

Внутримолекулярная реакция Дильса–Альдера в синтезе *N*-ароил-3а,6-эпоксизоиндол-2-карботиоамидов

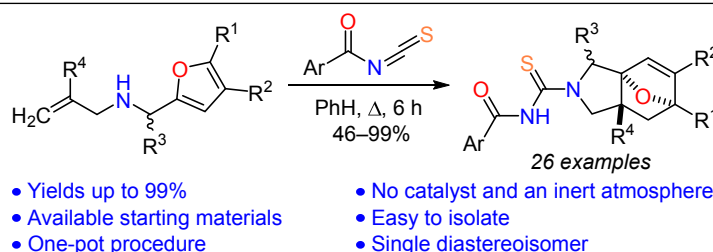
Дмитрий Ф. Мерцалов¹, Лала В. Ловцевич¹, Дмитрий М. Шевников¹, Юлия М. Добрушина¹, Елена А. Сорокина¹, Михаил С. Григорьев², Владимир П. Зайцев^{1*}

¹ Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: zaitsev-vp@rudn.ru, vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, к. 4, Москва 119071, Россия

Поступило 14.06.2024

Принято после доработки 26.08.2024



Исследовано взаимодействие аллил(фурфурил)аминов с ароилизотиоцианатами. Реакция протекает через первоначальное нуклеофильное присоединение аллиламинного атома азота к изотиоцианатам и последующую самопроизвольную внутримолекулярную реакцию Дильса–Альдера по фурановому циклу промежуточных *N*-аллил-*N*-фурфурилтиомочевин с образованием единственного диастереомера 3а,6-эпоксизоиндолов.

Ключевые слова: аллиламин, изотиоцианат, тиомочевина, фурфуриламин, эпоксиизоиндол, внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение, реакция IMDAF.

Ацил(ароил)тиомочевинны – широко распространенное в органической химии семейство соединений, содержащих общий фрагмент C(O)NC(S)N (выделено на схеме 1). В последние несколько десятилетий ацилтиомочевинны привлекли к себе огромное внимание из-за их использования в различных областях науки и в синтезе ряда важных соединений. Наличие атомов кислорода, серы и азота в представленном фрагменте, его способность к комплексообразованию и использование в качестве синтона для получения гетероциклических соединений дает широкие возможности в развитии координационной органической химии. Большое разнообразие в координации представленных лигандов позволяет применять ацилтиомочевинны и в биологических системах. Производные тиомочевин используются как органокатализаторы, в молекулярном распознавании, материаловедении, сельском хозяйстве, фармацевтике и биохимии. Ароил- и ацилпроизводные тиомочевин проявляют гербицидную, инсектицидную, противомикробную, противоопухолевую, противовирусную, противопаразитарную, противодиабетическую, фунгицидную и пестицидную активность.¹

С другой стороны, реакции циклоприсоединения представляют собой один из наиболее эффективных подходов к синтезу циклических молекул.² Превращения такого типа не только позволяют напрямую построить циклическую мишень за одну стадию с образованием как минимум двух новых связей C–C или C–гетероатом, но также обеспечивают исключительную селективность при создании сложных молекулярных каркасов с множеством стереогенных центров.³ В этом смысле реакция Дильса–Альдера представляет собой классический пример реакции циклоприсоединения, которая считается одним из наиболее широко используемых инструментов при планировании синтеза сложных молекул, содержащих шестичленные карбо- или гетероциклы.⁴ Фактически, в химической литературе представлено множество методик проведения [4+2]-циклоприсоединения, которые приводят к образованию шестичленных циклических молекул.⁵ К таким реакциям можно отнести и тандемную реакцию ацилирования / внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения ангидридов и галогенангидридов непредельных кислот к фурфуриламином и 2-аминофуранам

(реакция IMDAF, от англ. IntraMolecular Diels–Alder Furan reaction),⁶ которая хорошо изучена и стала классическим методом построения 3а,6-эпоксизоиндолов, изоиндолов и их аналогов.⁷

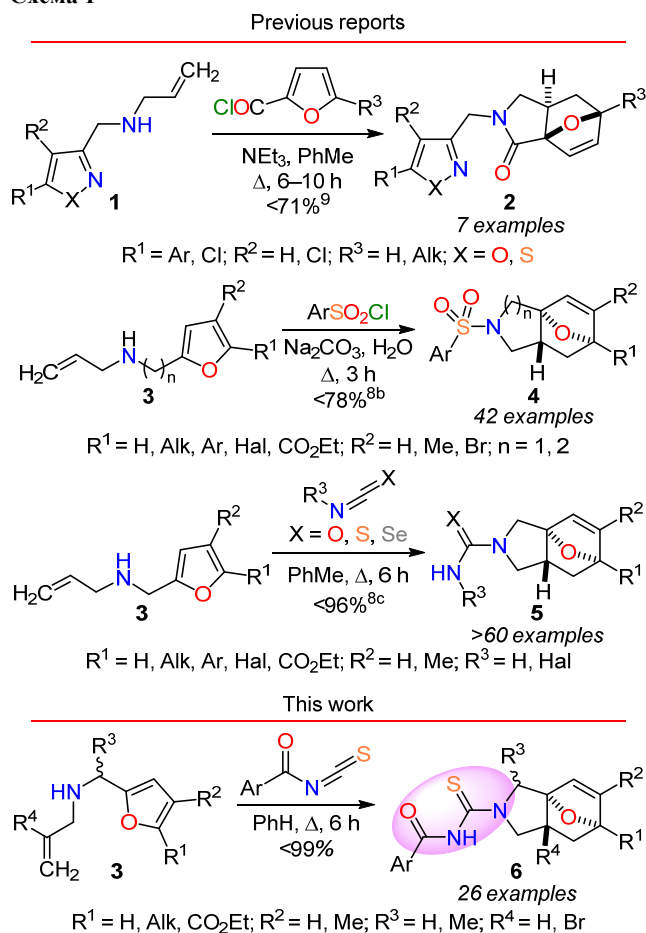
Совокупность перечисленных данных указывает на практическую полезность и на высокую перспективность исследований, направленных на поиск синергии биоактивности молекул при совмещении фармакофорных групп с 3а,6-эпоксизоиндольным каркасом.⁸ Подобный подход уже был успешно применен для синтеза 3а,6-эпоксизоиндолов с биоактивными сульфариламидным, изоксазолным, изотиазольным, мочевиным, тио- и селеномочевинным фрагментами **2**, **4**, **5** исходя из аллил(фурфурил)аминов **1**, **3** (схема 1).^{8b,c,9} Таким образом, основной целью настоящей работы являлось исследование реакции нуклеофильного присоединения аллиламинного атома азота к ароилизотиоцианатам с последующей внутримолекулярной циклизацией в образующихся *N*-аллил-*N*-фурфурилтиомочевинах (схема 1). Исходные *N*-фурфурилаллиламины **3** были получены по ранее описанным методикам прямым алкилированием фурфуриламинов аллилгалогенидами в присутствии основания или реакцией восстановительного аминирования и охарактеризованы.^{8b,c,10a}

В литературе показано, что внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение аллильного фрагмента к фурановому во вторичных *N*-фурфурилаллиламинах **3** не может быть осуществлено без введения третьего заместителя к атому азота.¹⁰ Для введения заместителя была выбрана реакция аминов с ароилизотиоцианатами. Однореакторная последовательность реакций нуклеофильного присоединения и [4+2]-циклоприсоединения *N*-фурфурилаллиламинов **3а–h** и ароилизотиоцианатов проводилась в кипящем PhH до полного исчезновения исходного аллиламина (контроль методом ТСХ). В результате первоначального присоединения аллилированного атома азота образуются соответствующие ароилмочевины **7**, которые далее в результате спонтанной внутримолекулярной реакции Дильса–Альдера превращаются в 3а,6-эпоксизоиндолы **6а–z** с выходами от высоких до умеренных (схема 2).

Ранее нами было оптимизировано взаимодействие аллилфурфуриламина **3а** с электронейтральными заместителями при кратной связи и фурановом фрагменте с наиболее доступным фенилизотиоцианатом, показано влияние различных растворителей и температуры на выход эпоксиизоиндола **5** и установлены оптимальные условия: кипячение в PhMe (110°C) в течение 6 ч (схема 1).^{8c} Более активные в реакциях нуклеофильного присоединения ароилизотиоцианаты взаимодействовали уже при 80°C (в кипящем PhH). Продукты реакции **6а–z** представляют собой кристаллические вещества и практически во всех случаях могут быть выделены простой фильтрацией после охлаждения реакционных смесей до комнатной температуры или до ~-5°C.

Полученные изоиндолы **6а–z** были выделены в виде индивидуальных диастереомеров, строение продуктов циклоприсоединения **6а–z** установлено по аналогии с

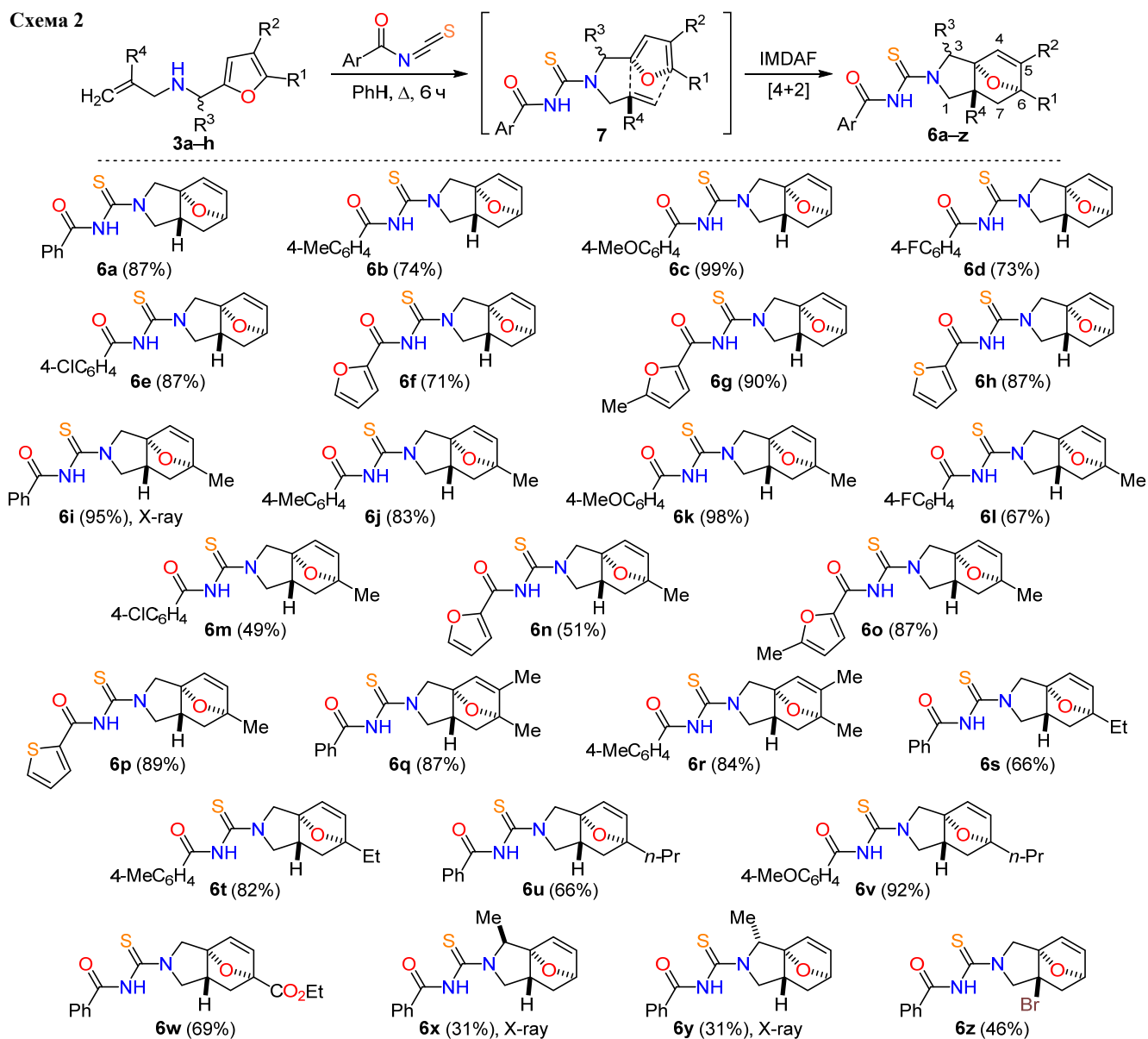
Схема 1



ранее опубликованными работами^{8b,c,10} и на трех примерах дополнительно подтверждено методом РСА (рис. 1–3). В спектрах ЯМР ¹H, зарегистрированных в CDCl₃, наблюдается удвоение всех сигналов. Это связано с регистрацией сигналов *E*- и *Z*-изомеров^{10b,11} в соотношении 1:0.7 (соединения **6а–v,z**), 1:0.6 (соединение **6w**) или 1:0.3 (соединения **6x,y**) в результате образования тиолат-иминиевой цвиттер-ионной формы **6'** в молекулах с тиокарбонильными группами для всех изоиндолов **6а–w,z** (кроме соединений **6x,y**, файл сопроводительных материалов). В *E*-изомерных структурах соединений **6** атом серы находится ближе к протонам 3-CH₂, что приводит к смещению химических сдвигов этих протонов в более сильное поле, а в *Z*-изомерных структурах – к протонам 1-CH₂ и 7-CH₂, что также приводит к смещению химических сдвигов протонов 1-CH₂ в более сильное поле (схема 3, файл сопроводительных материалов). Аналогично влияние группы (Het)ArCONH на изменение химических сдвигов протонов 3-CH₂ и 1-CH₂. *E/Z*-Изомерия в случае образования тиолат-иминиевой формы **6''** невозможна из-за наличия внутримолекулярной водородной связи (схема 3).

Регистрация ЯМР ¹H спектров соединений **6а–z** в DMSO-*d*₆ при комнатной температуре и при 100°C изменяет только соотношение *E/Z*-изомеров (1:0.95, файл сопроводительных материалов). Наличие четкой

Схема 2



температуры плавления образцов и отсутствие каких-либо изомеров при использовании хроматографических методов исследования однозначно опровергает наличие других видов изомерии. К наиболее характеристичным сигналам эпоксиизоиндолон **6a–z** в спектрах ЯМР ¹H можно отнести сигналы взаимодействующ-

щих протонов 4-CH, 5-CH с химическими сдвигами 5.79–6.57 м. д. и протона 6-CH с химическими сдвигами 5.09–5.16 м. д. и KCCB ³J₅₋₆ = ~1.5 и ³J_{4,5} = 5.5–6.1 Гц.

Схема 3

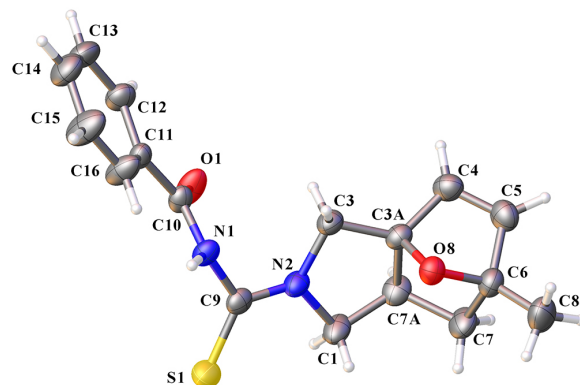
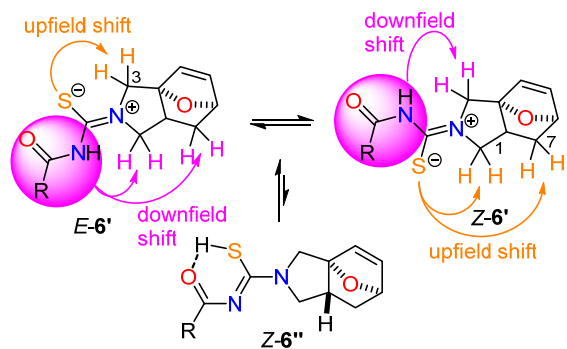


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **6i** в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений с вероятностью 30%.

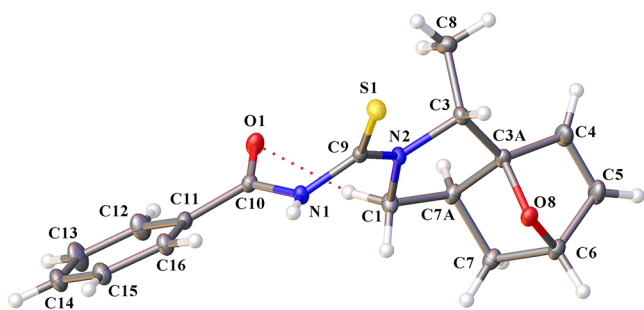


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **6x** в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений с вероятностью 50%. Пунктиром показана водородная связь.

В сильном поле присутствует типичная для 3а,6-эпоксиизоиндолов спиновая система протонов 7-CH₂: 7-CH_A (δ 1.78–1.98 м. д., д. д. д, $J = 11.6$ – 12.1 , $J = 4.0$ – 5.0 , $J = 2.4$ – 3.0 Гц) и 7-CH_B (δ 1.40–1.63 м. д., д. д. д, $J = 11.6$ – 12.1 , $J = 7.1$ – 7.6 Гц) (для соединений **6a–h,x,y**). Наличие заместителей у атома С-6 и особенно у атома С-7а изменяет химические сдвиги и мультиплетность сигнала 7-CH₂ для соединений **6i–w,z**. Уширенный двоянный синглетный сигнал в области 8.18–8.67 м. д. в спектрах ЯМР ¹H соединений **6a–z** (в CDCl₃) и 10.70–10.73 м. д. для соединения **6v** (в DMSO-*d*₆) подтверждает присутствие группы NH тиомочевинного фрагмента. При наличии α -метильной группы в фурфуриламинном фрагменте целевой изоиндол образуется в виде смеси двух диастереомеров **6x,y** в соотношении ~1:1. Нам удалось осуществить их разделение методом колоночной хроматографии и полностью охарактеризовать, в том числе методом PCA (рис. 2, 3).

Соединения **6i,x,y** имеют одинаковую относительную конфигурацию трех асимметрических центров (рис. 1–3, табл. S1) за исключением расположения метильной группы при атоме С(3) в молекулах соединений **6x,y**. Однако существенные различия присутствуют в конформации молекул. В первую очередь это относится к ориентации атомов серы. В кристалле соединения **6i** торсионный угол C(1)–N(2)–C(9)–S(1) составляет 1.8(2)°, в то время как в соединениях **6x,y** эти углы близки к развернутому и составляют 169.80(7) и –163.95(12)° соответственно, что, по-видимому, влияет на соотношение *E/Z*-изомеров при регистрации спектров ЯМР (~1:0.3 для изоиндолов **6x,y**, файл сопроводительных материалов). Отличается и взаимная ориентация атомов серы и карбонильного атома кислорода, что связано с поворотом вокруг связи C(9)–N(1). Торсионные углы C(9)–N(1)–C(10)–O(1) близки к нулю, а углы C(10)–N(1)–C(9)–S(1) составляют 116.71(8)° в соединении **6x** и –111.15(7) и –126.69(13)° в соединениях **6i,y** соответственно. В отличающемся по последнему параметру соединении **6x** присутствует внутримолекулярная водородная связь С–Н…О (рис. 2). Совокупность длин связей S(1)–C(9), C(9)–N(1) и C(9)–N(2) в кристаллах трех исследованных соединений (табл. 1) подтверждает наличие в кристаллическом состоянии соединений **6** тиомочевинного фрагмента в форме S=C–N.¹²

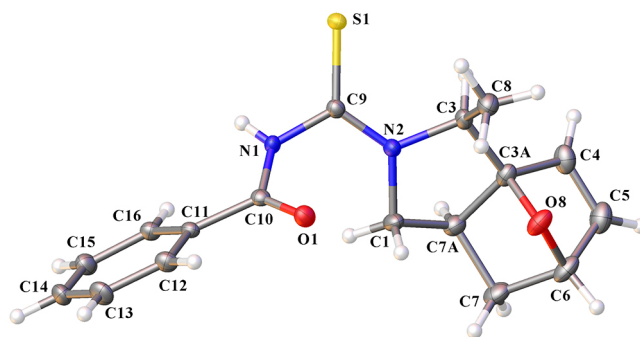


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **6y** в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений с вероятностью 50%.

Таблица 1. Длины некоторых связей (Å) соединений **6i,x,y** в кристаллическом состоянии по данным PCA

Соединение	Связь		
	S(1)–C(9)	C(9)–N(1)	C(9)–N(2)
6i	1.6629(19)	1.418(2)	1.316(2)
6x	1.6789(10)	1.4225(11)	1.3275(11)
6y	1.6805(15)	1.4023(19)	1.3291(18)

Группы NH выступают в качестве доноров протонов в межмолекулярных водородных связях. Акцепторами являются карбонильные атомы О (соединение **6i**), мостиковые атомы О (соединение **6x**) и атомы S (соединение **6y**). В результате в структуре **6i** образуются цепочки вдоль направления [0 0 1] (рис. 4), а в структурах **6x,y** – димеры (рис. 5, 6). Параметры водородных связей приведены в табл. S2 (файл сопроводительных материалов).

Совокупность описанных данных однозначно показывает, что стадия циклоприсоединения завершается образованием экзо-аддуктов Дильса–Альдера, и тандемная реакция нуклеофильного присоединения / внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения протекает с высокой степенью диастероселективности с образова-

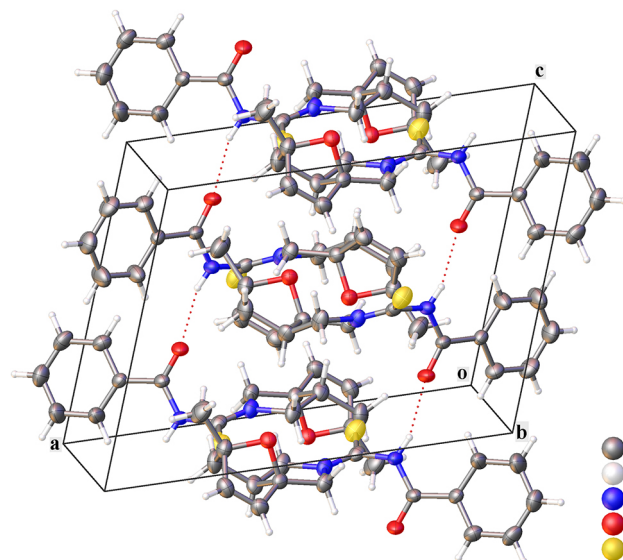


Рисунок 4. Элементарная ячейка кристаллической структуры соединения **6i**. Пунктиром показаны водородные связи.

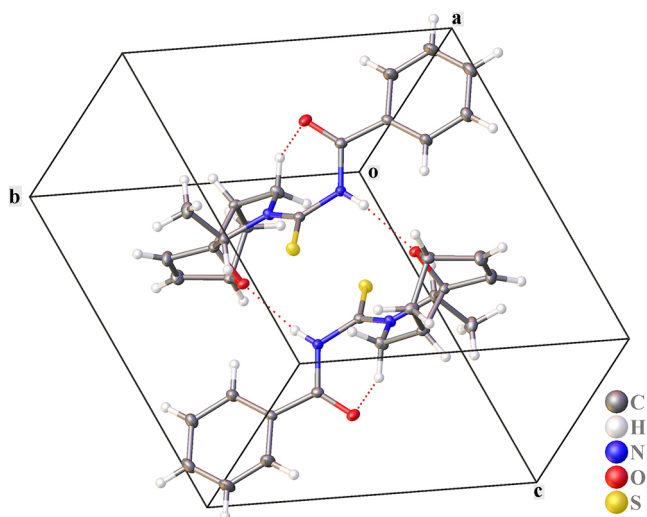


Рисунок 5. Элементарная ячейка кристаллической структуры соединения **6x**. Пунктиром показаны водородные связи.

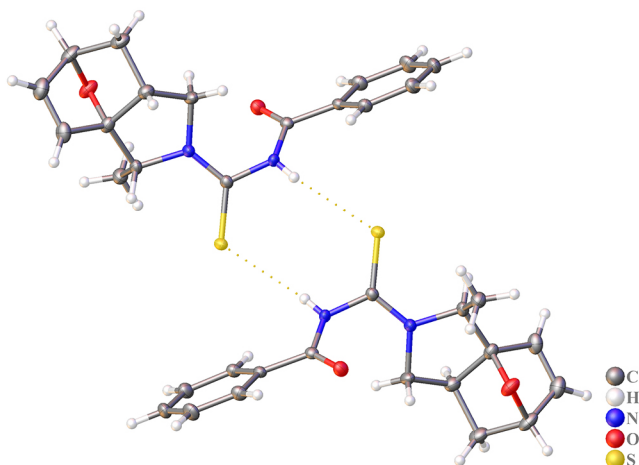


Рисунок 6. Водородные связи в кристаллической структуре соединения **6y**.

нием соединений с тремя асимметрическими центрами (3*aRS*,6*RS*,7*aRS*). Таким образом, в работе впервые описано взаимодействие аллил(фурфурил)аминов с ароилизотиоцианатами. Установлено, что реакция не останавливается на стадии нуклеофильного присоединения, а сопровождается спонтанной внутримолекулярной реакцией Дильса–Альдера, приводящей к образованию системы 3*a*,6-эпоксизоиндола, содержащей *N*-ароилтиомочевинный фрагмент.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F зарегистрированы на приборе JEOL JNM-ECA 600 (600, 151 и 565 МГц соответственно) и Bruker Ascend NEO-700 (только спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , 700 и 175 МГц соответственно), в качестве внутреннего стандарта использованы сигналы растворителей (CDCl_3 : 7.27 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C ; $\text{DMSO}-d_6$: 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C) Масс-спектры с ионизацией электрораспылением зарегистрированы на масс-спектрометре Agilent 6470, источник ионизации

AJS ESI (хроматографическая колонка с обращенной фазой ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 3×50 мм, 1.8 мкм, мобильная фаза – $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCO}_2\text{H}$, 70:30:0.2, скорость потока 0.4 мл/мин, температура 40°C). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе EuroVectorEA 3000. Температуры плавления определены в открытых стеклянных капиллярах на приборах SMP 10 или SMP 30 (не исправлены). Для ТСХ использованы пластины Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ-254, проявление парами иода или раствором KMnO_4 . Соотношение продуктов в диастереомерной смеси (для соединений **6x,y**) определено по спектрам ЯМР ^1H как соотношение интегральных интенсивностей сигналов однотипных протонов.

Реагенты фирм Acros Organics, Aldrich, Alfa Aesar, AstaTech, TCI и Reachim использованы без дополнительной очистки, растворители перед синтезом перегнаны.

***N*-[1-(2-Фурил)этил]проп-2-ен-1-амин (3g)**. К раствору 2.97 г (27.0 ммоль) 2-ацетилфурана и 2.02 мл (27.0 ммоль) аллиламина в 20 мл PhMe добавляют 3 капли ледяной AcOH и кипятят в колбе с насадкой Дина–Старка до полного азеотропного отделения H_2O (~0.49 мл). Затем реакционную смесь упаривают, образовавшееся вязкое масло растворяют в 30 мл MeOH и при охлаждении порциями добавляют 0.76 г (20.0 ммоль) NaBH_4 , после чего перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают в 100 мл H_2O и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×50 мл). Органический экстракт осушают безводным Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывают, растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в 5 мл Me_2CO . К полученному раствору добавляют 2.43 г (27 ммоль) щавелевой кислоты в 10 мл Me_2CO , образующийся оксалат отфильтровывают, промывают Et_2O , разлагают аммиаком, продукт экстрагируют Et_2O (3×50 мл). Эфирный экстракт осушают безводным Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывают, растворитель удаляют при пониженном давлении. Выход 0.58 г (14%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3316 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, д, *J* = 6.7, CH_3); 1.61 (1H, уш. с, NH); 3.13–3.20 (2H, м, CH_2); 3.88 (1H, к, *J* = 6.7, CH); 5.08 (1H, д, *J* = 10.3) и 5.15 (1H, д, *J* = 17.2, *J* = 1.4, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.85–5.91 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.13 (1H, д, *J* = 3.1, H-3 Fur); 6.30 (1H, д, *J* = 3.1, *J* = 1.9, H-4 Fur); 7.34 (1H, д, *J* = 1.9, H-5 Fur). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 20.3; 49.8; 50.5; 105.3; 109.8; 116.0; 136.7; 141.4; 157.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 152 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100).

Синтез 3*a*,6-эпокси-1,6,7,7*a*-тетрагидроизоиндолов 6*a*–*z* (общая методика). Раствор 4 ммоль соответствующего аллиламина **3a–h** и 4 ммоль ароилизотиоцианата в 10 мл PhH кипятят в течение 6 ч (контроль методом ТСХ). Полученную реакционную смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают Et_2O (3×5 мл) и сушат на воздухе до постоянной массы.

***N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-Тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6*a*)**,^{8c} смесь

E- и *Z*-изомеров. Выход 1.04 г (87%), бесцветный порошок, т. пл. 144–145°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1531 (NC=S), 1659 (NC=O), 3253 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.6) и 1.57 (1H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.6, 7- CH_B); 1.78 (0.7H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.5, *J* = 3.0) и 1.92 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.5, *J* = 2.5, 7- CH_A); 2.21–2.32 (1.7H, м, 7a-CH); 3.54 (0.7H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 11.1), 3.64 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.6), 4.02–4.07 (1.7H, м), 4.23 (0.7H, д., *J* = 15.1), 4.30 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.43 (1H, д., *J* = 14.1) и 4.58 (0.7H, д., *J* = 15.6, 1,3- CH_2); 5.09–5.11 (1.7H, м, 6-CH); 6.32 (1H, д., *J* = 6.1, 4-CH); 6.40–6.44 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.46–7.49 (3.4H, м, H Ph); 7.56–7.59 (1.7H, м, H Ph); 7.82–7.84 (3.4H, м, H Ph); 8.45 (0.7H, уш. с) и 8.48 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 31.1; 32.4; 40.9; 42.9; 53.8; 55.7; 58.3; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 128.0; 129.0; 129.1; 132.6; 133.1; 133.2; 133.3; 134.0; 137.8; 163.5; 163.6; 177.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 64.09; Н 5.21; N 9.31; S 10.87. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 63.98; Н 5.37; N 9.33; S 10.65.

4-Метил-*N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6b), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.93 г (74%), бесцветный порошок, т. пл. 145–146°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1536 (NC=S), 1660 (NC=O), 3241 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.44 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.6) и 1.57 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 7.6, 7- CH_B); 1.80 (0.7H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.0, *J* = 2.5) и 1.93 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.5, *J* = 2.5, 7- CH_A); 2.22–2.34 (1.7H, м, 7a-CH); 2.43 (5.1H, с, CH_3); 3.55 (0.7H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 10.6), 3.66 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.6), 4.02–4.08 (1.7H, м), 4.25 (0.7H, д., *J* = 15.1), 4.33 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.45 (1H, д., *J* = 14.1) и 4.59 (0.7H, д., *J* = 15.6, 1,3- CH_2); 5.11–5.13 (1.7H, м, 6-CH); 6.33 (1H, д., *J* = 5.5, 4-CH); 6.42–6.45 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.27–7.30 (3.4H, м, H Ar); 7.73–7.75 (3.4H, м, H Ar); 8.44 (0.7H, уш. с) и 8.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 21.7; 31.1; 32.4; 40.9; 42.9; 53.8; 55.7; 58.3; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 128.1; 129.7; 129.8; 133.3; 134.0; 137.8; 143.9; 144.0; 163.4; 163.6; 177.2; 177.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 64.76; Н 5.56; N 8.73; S 10.02. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91; S 10.18.

4-Метокси-*N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6c), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.31 г (99%), бесцветный порошок, т. пл. 156–158°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1528 (NC=S), 1686 (NC=O), 3155 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (0.7H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 7.6) и 1.57 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 7.6, 7- CH_B); 1.79 (0.7H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.0, *J* = 2.5) и 1.92 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 4.5, *J* = 2.5, 7- CH_A); 2.21–2.33 (1.7H, м, 7a-CH); 3.53 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 10.6) и 3.66 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.6, 1,3- CH_2); 3.87 (5.1H, с, OCH_3); 4.02–4.06 (1.7H, м), 4.24 (0.7H, д., *J* = 15.1), 4.32 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.43 (1H, д., *J* = 14.1) и 4.58 (0.7H, д., *J* = 15.1, 1,3- CH_2); 5.10–5.12 (1.7H, м, 6-CH); 6.32 (1H, д., *J* = 5.6, 4-CH); 6.41–6.45 (2.4H, м, 4,5-CH); 6.94–6.97 (3.4H, м, H Ar);

7.81–7.83 (3.4H, м, H Ar); 8.50 (0.7H, уш. с) и 8.51 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 31.1; 32.4; 40.9; 42.8; 53.8; 55.6; 58.2; 60.0; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 114.2; 124.7; 124.8; 128.4; 130.2; 133.4; 134.0; 137.7; 163.1; 163.2; 163.5; 163.6; 177.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 62.00; Н 5.20; N 8.31; S 9.88. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 61.80; Н 5.49; N 8.48; S 9.70.

***N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-Тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-фторбензамид (6d)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.93 г (73%), бесцветный порошок, т. пл. 155–157°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1537 (NC=S), 1669 (NC=O), 3194 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.44 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.1) и 1.57 (1H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.1, 7- CH_B); 1.78–1.81 (0.7H, м) и 1.92 (1H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 5.0, *J* = 3.0, 7- CH_A); 2.22–2.33 (1.7H, м, 7a-CH); 3.52 (0.7H, т., *J* = 11.1), 3.64 (1H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 10.1), 4.02–4.06 (1.7H, м), 4.24 (0.7H, д., *J* = 16.1), 4.31 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.40 (1H, д., *J* = 14.1) и 4.55 (0.7H, д., *J* = 16.1, 1,3- CH_2); 5.11–5.13 (1.7H, м, 6-CH); 6.33 (1H, д., *J* = 6.1, 4-CH); 6.41–6.45 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.14–7.18 (3.4H, м, H Ar); 7.87–7.89 (3.4H, м, H Ar); 8.59 (0.7H, уш. с) и 8.62 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 31.1; 32.4; 40.9; 42.8; 53.7; 55.7; 58.2; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 116.1 (д., *J* = 21.7); 116.2 (д., *J* = 21.7); 128.8 (д., *J* = 4.3); 130.6 (д., *J* = 10.1); 133.3; 133.9; 137.8; 162.5; 162.7; 165.7 (д., *J* = 254.3); 165.7 (д., *J* = 255.8); 177.0. Спектр ЯМР ^{19}F (565 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: –104.9; –105.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 60.67; Н 5.02; N 8.99; S 10.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.36; Н 4.75; N 8.80; S 10.07.

***N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-Тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-хлорбензамид (6e)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.16 г (87%), бесцветный порошок, т. пл. 161–162°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1537 (NC=S), 1671 (NC=O), 3198 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.45 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.6) и 1.58 (1H, д. д., *J* = 11.6, *J* = 7.6, 7- CH_B); 1.78–1.81 (0.7H, м) и 1.91–1.94 (1H, м, 7- CH_A); 2.22–2.33 (1.7H, м, 7a-CH); 3.52 (0.7H, т., *J* = 11.1), 3.64 (1H, д. д., *J* = 12.6, *J* = 10.1), 4.02–4.06 (1.7H, м), 4.24 (0.7H, д., *J* = 15.1), 4.31 (1H, д. д., *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.40 (1H, д., *J* = 14.6) и 4.55 (0.7H, д., *J* = 15.1, 1,3- CH_2); 5.11–5.13 (1.7H, м, 6-CH); 6.33 (1H, д., *J* = 5.6, 4-CH); 6.42–6.46 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.45–7.47 (3.4H, м, H Ar); 7.79–7.80 (3.4H, м, H Ar); 8.58 (0.7H, уш. с) и 8.62 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 31.2; 32.4; 40.9; 42.8; 53.7; 55.7; 58.2; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 129.3; 129.5; 130.9; 131.0; 133.3; 133.9; 137.8; 139.5; 139.6; 162.6; 162.7; 176.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 57.49; Н 4.50; N 8.39; S 9.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 57.40; Н 4.52; N 8.37; S 9.58.

***N*-((3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-1,6,7,7*a*-Тетрагидро-3*a*,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)фуран-2-карбоксамид (6f)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.82 г (71%), бесцветный порошок, т. пл. 156–157 °C. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.44 (0.7H, д. д., *J* = 12.1, *J* = 7.1)

и 1.57 (1H, д. д, $J = 12.1$, $J = 7.1$, 7-CH_B); 1.78–1.82 (0.7H, м) и 1.90–1.93 (1H, м, 7-CH_A); 2.21–2.32 (1.7H, м, 7a-CH); 3.57 (0.7H, т, $J = 11.1$), 3.63 (1H, т, $J = 11.1$), 4.05 (1H, д, $J = 14.1$), 4.11 (0.7H, д. д, $J = 11.1$, $J = 9.1$), 4.22 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.31 (1H, д. д, $J = 11.1$, $J = 9.1$), 4.50 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.56 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 5.09–5.12 (1.7H, м, 6-CH); 6.33 (1H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 6.41–6.44 (2.4H, м, 4,5-CH); 6.56–6.58 (1.7H, м, H Fur); 7.25–7.28 (1.7H, м, H Fur); 7.54–7.55 (1.7H, м, H Fur); 8.58 (0.7H, уш. с) и 8.61 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 31.1; 32.4; 40.9; 42.8; 54.0; 55.6; 58.4; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 112.9; 117.4; 117.5; 133.3; 134.0; 137.8; 145.5; 145.7; 146.2; 146.3; 153.4; 153.5; 176.0; 176.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 291 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 58.12; Н 5.11; N 9.38; S 10.89. C₁₄H₁₄N₂O₃S. Вычислено, %: С 57.92; Н 4.86; N 9.65; S 11.04.

5-Метил-N-((3aRS,6RS,7aRS)-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)фуран-2-карбоксамид (6g), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.09 г (90%), бесцветный порошок, т. пл. 158–160°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1518 (NC=S), 1669 (NC=O), 3234 (NH). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.44 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 7.1$) и 1.57 (1H, д. д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7-CH_B); 1.80 (0.7H, д. д. д, $J = 11.6$, $J = 4.5$, $J = 2.5$) и 1.91 (1H, д. д. д, $J = 11.6$, $J = 4.5$, $J = 2.5$, 7-CH_A); 2.20–2.32 (1.7H, м, 7a-CH); 2.39 (5.1H, с, CH₃); 3.58 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 10.6$), 3.64 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.6$), 4.04 (1H, д, $J = 14.1$), 4.10 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.22 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д. д, $J = 13.6$, $J = 9.1$), 4.52 (1H, д, $J = 14.6$) и 4.58 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 5.10–5.12 (1.7H, м, 6-CH); 6.17–6.18 (1.7H, м, H Fur); 6.34 (1H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 6.41–6.44 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.15–7.17 (1.7H, м, H Fur); 8.50 (0.7H, уш. с) и 8.54 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 14.0; 31.1; 32.4; 40.9; 42.8; 54.0; 55.6; 58.5; 60.1; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 109.5; 118.9; 119.0; 133.4; 134.0; 137.7; 144.6; 144.7; 153.4; 153.5; 156.6; 156.8; 176.3; 176.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 305 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 58.98; Н 5.27; N 9.06; S 10.32. C₁₅H₁₆N₂O₃S. Вычислено, %: С 59.19; Н 5.30; N 9.20; S 10.54.

N-((3aRS,6RS,7aRS)-1,6,7,7a-Тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)тиофен-2-карбоксамид (6h), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.06 г (87%), бесцветный порошок, т. пл. 163–165°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1536 (NC=S), 1638 (NC=O), 3230 (NH). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.44 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 7.6$) и 1.56 (1H, д. д, $J = 12.1$, $J = 7.6$, 7-CH_B); 1.78 (0.7H, д. д. д, $J = 11.6$, $J = 4.5$, $J = 3.0$) и 1.90 (1H, д. д. д, $J = 12.1$, $J = 4.5$, $J = 3.0$, 7-CH_A); 2.20–2.31 (1.7H, м, 7a-CH); 3.52 (0.7H, т, $J = 11.4$), 3.63 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 10.1$), 4.05 (1H, т, $J = 14.1$), 4.07 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 8.6$), 4.22 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.42 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.54 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 5.09–5.11 (1.7H, м, 6-CH); 6.33 (1H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 6.40–6.44 (2.4H, м, 4,5-CH); 7.11–7.13 (1.7H, м, H тиофен); 7.59–7.61 (1.7H, м, H тиофен); 7.67–7.68 (1.7H, м, H тиофен); 8.67 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 31.1; 32.4; 40.9;

42.8; 53.8; 55.6; 58.2; 60.0; 80.5; 80.7; 93.4; 94.8; 128.2; 128.3; 130.8; 130.9; 132.9; 133.0; 133.3; 133.9; 137.1; 137.2; 137.8; 158.0; 157.9; 176.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 307 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 55.12; Н 5.00; N 9.30; S 20.89. C₁₄H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 54.88; Н 4.61; N 9.14; S 20.93.

N-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6i), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.19 г (95%), бесцветный порошок, т. пл. 155–156°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1535 (NC=S), 1655 (NC=O), 3268 (NH). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.49 (0.7H, д. д, $J = 11.6$, $J = 2.5$, 7-CH_A); 1.55 (0.7H, д. д, $J = 11.6$, $J = 7.5$, 7-CH_B); 1.62–1.65 (1H, м, 7-CH_A); 1.65 (5.1H, с, CH₃); 1.69 (1H, д. д, $J = 11.6$, $J = 7.1$, 7-CH_B); 2.31–2.36 (0.7H, м, 7a-CH); 2.38–2.43 (1H, м), 3.59 (0.7H, д. д, $J = 11.6$, $J = 10.6$), 3.70 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.6$), 4.00 (1H, д, $J = 14.1$), 4.05 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.20 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.38 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.51 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 6.26–6.28 (1.7H, м, 5-CH); 6.32 (1H, д, $J = 6.1$) и 6.41 (0.7H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 7.47–7.50 (3.4H, м, H Ph); 7.57–7.60 (1.7H, м, H Ph); 7.82–7.85 (3.4H, м, H Ph); 8.54 (0.7H, уш. с) и 8.55 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 19.1; 37.6; 39.0; 44.2; 46.2; 54.1; 56.0; 58.5; 60.3; 88.8; 89.0; 93.1; 94.5; 128.0; 129.0; 132.6; 133.1; 133.2; 133.8; 134.5; 140.9; 163.5; 163.7; 177.0; 177.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 64.99; Н 5.44; N 9.19; S 10.07. C₁₇H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91; S 10.20.

4-Метил-N-((3aR,6R,7aR)-6-метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6j), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.09 г (83%), бесцветный порошок, т. пл. 152–153°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1525 (NC=S), 1682 (NC=O), 3174 (NH). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.49 (0.7H, д. д, $J = 11.6$, $J = 2.5$, 7-CH_A); 1.55 (0.7H, д. д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7-CH_B); 1.62–1.65 (1H, м, 7-CH_A); 1.65 (5.1H, с, CH₃); 1.69 (1H, д. д, $J = 11.6$, $J = 7.1$, 7-CH_B); 2.31–2.35 (0.7H, м) и 2.38–2.43 (1H, м, 7a-CH); 2.42 (5.1H, с, CH₃); 3.58 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 10.6$), 3.70 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.6$), 3.99 (1H, д, $J = 14.1$), 4.05 (0.7H, д. д, $J = 12.1$, $J = 8.1$, 1,3-CH₂); 4.20 (0.7H, д, $J = 15.6$), 4.30 (1H, д. д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.38 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.52 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 6.26–6.28 (1.7H, м, 5-CH); 6.32 (1H, д, $J = 5.6$) и 6.41 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 7.27–7.29 (3.4H, м, H Ar); 7.72–7.74 (3.4H, м, H Ar); 8.45 (0.7H, уш. с) и 8.46 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 19.1; 21.7; 37.6; 39.0; 44.2; 46.2; 54.1; 56.0; 58.5; 60.3; 88.8; 89.0; 93.1; 94.5; 128.1; 129.7; 129.8; 133.8; 134.6; 140.9; 143.9; 144.0; 163.4; 163.6; 177.1; 177.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 65.93; Н 6.44; N 8.39; S 9.57. C₁₈H₂₀N₂O₂S. Вычислено, %: С 65.83; Н 6.14; N 8.53; S 9.76.

N-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-метоксибензамид (6k), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.35 г (98%), бесцветный порошок, т. пл. 152–154°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1526 (NC=S), 1649 (NC=O), 3168 (NH). Спектр

ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 2.5$, 7- CH_A); 1.55 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.1$, 7- CH_B); 1.62–1.65 (1H, м, 7- CH_A); 1.65 (5.1H, с, CH_3); 1.69 (1H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 2.30–2.35 (0.7H, м) и 2.38–2.43 (1H, м, 7a-CH); 3.58 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 10.6$) и 3.71 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.6$, 1,3- CH_2); 3.87 (5.1H, с, CH_3); 3.99 (1H, д, $J = 14.1$), 4.04 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.20 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.37 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.51 (0.7H, д, $J = 15.6$, 1,3- CH_2); 6.26–6.28 (1.7H, м, 5-CH); 6.32 (1H, д, $J = 5.6$) и 6.41 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 6.95–6.97 (3.4H, м, H Ar); 7.80–7.83 (3.4H, м, H Ar); 8.46 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 19.1; 37.6; 39.0; 44.2; 46.2; 54.1; 55.6; 56.0; 58.5; 60.3; 88.8; 89.0; 93.1; 94.5; 114.2; 114.3; 124.8; 130.1; 133.9; 134.6; 140.9; 163.1; 163.2; 163.5; 163.6; 177.3; 177.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 62.98; Н 5.43; N 8.19; S 9.67. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 62.77; Н 5.85; N 8.13; S 9.31.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-фторбензамид (6l)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.89 г (67%), бесцветный порошок, т. пл. 157–158°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1536 (NC=S), 1668 (NC=O), 3232 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 3.0$, 7- CH_A); 1.55 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$, 7- CH_B); 1.62–1.64 (1H, м, 7- CH_A); 1.64 (5.1H, с, CH_3); 1.69 (1H, д, д, $J = 12.1$, $J = 7.1$, 7- CH_B); 2.30–2.35 (0.7H, м) и 2.38–2.42 (1H, м, 7a-CH); 3.55 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 11.1$); 3.68 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 10.1$); 3.98 (1H, д, $J = 14.1$), 4.03 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.18 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.32 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.48 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3- CH_2); 6.26–6.28 (1.7H, м), 6.32 (1H, д, $J = 6.1$) и 6.41 (0.7H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 7.13–7.17 (3.4H, м, H Ar); 7.85–7.88 (3.4H, м, H Ar); 8.69 (0.7H, уш. с) и 8.70 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 19.1; 37.6; 39.0; 44.2; 46.1; 54.0; 56.0; 58.4; 60.2; 88.8; 89.0; 93.0; 94.4; 116.1 (д, $J = 23.1$); 116.2 (д, $J = 23.1$); 128.7–128.8 (м); 130.6 (д, $J = 10.1$); 133.8; 134.5; 140.9; 162.6; 162.7; 165.6 (д, $J = 254.3$); 165.7 (д, $J = 255.8$); 176.9; 177.0. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м. д.: –104.9; –105.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 333 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 61.17; Н 5.12; N 8.37; S 10.00. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 61.43; Н 5.16; N 8.43; S 9.65.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-хлорбензамид (6m)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.68 г (49%), бесцветный порошок, т. пл. 157–158°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1536 (NC=S), 1670 (NC=O), 3232 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 2.5$, 7- CH_A); 1.56 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 1.63–1.65 (1H, м, 7- CH_A); 1.65 (5.1H, с, CH_3); 1.69–1.72 (1H, м, 7- CH_B); 2.31–2.36 (0.7H, м) и 2.38–2.44 (1H, м, 7a-CH); 3.57 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 11.1$), 3.70 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 10.1$), 3.99 (1H, д, $J = 14.1$), 4.03 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 8.1$), 4.20 (0.7H, д, $J = 15.6$), 4.30 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.34 (1H, д, $J = 14.6$) и 4.51 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3- CH_2); 6.27–6.29 (1.7H, м, 5-CH); 6.33 (1H,

д, $J = 5.6$) и 6.42 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 7.45–7.47 (3.4H, м, H Ar); 7.78–7.80 (3.4H, м, H Ar); 8.55 (0.7H, уш. с) и 8.57 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 19.1; 37.6; 39.0; 44.2; 46.2; 54.1; 56.0; 58.4; 60.3; 88.8; 89.0; 93.1; 94.4; 129.3; 129.5; 131.0; 133.8; 134.5; 139.6; 139.7; 141.0; 162.5; 162.7; 176.7; 176.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 349 [$\text{M}^{35}\text{Cl}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 58.49; Н 4.59; N 7.97; S 9.02. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 58.53; Н 4.91; N 8.03; S 9.19.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)фуран-2-карбоксамид (6n)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.62 г (51%), бесцветный порошок, т. пл. 132–133°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1531 (NC=S), 1667 (NC=O), 3276 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.51 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 2.5$, 7- CH_A); 1.56 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 1.61–1.65 (1H, м, 7- CH_A); 1.64 (3H, с) и 1.65 (2.1H, с, CH_3); 1.68 (1H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 2.30–2.42 (1.7H, м, 7a-CH); 3.63 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 11.1$), 3.68 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.6$), 4.01 (1H, д, $J = 14.1$), 4.10 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.18 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.30 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$), 4.44 (1H, д, $J = 14.6$) и 4.51 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3- CH_2); 6.26–6.28 (1.7H, м), 6.33 (1H, д, $J = 5.6$) и 6.41 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 6.56–6.58 (1.7H, м, H Fur); 7.26–7.27 (1.7H, м, H Fur); 7.54–7.55 (1.7H, м, H Fur); 8.55 (0.7H, уш. с) и 8.57 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 19.1; 37.6; 38.9; 44.2; 46.1; 54.3; 56.0; 58.7; 60.3; 88.8; 89.0; 93.1; 94.4; 112.9; 117.4; 117.5; 133.9; 134.5; 140.9; 145.5; 145.6; 146.3; 153.4; 153.5; 175.9; 176.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 305 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 59.22; Н 5.01; N 9.39; S 10.74. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 59.19; Н 5.30; N 9.20; S 10.54.

5-Метил-*N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)фуран-2-карбоксамид (6o), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.11 г (87%), бесцветный порошок, т. пл. 190–192°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1522 (NC=S), 1672 (NC=O), 3228 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 3.0$, 7- CH_A); 1.55 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 1.60–1.63 (1H, м, 7- CH_A); 1.63 (5.1H, с, CH_3); 1.67 (1H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 2.29–2.41 (1.7H, м, 7a-CH); 2.37 (5.1H, с, CH_3); 3.61 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 10.6$), 3.67 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 10.1$), 3.98 (1H, д, $J = 14.1$), 4.08 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$), 4.16 (0.7H, д, $J = 15.1$), 4.27 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 8.6$), 4.44 (1H, д, $J = 14.6$) и 4.51 (0.7H, д, $J = 15.1$, 1,3- CH_2); 6.15–6.17 (1.7H, м, H Fur); 6.25–6.27 (1.7H, м, 5-CH); 6.33 (1H, д, $J = 5.6$) и 6.40 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 7.14–7.15 (1.7H, м, H Fur); 8.52 (0.7H, уш. с) и 8.54 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 19.1; 37.5; 38.9; 44.2; 46.1; 54.3; 55.9; 58.7; 60.3; 88.7; 88.9; 93.1; 94.4; 109.5; 118.9; 133.9; 134.5; 140.9; 144.6; 144.7; 153.4; 153.5; 156.6; 156.8; 176.2; 176.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 60.45; Н 5.51; N 8.79; S 9.86. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 60.36; Н 5.70; N 8.80; S 10.07.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)тиофен-2-карб-**

оксамид (6р), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.14 г (89%), бесцветный порошок, т. пл. 167–169°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1533 (NC=S), 1638 (NC=O), 3243 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.50 (0.7H, д, д, *J* = 11.6, *J* = 2.5, 7- CH_A); 1.55 (0.7H, д, д, *J* = 11.6, *J* = 7.1, 7- CH_B); 1.61–1.65 (1H, м, 7- CH_A); 1.64 (5.1H, с, CH_3); 1.68 (1H, д, д, *J* = 11.6, *J* = 7.1, 7- CH_B); 2.30–2.35 (0.7H, м) и 2.37–2.42 (1H, м, 7a-CH); 3.58 (0.7H, д, д, *J* = 12.1, *J* = 10.6), 3.69 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.6), 4.00 (1H, д, *J* = 14.6), 4.07 (0.7H, д, д, *J* = 12.1, *J* = 8.6), 4.19 (0.7H, д, *J* = 15.1), 4.29 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.1), 4.37 (1H, д, *J* = 14.1) и 4.50 (0.7H, д, *J* = 15.1, 1,3- CH_2); 6.26–6.28 (1.7H, м, 5-CH); 6.32 (1H, д, *J* = 5.6) и 6.41 (0.7H, д, *J* = 5.6, 4-CH); 7.12–7.14 (1.7H, м, H тиофен); 7.60–7.62 (1.7H, м, H тиофен); 7.65–7.67 (1.7H, м, H тиофен); 8.55 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 19.1; 37.5; 38.9; 44.2; 46.2; 54.1; 56.0; 58.5; 60.3; 88.8; 89.0; 93.0; 94.4; 128.2; 128.3; 130.7; 130.8; 132.9; 133.0; 133.8; 134.5; 137.1; 137.2; 140.9; 157.8; 157.9; 176.4; 176.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 321 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 56.12; Н 5.20; N 9.01; S 19.89. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.23; Н 5.03; N 8.74; S 20.01.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-5,6-Диметил-1,6,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6q)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.14 г (87%), бесцветный порошок, т. пл. 192–194°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1531 (NC=S), 1659 (NC=O), 3253 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (0.7H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 2.8, 7- CH_A); 1.48 (0.7H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 7.2, 7- CH_B); 1.55 (5.1H, с, CH_3); 1.57 (1H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 2.8, 7- CH_A); 1.61 (1H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 7.2, 7- CH_B); 1.77 (3H, д, *J* = 1.7) и 1.78 (2.1H, д, *J* = 1.7, CH_3); 2.33–2.37 (0.7H, м) и 2.40–2.44 (1H, м, 7a-CH); 3.57 (0.7H, д, д, *J* = 11.9, *J* = 10.8), 3.68 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 10.0), 3.94 (1H, д, *J* = 14.2), 4.02 (0.7H, д, д, *J* = 12.1, *J* = 8.1), 4.15 (0.7H, д, *J* = 15.3), 4.27 (1H, д, д, *J* = 13.4, *J* = 8.9), 4.30 (1H, д, *J* = 14.4) и 4.43 (0.7H, д, *J* = 15.3, 1,3- CH_2); 5.87 (1H, к, *J* = 1.7) и 5.96 (0.7H, к, *J* = 1.7, 4-CH); 7.46–7.49 (3.4H, м, H Ph); 7.56–7.59 (1.7H, м, H Ph); 7.82–7.85 (3.4H, м, H Ph); 8.58 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 12.0; 17.5; 36.8; 38.1; 45.8; 47.6; 54.0; 55.9; 58.5; 60.3; 89.9; 90.0; 92.2; 93.6; 126.9; 127.6; 128.0; 128.9; 132.5; 133.0; 133.1; 149.8; 163.4; 163.6; 176.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 65.62; Н 6.24; N 8.56; S 9.72. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65.83; Н 6.14; N 8.53; S 9.76.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-5,6-Диметил-1,6,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-4-метил-бензамид (6r)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.15 г (84%), бесцветный порошок, т. пл. 160–162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 (NC=S), 1686 (NC=O), 3183 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.34–1.40 (1.4H, м, 7- CH_2); 1.47 (5.1H, с, CH_3); 1.48–1.54 (2H, м, 7- CH_2); 1.69 (3H, уш. с) и 1.70 (2.1H, уш. с, CH_3); 2.24–2.28 (0.7H, м, 7a-CH); 2.33 (5.1H, с, CH_3); 2.33–2.36 (1H, м, 7a-CH); 3.48 (0.7H, т, *J* = 11.4, 3- CH_2); 3.60 (1H, д, д, *J* = 12.4, *J* = 10.0, 1- CH_2); 3.84 (1H, д, *J* = 14.3, 3- CH_2); 3.93 (0.7H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 8.1, 1- CH_2); 4.06 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 4.18 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.1, 1- CH_2);

4.22 (1H, д, *J* = 14.8) и 4.36 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 5.79 (1H, с) и 5.88 (0.7H, с, 4-CH); 7.18–7.19 (3.4H, м, H Ar); 7.63–7.65 (3.4H, м, H Ar); 8.37 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 12.0; 17.5; 21.6; 36.8; 38.2; 45.8; 47.7; 54.0; 55.9; 58.5; 60.3; 89.8; 90.0; 92.2; 93.6; 126.9; 127.6; 128.0 (4C); 129.6 (4C); 129.7; 129.8; 143.8; 143.9; 149.7; 149.8; 163.3; 163.5; 177.0; 177.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 66.49; Н 6.19; N 7.96; S 9.48. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.48; N 8.18; S 9.36.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Этил-1,6,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6s)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.86 г (66%), бесцветный порошок, т. пл. 145–147°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1541 (NC=S), 1667 (NC=O), 3292 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.05–1.08 (5.1H, м, CH_3); 1.49–1.52 (1.4H, м) и 1.62–1.66 (2H, м, 7- CH_2); 1.96–1.99 (3.4H, м, CH_2CH_2); 2.31–2.35 (0.7H, м) и 2.39–2.43 (1H, м, 7a-CH); 3.58 (0.7H, д, д, *J* = 11.7, *J* = 11.0) и 3.69 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.8, 1- CH_2); 4.03 (1H, д, *J* = 14.1, 3- CH_2); 4.06 (0.7H, д, д, *J* = 12.2, *J* = 8.1, 1- CH_2); 4.22 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 4.31 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 8.8, 1- CH_2); 4.39 (1H, д, *J* = 14.3) и 4.53 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 6.33–6.35 (2.7H, м, 4,5-CH); 6.42 (0.7H, д, *J* = 5.7, 4-CH); 7.48–7.51 (3.4H, м, H Ph); 7.58–7.61 (1.7H, м, H Ph); 7.83–7.85 (3.4H, м, H Ph); 8.46 (0.7H, уш. с) и 8.48 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 9.2; 25.9; 35.3; 36.7; 43.6; 45.6; 54.0; 55.9; 58.4; 60.2; 92.8; 92.9; 93.0; 94.2; 127.9; 128.9; 129.0; 132.5; 132.6; 133.1; 133.8; 134.5; 139.4; 139.5; 163.4; 163.5; 176.9; 177.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 65.76; Н 5.93; N 8.70; S 9.99. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65.83; Н 6.14; N 8.53; S 9.76.

4-Метил-*N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-этил-1,6,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6t), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.12 г (82%), бесцветный порошок, т. пл. 150–152°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 (NC=S), 1681 (NC=O), 3135 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.95–0.98 (5.1H, м, CH_2CH_3); 1.39–1.42 (1.4H, м) и 1.52–1.56 (2H, м, 7- CH_2); 1.85–1.91 (3.4H, м, CH_2CH_3); 2.20–2.44 (0.7H, м) и 2.28–2.33 (1H, м, 7a-CH); 2.33 (5.1H, с, CH_3); 3.47 (0.7H, т, *J* = 11.2) и 3.59 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.8, 1- CH_2); 3.92 (1H, д, *J* = 14.3, 3- CH_2); 3.95 (0.7H, д, д, *J* = 12.2, *J* = 8.1, 1- CH_2); 4.12 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 4.21 (1H, д, д, *J* = 13.1, *J* = 9.1, 1- CH_2); 4.29 (1H, д, *J* = 14.3) и 4.43 (0.7H, д, *J* = 15.3, 3- CH_2); 6.23–6.25 (2.7H, м, 4,5-CH); 6.32 (0.7H, д, *J* = 5.5, 4-CH); 7.18–7.19 (3.4H, м, H Ar); 7.63–7.65 (3.4H, м, H Ar); 8.42 (1.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 9.3; 21.6; 25.9; 35.3; 36.7; 43.6; 45.6; 54.0; 55.9; 58.4; 60.2; 92.8; 92.9; 93.0; 94.2; 128.0; 129.6; 129.7; 133.9; 134.5; 139.4; 143.8; 143.9; 163.4; 163.5; 177.0; 177.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 66.84; Н 6.09; N 7.83; S 9.47. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.48; N 8.18; S 9.36.

***N*-((3aRS,6RS,7aRS)-6-Пропил-1,6,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6u)**, смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 0.90 г (66%), бесцветный

порошок, т. пл. 105–106°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1538 (NC=S), 1666 (NC=O), 3311 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.00 (5.1H, т, $J = 7.4$, CH_3); 1.45–1.67 (6.8H, м, 7- CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.89–1.94 (3.4H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.29–2.33 (0.7H, м) и 2.37–2.41 (1H, м, 7a-CH); 3.58 (0.7H, т, $J = 11.2$) и 3.69 (1H, д, д, $J = 12.9$, $J = 10.0$, 1- CH_2); 4.02 (1H, д, $J = 14.3$, 3- CH_2); 4.05 (0.7H, д, д, $J = 12.2$, $J = 8.1$, 1- CH_2); 4.22 (0.7H, д, $J = 15.3$, 3- CH_2); 4.31 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 8.8$, 1- CH_2); 4.39 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.52 (0.7H, д, $J = 15.3$, 3- CH_2); 6.32–6.34 (2.7H, м, 4,5-CH); 6.41 (0.7H, д, $J = 5.7$, 4-CH); 7.49–7.51 (3.4H, м, H Ph); 7.58–7.61 (1.7H, м, H Ph); 7.83–7.86 (3.4H, м, H Ph); 8.43 (0.7H, уш. с) и 8.45 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.6; 18.5; 35.3; 35.8; 37.2; 43.5; 45.5; 54.1; 56.0; 58.4; 60.2; 92.3; 92.4; 92.7; 94.1; 127.9; 129.0; 132.6; 133.1; 133.7; 134.4; 139.8; 163.4; 163.5; 176.8; 176.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 66.99; Н 6.44; N 8.19; S 9.41. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.48; N 8.18; S 9.36.

4-Метокси-N-((3aRS,6RS,7aRS)-6-пропил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)-бензамид (6v), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.37 г (92%), бесцветный порошок, т. пл. 136–138°C. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.99 (5.1H, т, $J = 7.6$, CH_3); 1.44–1.67 (6.8H, м, 7- CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.88–1.94 (3.4H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.27–2.31 (0.7H, м) и 2.35–2.40 (1H, м, 7a-CH); 3.55 (0.7H, д, д, $J = 11.6$, $J = 10.6$) и 3.68 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 10.1$, 1- CH_2); 3.88 (5.1H, с, CH_3O); 4.00 (1H, д, $J = 14.6$, 3- CH_2); 4.03 (0.7H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.1$, 1- CH_2); 4.21 (0.7H, д, $J = 15.1$, 3- CH_2); 4.31 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$, 1- CH_2); 4.37 (1H, д, $J = 14.1$) и 4.52 (0.7H, д, $J = 15.6$, 3- CH_2); 6.30–6.33 (2.7H, м, 4,5-CH); 6.41 (0.7H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 6.95–6.97 (3.4H, м, H Ar); 7.79–7.82 (3.4H, м, H Ar); 8.36 (0.7H, уш. с) и 8.38 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.7; 18.5; 35.4; 35.8; 37.2; 43.6; 45.6; 54.1; 55.6; 56.0; 58.5; 60.2; 92.3; 92.5; 92.8; 94.2; 114.2; 114.3; 124.8; 130.1; 133.8; 134.5; 139.8; 163.0; 163.2; 163.5; 163.6; 177.2; 177.3. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 0.92–0.95 (6H, м, CH_3); 1.37–1.60 (8H, м, 7- CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.79–1.90 (4H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.26–2.33 (2H, м, 7a-CH); 3.58 (1H, т, $J = 11.6$) и 3.40 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.6$, 1- CH_2); 3.83 (6H, с, CH_3O); 3.91 (1H, д, $J = 14.1$) и 3.92 (1H, д, $J = 15.1$, 3- CH_2); 3.99 (1H, д, д, $J = 11.6$, $J = 8.1$, 1- CH_2); 4.13 (1H, д, $J = 14.1$, 3- CH_2); 4.18 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.1$, 1- CH_2); 4.36 (1H, д, $J = 15.1$, 3- CH_2); 6.36–6.38 (2H, м, 5-CH); 6.44 (1H, д, $J = 5.6$) и 6.53 (1H, д, $J = 5.6$, 4-CH); 7.02–7.04 (4H, м, H Ar); 7.92–7.94 (4H, м, H Ar); 10.70 (1H, уш. с) и 10.73 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 15.0; 18.6; 35.4; 36.4; 37.5; 43.3; 45.0; 53.1; 55.5; 56.0 (2C); 57.3; 59.7; 92.0; 92.2; 92.9; 94.3; 114.2; 125.4; 131.1; 134.6; 135.1; 139.7; 163.1; 164.0; 178.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 373 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 64.57; Н 6.44; N 7.63; S 8.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 64.49; Н 6.49; N 7.52; S 8.61.

Этил(3aRS,6RS,7aRS)-2-(бензилкарбамотиоил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-6-карбоксилат (6w), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.03 г (69%),

бесцветный порошок, т. пл. 132–134°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1529 (NC=S), 1668 (NC=O), 1753 (OC=O), 3242 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.35–1.37 (4.8H, м, CH_3); 1.83 (0.6H, д, д, $J = 11.9$, $J = 7.6$, 7- CH_B); 1.92 (0.6H, д, д, $J = 11.9$, $J = 2.6$, 7- CH_A); 1.96 (1H, д, д, $J = 11.7$, $J = 7.4$, 7- CH_B); 2.06 (1H, д, д, $J = 11.7$, $J = 2.4$, 7- CH_A); 2.37–2.41 (0.6H, м) и 2.43–2.48 (1H, м, 7a-CH); 3.63 (0.6H, д, д, $J = 11.7$, $J = 11.0$) и 3.75 (1H, д, д, $J = 13.1$, $J = 9.8$, 1- CH_2); 4.11–4.14 (1.6H, м) и 4.32–4.38 (4.8H, м, 1,3- CH_2 , OCH_2); 4.45 (1H, д, $J = 14.3$) и 4.59 (0.6H, д, $J = 15.5$, 3- CH_2); 6.44 (1H, д, $J = 5.5$) и 6.53 (0.6H, д, $J = 5.7$, 4-CH); 6.55–6.57 (1.6H, м, 5-CH); 7.47–7.50 (3.2H, м, H Ph); 7.58–7.61 (1.6H, м, H Ph); 7.83–7.85 (3.2H, м, H Ph); 8.52 (0.6H, уш. с) и 8.54 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (175 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.2; 35.1; 36.7; 42.4; 44.0; 53.4; 55.3; 57.8; 59.6; 61.9; 89.0; 89.2; 94.1; 95.5; 127.9; 128.9; 129.0; 132.4; 133.1; 133.2; 134.0; 134.7; 137.1; 137.2; 163.5; 163.7; 169.0; 169.1; 177.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 373 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 61.45; Н 5.47; N 7.67; S 8.47. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 61.27; Н 5.41; N 7.52; S 8.61.

N-((3SR,3aRS,6RS,7aRS)-3-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6x) и N-((3RS,3aRS,6RS,7aRS)-3-метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6y). Выход смеси диастереомеров 0.78 г (62%), соотношение диастереомеров ~1:1. После колоночной хроматографии (SiO_2 , 2×8 см, элюент гексан–EtOAc, 10:1) получают эпоксиизоиндолы **6x**, **y**.

N-((3SR,3aRS,6RS,7aRS)-3-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6x), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Бесцветный порошок, т. пл. 155–157°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1527 (NC=S), 1671 (NC=O), 3269 (NH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (0.9H, д, $J = 7.0$, CH_3); 1.57 (1H, д, д, $J = 11.6$, $J = 7.6$); 1.60–1.63 (0.3H, м, 7- CH_B); 1.65 (3H, д, $J = 7.1$, CH_3); 1.81 (1H, д, д, д, $J = 11.6$, $J = 4.5$, $J = 2.5$) и 1.95–1.98 (0.3H, м, 7- CH_A); 2.33–2.37 (0.3H, м) и 2.43–2.41 (1H, м, 7a-CH); 3.43 (1H, д, д, $J = 12.1$, $J = 8.6$), 3.67 (0.3H, д, д, $J = 13.6$, $J = 8.1$), 4.36 (1H, д, д, $J = 12.6$, $J = 9.6$) и 4.51 (0.3H, д, д, $J = 14.1$, $J = 9.6$, 1- CH_2); 4.86 (0.3H, к, $J = 6.6$, 3-CH); 5.11 (1H, д, д, $J = 4.5$, $J = 1.5$) и 5.16 (0.3H, д, д, $J = 4.5$, $J = 1.5$, 6-CH); 5.24 (1H, к, $J = 6.6$, 3-CH); 6.30 (0.3H, д, $J = 6.1$) и 6.42 (1H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 6.47 (0.3H, д, д, $J = 6.1$, $J = 1.5$) и 6.48 (1H, д, д, $J = 6.1$, $J = 1.5$, 5-CH); 7.44–7.50 (2.6H, м, H Ph); 7.58–7.60 (1.3H, м, H Ph); 7.83–7.88 (2.6H, м, H Ph); 8.18 (1H, уш. с) и 8.23 (0.3H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц), δ , м. д.: мажорный изомер: 15.3; 33.4; 40.8; 56.5; 61.9; 79.9; 96.8; 127.9 (2C); 129.0 (2C); 132.2; 132.8; 133.1; 138.0; 163.7; 177.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 65.23; Н 5.98; N 8.67; S 10.03. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91; S 10.20.

N-((3RS,3aRS,6RS,7aRS)-3-Метил-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизоиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6y), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Бесцветный порошок, т. пл. 136–138°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1517 (NC=S), 1688 (NC=O), 3177 (NH). Спектр ЯМР ^1H (700 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.37 (0.9H, д, $J = 6.4$, CH_3); 1.40 (1H, д, д, $J = 11.7$,

$J = 7.4$) и 1.54 (0.3H, д. д, $J = 11.7$, $J = 7.6$, 7-CH_B); 1.59 (3H, д, $J = 6.6$, CH₃); 1.77 (1H, д. д. д, $J = 11.7$, $J = 4.3$, $J = 2.9$) и 1.90–1.93 (0.3H, м, 7-CH_A); 2.05–2.09 (1H, м) и 2.20–2.23 (0.3H, м, 7a-CH); 3.56 (1H, т, $J = 11.7$), 3.61 (0.3H, т, $J = 11.7$), 3.95 (1H, д. д, $J = 11.9$, $J = 7.4$) и 4.49 (0.3H, д. д, $J = 12.6$, $J = 8.3$, 1-CH₂); 4.85–4.88 (0.3H, м, 3-CH); 5.10–5.15 (2.3H, м, 3,6-CH); 6.35 (0.3H, д, $J = 5.7$) и 6.42 (1H, д, $J = 5.7$, 4-CH); 6.44–6.45 (1.3H, м, 5-CH); 7.49–7.54 (2.6H, м, H Ph); 7.59–7.64 (1.3H, м, H Ph); 7.85–7.88 (2.6H, м, H Ph); 8.43 (1H, уш. с) и 8.52 (0.3H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (175 МГц), δ, м. д.: мажорный изомер: 12.3; 30.2; 41.8; 59.1; 60.4; 80.1; 97.0; 127.8 (2C); 129.0 (2C); 132.6; 133.1; 134.5; 137.6; 162.9; 176.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 65.19; Н 5.46; N 8.93; S 10.28. C₁₇H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91; S 10.20.

N-((3aSR,6RS,7aSR)-7a-Бром-1,6,7,7a-тетрагидро-3a,6-эпоксизиндол-2-илкарбонотиоил)бензамид (6z), смесь *E*- и *Z*-изомеров. Выход 1.04 г (46%), бесцветный порошок, т. пл. 140–141 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1522 (NC=S), 1697 (NC=O), 3168 (NH). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.77 (1H, д, $J = 12.6$) и 1.87 (0.7H, д, $J = 13.1$, 7-CH_B); 2.58 (1H, д. д, $J = 12.6$, $J = 4.5$) и 2.71 (0.7H, д. д, $J = 12.6$, $J = 5.1$, 7-CH_A); 4.09 (0.7H, д, $J = 14.1$), 4.23–4.29 (3.7H, м), 4.76 (0.7H, д, $J = 14.6$), 4.78 (0.7H, д, $J = 14.1$) и 4.87 (1H, д, $J = 15.1$, 1,3-CH₂); 5.18–5.20 (1.7H, м, 6-CH); 6.49 (0.7H, д, $J = 6.1$, 4-CH); 6.56–6.60 (2.7H, м, 4,5-CH); 7.49–7.53 (3.4H, м, H Ph); 7.59–7.63 (1.7H, м, H Ph); 7.86–7.89 (3.4H, м, H Ph); 8.54 (1H, уш. с) и 8.55 (0.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (175 МГц), δ, м. д.: 41.2; 42.4; 51.7; 53.4; 61.0; 63.9; 68.4; 70.0; 81.0; 81.3; 95.2; 96.8; 128.0; 129.0; 132.3; 132.4; 133.2; 133.7; 134.2; 137.4; 163.4; 177.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (100). Найдено, %: С 51.00; Н 4.21; N 7.31; S 8.87. C₁₆H₁₅BrN₂O₂S. Вычислено, %: С 50.67; Н 3.99; N 7.39; S 8.45.

Рентгеноструктурный анализ соединений 6i,x,y проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных.¹³ В экспериментальные интенсивности отражений внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS.¹⁴ Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS¹⁵ и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXL-2018/3¹⁶ по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов Н рассчитаны геометрически с изотропными температурными факторами, равными 1.2 (группы СН или СН₂) или 1.5 (группа СН₃) эквивалентного изотропного фактора атомов С, с которыми связаны атомы Н. Параметры эксперимента и окончательные значения факторов расходимости приведены в табл. S1 (файл сопроводительных материалов). Координаты атомов и температурные параметры кристаллических структур соединений 6i,x,y депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (депоненты CCDC 2360331, CCDC 2360331, CCDC 2360333 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений 6a–z, а также кристаллографические данные соединений 6i,x,y, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-00127, <https://rscf.ru/project/22-73-00127/>).

Список литературы

- (a) Rodríguez-Fernández, E.; Manzano, J. L.; Benito, J. J.; Hermosa, R.; Monte, E.; Criado, J. J. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1558. (b) Koketsu, M.; Ishihara, H. *Curr. Org. Synth.* **2006**, *3*, 439. (c) Saeeda, A.; Flörke, U.; Erben, M. F. *J. Sulfur Chem.* **2013**, *35*, 318. (d) Shakeel, A.; Altaf, A. A.; Qureshi, A. M.; Badshah, A. *J. Drug Des. Med. Chem.* **2016**, *2*, 10. (e) Al-Saidi, H. M.; Khan, S. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2024**, *54*, 93. (f) Zahra, U.; Saeed, A.; Fattah, T. A.; Flörke, U.; Erben, M. F. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 12710. (g) Ribeiro, G. H.; Costa, A. R.; de Souza, A. R.; da Silva, F. V.; Martins, F. T.; Plutin, A. M.; Batista, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *488*, 215161.
- Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; Kobayashi, S.; Jørgensen, K. A., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.
- (a) Moyano, A.; Rios, R. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4703. (b) Pellissier, H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2197. (c) Wipf, P.; Fang, Z.; Ferrie, L.; Ueda, M.; Walczak, M. A. A.; Yan, Y.; Yang, M. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1079. (d) Ylijoki, K. E. O.; Stryker, J. M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2244.
- (a) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668. (b) Pellissier, H. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2839. (c) Yiang, X.; Wang, R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5515. (d) Masson, G.; Lalli, C.; Benohoud, M.; Dagoussset, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 902. (e) Sara, A. A.; Um-e-Farwa; Saeed, A.; Kalesse, M. *Synthesis* **2022**, *54*, 975.
- Corey, E. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1650.
- (a) Dötz, K. H.; Noack, R.; Harms, K.; Müller, G. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235. (b) Zylber, J.; Tubul, A.; Brun, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 377. (c) Paulvannan, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1851. (d) Paulvannan, K.; Chen, T.; Jacobs, J. W. *Synlett* **1999**, 1609. (e) Milkiewicz, K. L.; Neagu, I. B.; Parks, D. J.; Lu, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7341. (f) Zubkov, F. I.; Airiyan, I. K.; Turchin, K. F.; Zaytsev, V. P.; Gurbanov, A. V.; Maharramov, A. M.; Khrustalev, V. N.; Peregudov, A. S.; Nikitina, E. V.; Varlamov, A. V. *Synthesis* **2009**, 4235. (g) Zubkov, F. I.; Ershova, J. D.; Orlova, A. A.; Zaytsev, V. P.; Nikitina, E. V.; Peregudov, A. S.; Gurbanov, A. V.; Borisov, R. S.; Khrustalev, V. N.; Maharramov, A. M.; Varlamov, A. V. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3789. (h) Zubkov, F. I.; Nikitina, E. V.; Galeev, T. R.; Zaytsev, V. P.; Khrustalev, V. N.; Novikov, R. A.; Orlova, D. N.; Varlamov, A. V. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1659. (i) Zaytsev, V. P.; Revutskaya, E. L.; Nikanorova, T. V.; Nikitina, E. V.; Dorovatovskii, P. V.; Khrustalev, V. N.; Yagafarov, N. Z.; Zubkov, F. I.; Varlamov, A. V. *Synthesis* **2017**, *49*, 3749.
- (a) Kappe, C. O.; Murphree, S. S.; Padwa, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14179. (b) Vogel, P.; Cossy, J.; Plumet, J.; Arjona, O. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13521. (c) Zubkov, F. I.; Nikitina, E. V.; Varlamov, A. V. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 639. (d) Juhl, M.; Tanner, D. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2983. (e) Padwa, A.; Flick, A. C. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*;

- Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press: Amsterdam, 2013, vol. 110, p. 1. (f) Parvatkar, P. T.; Kadam, H. K.; Tilve, S. G. *Tetrahedron* **2014**, 70, 2857.
8. (a) Mir, A. A.; Mulwad, V. V.; Trivedi, G. K. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, 47, 214. (b) Nadirova, M. A.; Khanova, A. V.; Zubkov, F. I.; Mertsalov, D. F.; Kolesnik, I. A.; Petkevich, S. K.; Potkin, V. I.; Shetnev, A. A.; Presnukhina, S. I.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Zaytsev, V. P. *Tetrahedron* **2021**, 85, 132032. (c) Mertsalov, D. F.; Shchevnikov, D. M.; Lovtsevich, L. V.; Novikov, R. A.; Khrustalev, V. N.; Grigoriev, M. S.; Romanycheva, A. A.; Shetnev, A. A.; Bychkova, O. P.; Trenin, A. S.; Zaytsev, V. P. *New J. Chem.* **2024**, 48, 12947.
9. Mertsalov, D. F.; Lovtsevich, L. V.; Shelukho, E. R.; Kolesnik, I. A.; Petkevich, S. K.; Potkin, V. I.; Zaytsev, V. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 1031.
10. (a) Demircan, A.; Kandemir, M. K.; Colak, M.; Karaarslan, M. *Synthesis* **2016**, 48, 2873. (b) Karaarslan, M.; Cansu, F. *J. Iran. Chem. Soc.* **2019**, 16, 2055.
11. Chataigner, I.; Panel, C.; Gérard, H.; Piettre, S. *Chem. Commun.* **2007**, 3288.
12. Allen, F. H.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. In *International Tables for Crystallography*; Prince, E., Ed.; Wiley: Chichester, 2006, vol. C, ch. 9.5, p. 790.
13. *SAINT-Plus, Version 8.40B*; Bruker AXS, Inc.: Madison, 2019.
14. Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, 48, 3.
15. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
16. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.