 г.

Принято к печати 2 августа 2024 г.

В реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения двукратного избытка ариалальдиминол этилового эфира глицина к диарилиденацетонам и диарилиденциклогексанонам в присутствии ацетата серебра синтезированы соответствующие дипирролидинилкетоны. Полученные из диарилиденацетон диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарилпирролидин-2-карбоксилаты) при действии N-бромсукцинимид подвергались ароматизации с образованием диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарил-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов). Селективность реакций и строение продуктов определены при помощи корреляционной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** 1,3-диполярное циклоприсоединение, ароматизация, диарилиденацетон, диарилиденциклогексанон, дипирролидинилкетон, дипирролилкетон

**DOI:** 10.31857/S0044460X24040028, **EDN:** ECIXTJ

## ВВЕДЕНИЕ

Синтетические и природные дипирролидинил- и дипирролилкетоны являются обширной группой активно изучаемых соединений. Они представляют интерес, как с точки зрения теоретической химии, так и практического применения.

Кетоны с двумя пирролидиновыми или пирролидоновыми заместителями использовались в синтезе соединений с соседними хиральными четвертичными углеродами [1, 2], природных алкалоидов [3] и их аналогов [4], а также спироциклических соединений [5]. Для ряда синтетических дипирролидинилкетонов были обнаружены противомикробные свойства [6]. В основе структуры ряда алкалоидов морских губок

лежит трициклическая биспирролхиноновая система, структурно близкая фрагменту дипирролилкетона [7–9]. Кроме того, олигомеры, имеющие в своем составе пиррольные фрагменты, связанные между собой карбонильными группами, явились предметом теоретических исследований, как потенциальная основа для электропроводящих полимеров [10]. Ди(пиррол-2-ил)кетон использовался в синтезе модельных соединений билирубина [11].

В большинстве случаев стратегия создания подобных соединений заключается в модификации готового гетероцикла, однако есть ряд примеров синтеза, основанных на реакции циклоприсоединения различных диполей к субстратам с двумя кратными связями. Так, например, исследовано взаимодействие



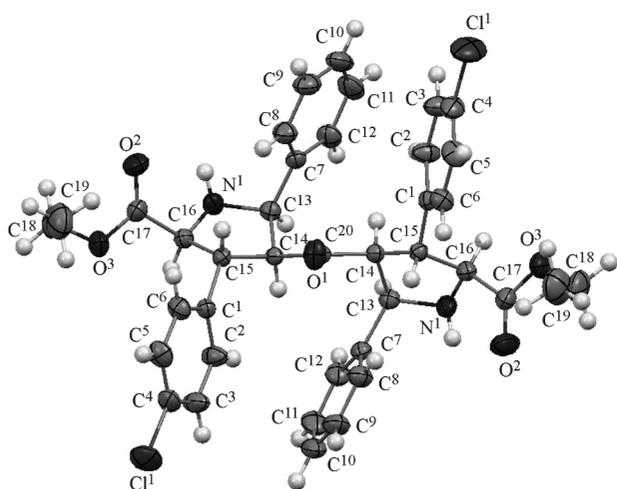


Рис. 1. Пространственное строение (2*S*\*,2'*S*\*,3*R*\*,3'*R*\*,4*S*\*,4'*S*\*,5*R*\*,5'*R*\*)-диэтил-4,4'-карбонилбис(5-фенил-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилата) **6a** по данным РСА.

сделать затруднительно. Это могут быть как диастереомеры дипирролидинилкетон **5a–в**, **6a–в**, **7a–в**, так и продукты с иным порядком расположения заместителей у одного из пирролидиновых колец.

Строение полученных циклоаддуктов **5a–в**, **6a–в**, **7a–в** установлено методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Пространственное строение соединения **6a** однозначно установлено методом РСА (рис. 1, табл. 1).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также двумерных корреляциях данных соединений наблюдается картина сигналов и кросс-пиков, близкая к таковой для описанных ранее моноаддуктов [21], что указывает на идентичное пространственное строение пирролидиновых циклов А и А' (схема 2, на примере одного из энантиомеров соединения **6b**). Атомы углерода и водорода в узловых положениях цикла А оказываются химически эквивалентны таковым в составе цикла А'. Эти пары эквивалентных атомов имеют одинаковые химические сдвиги. Это касается и заместителей – сложноэфирной группы и ароматических фрагментов. В итоге наблюдается значительное упрощение корреляционных спектров, и в дальнейшем рассматриваются взаимодействия на примере одного из циклов, за исключением тех взаимодействий, где участвуют атомы двух разных циклов.

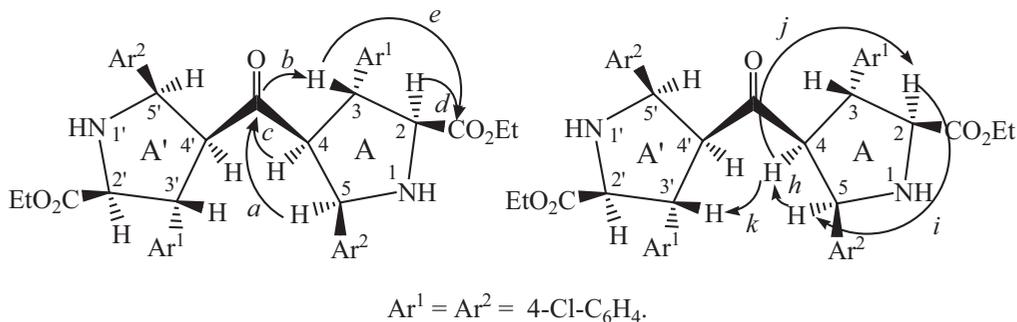
Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения **6a**.

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$
CCDC	2238114
<i>M</i>	685.61
Сингония	Моноклинная
<i>Z</i>	2
Пространственная группа	<i>P2/c</i>
<i>T</i> , К	293(2)
<i>a</i> , Å	14.1390(4)
<i>b</i> , Å	6.1094(2)
<i>c</i> , Å	20.2253(5)
$\beta$ , град	102.228(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1707.44(9)
$d_{\text{calc}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.334
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.238
Поглощение $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.952/0.975
<i>F</i> (000)	720
Размер кристалла, мм	0.420×0.250×0.200
Диапазон $\theta$ , град	3.490–28.281
Диапазон индексов	$-18 \leq h \leq 18$ , $-8 \leq k \leq 8$ , $-26 \leq l \leq 26$
Измерено рефлексов, всего/ независимых/ <i>c I</i> > 2 $\sigma(I)/R_{\text{int}}$	27657/4237/3749/0.0240
Число уточняемых параметров	275
GOOF	1.062
<i>R</i> -Факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0427$ , $wR_2 = 0.1084$
<i>R</i> -Факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0485$ , $wR_2 = 0.1126$
$\Delta\rho(\text{min}/\text{max})$ , e/Å <sup>3</sup>	-0.188/0.262

Четыре протона СН-фрагментов пирролидинового цикла представлены в виде спиновой системы AMNX: два дублета дублетов  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^3$ , и два дублета  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^5$  (в порядке увеличения химического сдвига).

Региоселективность процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения и положение заместителей определяли на основании НМВС-спектра (рис. 2). Наличие кето-группы в положении 4 устанавливали по взаимодействию третьего порядка между углеродом C=O и протонами  $\text{H}^5$  и  $\text{H}^3$  (кросс-пики *a* и *b*

Схема 2.



соответственно) и взаимодействию второго порядка с протоном  $H^4$  (кросс-пик  $c$ ). Положение сложноэфирной группы определяли по взаимодействию второго и третьего порядков  $d$  и  $e$  соответственно (схема 2). Для каждого из протонов  $H^3$  и  $H^5$  наблюдаются пары кросс-пиков  $f$  и  $g$ , которые отвечают взаимодействию с *inco*- и *ortho*-углеродами соответствующих ароматических фрагментов. Это позволяет однозначно определить положение данных заместителей.

Стереоселективность реакции определяли посредством NOESY-эксперимента (рис. 3). Кросс-пики  $h$ ,  $i$  и  $j$  отражают взаимодействие пространственно сближенных пар протонов  $H^5-H^4$ ,  $H^5-H^2$  и  $H^4-H^2$  соответственно, что возможно лишь в случае *цис*-расположения протонов в этих парах (схема 2). Отдельно следует отметить наличие кросс-пика  $k$ , который отвечает взаимодействию протонов соседних пирролидиновых циклов (пары  $H^{3'}-H^4$  и  $H^3-H^{4'}$ ). Это возможно благодаря конформационному вращению циклов относительно связей  $C^{4'}-C^{\text{кетон}}$  и  $C^{\text{кетон}}-C^4$ , в ходе которого указанные пары протонов оказываются в сближенном положении.

Указанная конфигурация подтверждается и совокупностью кросс-пиков для *ortho*-протонов арильных заместителей. Так, для *ortho*-протонов заместителя в положении 3 наблюдаются корреляции с четырьмя протонами пирролидинового цикла А, что возможно при относительном расположении протонов  $H^2$ ,  $H^4$ ,  $H^5$  и данного арильного фрагмента по одну сторону гетероцикла. Подобные взаимодействия невозможны между арильной группой в положении 3 цикла А и протонами цикла А'. В то же время арильный заместитель в положении 5 цикла А сближен с циклом А'. Это приводит к возможности взаимодействия

*ortho*-протонов данного заместителя с протонами  $H^{3'}$  и  $H^{4'}$ , что отображается в спектре NOESY в виде соответствующих кросс-пиков.

На основании наблюдаемой селективности присоединения второй молекулы ариллальдимина можно предположить, что так же как и в случае эквимольного отношения реагентов, процесс протекает по пути согласованного 1,3-дипольного циклоприсоединения. Важной особенностью моноаддукта, как диполярофила, является то, что арильный заместитель в положении 5 и еноновый фрагмент в положении 4 расположены по одну сторону пирролидинового цикла, а сам еноновый фрагмент находится в более энергетически выгодной *s-цис*-конформации [21]. Это приводит к тому, что 1-*si*,3-*re*-сторона металл-диполя взаимодействует с *re*-стороной двойной связи (схема 3), а альтернативный вариант (подход с *si*-стороны кратной связи) стерически затруднен наличием объемного арильного заместителя. Поэтому хиральные атомы углерода второго пирролидинового цикла будут иметь ту же конфигурацию, что и в исходном моноаддукте. Образование продукта, в котором циклы будут в разной конфигурации (асимметричны) в этом случае маловероятно. Подобное влияние субстрата на энантиоселективность присоединения описано в работе [22], где изучалось взаимодействие ариллальдимина с ментилакрилатом в присутствии ацетата серебра.

Далее в качестве диполярофилов в аналогичных условиях нами были исследованы диарилиденциклогексаноны **8–10**. Продуктами циклоприсоединения в данном случае являются спироциклические производные пирролидина, что приводит к увеличению жесткости соединения, а также ограничивает его конформационную подвижность.

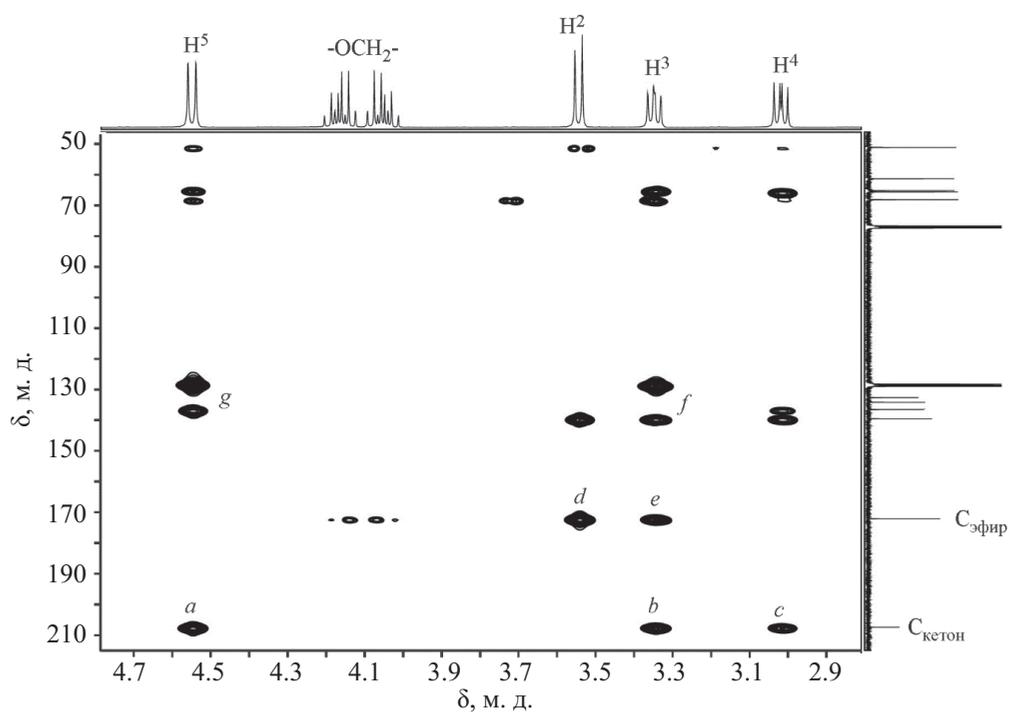


Рис. 2. Фрагмент спектра  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMQC ( $2S^*,2'S^*,3R^*,3'R^*,4S^*,4'S^*,5R^*,5'R^*$ )-диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-пирролидин-2-карбоксилата] **66**.

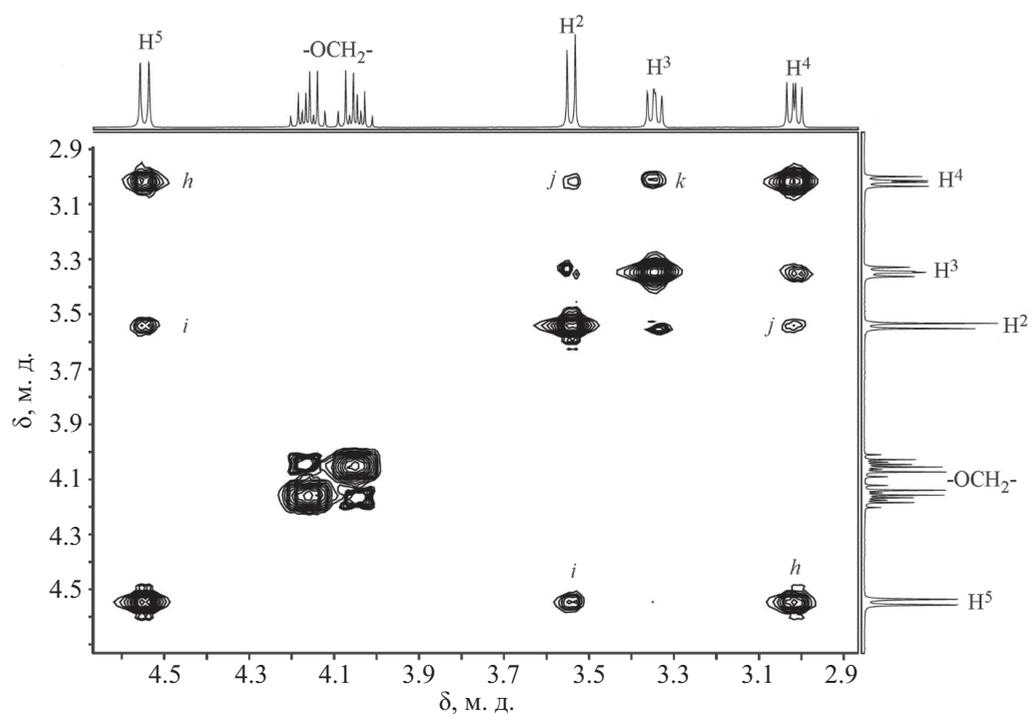
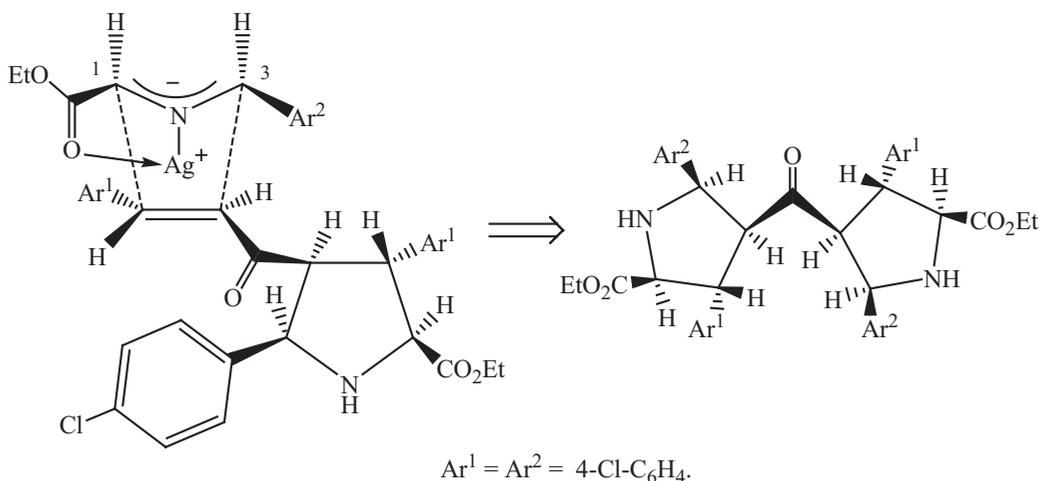


Рис. 3. Фрагмент спектра  $^1\text{H}-^1\text{H}$  NOESY ( $2S^*,2'S^*,3R^*,3'R^*,4S^*,4'S^*,5R^*,5'R^*$ )-диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-пирролидин-2-карбоксилата] **66**.

Схема 3.



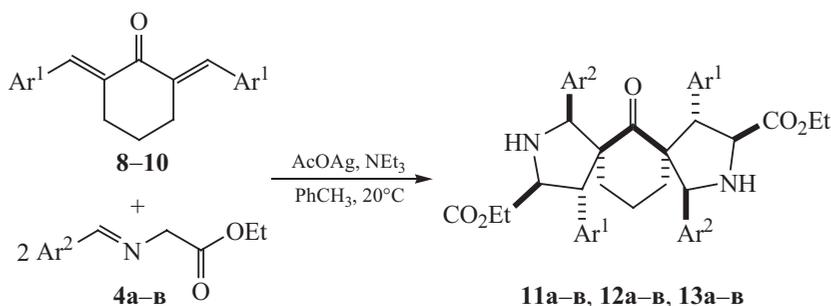
Реакцию алкенов **8–10** с двукратным количеством арилальдиминов **4а–в** проводили в толуоле в присутствии ацетата серебра и полутораэквивалента триэтиламина без доступа света [20]. Ход реакции контролировали методом ТСХ. В качестве основного продукта (87–95%), по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , получались рацемические смеси соответствующих диаддуктов – производных 6-оксо-2,9-дiazadisпиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекана **11а–в**, **12а–в**, **13а–в** (схема 4). Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:1).

Как и в случае субстратов **1–3**, производные циклогексанона реагируют с арилальдиминами постадийно с образованием моноаддуктов, при-

сутствие которых наблюдается в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Присоединение второй молекулы имина протекает медленнее, чем в случае соответствующих дибензилденацетонов, и завершается в среднем за 90–96 ч. Это может быть связано с наличием объемного триметиленового мостика около двойной связи, а также с малой конформационной подвижностью спироциклического моноаддукта.

Определение пространственного строения полученных спироциклических соединений проводили на основании гомо- и гетероядерных ЯМР-корреляций. Как и в предыдущем случае, пирролидиновые циклы имеют идентичную конфигурацию, что выражается в заметном упрощении спектров ЯМР.

Схема 4.



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}$  (**8**, **11**),  $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$  (**9**, **12**),  $4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$  (**10**, **13**);  $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$  (**а**),  $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$  (**б**),  $4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$  (**в**).

Схема 5.

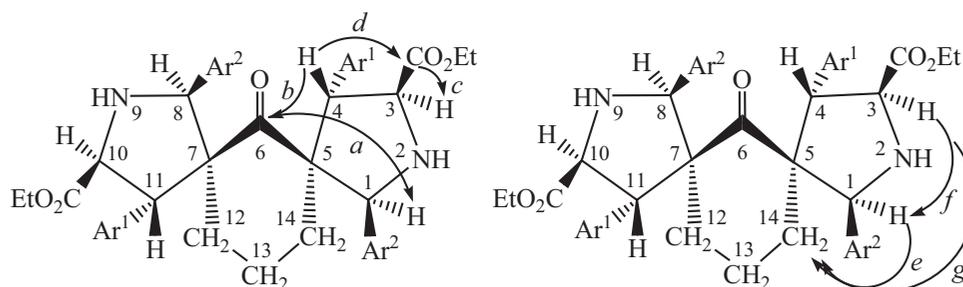


Схема 6.

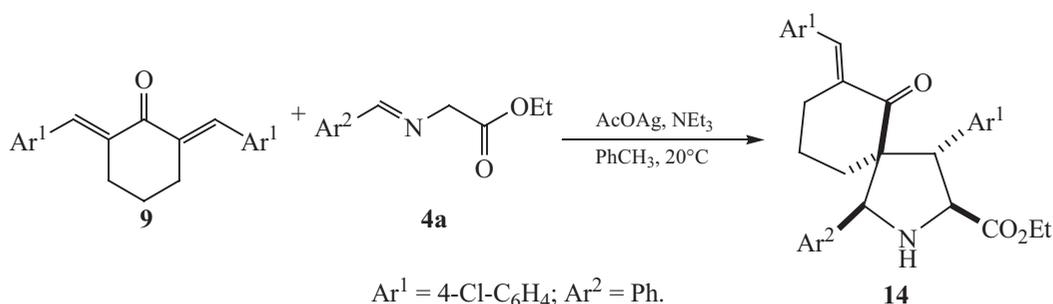
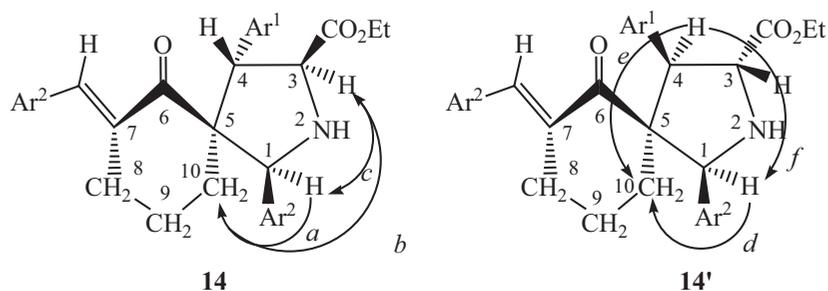


Схема 7.



По наличию двух характерных кросс-пиков с атомом азота пирролидинового цикла в спектре  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  НМВС определяли сигналы протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$ . Далее, на основании  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС, определяли региоселективность реакции (схема 5, на примере одного из энантимеров соединения **12a**). Для

кетогруппы характерны взаимодействия третьего порядка между углеродом  $\text{C}=\text{O}$  и протонами  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^4$  (*a* и *b* соответственно), а для сложноэфирной группы – взаимодействия второго и третьего порядков с дублетами  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^4$  (*c* и *d* соответственно). Положение арильных заместителей определяли

аналогично рассмотренным ранее производным арилиденацетонов (рис. 4).

Пространственное строение данных соединений определяли посредством эксперимента  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY (рис. 5). В спектре наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов  $\text{H}^1$ - $\text{H}^{14'}$  (e),  $\text{H}^3$ - $\text{H}^{14'}$  (g) и  $\text{H}^1$ - $\text{H}^3$  (f), что возможно лишь в случае относительного *цис*-расположения этих протонов и  $\text{CH}_2$ -фрагмента триметиленового мостика (схема 5). Это подтверждается и наличием взаимодействия *орто*-протонов арильного заместителя в положении 4 с протонами  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$ , что возможно при относительном расположении данных протонов и арила по одну сторону гетероцикла (пара кросс-пигов h).

Аксиальный и экваториальный протоны в составе  $\text{CH}_2$ -фрагмента триметиленового мостика, расположенного рядом с пирролидиновым циклом, имеют разное окружение и, вследствие этого, разный химический сдвиг (мультиплеты  $\text{H}^{12}/\text{H}^{14}$  и  $\text{H}^{12'}/\text{H}^{14'}$ ). При этом, по данным  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY-спектров, больший химический сдвиг характерен для протонов пространственно сближенных с  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$ . Наличие некоторой конформационной подвижности триметиленового мостика приводит к тому, что синглетный сигнал протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^8$  немного уширен, по сравнению с аналогичным сигналом в моноаддукте. Это характерно и для сигнала *орто*-протонов арильного заместителя в положении 4.

Образование моноаддукта протекает в течение ~20 ч, что установлено на примере реакции алкена **9** с эквимольным количеством имина **4a** в аналогичных условиях (схема 6). Полученное соединение **14** выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1).

Строение соединения **14** устанавливали методами корреляционной спектроскопии ЯМР. Расположение заместителей в пирролидиновом цикле определяли на основании спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС, аналогично диаддуктам. Стереоселективность реакции определяли посредством NOESY-эксперимента (рис. 6): в спектре наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов  $\text{H}^1$ - $\text{H}^{10'}$  (a),  $\text{H}^3$ - $\text{H}^{10'}$  (b) и  $\text{H}^1$ - $\text{H}^3$  (c) (схема 7, на примере одного из энантиомеров).

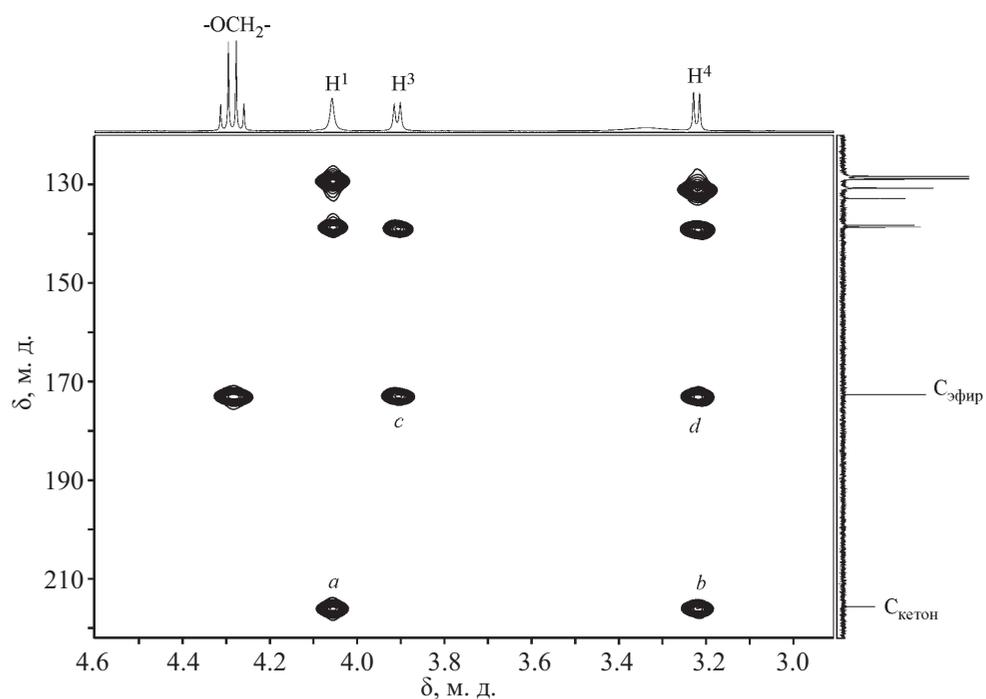
В ходе ЯМР-исследований соединения **14** обнаружено, что в дейтерохлороформе оно подвергается изомеризации. За 24 ч содержание изомера **14'** достигает 25%, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . В индивидуальном виде

продукт изомеризации выделен не был, его строение устанавливали на основании данных спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY смеси. Положение заместителей для **14'** аналогично исходному соединению **14**, что говорит о том, что углеродный скелет в данном процессе не затронут. В  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY спектре (рис. 7) наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов  $\text{H}^1$ - $\text{H}^{10'}$  (d),  $\text{H}^4$ - $\text{H}^{10'}$  (e) и  $\text{H}^1$ - $\text{H}^4$  (f), что указывает на изменение конфигурации хиральных атомов углерода 3 и 4 (схема 7).

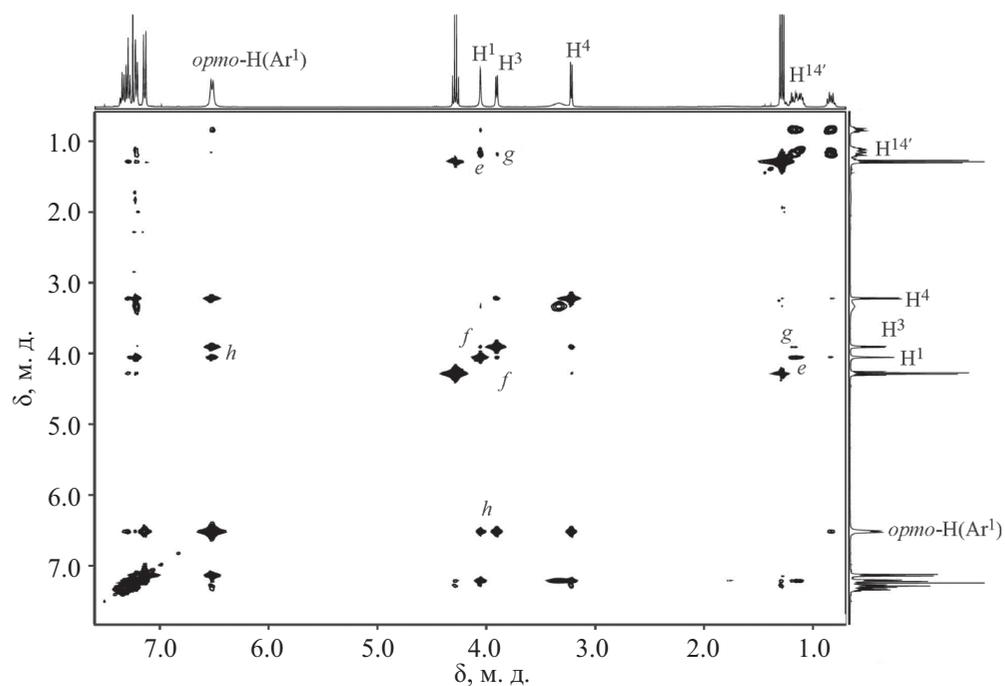
Несмотря на возможность изомеризации, можно однозначно сказать, что предшественником диаддуктов **11a-в**, **12a-в**, **13a-в** является моноаддукт с конфигурацией атомов пирролидинового кольца аналогичной соединению **14**. Циклоприсоединение с участием **14'** должно давать продукт с различным пространственным строением циклов и, следовательно, приводить к увеличению количества сигналов в спектрах ЯМР. Последовательность изомеризация моноаддукта-циклоприсоединение-изомеризация второго цикла также исключается, поскольку строение полученного таким образом диаддукта не соответствует данным NOESY-эксперимента.

Процесс изомеризации наблюдается и для диаддуктов **11a-в**, **12a-в**, **13a-в**, однако его скорость значительно ниже, через 24 ч содержание изомера составляет ~0.5%, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Структура образующихся продуктов и механизм данного процесса нуждаются в уточнении и являются предметом текущих исследований.

Путем ароматизации из дипирролидинилкетонов **5a-в**, **6a-в**, **7a-в**, не имеющих в цикле четвертичных атомов углерода, были получены соответствующие дипирролилкетоны. Нами опробована методика окислительной ароматизации с оксидом марганца(IV), успешно использованная ранее для получения сульфопирролов [23]. Но в данном случае она оказалась малоэффективной. Даже при увеличении времени и повышении температуры реакции содержание пиррола в реакционной смеси не превышало ~10%, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Это может быть обусловлено стерическими затруднениями для взаимодействия гетероцикла в составе дипирролидинилкетонов с поверхностью оксида марганца(IV) в ходе гетерофазной реакции. Более эффективным оказался метод ароматизации при действии N-бромсукцинимиды [24, 25].



**Рис. 4.** Фрагмент спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС ( $1S^*, 3S^*, 4S^*, 5S^*, 7S^*, 8S^*, 10S^*, 11S^*$ )-диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис-(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>]<sup>5</sup>тетрадекан-3,10-карбоксилата **12a**.



**Рис. 5.** Фрагмент спектра  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY ( $1S^*, 3S^*, 4S^*, 5S^*, 7S^*, 8S^*, 10S^*, 11S^*$ )-диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис-(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>]<sup>5</sup>тетрадекан-3,10-карбоксилата **12a**.

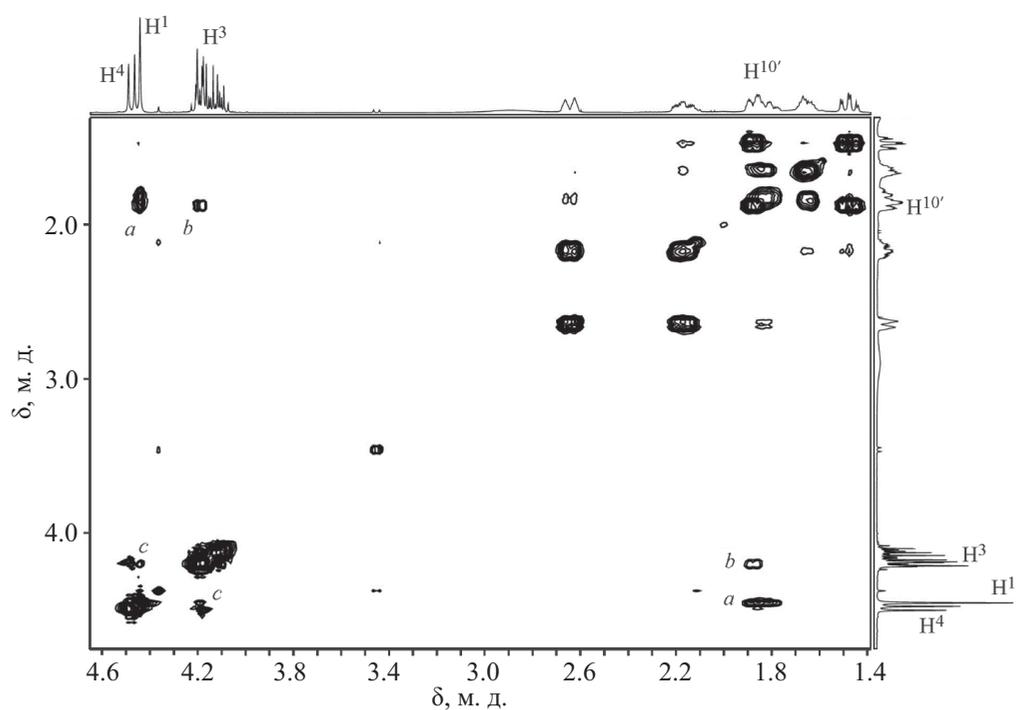


Рис. 6. Фрагмент спектра  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY ( $1S^*$ ,  $3S^*$ ,  $4S^*$ ,  $5S^*$ ,  $E$ )-этил-6-оксо-1-фенил-7-(4-хлорбензилиден)-4-(4-хлорфенил)-2-азаспиро[4.5]декан-3-карбоксилата **14**.

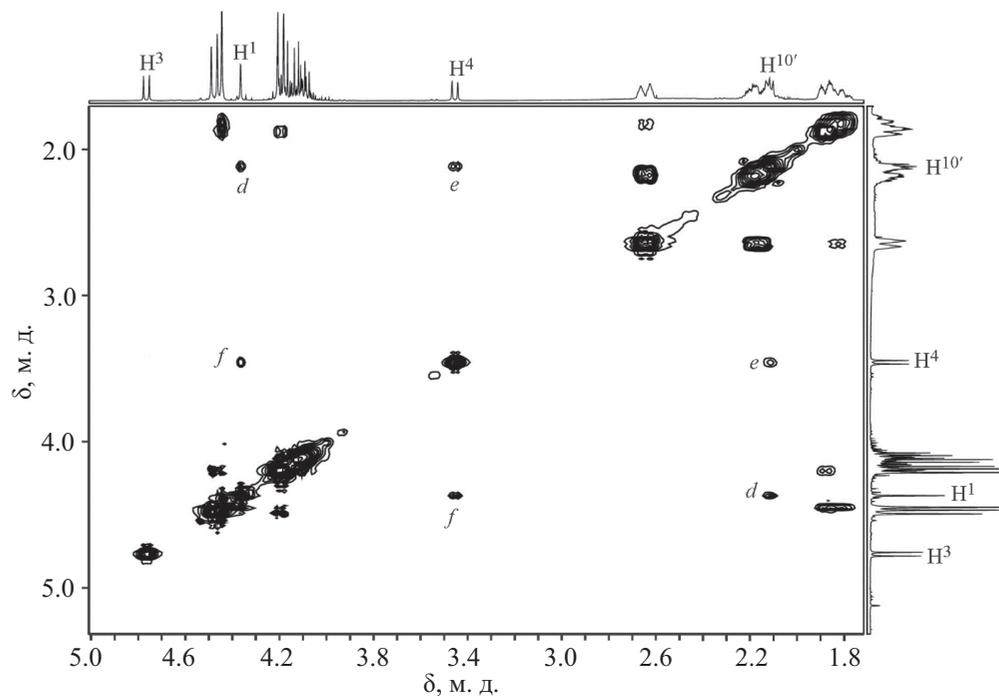
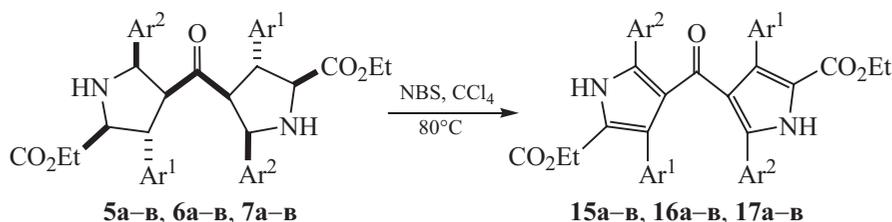


Рис. 7. Фрагмент спектра  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY соединений **14** и **14'** (указаны сигналы и кросс-пики для соединения **14'**).

Схема 8.



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}$  (**5**, **15**), 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6**, **16**), 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7**, **17**);  $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$  (**a**), 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**б**), 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**в**).

Взаимодействие соединений **5a–в**, **6a–в**, **7a–в** с четырехкратным избытком N-бромсукцинимидом проводили при кипячении в четыреххлористом углероде и облучении лампой накаливания для иницирования реакции. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Во всех случаях, в качестве основного продукта (85–88%), по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, получались диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарил-1H-пиррол-2-карбоксилаты) **15a–в**, **16a–в**, **17a–в** (схема 8). Полученные соединения очищали методом флеш-хроматографии (элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

Можно предположить, что на первой стадии данного процесса происходит радикальное бромирование пирролидинового цикла по бензильным положениям (реакция Воля–Циглера). Далее, при кипячении, протекает термическое дегидробромирование стерически затрудненного бромпроизводного.

Строение полученных соединений устанавливали с помощью корреляционной спектроскопии ЯМР. Также эти данные использовали для соотнесения сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Поскольку в процессе ароматизации не затронут углеродный скелет молекулы, расположение заместителей в пиррольном цикле аналогично исходному соединению. Это подтверждается данными спектра <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY: для протона NH-фрагмента наблюдается только один кросс-пик с *орто*-протонами арильного заместителя в 5 положении. Кросс-пиков, отвечающих взаимодействию арильных заместителей между собой, а также взаимодействию арильной группы в 3 положении и NH-фрагмента не наблюдается. Это согласуется с приведенной структурой молекулы. На основании этих данных и <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY-эксперимента проводили отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H.

Далее на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМРС и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМВС соотносили сигналы спектров ЯМР <sup>13</sup>C. Четыре сигнала углеродов пиррольного остова определяли по характерным взаимодействиям с протоном NH-фрагмента в спектрах НМВС. Поскольку интенсивность кросс-пика коррелирует с величиной КССВ, возможно определить пары C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> (константа второго порядка) и C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup> (константа третьего порядка). Сигналы углеродов C<sup>3</sup> и C<sup>5</sup> определяли по наличию взаимодействия третьего порядка с *орто*-протонами арильных заместителей в соответствующих положениях.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов к диарилиденациетонам и диарилиденциклогексанонам является удобным и высокоселективным способом синтеза замещенных производных дипирролидинилкетона и 6-оксо-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекана. Полученные дипирролидинилкетоны легко подвергаются ароматизации до соответствующих дипирролилкетонов с высоким выходом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМРС, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМВС, <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N НМВС и <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (Япония) при 400 и 100 МГц соответственно в CDCl<sub>3</sub>. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или углеродных атомов CDCl<sub>3</sub>. ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Россия) в таблетках KBr. Элементный анализ выполнен на

CHNS-анализаторе VarioMICRO cube (Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-254, элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (2:1), проявление в УФ свете или парами иода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/60  $\mu$  (Merck); элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (4:1).

Алкены **1–3** и **8–10** получены по методикам [26] и [27] соответственно. N-Арилальдимины этилового эфира глицина **4а–в** синтезированы по методике [20].

**Общая методика получения дипирролидинилкетонов 5а–в, 6а–в, 7а–в.** К защищенному от света раствору 2 ммоль соответствующего N-арилальдимина этилового эфира глицина **4а–в** в 20 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.5 г (3 ммоль) безводного  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ . Через 15 мин приливали раствор 1 ммоль алкена **1–3** в 10 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.42 мл (3 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 48 ч для арилальдиминов **4б** и **4в**, и 96 ч – в случае имина **4а**. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 $\times$ 20 мл) и водой; органическую фазу сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ТСХ. Во всех случаях получены смеси рацемических дипирролидинилкетонов **5а–в, 6а–в, 7а–в**. Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1).

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-дифенилпирролидин-2-карбоксилат) (5а).** Выход 0.51 г (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 165–166 $^\circ\text{C}$  (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 670 сл, 832 сл, 1091 ср, 1201 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1384 сл, 1494 ср, 1697 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1731 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ). 2908 о. сл, 3037 о. сл, 3064 о. сл, 3310 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.18 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.60 уш. с (2H, NH), 3.09 д. д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  5.0, 7.8 Гц), 3.35 д. д (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ,  $J$  5.0, 6.9 Гц), 3.61 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  6.9 Гц), 4.09 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.22 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.59 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  7.8 Гц), 6.76–6.78 м (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.93–6.99 м (6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.04–7.05 м (4H,

$\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.16–7.18 м (6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.3 (2 $\text{CH}_3$ ), 52.0 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3'$ ), 61.2 (2 $\text{OCH}_2$ ), 65.1 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4'$ ), 66.6 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5'$ ), 68.6 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2'$ ), 126.5 (2 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 (2 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.9 (2 $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.9 (2 $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.7 ( $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 208.9 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: C 75.97; H 6.55; N 4.53.  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 75.95; H 6.55; N 4.54.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-фенил-5-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (5б).** Выход 0.55 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 143–144 $^\circ\text{C}$  (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 698 ср, 841 сл, 1091 ср, 1211 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1385 сл, 1493 ср, 1697 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1732 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2909 о. сл, 2982 о. сл, 3038 о. сл, 3063 о. сл, 3314 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.14 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.69 уш. с (2H, NH), 3.14 д. д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  6.0, 7.8 Гц), 3.34 д. д (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ,  $J$  6.0, 7.7 Гц), 3.62 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.05 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.60 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.80–6.82 м (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.88 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.93 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.22–7.27 м (6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.2 (2 $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3'$ ), 61.3 (2 $\text{OCH}_2$ ), 65.4 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4'$ ), 65.9 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5'$ ), 68.5 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2'$ ), 126.9 (2 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 (4 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.9 (2 $\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 136.8 (2 $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.1 (2 $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.5 ( $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 208.1 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: C 68.33; H 5.60; N 4.08.  $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 68.32; H 5.59; N 4.09.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-фенилпирролидин-2-карбоксилат] (5в).** Выход 0.64 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 156–157 $^\circ\text{C}$  (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 702 ср, 760 ср, 1011 ср, 1196 ср, 1215 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1373 сл, 1445 сл, 1693 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1732 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2924 о. сл, 2982 о. сл, 3036 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.14 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.66 уш. с (2H, NH), 3.14 д. д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  6.0, 8.2 Гц), 3.33 д. д (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ,  $J$  6.0, 7.3 Гц), 3.62 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.05 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.57 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.80–6.82 м (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.87 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.05 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.23–7.29 м (6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.2 (2 $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3'$ ), 61.3 (2 $\text{OCH}_2$ ), 65.3 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4'$ ), 65.9 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5'$ ), 68.4 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2'$ ), 122.3 (2 $\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 (2 $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3

(4CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (8CH<sub>Ar</sub>), 132.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 137.4 (2C<sub>Ar</sub>), 141.1 (2C<sub>Ar</sub>), 172.6 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 208.0 (O=C). Найдено, %: С 60.47; Н 4.97; N 3.63. C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 60.48; Н 4.95; N 3.62.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-фенил-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6a).** Выход 0.58 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 202–203°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 520 сл, 702 сл, 1015 сл, 1096 сл, 1215 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1327 сл, 1493 ср, 1690 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1732 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2924 о. сл, 2978 о. сл, 3032 о. сл, 3055 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.15 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 2.69 уш. с (2H, NH), 3.04 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, J 6.0, 8.0 Гц), 3.39 д. д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, J 6.0, 7.3 Гц), 3.55 д (2H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, J 7.3 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>', J 7.3, 10.8 Гц), 4.58 д (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, J 8.0 Гц), 6.70 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц), 6.98–7.02 м (10H, H<sub>Ar</sub>), 7.12 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.2 (2CH<sub>3</sub>), 52.2 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 61.3 (2OCH<sub>2</sub>), 65.1 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 66.3 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 68.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 126.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (8CH<sub>Ar</sub>), 132.3 (2CCl<sub>Ar</sub>), 138.1 (2C<sub>Ar</sub>), 140.1 (2C<sub>Ar</sub>), 172.4 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 207.7 (O=C). Найдено, %: С 68.32; Н 5.58; N 4.08. C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 68.32; Н 5.59; N 4.09.

**РСА соединения 6a** выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [28] и ShelXle [29]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F<sup>2</sup>| методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Учет поглощения аналитический [30]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2238114). Форма образца (габитус): призма. Цвет образца: прозрачно-бесцветный. Пространственное строение соединения **6a** приведено на рис. 1, кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры представлены в табл. 1.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6b).** Выход 0.59 г (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 197–198°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 817 ср, 1014 ср, 1096 ср, 1199 ср, 1219 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1331 сл, 1493 ср, 1690 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1732 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2905 о. сл, 2924 о. сл, 2994 о. сл, 3349 сл (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.14 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.03 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, J 6.0, 8.2 Гц), 3.35 д. д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, J 6.0, 7.3 Гц), 3.55 д (2H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, J 7.8 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>', J 7.3, 10.8 Гц), 4.56 д (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, J 8.2 Гц), 6.75 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц), 6.92 с (8H, H<sub>Ar</sub>), 7.23 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.2 (2CH<sub>3</sub>), 51.2 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 61.4 (2OCH<sub>2</sub>), 65.2 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 65.7 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 68.3 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 128.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.7 (2CCl<sub>Ar</sub>), 134.2 (2CCl<sub>Ar</sub>), 136.6 (2C<sub>Ar</sub>), 139.6 (2C<sub>Ar</sub>), 172.2 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 207.5 (O=C). Найдено, %: С 62.07; Н 4.80; N 3.70. C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 62.08; Н 4.81; N 3.71.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6в).** Выход 0.70 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 196–197°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 817 ср, 1010 ср, 1096 ср, 1127 сл, 1199 ср, 1219 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1331 сл, 1493 ср, 1694 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1732 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2905 о. сл, 2990 о. сл, 3345 сл (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.15 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 2.63 уш. с (2H, NH), 3.02 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, J 6.0, 8.2 Гц), 3.34 д. д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, J 6.0, 7.3 Гц), 3.56 д (2H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, J 7.8 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H, OCH<sub>2</sub>', J 7.3, 10.8 Гц), 4.54 д (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, J 8.2 Гц), 6.75 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.7 Гц), 6.86 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц), 7.08 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.2 Гц), 7.26 д (4H, H<sub>Ar</sub> J 8.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.2 (2CH<sub>3</sub>), 51.2 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 61.5 (2OCH<sub>2</sub>), 65.1 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 65.8 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 68.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 122.5 (2CBr<sub>Ar</sub>), 128.6 (8CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.7 (2CCl<sub>Ar</sub>), 137.1 (2C<sub>Ar</sub>), 139.6 (2C<sub>Ar</sub>), 172.2 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 207.5 (O=C). Найдено, %: С 55.55; Н 4.30; N 3.31. C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 55.54; Н 4.30; N 3.32.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-фенилпирролидин-2-карбоксилат] (7a).** Выход 0.60 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 199–200°C

(петролейный эфир— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 702 сл, 822 сл, 1010 сл, 1214 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1327 сл, 1458 сл, 1493 ср, 1691 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1733 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2925 о. сл, 2978 о. сл, 3033 о. сл, 3063 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.14 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.68 уш. с (2H, NH), 3.03 д. д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  6.0, 8.2 Гц), 3.36–3.40 м (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.55 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  7.8 Гц), 4.05 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.57 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.64 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.99 с (10H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.27 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.2 ( $2\text{CH}_3$ ), 51.2 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3$ ), 61.3 ( $2\text{OCH}_2$ ), 65.0 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4$ ), 66.3 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5$ ), 68.1 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2$ ), 120.4 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $2\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.1 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 140.6 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.3 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 207.6 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: C 60.48; H 4.96; N 3.64.  $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 60.48; H 4.95; N 3.62.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис(3-(4-бромфенил)-5-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат) (7б).** Выход 0.67 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 203–204°C (петролейный эфир— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 818 ср, 1015 ср, 1096 сл, 1126 сл, 1199 ср, 1219 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1332 сл, 1493 ср, 1689 с, ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1732 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2905 о. сл, 2924 о. сл, 2995 о. сл, 3348 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.14 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.02 д.д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  6.0 и 8.2 Гц), 3.31–3.35 м (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.55 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.06 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.55 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.69 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.92 с (8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.38 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.2 ( $2\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3$ ), 61.4 ( $2\text{OCH}_2$ ), 65.2 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4$ ), 65.8 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5$ ), 68.2 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2$ ), 120.8 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.3 ( $2\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 136.6 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 140.1 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.2 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 207.5 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: C 55.55; H 4.29; N 3.33.  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 55.54; H 4.30; N 3.32.

**(2S\*,2'S\*,3R\*,3'R\*,4S\*,4'S\*,5R\*,5'R\*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-бромфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (7в).** Выход 0.76 г (81%), бесцветные кристаллы, т. пл. 206–207°C (петролейный эфир— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 814 ср, 1011 ср, 1076 сл, 1127 сл, 1200 ср, 1219 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1331 сл, 1493 ср, 1693 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1732 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2901 о. сл, 2924 о. сл, 3028 о. сл, 3345 сл (NH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.01 д. д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ,  $J$  6.0, 8.2 Гц), 3.33 д. д (2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ,  $J$  6.0, 7.3 Гц), 3.56 д (2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $J$  7.8 Гц), 4.07 д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H,  $\text{OCH}_2'$ ,  $J$  7.3, 10.8 Гц), 4.53 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 6.70 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 6.86 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.08 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.41 д (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.2 ( $2\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^3$ ), 61.5 ( $2\text{OCH}_2$ ), 65.1 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4$ ), 65.8 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5$ ), 68.2 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^2$ ), 120.9 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 122.5 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.0 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.2 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 140.1 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.2 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 207.5 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: C 50.22; H 3.90; N 3.01.  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 50.24; H 3.89; N 3.00.

**Общая методика получения дипирролидинилкетон-ов 11а–в, 12а–в, 13а–в.** К защищенному от света раствору 1.6 ммоль соответствующего N-арилальдимины этилового эфира глицина **4а–в** в 15 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.4 г (2.4 ммоль) безводного  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ . Через 15 мин приливали раствор 0.8 ммоль алкена **8–10** в 15 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.33 мл (2.4 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 96 ч. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $2 \times 20$  мл) и водой; органическую фазу сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ТСХ. Во всех случаях были получены смеси рацемических дипирролидинилкетон-ов **11а–в**, **12а–в**, **13а–в**. Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:1).

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-6-оксо-1,4,8,11-тетрафенил-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7,3</sup>]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11а).** Выход 0.41 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 177–178°C (петролейный эфир— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 701 сл, 812 сл, 1093 ср, 1195 ср, 1217 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1455 ср, 1494 ср, 1715 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1736 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2876 сл, 3028 о. сл, 3062 о. сл, 3323 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.85–0.91 м (2H,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 0.93–0.99 м (2H,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13}$ ), 1.20–1.24 м (2H,  $\text{H}^{12'}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ), 1.33 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.21 д (2H,

$H^4$ ,  $H^{11}$ ,  $J$  5.5 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 4.02 д (2H,  $H^3$ ,  $H^{10}$ ,  $J$  5.5 Гц), 4.09 с (2H,  $H^1$ ,  $H^8$ ), 4.32 к (4H,  $OCH_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 6.59–6.63 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.16–7.19 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.25–7.28 м (6H,  $H_{Ar}$ ), 7.31–7.35 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.37–7.40 м (2H,  $H_{Ar}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.4 (2CH<sub>3</sub>), 17.7 (C<sup>13</sup>), 28.9 (C<sup>12</sup>, C<sup>14</sup>), 58.3 (C<sup>4</sup>, C<sup>11</sup>), 61.2 (2OCH<sub>2</sub>), 63.3 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 68.0 (C<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 75.8 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>), 127.1 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 138.1 (2C<sub>Ar</sub>), 140.6 (2C<sub>Ar</sub>), 172.8 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 216.6 (O=C). Найдено, %: C 76.79; H 6.74; N 4.28. C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 76.80; H 6.75; N 4.27.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-6-оксо-4,11-дифенил-1,8-бис(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11б).** Выход 0.44 г (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–179°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 702 ср, 829 ср, 1091 ср, 1196 ср, 1216 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1454 ср, 1493 ср, 1715 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1736 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2874 сл, 2959 сл, 3027 о. сл, 3063 о. сл, 3321 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.93–1.03 м (4H,  $H^{12}$ ,  $H^{13}$ ,  $H^{13'}$ ,  $H^{14}$ ), 1.23–1.28 м (2H,  $H^{12'}$ ,  $H^{14'}$ ), 1.25 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $J$  7.3 Гц), 3.13 д (2H,  $H^4$ ,  $H^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 3.96 д (2H,  $H^3$ ,  $H^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.10 с (2H,  $H^1$ ,  $H^8$ ), 4.21–4.29 м (4H, 2OCH<sub>2</sub>), 6.68–6.70 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.21 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.22–7.24 м (6H,  $H_{Ar}$ ), 7.27 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.4 (2CH<sub>3</sub>), 17.0 (C<sup>13</sup>), 27.9 (C<sup>12</sup>, C<sup>14</sup>), 58.4 (C<sup>4</sup>, C<sup>11</sup>), 61.3 (2OCH<sub>2</sub>), 63.4 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 68.1 (C<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 74.8 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>), 127.3 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 134.3 (2CCl<sub>Ar</sub>), 136.9 (2C<sub>Ar</sub>), 139.9 (2C<sub>Ar</sub>), 172.8 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 215.3 (O=C). Найдено, %: C 69.50; H 5.84; N 3.85. C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 69.50; H 5.83; N 3.86.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-1,8-бис(4-бромфенил)-6-оксо-4,11-дифенил-2,9-дизадиаспиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11в).** Выход 0.44 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 702 ср, 826 ср, 1010 сл, 1196 ср, 1211 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1458 ср, 1489 ср, 1715 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1736 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2870 сл, 2955 сл, 3032 о. сл, 3063 о. сл, 3317 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.89–0.96 м (2H,  $H^{12}$ ,  $H^{14}$ ), 0.99–1.06 м (2H,  $H^{13}$ ,  $H^{13'}$ ), 1.21–1.24 м (2H,  $H^{12'}$ ,  $H^{14'}$ ), 1.26 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $J$  7.3 Гц), 3.15 д (2H,  $H^4$ ,  $H^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 3.97 д (2H,  $H^3$ ,  $H^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.09 с (2H,  $H^1$ ,

$H^8$ ), 4.22–4.30 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 6.67–6.69 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.14 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.23–7.25 м (6H,  $H_{Ar}$ ), 7.43 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.4 (2CH<sub>3</sub>), 17.1 (C<sup>13</sup>), 28.1 (C<sup>12</sup>, C<sup>14</sup>), 58.4 (C<sup>4</sup>, C<sup>11</sup>), 61.4 (2OCH<sub>2</sub>), 63.4 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 68.1 (C<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 75.0 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>), 122.5 (2CBr<sub>Ar</sub>), 127.3 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 137.5 (2C<sub>Ar</sub>), 139.9 (2C<sub>Ar</sub>), 172.8 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 215.5 (O=C). Найдено, %: C 61.94; H 5.19; N 3.45. C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 61.93; H 5.20; N 3.44.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12а).** Выход 0.40 г (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 702 ср, 749 ср, 1091 ср, 1215 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1458 ср, 1493 ср, 1714 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1736 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2870 сл, 2939 сл, 3032 о. сл, 3063 о. сл, 3422 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.81–0.87 м (2H,  $H^{12}$ ,  $H^{14}$ ), 1.10–1.16 м (2H,  $H^{13}$ ,  $H^{13'}$ ), 1.17–1.22 м (2H,  $H^{12'}$ ,  $H^{14'}$ ), 1.30 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $J$  7.3 Гц), 3.23 д (2H,  $H^4$ ,  $H^{11}$ ,  $J$  5.5 Гц), 3.35 уш. с (2H, NH), 3.92 д (2H,  $H^3$ ,  $H^{10}$ ,  $J$  5.5 Гц), 4.07 с (2H,  $H^1$ ,  $H^8$ ), 4.29 к (4H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  7.3 Гц), 6.53 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.15 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.22–7.24 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.29–7.32 м (4H,  $H_{Ar}$ ), 7.34–7.38 м (2H,  $H_{Ar}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.4 (2CH<sub>3</sub>), 17.5 (C<sup>13</sup>), 28.6 (C<sup>12</sup>, C<sup>14</sup>), 57.9 (C<sup>4</sup>, C<sup>11</sup>), 61.4 (2OCH<sub>2</sub>), 63.2 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 67.7 (C<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 75.7 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>), 128.4 (6CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.8 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.9 (2CCl<sub>Ar</sub>), 138.4 (2C<sub>Ar</sub>), 138.7 (2C<sub>Ar</sub>), 172.7 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 215.7 (O=C). Найдено, %: C 69.52; H 5.82; N 3.87. C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 69.51; H 5.83; N 3.86.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-6-оксо-1,4,8,11-тетраakis(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4<sup>7</sup>.3<sup>5</sup>]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12б).** Выход 0.49 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–189°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 818 ср, 1014 ср, 1092 ср, 1215 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1454 ср, 1493 ср, 1714 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1736 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2874 сл, 2940 сл, 3028 о. сл, 3364 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.86–0.93 м (2H,  $H^{12}$ ,  $H^{14}$ ), 1.18–1.22 м (2H,  $H^{13}$ ,  $H^{13'}$ ), 1.24 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $J$  7.3 Гц), 1.26–1.29 м (2H,  $H^{12'}$ ,  $H^{14'}$ ), 3.13 уш. с (2H, NH), 3.20 д (2H,  $H^4$ ,  $H^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.88 д (2H,  $H^3$ ,  $H^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.09 с (2H,  $H^1$ ,  $H^8$ ), 4.19–4.28 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 6.61 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.15 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.21 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.24 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.4 ( $2\text{CH}_3$ ), 16.9 ( $\text{C}^{13}$ ), 27.7 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ), 57.8 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^{11}$ ), 61.5 ( $2\text{OCH}_2$ ), 63.3 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ), 67.6 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{10}$ ), 74.5 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^8$ ), 128.6 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.3 ( $2\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 134.5 ( $2\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 137.0 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.0 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.6 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 214.6 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: С 63.50; Н 5.08; N 3.53.  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 63.49; Н 5.07; N 3.53.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-1,8-бис(4-бромфенил)-6-оксо-4,11-бис(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12в).** Выход 0.51 г (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 122–123°C (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 818 ср, 1011 ср, 1091 ср, 1215 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1454 сл, 1493 ср, 1715 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1736 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2874 сл, 2939 сл, 2978 о. сл, 3383 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.84–0.89 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 1.17–1.21 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13'}$ ), 1.22–1.28 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12'}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ), 1.25 т ( $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.15 уш. с ( $2\text{H}$ , NH), 3.20 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.88 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.07 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^8$ ), 4.20–4.29 м ( $4\text{H}$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 6.60 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.09 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.22 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.39 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.4 ( $2\text{CH}_3$ ), 17.0 ( $\text{C}^{13}$ ), 27.8 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ), 57.9 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^{11}$ ), 61.5 ( $2\text{OCH}_2$ ), 63.3 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ), 67.7 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{10}$ ), 74.7 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^8$ ), 122.7 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.9 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.2 ( $2\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 137.5 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.1 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.6 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 214.9 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: С 57.11; Н 4.57; N 3.19.  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 57.10; Н 4.56; N 3.17.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-4,11-бис(4-бромфенил)-6-оксо-1,8-дифенил-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13а).** Выход 0.48 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 191–192°C (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 702 ср, 748 ср, 1010 ср, 1034 ср, 1215 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1458 ср, 1489 ср, 1713 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1736 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2870 сл, 2936 сл, 3028 о. сл, 3063 о. сл, 3368 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.82–0.88 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 1.12–1.16 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13'}$ ), 1.17–1.21 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12'}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ), 1.30 т ( $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.22 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $J$  5.5 Гц), 3.34 уш. с ( $2\text{H}$ ,  $2\text{NH}$ ), 3.91 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $J$  5.5 Гц), 4.07 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^8$ ), 4.29 к ( $4\text{H}$ ,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 6.47 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.21–7.23 м ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.28–7.32 м ( $8\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.34–7.38 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.4

( $2\text{CH}_3$ ), 17.5 ( $\text{C}^{13}$ ), 28.6 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ), 58.0 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^{11}$ ), 61.4 ( $2\text{OCH}_2$ ), 63.2 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ), 67.7 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{10}$ ), 75.7 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^8$ ), 121.1 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $2\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.4 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.2 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.7 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 215.7 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: С 61.94; Н 5.21; N 3.46.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 61.93; Н 5.20; N 3.44.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-4,11-бис(4-бромфенил)-6-оксо-1,8-бис(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13б).** Выход 0.54 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 177–178°C (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 ср, 818 ср, 1011 ср, 1096 ср, 1219 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1454 ср, 1489 ср, 1716 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1728 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2874 сл, 2955 сл, 3024 о. сл, 3059 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.84–0.92 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 1.17–1.22 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13'}$ ), 1.24 т ( $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.26–1.30 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12'}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ), 3.16 уш. с ( $2\text{H}$ , NH), 3.19 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.87 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.09 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^8$ ), 4.19–4.28 м ( $4\text{H}$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 6.55 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.14 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.23 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.36 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.3 ( $2\text{CH}_3$ ), 16.9 ( $\text{C}^{13}$ ), 27.7 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ), 57.9 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^{11}$ ), 61.5 ( $2\text{OCH}_2$ ), 63.3 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ), 67.5 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{10}$ ), 74.5 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^8$ ), 121.4 ( $2\text{CBr}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.6 ( $4\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.5 ( $2\text{CCl}_{\text{Ar}}$ ), 137.0 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.5 ( $2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 172.6 ( $2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 214.7 ( $\text{O}=\text{C}$ ). Найдено, %: С 57.11; Н 4.57; N 3.18.  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 57.10; Н 4.56; N 3.17.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,7S\*,8S\*,10S\*,11S\*)-Диэтил-1,4,8,11-тетраakis(4-бромфенил)-6-оксо-2,9-диазадиспиро[4.1.4<sup>7.3</sup>5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13в).** Выход 0.58 г (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 129–130°C (петролейный эфир– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 814 ср, 1010 ср, 1076 ср, 1215 с ( $\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 1454 сл, 1489 ср, 1714 с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$ ), 1736 о. с ( $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$ ), 2870 сл, 2936 сл, 2978 о. сл, 3371 сл (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.82–0.89 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 1.17–1.22 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13'}$ ), 1.23–1.29 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^{12'}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ), 1.25 т ( $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.15 уш. с ( $2\text{H}$ , NH), 3.18 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $J$  6.0 Гц), 3.87 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $J$  6.0 Гц), 4.07 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^8$ ), 4.20–4.29 м ( $4\text{H}$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 6.54 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.08 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.37 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.39 д ( $4\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.4 ( $2\text{CH}_3$ ), 17.0 ( $\text{C}^{13}$ ),

27.9 (C<sup>12</sup>, C<sup>14</sup>), 57.9 (C<sup>4</sup>, C<sup>11</sup>), 61.5 (2OCH<sub>2</sub>), 63.3 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 67.6 (C<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 74.7 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>), 121.4 (2CBr<sub>Ar</sub>), 122.7 (2CBr<sub>Ar</sub>), 130.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 137.5 (2C<sub>Ar</sub>), 138.7 (2C<sub>Ar</sub>), 172.6 (2O=C—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 214.9 (O=C). Найдено, %: C 51.89; H 4.15; N 2.87. C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 51.88; H 4.15; N 2.88.

**Получение пирролидина 14.** К защищенному от света раствору 0.38 г (2 ммоль) N-арилальдимида этилового эфира глицина **4a** в 20 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.5 г (3 ммоль) безводного CH<sub>3</sub>COOAg. Через 15 мин приливали раствор 0.68 г (2 ммоль) алкена **9** в 10 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.42 мл (3 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 20 ч. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором NH<sub>4</sub>Cl (2×20 мл) и водой; органическую фазу сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР <sup>1</sup>H и ТСХ. Полученное соединение **14** выделяли методом кристаллизации из петролейного эфира и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) в виде рацемической смеси.

**(1S\*,3S\*,4S\*,5S\*,E)-Этил-6-оксо-1-фенил-7-(4-хлорбензильден)-4-(4-хлорфенил)-2-азаспиро[4.5]декан-3-карбоксилат (14).** Выход 0.68 г (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 144–145°C (петролейный эфир—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 703 ср, 759 ср, 1093 ср, 1217 с (C—O<sub>эфир</sub>), 1456 ср, 1497 ср, 1715 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1734 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2872 сл, 2940 сл, 3033 о. сл, 3060 о. сл, 3430 сл (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.11 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 1.45–1.52 м (1H, H<sup>10</sup>), 1.64–1.69 м (1H, H<sup>9</sup>), 1.79–1.91 м (2H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 2.14–2.23 м (1H, H<sup>8</sup>), 2.64–2.68 м (1H, H<sup>8</sup>), 2.91 уш. с (1H, NH), 4.08–4.24 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 д (1H, H<sup>3</sup>, J 10.1 Гц), 4.45 с (1H, H<sup>1</sup>), 4.49 д (1H, H<sup>4</sup>, J 10.1 Гц), 6.31 д (1H, CH=, J 1.8 Гц), 6.89 д (2H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.22–7.25 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.29–7.32 м (7H, H<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 19.9 (C<sup>9</sup>), 28.7 (C<sup>8</sup>), 32.7 (C<sup>10</sup>), 56.0 (C<sup>4</sup>), 61.4 (OCH<sub>2</sub>), 63.6 (C<sup>3</sup>), 65.0 (C<sup>5</sup>), 73.9 (C<sup>1</sup>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (6CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (2CH<sub>Ar</sub>), 130.9 (2CH<sub>Ar</sub>), 131.2 (2CH<sub>Ar</sub>), 133.0 (CCl<sub>Ar</sub>), 134.1 (C=), 134.2 (CCl<sub>Ar</sub>), 134.6 (CH=), 136.4 (C<sub>Ar</sub>), 138.5 (C<sub>Ar</sub>), 139.6 (C<sub>Ar</sub>), 172.9 (O=C—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 203.1 (O=C).

Найдено, %: C 69.67; H 5.48; N 2.61. C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.66; H 5.47; N 2.62.

**Общая методика получения дипирролилкетонов 15a–в, 16a–в, 17a–в.** Раствор 0.6 ммоль соответствующего дипирролидинилкетона **5a–в**, **6a–в**, **7a–в** и 0.43 г (2.4 ммоль) N-бромсукцинимид в 60 мл безводного CCl<sub>4</sub> кипятили с обратным холодильником при облучении лампой накаливания (60 Вт) в течение 4 ч. Далее кипячение продолжали еще 5 часов без облучения для завершения реакции дегидробромирования. После остывания реакционной смеси фильтровали осадок сукцинимид, растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР <sup>1</sup>H и ТСХ. Полученные дипирролилкетоны **15a–в**, **16a–в**, **17a–в** выделяли методом флеш-хроматографии (элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (4:1)) и кристаллизацией из смеси петролейного эфира и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1).

**Диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-дифенил-1H-пиррол-2-карбоксилат) (15a).** Выход 0.22 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 250–251°C (петролейный эфир—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 698 сл, 1013 ср, 1095 сл, 1255 ср, 1283 с (C—O<sub>эфир</sub>), 1433 с, 1494 ср, 1635 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1672 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2983 о. сл, 3060 о. сл, 3269 с (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.98 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.97 к (4H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3 Гц), 7.19–7.25 м (10H, H<sub>Ar</sub>), 7.34–7.37 м (10H, H<sub>Ar</sub>), 8.99 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 13.9 (2CH<sub>3</sub>), 60.5 (2OCH<sub>2</sub>), 119.1 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 125.2 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 126.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (2CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.9 (2C<sub>Ar</sub>), 132.9 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 133.5 (2C<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 161.1 (2O=C—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.1 (O=C). Найдено, %: C 76.97; H 5.28; N 4.61. C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 76.96; H 5.30; N 4.60.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-фенил-5-(4-хлорфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (15b).** Выход 0.23 г (57%), бесцветные кристаллы, т. пл. 253–254°C (петролейный эфир—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 698 сл, 833 сл, 1014 ср, 1091 сл, 1250 ср, 1284 с (C—O<sub>эфир</sub>), 1431 с, 1493 ср, 1635 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1670 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2982 о. сл, 3059 о. сл, 3267 с (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.98 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.90–3.99 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 7.09–7.11 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.16–7.21 м (6H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.37 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 9.14 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 13.9 (2CH<sub>3</sub>), 60.7 (2OCH<sub>2</sub>), 119.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 125.5 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>),

126.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (2C<sub>Ar</sub>), 130.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.6 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 133.2 (2C<sub>Ar</sub>), 134.9 (2CCl<sub>Ar</sub>), 136.4 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 161.0 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.6 (O=C). Найдено, %: С 69.14; Н 4.46; N 4.12. C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.13; Н 4.46; N 4.13.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-фенил-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (15в).** Выход 0.25 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 249–250°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 697 сл, 763 сл, 887 сл, 1014 сл, 1184 ср, 1289 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1431 с, 1493 ср, 1643 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1667 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2974 о. сл, 3287 с (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.97 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.88–3.98 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 7.08–7.10 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.16–7.21 м (6H, H<sub>Ar</sub>), 7.29 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.49 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 9.19 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 13.9 (2CH<sub>3</sub>), 60.7 (2OCH<sub>2</sub>), 119.3 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 123.2 (2CBr<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 127.0 (4CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (2CH<sub>Ar</sub>), 129.7 (2C<sub>Ar</sub>), 130.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.6 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 133.2 (2C<sub>Ar</sub>), 136.4 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 161.0 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.6 (O=C). Найдено, %: С 61.12; Н 3.94; N 3.64. C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.95; N 3.65.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-фенил-3-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16а).** Выход 0.22 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 255–256°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 702 сл, 771 сл, 1026 сл, 1203 ср, 1250 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1427 с, 1458 ср, 1635 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1667 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2932 о. сл, 2978 сл, 3055 о. сл, 3287 с (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.02 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 4.00 к (4H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3 Гц), 7.12 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.19 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.30–7.32 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.35–7.37 м (6H, H<sub>Ar</sub>), 9.03 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.0 (2CH<sub>3</sub>), 60.7 (2OCH<sub>2</sub>), 119.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 125.2 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 127.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (2CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (2C<sub>Ar</sub>), 131.5 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 131.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.0 (2CCl<sub>Ar</sub>), 133.1 (2C<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 160.8 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.0 (O=C). Найдено, %: С 69.11; Н 4.45; N 4.12. C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.13; Н 4.46; N 4.13.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16б).** Выход 0.27 г (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 257–258°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 829 сл, 884 сл, 1014 сл, 1092 ср, 1184 ср, 1288 с (C–O<sub>эфир</sub>),

1435 с, 1493 ср, 1647 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1670 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2978 сл, 3055 о. сл, 3275 с (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.03 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.96–4.03 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 7.00 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.12 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.34 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 7.37 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.7 Гц), 9.18 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.0 (2CH<sub>3</sub>), 60.9 (2OCH<sub>2</sub>), 119.3 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 125.7 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 127.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (2C<sub>Ar</sub>), 130.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.3 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 131.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.8 (2CCl<sub>Ar</sub>), 133.2 (2C<sub>Ar</sub>), 135.3 (2CCl<sub>Ar</sub>), 136.3 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 160.7 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.4 (O=C). Найдено, %: С 62.74; Н 3.77; N 3.74. C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 62.75; Н 3.78; N 3.75.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16в).** Выход 0.29 г (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 297–298°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 825 сл, 1011 сл, 1188 ср, 1250 ср, 1288 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1435 с, 1489 ср, 1644 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1667 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2932 о. сл, 2978 о.сл, 3271 ср (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.06 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 4.00–4.07 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 7.00 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.12 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.28 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.54 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 9.03 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.1 (2CH<sub>3</sub>), 60.9 (2OCH<sub>2</sub>), 119.4 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 123.6 (2CBr<sub>Ar</sub>), 125.7 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 127.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (2C<sub>Ar</sub>), 130.4 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.3 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 131.5 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (4CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (2CCl<sub>Ar</sub>), 133.2 (2C<sub>Ar</sub>), 136.2 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 160.6 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.4 (O=C). Найдено, %: С 56.08; Н 3.37; N 3.34. C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 56.07; Н 3.38; N 3.35.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-фенил-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (17а).** Выход 0.29 г (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194°C (петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 887 сл, 1016 сл, 1187 ср, 1287 с (C–O<sub>эфир</sub>), 1437 с, 1490 ср, 1644 с (C=O<sub>кетон</sub>), 1667 о. с (C=O<sub>эфир</sub>), 2910 о. сл, 2977 сл, 3280 ср (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.04 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 4.03 к (4H, OCH<sub>2</sub>, J 7.3 Гц), 7.05 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.31–7.34 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.33 д (4H, H<sub>Ar</sub>, J 8.2 Гц), 7.36–7.38 м (6H, H<sub>Ar</sub>), 8.99 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.0 (2CH<sub>3</sub>), 60.7 (2OCH<sub>2</sub>), 119.2 (C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup>), 121.4 (2CBr<sub>Ar</sub>), 125.3 (C<sup>4</sup>, C<sup>4'</sup>), 128.3 (4CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (4CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (2CH<sub>Ar</sub>), 130.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (2C<sub>Ar</sub>), 131.5 (C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup>), 132.2 (4CH<sub>Ar</sub>), 132.5 (2C<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sup>5</sup>, C<sup>5'</sup>), 160.8 (2O=C–OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 188.1 (O=C). Найдено, %: С

61.12; Н 3.96; N 3.64.  $C_{39}H_{30}Br_2N_2O_5$ . Вычислено, %: С 61.11; Н 3.95; N 3.65.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-(4-хлорфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (17б).** Выход 0.33 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 260–261 °С (петролейный эфир– $CH_2Cl_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 887 сл, 1018 сл, 1188 сл, 1242 сл, 1288 с ( $C-O_{эфир}$ ), 1435 с, 1489 ср, 1643 с ( $C=O_{кетон}$ ), 1667 о. с ( $C=O_{эфир}$ ), 2909 о. сл, 2978 сл, 3279 ср (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.06 т (6H,  $CH_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.00–4.08 м (4H,  $OCH_2$ ), 6.93 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.26 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.35 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.39 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 9.03 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.1 (2 $CH_3$ ), 60.9 (2 $OCH_2$ ), 119.3 ( $C^2$ ,  $C^{2'}$ ), 121.5 (2 $C_{Br_{Ar}}$ ), 125.8 ( $C^4$ ,  $C^{4'}$ ), 128.7 (4 $CH_{Ar}$ ), 128.9 (2 $C_{Ar}$ ), 130.2 (4 $CH_{Ar}$ ), 130.3 (4 $CH_{Ar}$ ), 131.2 ( $C^3$ ,  $C^{3'}$ ), 131.8 (4 $CH_{Ar}$ ), 132.3 (2 $C_{Ar}$ ), 135.3 (2 $CCl_{Ar}$ ), 136.2 ( $C^5$ ,  $C^{5'}$ ), 160.6 (2 $O=C-OCH_2CH_3$ ), 188.5 ( $O=C$ ). Найдено, %: С 56.06; Н 3.37; N 3.33.  $C_{39}H_{28}Br_2Cl_2N_2O_5$ . Вычислено, %: С 56.07; Н 3.38; N 3.35.

**Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-бромфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (17в).** Выход 0.33 г (59%), бесцветные кристаллы, т. пл. 288–289 °С (петролейный эфир– $CH_2Cl_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 825 ср, 887 сл, 1010 ср, 1188 ср, 1288 с ( $C-O_{эфир}$ ), 1435 с, 1489 ср, 1643 с ( $C=O_{кетон}$ ), 1667 о. с ( $C=O_{эфир}$ ), 2932 о. сл, 2978 о. сл, 3271 с (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.06 т (6H,  $CH_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.01–4.10 м (4H,  $OCH_2$ ), 6.93 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.26 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.29 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.54 д (4H,  $H_{Ar}$ ,  $J$  8.7 Гц), 9.03 уш. с (2H, 2NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.1 (2 $CH_3$ ), 60.9 (2 $OCH_2$ ), 119.3 ( $C^2$ ,  $C^{2'}$ ), 121.5 (2 $C_{Br_{Ar}}$ ), 123.6 (2 $C_{Br_{Ar}}$ ), 125.8 ( $C^4$ ,  $C^{4'}$ ), 129.3 (2 $C_{Ar}$ ), 130.3 (4 $CH_{Ar}$ ), 130.4 (4 $CH_{Ar}$ ), 131.2 ( $C^3$ ,  $C^{3'}$ ), 131.6 (4 $CH_{Ar}$ ), 131.8 (4 $CH_{Ar}$ ), 132.2 (2 $C_{Ar}$ ), 136.2 ( $C^5$ ,  $C^{5'}$ ), 160.6 (2 $O=C-OCH_2CH_3$ ), 188.5 ( $O=C$ ). Найдено, %: С 50.66; Н 3.04; N 3.04.  $C_{39}H_{28}Br_4N_2O_5$ . Вычислено, %: С 50.68; Н 3.05; N 3.03.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кострюков Сергей Геннадьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1774-0836>

Калязин Валентин Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0650-6753>

Петров Павел Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-0335>

Безрукова Елена Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2428-3925>

Сомов Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9460-307X>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа в части проведения рентгеноструктурных исследований поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resendiz M.J.E., Natarajana A., Garcia-Garibay M.A. // Chem. Commun. 2008. Vol. 44. N 2. P. 193. doi 10.1039/b711786h
2. Resendiz M.J.E., Family F., Fuller K., Campos L.M., Khan S.I., Lebedeva N.V., Forbes M.D.E., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 24. P. 8425. doi 10.1021/ja900781n
3. Dotson J.J., Liepuoniute I., Bachman J.L., Hipwell V.M., Khan S.I., Houk K. N., Garg N.K., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 10. P. 4043. doi 10.1021/jacs.1c01100
4. Dotson J.J., Bachman J.L., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. N 27. P. 11685. doi 10.1021/jacs.0c04760
5. Hui C., Brieger L., Strohmman C., Antonchick A.P. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 45. P. 18864. doi 10.1021/jacs.1c10175
6. Al-Kadhimi A.A., Al-Hamdany A., Jasim S.S. // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2012. Vol. 3. N 1. P. 908. doi 10.33887/rjpbcs
7. Nadkarni D.H., Murugesan S., Velu S.E. // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. N 20. P. 4105. doi 10.1016/j.tet.2013.03.052
8. Vanicat A., André-Barrès C., Delfourne E. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 4. P. 342. doi 10.1016/j.tetlet.2016.12.030
9. Murugesan S., Nadkarni D.H., Velu S.E. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 25. P. 3074. doi 10.1016/j.tetlet.2009.04.021
10. Aouchiche H.A., Djennane S., Boucekkine A. // Synth. Met. 2004. Vol. 140. N 2–3. P. 127. doi 10.1016/S0379-6779(03)00339-4
11. de Groot J.A., van der Steen R., Fokkens R., Lugtenburg J. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1982. Vol. 101. N 1. P. 35. doi 10.1002/recl.19821010103

12. *Padmavathi V., Reddy B.J.M., Venkata Subbaiah D.R.C.* // *New J. Chem.* 2004. Vol. 28. N 12. P. 1479. doi 10.1039/b409968k
13. *Wang R., Wang S.-Y., Ji S.-J.* // *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12. N 11. P. 1735. doi 10.1039/c3ob42570c
14. *Potowski M., Schirmann M., Preut H., Antonchick A.P., Waldmann H.* // *Nat. Chem. Biol.* 2012. Vol. 8. N 5. P. 428. doi 10.1038/nchembio.901
15. *Potowski M., Merten C., Antonchick A.P., Waldmann H.* // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. N 13. P. 4913. doi 10.1002/chem.201500125
16. *Hernández-Toribio J., Arrayás R.G., Martín-Matute B., Carretero J.C.* // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11. N 2. P. 393. doi 10.1021/ol802664m
17. *Oura I., Shimizu K., Ogata K., Fukuzawa S.* // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. N 8. P. 1752. doi 10.1021/ol100336q
18. *Bdiri B., Li C., Zhou Z.-M.* // *Tetrahedron: Asym.* 2017. Vol. 28. N 8. P. 1044. doi 10.1016/j.tetasy.2017.06.004
19. *Gayen B., Banerji A.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2015. Vol. 52. N 3. P. 919. doi. 10.1002/jhet.2196
20. *Blaney P., Grigg R., Rankovic Z., Thornton-Pett M., Xu J.* // *Tetrahedron.* 2002. Vol. 58. N 9. P. 1719. doi 10.1016/S0040-4020(02)00029-7
21. *Кострюков С.Г., Калязин В.А., Петров П.С., Безрукова Е.В.* // *ЖОХ.* 2023. Т. 93. № 6. С. 823. doi 10.31857/S0044460X2306001X; *Kostryukov S.G., Kalyazin V.A., Petrov P.S., Bezrukova E.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. N 6. P. 1311. doi 10.1134/S1070363223060014
22. *Barr D.A., Dorrity M.J., Grigg R., Hargreaves S., Malone J.F., Montgomery J., Redpath J., Stevenson P., Thornton-Pett M.* // *Tetrahedron.* 1995. Vol. 51. N 1. P. 273. doi 10.1016/0040-4020(94)00940-V
23. *Kostryukov S.G., Kalyazin V.A., Petrov P.S., Bezrukova E.V., Somov N.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2024. Vol. 60. N 2. P. 281. doi 10.1134/s1070428024020143.
24. *Lokhande P.D., Hasanzadeh K., Khaledi H., Ali H.M.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2012. Vol. 49. N 6. P. 1398. doi 10.1002/jhet.1049
25. *Hati S., Sen S.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. N 9. P. 1040. doi 10.1016/j.tetlet.2016.01.081
26. *Conard C.R., Dolliver M.A.* // *Org. Synth.* 1932. Vol. 12. P. 22. doi 10.15227/orgsyn.012.0022
27. *Zhi M., Gan Z., Ma R., Cui H., Li E., Duan Z., Mathey F.* // *Org. Lett.* 2019. Vol. 21. N 9. P. 3210. doi 10.1021/acs.orglett.9b00926
28. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
29. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.J.* // *Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44. N 6. P. 1281. doi 10.1107/S0021889811043202
30. *Clark R.C., Reid J.S.* // *Acta Crystallogr.* 1995. Vol. 51. N 6. P. 887. doi 10.1107/S0108767395007367

## 1,3-Dipolar Cycloaddition as a Method for the Synthesis of Dipyrrolidinyl- and Dipyrrolylketones

S. G. Kostryukov<sup>a,\*</sup>, V. A. Kalyazin<sup>a</sup>, P. S. Petrov<sup>a</sup>, E. V. Bezrukova<sup>a</sup>, and N. V. Somov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

<sup>b</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

\*e-mail: kostryukov\_sg@mail.ru

Received June 18, 2024; revised July 29, 2024; accepted August 2, 2024

In the reactions of 1,3-dipolar cycloaddition of a twofold excess of aryl aldimines of glycine ethyl ester with diarylideneacetones and diarylidenehexanones in the presence of silver acetate, the corresponding dipyrrolidinylketones were obtained. Diethyl 4,4'-carbonylbis(3,5-diarylpyrrolidine-2-carboxylates) obtained from diarylideneacetones undergo aromatization under the action of *N*-bromosuccinimide to form diethyl 4,4'-carbonylbis(3,5-diaryl-1*H*-pyrrole-2-carboxylates). The selectivity of the reactions and the structure of the products were determined using correlation NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** 1,3-dipolar cycloaddition, aromatization, diarylideneacetone, diarylidenehexanone, dipyrrolidinylketone, dipyrrolylketone