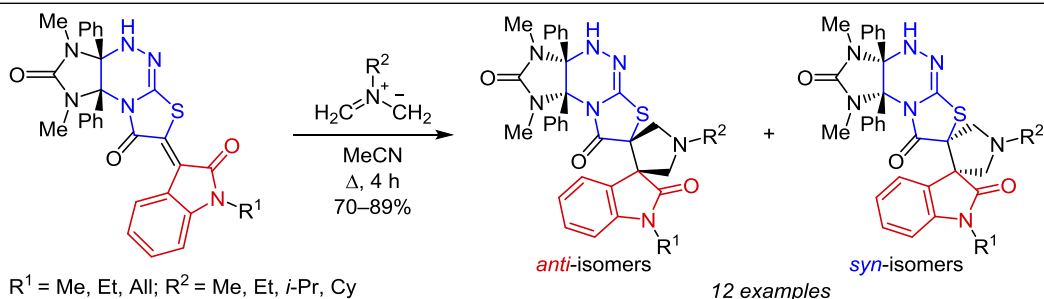


# 1,3-Диполярное циклоприсоединение азометинилидов к оксиндолилиденпроизводным имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*]-[1,2,4]триазина в синтезе новых производных спирооксиндола

Алексей Н. Измestьев<sup>1\*</sup>, Ангелина Н. Кравченко<sup>1</sup>, Галина А. Газиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: nebeli@mail.ru

Поступило 10.02.2023  
Принято после доработки 15.03.2023



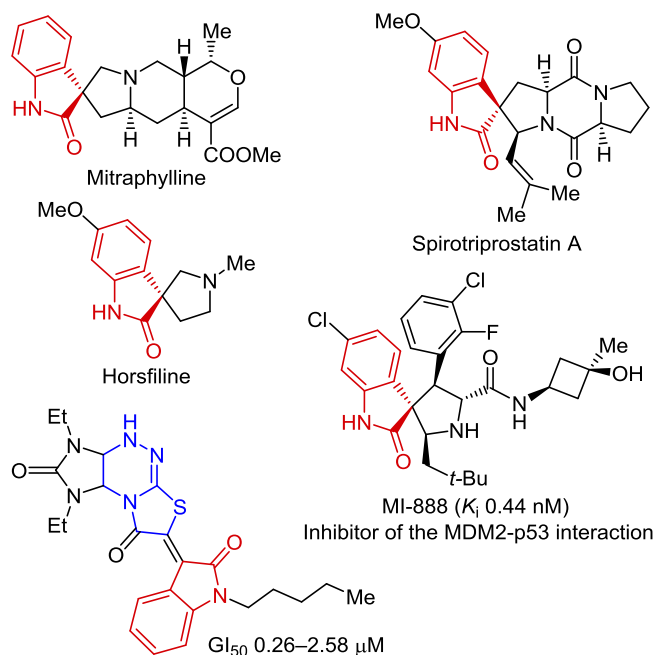
Изучены стереохимические особенности реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения азометинилидов к оксиндолилиденпроизводными имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина, приводящей к смеси диастереомерных производных диспиро[имидазотиазолотриазин-7,3'-пирролидин-4',3''-оксиндола]. Показано, что соответствующие *син*- и *анти*-стереоизомеры могут быть выделены в индивидуальном виде дробной кристаллизацией из реакционных смесей без использования хроматографических методов.

**Ключевые слова:** азометинилиды, оксиндолы, спирооксиндолы, спиропирролидиноксиндолы, [3+2]-циклоприсоединение.

Спирооксиндолы – важный класс синтетических и природных спироциклических соединений. Спиросочлененная с пирролидиновым циклом оксиндольная система является структурным фрагментом многочисленных природных алкалоидов, таких как хорсфиллин,<sup>1</sup> митрафиллин<sup>2</sup> и спиротрипростатин А,<sup>3</sup> обладающих анальгетической и противоопухолевой активностью, а также входит в состав большого числа иммуномодулирующих и антипролиферативных синтетических препаратов<sup>4</sup> (рис. 1).

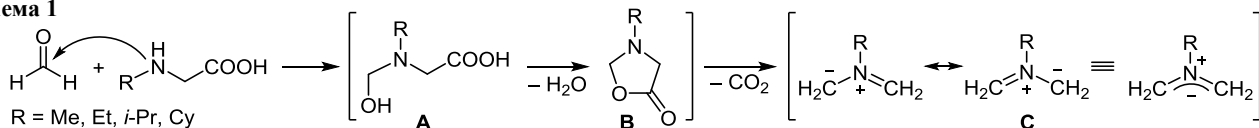
Одним из эффективных методов формирования спиропирролидиноксиндольной системы являются реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения азометинилидов к активированным ненасыщенным соединениям.<sup>5</sup> Особое внимание уделяется изучению стереохимических особенностей циклоприсоединения и получению целевых спирооксиндолов в энантио- или диастереомерно чистом виде.<sup>6</sup>

Недавно было показано, что перспективными субстратами в реакциях с азометинилидами являются функционализированные производные имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина, на базе которых разработаны высокоселективные и стереодивергентные



**Рисунок 1.** Биологически активные природные и синтетические спирооксиндолы и имидазотиазолотриазины.

Схема 1



методы синтеза диспирросочлененных производных оксиндола.<sup>7</sup> Исследования *in vitro* противоопухолевой активности исходных диполярфилов позволили выявить ряд соединений, обладающих высокой цитотоксичностью в отношении ряда линий опухолевых клеток человека<sup>8</sup> (рис. 1). В связи с этим объединение в одной молекуле фармакофорных фрагментов имидазотиазолотриазина и спиропирролидиноксиндола является актуальным и представляет практический интерес.

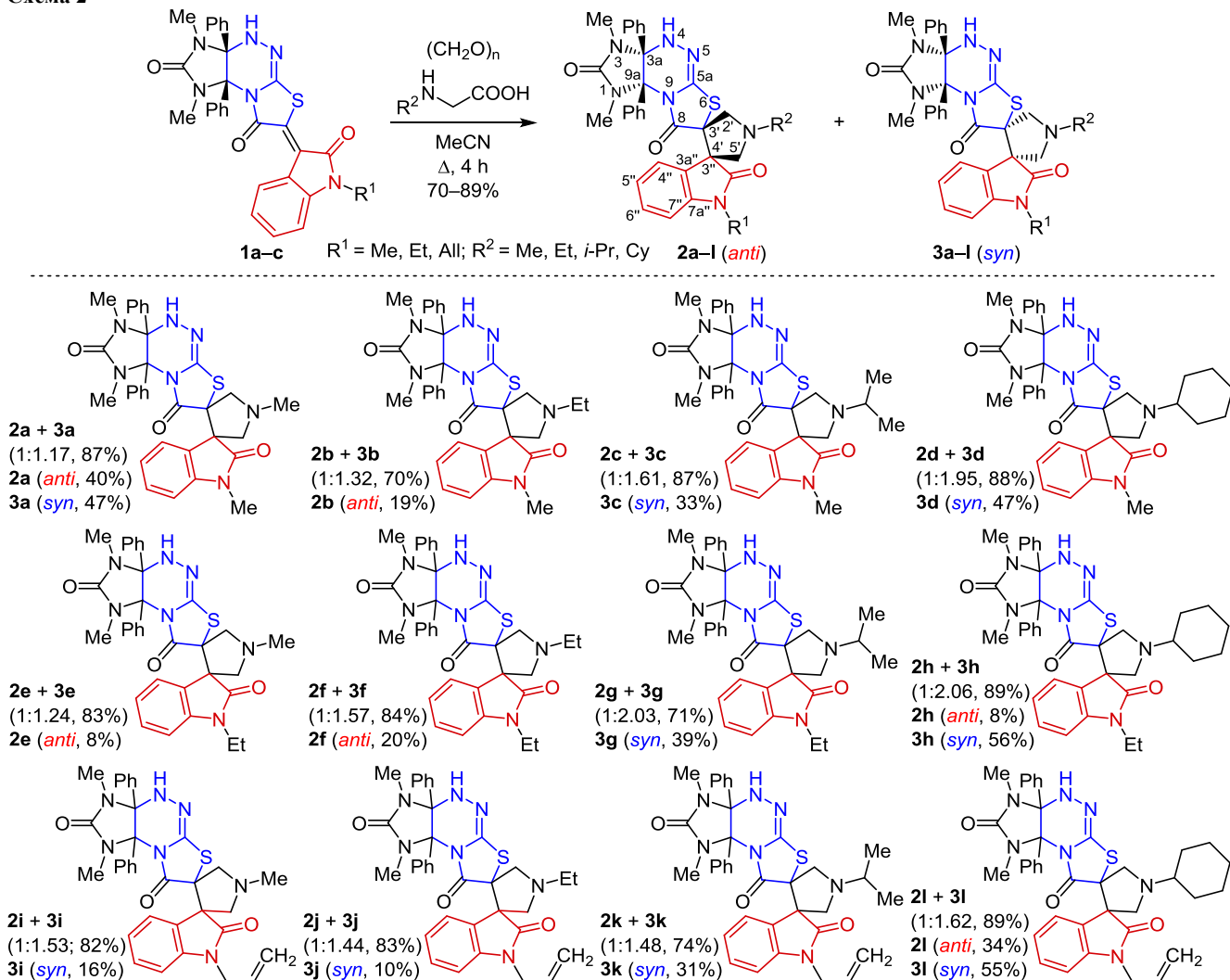
В настоящей работе предложен метод синтеза диспирросочлененных имидазотиазолотриазин-7,3'-пирролидин-4',3"-оксиндолов на основе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиновых илдов к оксиндолилиденпроизводным имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина.

Для проведения соответствующих конденсаций был выбран термический способ генерирования азометиновых илдов *in situ* из параформальдегида и *N*-замещен-

ных аминокислот,<sup>9</sup> протекающего согласно схеме 1. Вначале происходит нуклеофильное присоединение аминокислоты по карбонильной группе формальдегида с образованием *N*-гидроксиимидолизина **A**, циклизующегося в пятичленный азалактон **B**. Далее происходит его термическое разложение, сопровождающееся элиминированием молекулы CO<sub>2</sub> и образованием диполярной частицы **C**.

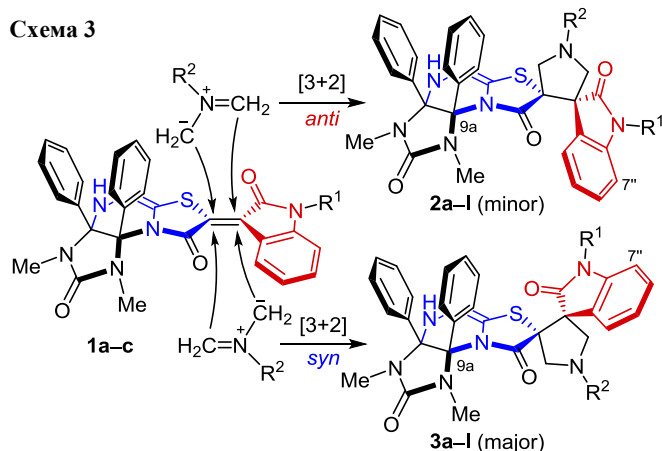
Реакция [3+2]-циклоприсоединения данных диполей с оксиндолилиденпроизводными имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина **1a–c** протекала при кипячении исходных соединений в ацетонитриле в течение 4 ч и приводила к образованию диспирросочлененных имидазотиазолотриазин-7,3'-пирролидин-4',3"-оксиндолов в виде смеси диастереомеров **2** и **3 a–l** с *анти*- и *син*-ориентацией имидазолидинового и пирролидинового циклов относительно тиазолотриазинового системы (схема 2). Предыдущие исследования<sup>7b</sup> трехкомпонент-

Схема 2



ной конденсации азометинилидов с близкими по строению дипольрофилами, отличающимися от используемых в данной работе соединений **1a–c** отсутствием фенольных заместителей в трициклической системе, показали, что реакция протекает неселективно с образованием соответствующих *син*- и *анти*-диастереомеров приблизительно в равных количествах. Преимущественное образование *син*-изомеров **3a–l** в случае использования 3а,9а-дифенилзамещенных имидазотиазолотриазинов **1a–c** связано, вероятно, с большим стерическим влиянием, оказываемым фенольными группами по сравнению с имидазолидиновым циклом<sup>9c</sup> (схема 3).

Схема 3



В соответствии с этим наблюдается прямая зависимость соотношения диастереомерных продуктов реакции **2** и **3 a–l** от объема алкильного заместителя при атоме азота в диполе. Так, наименьшее соотношение образующихся *син*- и *анти*-диастереомеров, определенное по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H, наблюдается для продуктов **3a** и **2a** (1.17:1), полученных по реакции дипольрофила **1a** с азометинилидом, содержащим метильный заместитель при атоме азота. С увеличением размера азометинида происходит повышение доли *син*-диастереомеров **3** в смеси с *анти*-изомерами **2** и достигает максимального значения в циклогексилзамещенных продуктах **3h** и **2h** (2.06:1).

Выделение индивидуальных диастереомеров из реакционной смеси не требует применения хроматографических методов и может осуществляться дробной кристаллизацией продуктов из реакционной смеси или из их раствора в MeCN. Данным методом выделены *анти*-диастереомеры **2a,b,e,f,h,i,l** с выходами 8–40%, а также *син*-изомеры **3a,c,d,g–l** с выходами 10–56%. В двух случаях смеси изомерных продуктов **2a** + **3a** и **2l** + **3l** удалось разделить полностью без выделения смешанных фракций. Структуры полученных соединений подтверждены методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

Характерными сигналами в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, позволяющими отнести соединение к одному из двух диастереомерных продуктов, являются синглет группы NH в области 7.81–7.84 м. д. для *син*-изомеров **3a–l** и

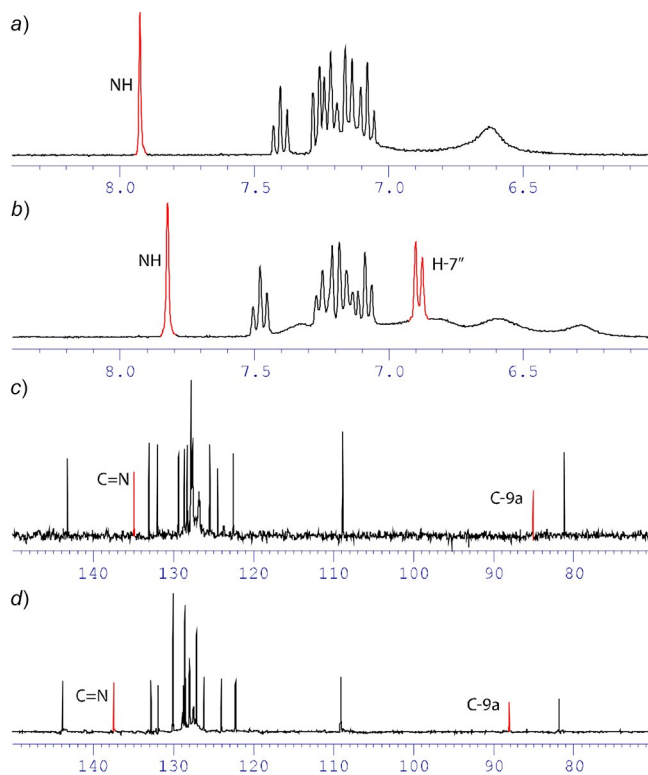


Рисунок 2. Фрагменты спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений а) **2h** и б) **3h** в диапазоне 6.0–8.5 м. д., а также спектров ЯМР <sup>13</sup>C соединений в) **2h** и д) **3h** в диапазоне 70.0–150.0 м. д. в ДМСО-*d*<sub>6</sub>.

7.92–7.94 м. д. для *анти*-диастереомеров **2a–l**, а также дублет атома водорода индольного фрагмента H-7'', наблюдаемый при 6.88–6.91 м. д. для *син*-изомеров **3a–l** и при 7.05–7.28 м. д. в составе мультиплета для *анти*-диастереомеров **2a–l** (рис. 2а,б). В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C характеристичными являются сигналы мостикового атома углерода трициклической системы C-9a в области 86.9–88.5 м. д. для *син*-изомеров **3a–l** и при 83.9–85.4 м. д. для *анти*-изомеров **2a–l**, а также атома углерода эндциклического C=N фрагмента, наблюдаемого при 136.2–137.7 м. д. для *син*-изомеров **3a–l** и при 133.5–135.1 м. д. для *анти*-изомеров **2a–l** (рис. 2с,д). Отнесение спектров ЯМР индивидуальных соединений к конкретным диастереомерам выполнено при помощи данных рентгеноструктурного анализа структур **2e** и **3d** (рис. 3, 4).

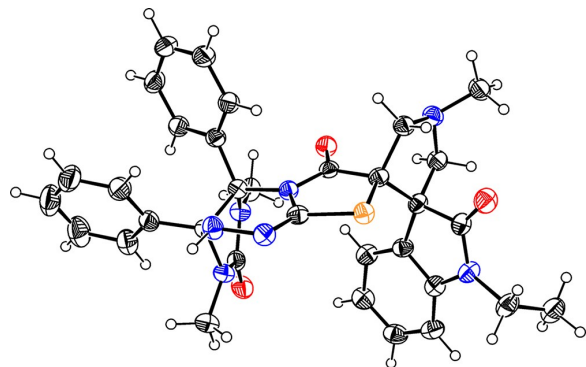
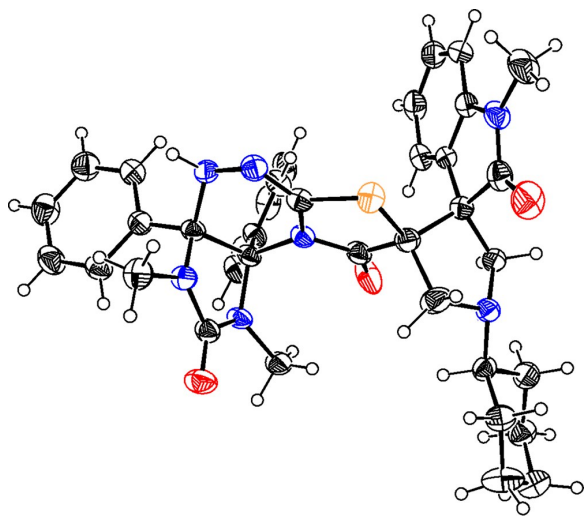


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **2e** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.



**Рисунок 4.** Молекулярная структура соединения **3d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таким образом, на основе реакции [3+2]-циклоприсоединения азометиновых илидов к производным имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина получены две серии стереоизомерных диспирисочлененных имидазотиазолотриазин-7,3'-пирролидин-4',3''-оксиндолов. Показано, что соотношение получаемых *син*- и *анти*-диастереомеров зависит от объема алкильного заместителя при атоме азота диполя, при этом каждый из диастереомеров может быть выделен в индивидуальном виде нехроматографическим методом – дробной кристаллизацией из реакционных смесей.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Bruker ALPNA в таблетках с KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометрах Bruker AM 300 (300 и 75 МГц соответственно), Bruker AV 300 (300 и 75 МГц соответственно), Bruker DRX 500 (500 и 125 МГц соответственно) и Bruker AV 600 (600 и 150 МГц соответственно) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов дейтерорастворителя (2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II (ионизация электрораспылением) в режиме регистрации положительных ионов (напряжение на капилляре 4500 В). Диапазон сканирования масс 50–3000 Да, калибровка – внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использован шприцевой ввод растворов образцов в MeCN или MeOH, скорость потока 3 мкл·мин<sup>-1</sup>, газ-распылитель – азот (4 л·мин<sup>-1</sup>), температура интерфейса 180°C. Температуры плавления определены на столике Voetius.

Исходные дипольярофилы **1a–c** получены по разработанной ранее методике.<sup>10</sup>

**Синтез диспиро[имидазотиазолотриазин-7,3'-пирролидин-4',3''-оксиндолов] 2 и 3 a–l** (общая методика). Суспензию 1 ммоль имидазотиазолотриазина **1a–c**, 2 ммоль параформальдегида и 2 ммоль *N*-алкилглицина

в 40 мл MeCN перемешивают при интенсивном кипячении в течение 4 ч до полного исчезновения оранжевого оттенка. Для получения целевых соединений в виде смесей диастереомеров **2** и **3** растворитель упаривают при пониженном давлении, сухой остаток растирают с небольшим количеством MeCN. Образовавшуюся суспензию фильтруют, осадок на фильтре промывают MeCN и высушивают. Для получения индивидуальных диастереомеров **2** и **3** охлажденную реакционную смесь оставляют в открытой колбе для медленной кристаллизации осадка. По мере уменьшения объема раствора кристаллизующиеся осадки отфильтровывают, промывают MeCN и высушивают. Фильтрат оставляют в открытой колбе для дальнейшей кристаллизации. Данную процедуру повторяют не менее 3–4 раз. При необходимости загрязненный другим изомером продукт может быть очищен перекристаллизацией из MeCN.

**(3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,1',1'',3-Тетраметил-3a,9a-дифенил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (2a).** Выход 237 мг (40%), белый порошок, т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3264 (NH), 3054, 3037 (Ar), 2976, 2952, 2912, 2845 (Alk), 1702, 1653 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.38 (6H, с, 1',3-NCH<sub>3</sub>); 2.96 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.05 (1H, д, *J* = 11.0, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.19 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.36–3.42 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.76 (1H, д, *J* = 10.8, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.30–6.80 (4H, м, H Ph); 7.06–7.26 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.41 (1H, т, *J* = 7.8, H-6''); 7.93 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц),  $\delta$ , м. д.: 25.5, 26.2 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 31.1 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.8 (1'-NCH<sub>3</sub>); 59.6 (C-4'); 61.8 (C-5'); 63.3 (C-3'); 65.6 (C-2'); 81.2 (C-3a); 85.0 (C-9a); 109.1 (C-7''); 123.0 (C-5''); 124.0 (C-3a''); 127.1, 128.0, 128.6, 128.9, 129.5, 130.0 (2Ph-2–6, C-4'',6''); 131.9, 133.1 (2Ph-1); 134.7 (C-5a); 144.4 (C-7a''); 158.1 (2-C=O); 170.4 (8-C=O); 176.4 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 594.2281 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 594.2282.

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1,1',1'',3-Тетраметил-3a,9a-дифенил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3a).** Выход 278 мг (47%), белый порошок, т. пл. 210–212°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3294 (NH), 3061, 3031 (Ar), 2943, 2884, 2842 (Alk), 1721, 1704, 1655 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.45 (3H, с, 1'-NCH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.93 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.08 (1H, д, *J* = 10.1, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.22 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.34–3.44 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 10.8, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.15–6.71 (4H, м, H Ph); 6.88 (1H, д, *J* = 7.4, H-7''); 7.09–7.28 (8H, м, H Ph, H-4'',5''); 7.50 (1H, т, *J* = 7.6, H-6''); 7.82 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 25.5, 26.1 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 30.5 (1-NCH<sub>3</sub>); 42.0 (1'-NCH<sub>3</sub>); 60.0 (C-4'); 61.8 (C-5'); 63.2 (C-3'); 66.8 (C-2'); 81.8 (C-3a); 88.1 (C-9a); 109.0 (C-7''); 122.3 (C-5''); 123.4 (C-3a''); 125.8, 127.0, 127.4, 127.8, 128.4, 128.6, 130.0 (2Ph-2–6, C-4'',6''); 131.8, 132.7 (2Ph-1); 137.2 (C-5a); 144.8 (C-7a''); 157.9 (2-C=O); 171.4 (8-C=O); 176.5 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 594.2300 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 594.2282.

Смесь (**3aR\***,**4'R\***,**7S\***,**9aS\***)-**1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1'-этил-1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**2b**) и (**3aR\***,**4'S\***,**7R\***,**9aS\***)-**1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1'-этил-1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**3b**). Выход 425 мг (70%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.94–1.01 (6H, м,  $\text{CH}_3$ ); 2.39 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.64 (2H, к, *J* = 7.2, 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.72 (2H, к, *J* = 7.2, 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.97 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.09–3.15 (2H, м, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.19 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.22 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.36–3.48 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.78 (1H, д, *J* = 10.5, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 10.9, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.21–6.72 (8H, м, H Ph); 6.87–7.28 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.41 (1H, т, *J* = 7.6, H-6''); 7.50 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.84 (1H, с, NH); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц),  $\delta$ , м. д.: 14.0 (2CH<sub>3</sub>); 25.6, 26.2 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 30.6, 31.1 (1-NCH<sub>3</sub>); 49.2, 49.7 (1'-NCH<sub>2</sub>); 59.1, 59.6, 59.8, 59.9, 62.9, 63.7, 65.1 (C-2',3',4',5'); 81.3, 81.9 (C-3a); 85.1, 88.2 (C-9a); 109.1 (C-7''); 122.4, 123.0, 123.5, 124.1, 125.1, 125.9, 127.1, 127.5, 127.9, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 130.0, 130.1 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.9, 132.0, 132.8, 133.2 (2Ph-1); 134.7, 137.3 (C-5a); 144.4, 144.9 (C-7a''); 158.0, 158.1 (2-C=O); 170.4, 171.5 (8-C=O); 176.4, 176.6 (2''-C=O).

(**3aR\***,**4'R\***,**7S\***,**9aS\***)-**1,1'',3**-Триметил-**3a,9a**-дифенил-**1'-этил-1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-трион (**2b**). Выход 115 мг (19%), белый порошок, т. пл. 253–255°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3262 (NH), 3089, 3056, 3035 (Ar), 2976, 2934, 2903, 2850 (Alk), 1700, 1654 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.96 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 2.39 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.64 (2H, к, *J* = 7.2, 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.97 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.10 (1H, д, *J* = 10.2, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.19 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.37–3.48 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.78 (1H, д, *J* = 10.5, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.25–6.80 (4H, м, H Ph); 7.07–7.27 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.41 (1H, т, *J* = 7.6, H-6''); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц),  $\delta$ , м. д.: 12.8 (CH<sub>3</sub>); 24.4, 25.0 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 29.9 (1-NCH<sub>3</sub>); 48.0 (1'-NCH<sub>2</sub>); 57.9 (C-4'); 58.6 (C-5'); 61.7 (C-3'); 62.6 (C-2'); 80.1 (C-3a); 83.9 (C-9a); 107.9 (C-7''); 121.8, 122.9, 123.9, 125.8, 126.8, 127.3, 127.7, 128.3 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 130.8, 132.0 (2Ph-1); 133.5 (C-5a); 143.2 (C-7a''); 156.9 (2-C=O); 169.2 (8-C=O); 175.2 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 608.2431 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 608.2438.

Смесь (**3aR\***,**4'R\***,**7S\***,**9aS\***)-**1'-изопропил-1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**2c**) и (**3aR\***,**4'S\***,**7R\***,**9aS\***)-**1'-изопропил-1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**3c**). Выход 540 мг (87%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.96–1.01 (12H, м, 2CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.74–2.94 (8H, м, 1'-NCH, 1-NCH<sub>3</sub>);

3.15 (2H, д, *J* = 10.1, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.16 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.21 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.36–3.53 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.79 (1H, д, *J* = 10.4, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 10.6, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.19–6.72 (8H, м, H Ph); 6.88–7.26 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.41 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.50 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.83 (1H, с, NH); 7.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 20.9, 21.1, 21.3 (2CH<sub>3</sub>); 25.3, 26.1 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 30.4, 30.9 (1-NCH<sub>3</sub>); 52.2, 52.5 (1'-NCH); 57.5, 57.8, 58.6, 59.2, 61.5, 62.5, 62.8 (C-2',3',4',5'); 81.2, 81.8 (C-3a); 85.1, 88.0 (C-9a); 108.9 (C-7''); 122.3, 122.8, 123.6, 124.4, 125.3, 125.9, 126.9, 127.0, 127.4, 127.7, 127.8, 128.4, 128.5, 128.7, 128.8, 129.3, 129.9 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.8, 132.0, 132.7, 133.1 (2Ph-1); 134.8, 137.3 (C-5a); 144.3, 144.8 (C-7a''); 157.9, 158.0 (2-C=O); 169.9, 171.1 (8-C=O); 176.2, 176.4 (2''-C=O).

(**3aR\***,**4'S\***,**7R\***,**9aS\***)-**1'-Изопропил-1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-трион (**3c**). Выход 205 мг (33%), белый порошок, т. пл. 187–190°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3346 (NH), 3057, 3028 (Ar), 2971, 2932, 2876 (Alk), 1708, 1657 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, д, *J* = 6.2, 2CH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.86–2.92 (4H, м, 1'-NCH, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.14 (1H, д, *J* = 10.0, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.21 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.40–3.45 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 10.6, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.15–6.70 (4H, м, H Ph); 6.89 (1H, д, *J* = 7.4, H-7''); 7.08–7.28 (8H, м, H Ph, H-4'',5''); 7.50 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.81 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 21.0, 21.3 (2CH<sub>3</sub>); 25.5, 26.2 (1'',3-NCH<sub>3</sub>); 30.5 (1-NCH<sub>3</sub>); 52.2 (1'-NCH); 57.6, 59.2, 62.6 (C-2',3',4',5'); 81.8 (C-3a); 88.0 (C-9a); 109.0 (C-7''); 122.3, 123.6, 126.0, 127.1, 127.4, 127.9, 128.5, 128.7, 130.0 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.8, 132.8 (2Ph-1); 137.3 (C-5a); 144.9 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 171.1 (8-C=O); 176.4 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 622.2595 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 622.2595.

Смесь (**3aR\***,**4'R\***,**7S\***,**9aS\***)-**1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1'-циклогексил-1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**2d**) и (**3aR\***,**4'S\***,**7R\***,**9aS\***)-**1,1'',3**-триметил-**3a,9a**-дифенил-**1'-циклогексил-1,3a,4,9a**-тетрагидро-**8H**-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(**3H**)-триона (**3d**). Выход 582 мг (88%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.10–1.21 (10H, м, Cy); 1.42–1.50 (2H, м, Cy); 1.60–1.79 (8H, м, Cy); 2.39–2.55 (8H, м, 3-NCH<sub>3</sub>, Cy); 2.91 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.94 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.14 (2H, д, *J* = 9.9, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.19 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.21 (3H, с, 1''-NCH<sub>3</sub>); 3.36–3.53 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.79 (1H, д, *J* = 10.2, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.86 (1H, д, *J* = 10.4, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.19–6.73 (8H, м, H Ph); 6.87–7.26 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.40 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.47 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.82 (1H, с, NH); 7.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц),  $\delta$ , м. д.: 20.8, 23.9, 25.5, 25.6, 26.2, 30.5, 30.7, 30.9, 31.0, 31.2, 31.3 (3CH<sub>3</sub>, Cy); 57.3, 57.5, 58.4, 58.9, 60.1, 60.5, 61.1, 62.2, 62.6, 62.8 (C-2',3',4',5', Cy); 81.3, 81.9 (C-3a); 85.1, 88.1 (C-9a); 109.1 (C-7''); 122.4, 122.9, 123.8, 124.5, 125.3, 126.0, 127.1, 127.5, 128.0, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 130.1 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.8, 132.0, 132.7,

133.1 (2Ph-1); 135.0, 137.5 (C-5a); 144.3, 144.9 (C-7a"); 158.1, 158.2 (2-C=O); 169.9, 170.9 (8-C=O); 176.4, 176.6 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1,1',3-Триметил-3а,9а-дифенил-1'-циклогексил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3d).** Выход 311 мг (47%), белый порошок, т. пл. 211–213°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3338 (NH), 3051 (Ar), 2931, 2850, 2792 (Alk), 1733, 1711, 1652 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.12–1.24 (5H, м, Су); 1.42–1.51 (1H, м, Су); 1.60–1.79 (4H, м, Су); 2.49–2.56 (4H, м, 3-NCH<sub>3</sub>, Су); 2.91 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.14 (1H, д,  $J = 9.9$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.21 (3H, с, 1'-NCH<sub>3</sub>); 3.40–3.45 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.86 (1H, д,  $J = 10.5$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 6.20–6.70 (3H, м, H Ph); 6.72–7.40 (10H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.50 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.83 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц),  $\delta$ , м. д.: 22.6, 22.7, 24.4, 24.5, 25.0, 29.3, 29.6, 30.1 (3CH<sub>3</sub>, Су); 56.1, 57.7, 58.9, 61.0, 61.4 (C-2',3',4',5', Су); 80.6 (C-3a); 86.8 (C-9a); 107.9 (C-7''); 121.2, 122.7, 124.8, 125.9, 126.3, 126.7, 127.3, 127.6, 128.8 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 130.7, 131.6 (2Ph-1); 136.2 (C-5a); 143.7 (C-7a''); 156.8 (2-C=O); 169.7 (8-C=O); 175.4 (2"-C=O). Найдено,  $m/z$ : 662.2900 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 662.2908.

**Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,1',3-триметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2e) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1,1',3-триметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3e).** Выход 504 мг (83%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.18–1.24 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 2.37 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 2.38 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 2.44 (3H, с, 1'-NCH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.92 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.96 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.00–3.07 (2H, м, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.34–3.43 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.66–3.89 (6H, м, 1'-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.15–6.79 (8H, м, H Ph); 6.87–7.27 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.39 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-6''); 7.48 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.81 (1H, с, NH); 7.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 12.6, 12.7 (CH<sub>3</sub>); 25.7 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.8, 31.3 (1-NCH<sub>3</sub>); 34.6 (1'-NCH<sub>2</sub>); 42.0, 42.3 (1'-NCH<sub>3</sub>); 59.6, 60.0, 61.9, 63.7, 65.8, 66.9 (C-2',3',4',5'); 81.5, 82.1 (C-3a); 85.4, 88.5 (C-9a); 109.3, 109.3 (C-7''); 122.6, 123.0, 123.7, 124.3, 125.6, 126.3, 127.1, 127.3, 127.7, 128.1, 128.7, 128.8, 129.0, 129.1, 129.9, 130.4 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.9, 132.1, 132.8, 133.2 (2Ph-1); 135.1, 137.7 (C-5a); 143.6, 144.0 (C-7a''); 158.3, 158.4 (2-C=O); 170.6, 171.6 (8-C=O); 176.4, 176.6 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,1',3-Триметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (2e).** Выход 49 мг (8%), белый порошок, т. пл. 223–225°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3267 (NH), 3066, 3033 (Ar), 2968, 2945, 2914 (Alk), 1703, 1657 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.21 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.37 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 2.38 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 2.96 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.02 (1H, д,  $J = 10.1$ ,

5'-CH<sub>2</sub>); 3.37–3.42 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.69–3.82 (3H, м, 1'-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.30–6.79 (4H, м, H Ph); 7.05–7.25 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.39 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-6''); 7.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 12.5 (CH<sub>3</sub>); 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 31.0 (1-NCH<sub>3</sub>); 34.3 (1'-NCH<sub>2</sub>); 41.8 (1'-NCH<sub>3</sub>); 59.3, 61.7, 63.4, 65.6 (C-2',3',4',5'); 81.2 (C-3a); 85.1 (C-9a); 109.0 (C-7''); 122.7, 124.0, 125.3, 126.8, 127.7, 127.9, 128.4, 128.8, 129.5 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.9, 133.1 (2Ph-1); 134.7 (C-5a); 143.3 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 170.3 (8-C=O); 176.1 (2"-C=O). Найдено,  $m/z$ : 608.2447 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 608.2438.

**Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1',1''-диэтил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2f) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1',1''-диэтил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3f).** Выход 522 мг (84%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.94–1.01 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 1.19–1.26 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.50 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.62 (2H, к,  $J = 7.1$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.72 (2H, к,  $J = 7.1$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.98 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.07–3.13 (2H, м, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.37–3.48 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.67–3.91 (6H, м, 1'-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.15–6.72 (8H, м, H Ph); 6.88–7.28 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.40 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.50 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.83 (1H, с, NH); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 12.4, 12.5, 13.9, 14.0 (2CH<sub>3</sub>); 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.5, 31.0 (1-NCH<sub>3</sub>); 34.3 (1'-NCH<sub>2</sub>); 49.1, 49.2 (1'-NCH<sub>2</sub>); 58.7, 59.2, 59.7, 62.9, 63.0, 63.7, 65.0 (C-2',3',4',5'); 81.2, 81.8 (C-3a); 85.1, 88.1 (C-9a); 109.0 (C-7''); 122.2, 122.7, 123.6, 124.2, 125.3, 126.1, 127.1, 127.4, 127.9, 128.4, 128.5, 128.7, 128.8, 129.5, 130.1 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.8, 132.0, 132.7, 133.1 (2Ph-1); 134.7, 137.3 (C-5a); 143.4, 143.8 (C-7a''); 157.9, 158.0 (2-C=O); 170.3, 171.4 (8-C=O); 176.1, 176.1 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,3-Диметил-3а,9а-дифенил-1',1''-диэтил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (2f).** Выход 124 мг (20%), белый порошок, т. пл. 214–216°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3319 (NH), 3093, 3053 (Ar), 2962, 2927, 2897, 2865, 2848 (Alk), 1713, 1691, 1670 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.95 (3H, т,  $J = 7.2$ , CH<sub>3</sub>); 1.21 (3H, т,  $J = 7.0$ , CH<sub>3</sub>); 2.39 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.63 (2H, к,  $J = 7.2$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.98 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.08 (1H, д,  $J = 10.2$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.38–3.48 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.67–3.85 (3H, м, 1',2'-CH<sub>2</sub>); 6.21–6.81 (4H, м, H Ph); 7.05–7.24 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.40 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 12.5, 14.0 (2CH<sub>3</sub>); 15.6 (3-NCH<sub>3</sub>); 31.1 (1-NCH<sub>3</sub>); 34.3 (1'-NCH<sub>2</sub>); 49.1 (1'-NCH<sub>2</sub>); 58.7, 59.7, 63.0, 63.7 (C-2',3',4',5'); 81.2 (C-3a); 85.1 (C-9a); 109.0 (C-7''); 122.7, 124.2, 125.3, 126.9, 127.9, 128.4, 128.8, 129.5 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 132.0, 133.1 (2Ph-1); 134.7 (5a-C=N); 143.4 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 170.3 (8-C=O); 176.1 (2"-C=O). Найдено,  $m/z$ : 622.2593 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 622.2595.

Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1'-изопропил-1,3-диметил-3a,9a-дифенил-1''-этил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2g) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1'-изопропил-1,3-диметил-3a,9a-дифенил-1''-этил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3g). Выход 452 мг (71%), белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97–1.01 (12H, м, 2CH<sub>3</sub>); 1.19–1.23 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.76–2.96 (8H, м, 1'-NCH, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.12 (2H, д, *J* = 10.1, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.38–3.53 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.67–3.90 (6H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.10–6.70 (8H, м, H Ph); 6.89–7.28 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.40 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.49 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.83 (1H, с, NH); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (125 МГц), δ, м. д.: 11.3, 11.4, 19.9, 20.1, 20.2, 20.3 (3CH<sub>3</sub>); 24.3, 24.4 (3-NCH<sub>3</sub>); 29.3, 29.9 (1-NCH<sub>3</sub>); 33.2 (1''-NCH<sub>2</sub>); 51.1, 51.4 (1'-NCH); 56.4, 56.7, 57.1, 57.7, 60.4, 61.4, 61.6, 61.9 (C-2',3',4',5'); 80.1, 80.7 (C-3a); 84.0, 86.9 (C-9a); 107.9 (C-7''); 121.0, 121.5, 122.7, 123.3, 124.4, 125.1, 126.0, 126.8, 127.3, 127.6, 127.7, 128.4, 128.9 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 130.7, 130.9, 131.6, 132.1 (2Ph-1); 133.8, 136.2 (C-5a); 142.3, 142.7 (C-7a''); 156.8, 156.9 (2-C=O); 168.8, 170.0 (8-C=O); 174.9, 174.9 (2''-C=O).

(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1'-Изопропил-1,3-диметил-3a,9a-дифенил-1''-этил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3g). Выход 248 мг (39%), белый порошок, т. пл. 229–232°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3328, 3306, 3293 (NH), 3089, 3063, 3031 (Ar), 2972, 2933, 2874, 2837 (Alk), 1722, 1702, 1656 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, д, *J* = 6.2, 2CH<sub>3</sub>); 1.24 (3H, т, *J* = 7.0, CH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.83–2.91 (4H, м, 1'-NCH, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.12 (1H, д, *J* = 10.0, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.40–3.45 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.67–3.74 (1H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>); 3.80–3.90 (2H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.12–6.70 (4H, м, H Ph); 6.89–7.28 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.49 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.82 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (125 МГц), δ, м. д.: 11.3, 19.9, 20.2 (3CH<sub>3</sub>); 24.3 (3-NCH<sub>3</sub>); 29.3 (1-NCH<sub>3</sub>); 33.2 (1''-NCH<sub>2</sub>); 51.1 (1'-NCH); 56.4, 57.7, 61.4, 61.6 (C-2',3',4',5'); 80.7 (C-3a); 86.9 (C-9a); 107.9 (C-7''); 121.0, 122.7, 125.1, 126.0, 126.7, 126.8, 127.3, 127.4, 127.6, 128.8, 128.9 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 130.7, 131.6 (2Ph-1); 136.2 (C-5a); 142.7 (C-7a''); 156.8 (2-C=O); 170.0 (8-C=O); 174.9 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 636.2750 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 636.2751.

(3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1,3-Диметил-3a,9a-дифенил-1'-циклогексил-1''-этил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (2h). Выход 54 мг (8%), белый порошок, т. пл. 208–210°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3251 (NH), 3087, 3061 (Ar), 2979, 2930, 2855 (Alk), 1710, 1658 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.14–1.24 (8H, м, CH<sub>3</sub>, Cy); 1.42–1.50 (1H, м, Cy); 1.59–1.69 (2H, м, Cy); 1.70–1.79 (2H, м, Cy); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.41–2.55 (1H, м, Cy);

2.95 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.11 (1H, д, *J* = 10.0, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.40 (1H, д, *J* = 9.9, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.51 (1H, д, *J* = 10.3, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.66–3.85 (3H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.25–6.82 (4H, м, H Ph); 7.05–7.28 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.39 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц), δ, м. д.: 12.4 (CH<sub>3</sub>); 23.8, 25.5, 25.6 (3-NCH<sub>3</sub>, Cy); 30.8, 30.9, 31.1 (1-NCH<sub>3</sub>, Cy); 34.3 (1''-NCH<sub>2</sub>); 57.4, 57.9, 60.3, 61.1, 62.9 (C-2',3',4',5', Cy); 81.2 (C-3a); 85.2 (C-9a); 108.9 (C-7''); 122.6, 124.5, 125.5, 126.9, 127.7, 127.8, 128.3, 128.7, 129.4 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 132.0, 133.1 (2Ph-1); 135.0 (C-5a); 143.4 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 169.7 (8-C=O); 176.0 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 676.3059 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 676.3064.

(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1,3-Диметил-3a,9a-дифенил-1'-циклогексил-1''-этил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3h). Выход 378 мг (56%), белый порошок, т. пл. 248–250°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3434, 3310 (NH), 3065, 3036 (Ar), 2973, 2931, 2853 (Alk), 1722, 1687, 1653 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.18–1.25 (8H, м, CH<sub>3</sub>, Cy); 1.42–1.50 (1H, м, Cy); 1.59–1.79 (4H, м, Cy); 2.49–2.58 (4H, м, 3-NCH<sub>3</sub>, Cy); 2.89 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.11 (1H, д, *J* = 9.9, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.39–3.44 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.66–3.73 (1H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>); 3.81–3.88 (2H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>, 2'-CH<sub>2</sub>); 6.09–6.70 (4H, м, H Ph); 6.88–7.33 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.48 (1H, т, *J* = 7.7, H-6''); 7.83 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (125 МГц), δ, м. д.: 12.5 (CH<sub>3</sub>); 23.9, 25.5, 25.7, 28.6 (3-NCH<sub>3</sub>, Cy); 30.4, 30.8, 31.3 (1-NCH<sub>3</sub>, Cy); 34.3 (1''-NCH<sub>2</sub>); 57.2, 58.5, 60.1, 62.1, 62.8 (C-2',3',4',5', Cy); 81.8 (C-3a); 88.0 (C-9a); 109.1 (C-7''); 122.2, 124.0, 126.2, 127.1, 127.5, 127.9, 128.0, 128.6, 128.8, 128.9 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 130.0, 132.8 (2Ph-1); 137.4 (C-5a); 143.9 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 170.9 (8-C=O); 176.2 (2''-C=O). Найдено, *m/z*: 676.3070 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 676.3064.

Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1''-аллил-1,1',3'-триметил-3a,9a-дифенил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2i) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-аллил-1,1',3'-триметил-3a,9a-дифенил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3i). Выход 508 мг (82%), белый порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.39 (6H, с, 1',3-NCH<sub>3</sub>); 2.47 (3H, с, 1'-NCH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.93 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.98 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.05–3.12 (2H, м, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.35–3.46 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.79 (1H, д, *J* = 10.5, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, *J* = 10.8, 2'-CH<sub>2</sub>); 4.30 (2H, д, *J* = 17.5, *J* = 4.9, 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.48 (2H, д, *J* = 17.0, *J* = 4.8, 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.23–5.44 (4H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 5.84–5.96 (2H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 6.11–6.71 (8H, м, H Ph); 6.89–7.26 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.38 (1H, т, *J* = 7.8, H-6''); 7.48 (1H, т, *J* = 7.6, H-6''); 7.84 (1H, с, NH); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (150 МГц), δ, м. д.: 24.4 (3-NCH<sub>3</sub>); 29.4, 29.9 (1-NCH<sub>3</sub>); 40.5, 40.6, 40.7, 40.9 (1'-NCH<sub>3</sub>, 1''-NCH<sub>2</sub>); 59.0, 60.8, 62.1, 64.5, 65.7 (C-2',3',4',5'); 80.7 (C-3a); 87.1 (C-9a); 108.4, 108.5 (C-7''); 116.0, 116.2 (CH=CH<sub>2</sub>); 121.3, 121.8, 122.2, 122.7, 124.1,

124.8, 125.9, 126.3, 126.8, 127.3, 127.4, 127.6, 127.7, 128.3, 128.9 (2Ph-2-6, C-3a",4",5",6"); 130.4, 130.5, 130.6, 130.8, 131.6, 132.0 (2Ph-1,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 133.5, 136.1 (C-5a); 142.3, 142.8 (C-7a"); 156.8, 156.9 (2-C=O); 169.2, 170.3 (8-C=O); 175.1, 175.2 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-Аллил-1,1',3-триметил-3а,9а-дифенил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3i).** Выход 99 мг (16%), белый порошок, т. пл. 233–235°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3247 (NH), 3089, 3054, 3012 (Ar), 2939, 2917, 2844 (Alk), 1728, 1704, 1656 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.46 (3H, с, 1'-NCH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.93 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.10 (1H, д,  $J = 10.6$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.34–3.46 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д,  $J = 10.8$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.29 (1H, д,  $J = 16.6$ ,  $J = 5.1$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.48 (1H, д,  $J = 16.5$ ,  $J = 4.4$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.23–5.33 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.87–5.96 (1H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.10–6.71 (4H, м, H Ph); 6.89–7.28 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.47 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.83 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.5 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.6, 42.0 (1'-NCH<sub>3</sub>, 1''-NCH<sub>2</sub>); 60.1, 62.0, 63.3, 66.8 (C-2',3',4',5'); 81.8 (C-3a); 88.2 (C-9a); 109.6 (C-7''); 117.1 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 122.4, 123.3, 126.0, 127.1, 127.4, 127.8, 128.5, 128.7, 129.9 (2Ph-2-6, C-3a",4",5",6"); 131.5, 131.8, 132.7 (2Ph-1,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 137.2 (C-5a); 143.9 (C-7a"); 157.9 (2-C=O); 171.4 (8-C=O); 176.3 (2"-C=O). Найдено,  $m/z$ : 620.2444 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 620.2438.

**Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1''-аллил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2j) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-аллил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3j).** Выход 526 мг (83%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.94–1.01 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.65 (2H, к,  $J = 7.2$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.73 (2H, к,  $J = 7.2$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.93 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 2.99 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.11–3.19 (2H, м, 5'-CH<sub>2</sub>); 3.35–3.49 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.81 (1H, д,  $J = 10.6$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 3.90 (1H, д,  $J = 11.0$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.28–4.52 (4H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.52–5.34 (4H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.85–5.96 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.19–6.23 (8H, м, H Ph); 6.89–7.29 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.38 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.47 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.84, 7.94 (2H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 13.9 (CH<sub>3</sub>); 25.4, 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.5, 31.1 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.6, 41.1 (1''-NCH<sub>2</sub>); 49.1 (1'-NCH<sub>2</sub>); 59.0, 59.5, 59.9, 60.0, 62.8, 63.7, 65.0 (C-2',3',4',5'); 81.2, 81.8 (C-3a); 85.1, 88.2 (C-9a); 109.5 (C-7''); 117.1, 117.3 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 122.3, 122.9, 123.4, 123.9, 125.1, 126.0, 126.9, 127.1, 127.4, 127.8, 128.5, 128.7, 128.8, 129.3, 129.9 (2Ph-2-6, C-3a",4",5",6"); 131.5, 131.6, 131.8, 131.9, 132.7, 133.1 (2Ph-1,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 134.5, 137.2 (C-5a); 143.4, 143.9 (C-7a"); 157.9, 158.0 (2-C=O); 170.3, 171.4 (8-C=O); 176.1, 176.2 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-Аллил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1'-этил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирро-**

**лидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3j).** Выход 63 мг (10%), белый порошок, т. пл. 232–233°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3317 (NH), 3088, 3063, 3033 (Ar), 2963, 2933, 2916, 2884, 2823 (Alk), 1729, 1693, 1657 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.99 (3H, т,  $J = 7.2$ , CH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.73 (2H, к,  $J = 7.2$ , 1'-NCH<sub>2</sub>); 2.93 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.15 (1H, д,  $J = 10.3$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.40–3.45 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.90 (1H, д,  $J = 11.0$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.29 (1H, д,  $J = 16.7$ ,  $J = 5.2$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.48 (1H, д,  $J = 16.4$ ,  $J = 4.1$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.23–5.33 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.87–5.96 (1H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.11–6.71 (4H, м, H Ph); 6.89–7.29 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.47 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.84 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 14.0 (CH<sub>3</sub>); 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.5 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.6 (1''-NCH<sub>2</sub>); 49.2 (1'-NCH<sub>2</sub>); 59.6, 60.0, 62.8, 65.0 (C-2',3',4',5'); 81.2 (C-3a); 88.2 (C-9a); 109.6 (C-7''); 117.1 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 122.3, 123.4, 126.0, 127.1, 127.4, 127.8, 128.5, 128.7, 129.9 (2Ph-2-6, C-3a",4",5",6"); 131.5, 131.8, 132.7 (2Ph-1,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 137.2 (C-5a); 143.9 (C-7a"); 157.9 (2-C=O); 171.4 (8-C=O); 176.3 (2"-C=O). Найдено,  $m/z$ : 634.2604 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 634.2595.

**Смесь (3aR\*,4'R\*,7S\*,9aS\*)-1''-аллил-1'-изопропил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (2k) и (3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-аллил-1'-изопропил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-триона (3k).** Выход 480 мг (74%), белый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97–1.02 (12H, м, 2CH<sub>3</sub>); 2.41 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.78–2.98 (8H, м, 1-NCH<sub>3</sub>, 1'-NCH); 3.16 (2H, д,  $J = 10.0$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.42–3.54 (4H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.83 (1H, д,  $J = 10.4$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 3.90 (1H, д,  $J = 10.7$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.27–4.51 (4H, м, 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.22–5.94 (4H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.85–5.94 (2H, м,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.15–6.70 (8H, м, H Ph); 6.91–7.29 (18H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.38 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.45 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6''); 7.84 (1H, с, NH); 7.94 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц),  $\delta$ , м. д.: 20.9, 21.2, 21.3. (2CH<sub>3</sub>); 25.4, 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.4, 31.0 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.6, 41.7 (1''-NCH<sub>2</sub>); 52.2, 52.5 (1'-NCH); 57.8, 58.0, 58.5, 59.2, 61.5, 62.5, 62.8 (C-2',3',4',5'); 81.2, 81.8 (C-3a); 85.1, 88.1 (C-9a); 109.4 (C-7''); 117.1, 117.4 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 122.3, 122.8, 123.6, 124.2, 125.4, 126.1, 126.9, 127.1, 127.4, 127.7, 127.8, 128.4, 128.5, 128.7, 128.8, 129.3, 129.9 (2Ph-2-6, C-3a",4",5",6"); 131.5, 131.6, 131.8, 132.0, 132.7, 133.1 (2Ph-1,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 134.7, 137.3 (C-5a); 143.4, 143.9 (C-7a"); 157.9, 158.0 (2-C=O); 170.0, 171.1 (8-C=O); 176.1, 176.2 (2"-C=O).

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-Аллил-1'-изопропил-1,3-диметил-3а,9а-дифенил-1,3а,4,9а-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-е]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3k).** Выход 201 мг (31%), белый порошок, т. пл. 254–257°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3311, 3302 (NH), 3088, 3064, 3035 (Ar), 2962, 2930, 2874, 2835 (Alk), 1720, 1705, 1658 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.99 (6H, д,  $J = 6.1$ , 2CH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.83–2.91 (4H, м, 1-NCH<sub>3</sub>, 1'-NCH); 3.14 (1H, д,  $J = 10.1$ , 5'-CH<sub>2</sub>);



3.40–3.46 (2H, м, 2',5'-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д,  $J = 10.7$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.28 (1H, д, д,  $J = 16.6$ ,  $J = 5.2$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.46 (1H, д, д,  $J = 16.6$ ,  $J = 4.7$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.22–5.32 (2H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 5.84–5.95 (1H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 6.15–6.70 (4H, м, H Ph); 6.89–7.27 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.46 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.83 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц), δ, м. д.: 21.0, 21.3 (2CH<sub>3</sub>); 25.5 (3-NCH<sub>3</sub>); 30.5 (1-NCH<sub>3</sub>); 41.7 (1''-NCH<sub>2</sub>); 52.3 (1'-NCH); 57.8, 59.3, 62.6 (C-2',3',4',5'); 81.9 (C-3a); 88.2 (C-9a); 109.6 (C-7''); 117.3 (CH=CH<sub>2</sub>); 122.4, 123.6, 126.2, 127.2, 127.5, 127.9, 128.1, 128.6, 128.8 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.6, 131.9, 132.8 (2Ph-1, CH=CH<sub>2</sub>); 137.4 (C-5a); 143.9 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 171.2 (8-C=O); 176.3 (2''-C=O). Найдено,  $m/z$ : 648.2765 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 648.2751.

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-Аллил-1,3-диметил-3a,9a-дифенил-1'-циклогексил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (2l).** Выход 234 мг (34%), белый порошок, т. пл. 220–222°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3274 (NH), 3070, 3033 (Ar), 2932, 2854, 2823 (Alk), 1722, 1694, 1650 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.11–1.21 (5H, м, Су); 1.42–1.50 (1H, м, Су); 1.60–1.78 (4H, м, Су); 2.40 (3H, с, 3-NCH<sub>3</sub>); 2.42–2.50 (1H, м, Су); 2.97 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.15 (1H, д,  $J = 10.0$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.42 (1H, д,  $J = 9.9$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.52 (1H, д,  $J = 10.3$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 3.82 (1H, д,  $J = 10.4$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.30 (1H, д, д,  $J = 16.5$ ,  $J = 5.0$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.42 (1H, д, д,  $J = 16.5$ ,  $J = 4.5$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.21–5.30 (2H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 5.84–5.93 (1H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 6.25–6.80 (4H, м, H Ph); 7.02–7.28 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.38 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц), δ, м. д.: 23.8, 23.9, 25.5, 25.6, 30.9, 31.0, 31.2 (1,3-NCH<sub>3</sub>, Су); 41.7 (1''-NCH<sub>2</sub>); 57.7, 58.2, 60.4, 61.1, 62.8 (C-2',3',4',5', Су); 81.3 (C-3a); 85.2 (C-9a); 109.5 (C-7''); 117.4 (CH=CH<sub>2</sub>); 122.9, 124.3, 125.4, 126.9, 127.8, 127.9, 128.4, 128.8, 129.4 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.7, 132.0, 133.2 (2Ph-1, CH=CH<sub>2</sub>); 134.9 (C-5a); 143.5 (C-7a''); 158.0 (2-C=O); 169.9 (8-C=O); 176.2 (2''-C=O). Найдено,  $m/z$ : 688.3066 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 688.3064.

**(3aR\*,4'S\*,7R\*,9aS\*)-1''-Аллил-1,3-диметил-3a,9a-дифенил-1'-циклогексил-1,3a,4,9a-тетрагидро-8H-диспиро[имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-7,3'-пирролидин-4',3''-индолин]-2,2'',8(3H)-трион (3l).** Выход 378 мг (55%), белый порошок, т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3316 (NH), 3088, 3065, 3035 (Ar), 2931, 2853, 2788 (Alk), 1729, 1692, 1655 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.13–1.25 (5H, м, Су); 1.43–1.50 (1H, м, Су); 1.61–1.78 (4H, м, Су); 2.51–2.58 (4H, м, 3-NCH<sub>3</sub>, Су); 2.91 (3H, с, 1-NCH<sub>3</sub>); 3.12 (1H, д,  $J = 10.0$ , 5'-CH<sub>2</sub>); 3.41–3.48 (2H, м, 2'-CH<sub>2</sub>); 3.87 (1H, д,  $J = 10.4$ , 2'-CH<sub>2</sub>); 4.28 (1H, д, д,  $J = 16.9$ ,  $J = 4.6$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 4.42 (1H, д, д,  $J = 16.6$ ,  $J = 4.9$ , 1''-NCH<sub>2</sub>); 5.23–5.96 (2H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 5.86–5.96 (1H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 6.15–6.72 (4H, м, H Ph); 6.90–7.34 (9H, м, H Ph, H-4'',5'',7''); 7.47 (1H, т,  $J = 7.7$ , H-6''); 7.84 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц), δ, м. д.: 23.8, 25.4, 25.6, 28.5, 30.3, 30.6, 31.2 (1,3-NCH<sub>3</sub>, Су); 41.6 (1''-NCH<sub>2</sub>); 57.4, 58.8, 60.0, 62.1, 62.5 (C-2',3',4',5', Су); 81.8 (C-3a); 88.0 (C-9a); 109.5 (C-7''); 117.1 (CH=CH<sub>2</sub>); 122.3, 123.7, 126.0, 127.0, 127.4,

127.8, 127.9, 128.5, 128.7, 129.9 (2Ph-2–6, C-3a'',4'',5'',6''); 131.5, 131.6, 131.8, 132.7 (2Ph-1, CH=CH<sub>2</sub>); 137.3 (5a-C=N); 143.9 (C-7a''); 157.8 (2-C=O); 170.8 (8-C=O); 176.3 (2''-C=O). Найдено,  $m/z$ : 688.3063 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 688.3064.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 2e и 3d.** Кристаллы соединений получены кристаллизацией из MeCN. Данные рентгеновской дифракции соединения 2e получены на дифрактометре Rigaku Synergy S при 100К, оборудованном детектором HyPix6000HE (графитовый монохроматор, беззатворная техника  $\omega$ -сканирования), с использованием CuK $\alpha$ -излучения. Данные интенсивности интегрированы и скорректированы по программе CrysAlisPro.<sup>11</sup> Данные рентгеновской дифракции соединения 3d получены на дифрактометре Bruker Quest D8 при 100К, оборудованном детектором Photon-III (графитовый монохроматор, беззатворная техника  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирования), с использованием MoK $\alpha$ -излучения. Данные интенсивности интегрированы по программе SAINT<sup>12</sup> и скорректированы на поглощение и затухание с помощью SADABS.<sup>13</sup> Структуры соединений 2e и 3d расшифрованы прямым методом с помощью SHELXT<sup>14</sup> и уточнены по  $F^2$  с помощью SHELXL-2018.<sup>15</sup> Положения всех неводородных атомов уточнены с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Атомы водорода помещены в идеальные расчетные положения и уточнены по модели "наездник" с относительными изотропными параметрами смещения. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2241023 (соединение 2e), CCDC 2241024 (соединение 3d)).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C соединений 2 и 3 а–l, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

*Рентгеноструктурное исследование и регистрация масс-спектров высокого разрешения выполнены в отделе структурных исследований Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва.*

#### Список литературы

- Jossang, A.; Jossang, P.; Hadi, H. A.; Sevenet, T.; Bodo, B. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6527.
- Stuppner, H.; Sturm, S.; Konwalinka, G. *Chromatographia* **1992**, *34*, 597.
- Cui, C.-B.; Kakeya, H.; Osada, H. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12651.
- (a) Yu, B.; Yu, D.-Q.; Liu, H.-M. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 673. (b) Zhao, Y.; Bernard, D.; Wang, S. *BioDiscovery* **2013**, *8*, e8950.
- (a) Molteni, G.; Silvani, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 1653. (b) Zimnitskiy, N. S.; Barkov, A. Yu.; Kutyashev, I. B.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 743. (c) Izmet'ev, A. N.; Gazieva, G. A.; Kolotyorkina, N. G.; Daeva, E. D.; Kravchenko, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 1569. (d) Izmet'ev, A. N.; Streltsov, A. A.; Karnoukhova, V. A.; Kolotyorkina, N. G.; Strelenko, Y. A.; Kravchenko, A. N.; Gazieva, G. A. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202104128. (e) Klochkova, I. N.;

- Shchekina, M. P.; Anis'kov, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 479. (f) Musabirov, I. Z.; Gataullin, R. R. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, 58, 1369.
6. (a) Gugkaeva, Z. T.; Panova, M. V.; Smol'yakov, A. F.; Medvedev, M. G.; Tsaloev, A. T.; Godovikov, I. A.; Maleev, V. I.; Larionov, V. A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 2395. (b) Filatov, A. S.; Knyazev, N. A.; Molchanov, A. P.; Panikorovsky, T. L.; Kostikov, R. R.; Larina, A. G.; Boitsov, V. M.; Stepakov, A. V. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 959. (c) Knyazev, N. A.; Shmakov, S. V.; Pechkovskaya, S. A.; Filatov, A. S.; Stepakov, A. V.; Boitsov, V. M.; Filatova, N. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 8264. (d) Kutyashev, I. B.; Ulitko, M. V.; Barkov, A. Yu.; Zimnitskiy, N. S.; Korotaev, V. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 751.
7. (a) Izmet'sev, A. N.; Gazieva, G. A.; Karnoukhova, V. A.; Kravchenko, A. N. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 6905. (b) Izmet'sev, A. N.; Karnoukhova, V. A.; Larin, A. A.; Kravchenko, A. N.; Fershtat, L. L.; Gazieva, G. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 13820.
8. (a) Izmet'sev, A. N.; Kravchenko, A. N.; Gazieva, G. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 531. (b) Izmet'sev, A. N.; Anikina, L. V.; Zanin, I. E.; Kolotyrkina, N. G.; Izmalkova, E. S.; Kravchenko, A. N.; Gazieva, G. A. *New J. Chem.* **2022**, 46, 11632. (c) Izmet'sev, A. N.; Gazieva, G. A.; Anikina, L. V.; Pukhov, S. A.; Karnoukhova, V. A.; Kolotyrkina, N. G.; Kravchenko, A. N. *New J. Chem.* **2021**, 45, 12271.
9. (a) Shvets, A. A.; Kurbatov, S. V. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, 59, 1979. (b) Shvets, A. A.; Kurbatov, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 799. (c) Gazieva, G. A.; Kolotyrkina, N. G.; Kravchenko, A. N.; Makhova, N. N. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, 63, 431.
10. Izmet'sev, A. N.; Kravchenko, A. N.; Gazieva, G. A. *Mendeleev Commun.* **2022**, 32, 678.
11. *CrysAlisPro. Version 1.171.41*; Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
12. *Bruker. APEX-III*; Bruker AXS, Inc.: Madison, 2019.
13. Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, 48, 3.
14. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
15. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.