

В. В. Соколов<sup>1\*</sup>, А. Ю. Иванов<sup>1</sup>, М. С. Авдонцева<sup>1</sup>, А. А. Золотарев<sup>1</sup>

СТЕРЕОХИМИЯ И СПЕКТРЫ ЯМР НЕКОТОРЫХ  
ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ТИАЗОЛИДИНА С УЗЛОВЫМ АТОМОМ АЗОТА

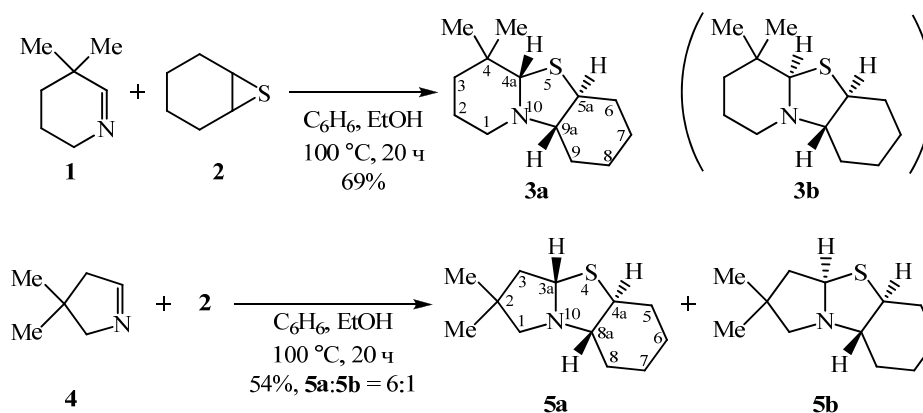
Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР определена конфигурация ряда трициклических конденсированных тиазолидинов с узловым атомом азота, для которых ранее в литературе были приведены ошибочные данные.

**Ключевые слова:** декагидро-1*H*-пиридо[2,1-*b*]бензотиазолы, декагидропирроло[2,1-*b*]бензотиазолы, декагидротиазоло[2,3-*j*]хинолин, октагидротиазоло[3,2-*a*]циклопента[*b*]пиридин, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР.

Присоединение тиранов по двойной связи C=N азометинов – удобный способ получения тиазолидинов [1, 2]. Механизм данной реакции включает стадию нуклеофильного раскрытия тирана имином или α-этоксиамином (в случае присутствия этанола в реакционной смеси) и сопровождается обращением конфигурации атакующего атома углерода тирана [2]. Этот метод синтеза тиазолидинов особенно эффективен в случае использования циклических иминов, поскольку открывает простую возможность синтеза бициклических конденсированных производных с атомом азота в узловом положении или аналогов с большим числом циклов [1, 3, 4].

При участии в реакции иминов и/или тиранов с диастереотопными сторонами возможно образование диастереомеров, причём именно для циклических иминов часто наблюдается высокая диастереоселективность, во многих случаях значения *de* приближаются к 100%, однако определение конфигурации основного или единственного диастереомера представляет собой сложную задачу [3, 5], которую в ряде случаев вообще не удалось решить [1].

Так, ещё около 30 лет тому назад мы установили, что при взаимодействии иминов **1** и **4** с циклогексенсульфидом (**2**) образуются трициклические производные тиазолидина **3** и **5** с удовлетворительными выходами [3].



В ходе этих реакций возникают сразу три асимметрических атома углерода, однако с учётом механизма взаимодействия, предполагающего обращение конфигурации одного из атомов углерода тирана **2**, углеродные атомы водорода циклогексанового фрагмента по необходимости должны иметь *транс*-ориентацию, что ограничивает пространственное строение продуктов **3** и **5** всего двумя представленными на схеме диастереомерами.

Располагая в то время лишь спектрометром ЯМР с рабочей частотой 100 МГц на ядрах  $^1\text{H}$ , мы заключили, что продукты **3** и **5** образуются в виде только одного из двух возможных диастереомеров. Однако экспериментально определить относительную конфигурацию стереогенных центров этих соединений путём измерений ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) для соединения **3** нам тогда не удалось. Поэтому, опираясь на представления о механизме присоединения тиранов по двойной связи  $\text{C}=\text{N}$ , предполагающем согласованное действие термодинамических и кинетических факторов, в частности присоединение на заключительной стадии тиольной функции к менее затруднённой стороне иммониевого фрагмента [2], на основании анализа моделей Драйдинга мы предположили для продуктов конфигурации **3b** и **5b** соответственно.

В настоящее время, получив в распоряжение более мощный арсенал инструментов, мы вернулись к проблеме установления пространственного строения продуктов этих реакций. Прежде всего, из спектров ЯМР, полученных на приборе с рабочей частотой 400 МГц на ядрах  $^1\text{H}$ , следует, что соединение **3** действительно представляет собой единственный изомер, но продукт **5** получается в виде смеси эпимеров в соотношении примерно 6:1 с довольно близкими химическими сдвигами характеристичных протонов (что и послужило ранее причиной "потери" минорного изомера).

Помимо рутинных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соединения **3** и **5** охарактеризованы спектрами 1D TOCSY, 1D NOESY и 2D HSQC (сопроводительные материалы), что позволило надёжно идентифицировать наиболее информативные сигналы. По спектру 2D HSQC 4,4-диметилдекагидро-1*H*-пиридо[2,1-*b*]бензотиазола (**3**) видно, что в его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  самым слабopольным мультиплетным сигналом является сигнал экваториального протона 1-CH $\alpha$  (3.05 м. д.), а не аксиального протона 9a-CH, как ошибочно предполагалось ранее. Как известно, для насыщенных шестичленных азотистых гетероциклов при сильном преобладании одного конформера с аксиальной ориентацией неподелённой электронной пары азота характерно большое (порядка 1 м. д.) различие химических сдвигов протонов соседней с этим атомом метиленовой группы в эндо- или экзоциклическом положении, причём вследствие *n* $\sigma^*$ -взаимодействий более сильнопольным оказывается сигнал аксиального протона [6]. По этой причине протон 9a-CH оказывается аномально экранированным (1.97 м. д.), в то время как аксиальный протон 5a-CH (2.86 м. д.), наоборот, весьма сильно дезэкранирован. В противоположность этой крайне неочевидной последовательности сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **3** сигналы атомов C-1, C-5a и C-9a со сдвигами 49.2, 49.4 и 73.3 м. д. находятся на своих "нормальных" местах. Именно на большом различии химических сдвигов последних двух сигналов и базируется надёжное отнесение сигналов соответствующих протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Эксперименты 1D NOESY и 2D HSQC-NOESY [7] (последний дал возможность наблюдать ЯЭО на синглетном сигнале протона 4a-CH (3.52 м. д.) от протона 9a-CH, чего нельзя увидеть непосредственно, поскольку мультиплет последнего перекрывается с другими, см. сопроводительные

материалы) позволили однозначно определить, что данное соединение представляет собой (4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,9 $\alpha$ )-изомер **3a**, а не постулированный ранее (4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,9 $\beta$ )-изомер **3b**. Сигналы атомов углерода метильных групп, а также некоторых атомов углерода пиперидинового цикла заметно уширены, что свидетельствует о довольно медленной инверсии атома азота. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  уширение линий наблюдается только на синглетном сигнале 4 $\alpha$ -CH.

Конфигурация соединения **3a** дополнительно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа (РСА). Поскольку это соединение хотя и твёрдое, но низкоплавкое (т. пл. 37–38 °С) и хорошо растворимое во всех обычных органических растворителях, РСА был выполнен для его пикрата (рис. 1, таблица). Видно, что катион **3a** существует в кристалле в (4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,10 $\beta$ )-конфигурации с *транс*-сочленением пиперидинового и тиазолидинового колец. Судя по большой разнице химических сдвигов протонов 1-CH $\alpha$  и 1-CH $\beta$  в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР, аналогичный конформер доминирует и в растворе основания в  $\text{CDCl}_3$ .

Следует отметить, что данные РСА конденсированных производных тиазолидина с узловым атомом азота "аминного" типа в литературе отсутствуют. Аналогами в определённой степени можно считать производные пенама с уплощённо-пирамидальным атомом азота "амидного" типа [8].

Основные кристаллографические данные  
и параметры уточнения пикратов соединений **3a**, **5a/b** и **7**

Параметр	<b>3a</b>	<b>5a/b</b>	<b>7</b>
Брутто-формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$
<i>M</i>	454.50	440.47	412.43
Тип кристалла	Моноклинный	Триклинный	Триклинный
Пространственная группа	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Размеры кристалла, мм	0.15×0.12×0.09	0.23×0.16×0.09	0.18×0.15×0.13
<i>T</i> , К	100(2)	293(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	10.4579(2)	13.2483(6)	8.0525(2)
<i>b</i> , Å	13.3052(3)	13.6459(5)	12.3752(3)
<i>c</i> , Å	22.9118(5)	14.3066(6)	17.8263(5)
$\alpha$ , град.	90	99.064(3)	90.339(2)
$\beta$ , град.	98.5131(19)	98.5131(19)	90.519(2)
$\gamma$ , град.	90	116.977(4)	96.988(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3152.93(11)	2006.23(15)	1763.10(8)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.436	1.458	1.554
<i>Z</i>	6	4	4
<i>F</i> (000)	1440	928	864
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.811	1.879	2.097
Всего отражений	36443	19839	22230
2 $\theta$ , град.	7.7–145	7.1–140	7.2–135
Независимых отражений	12297	7522	5899
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0426	0.0247	0.0167
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0532	0.0603	0.0504
<i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0.1437	0.1655	0.1285
Уточнённых параметров	844	545	505
<i>GOOF</i>	1.031	1.046	1.019
Максимум и минимум остаточной электронной плотности, е·Å <sup>-3</sup>	1.177 и -0.624	2.57 и -0.50	1.30 и -0.59

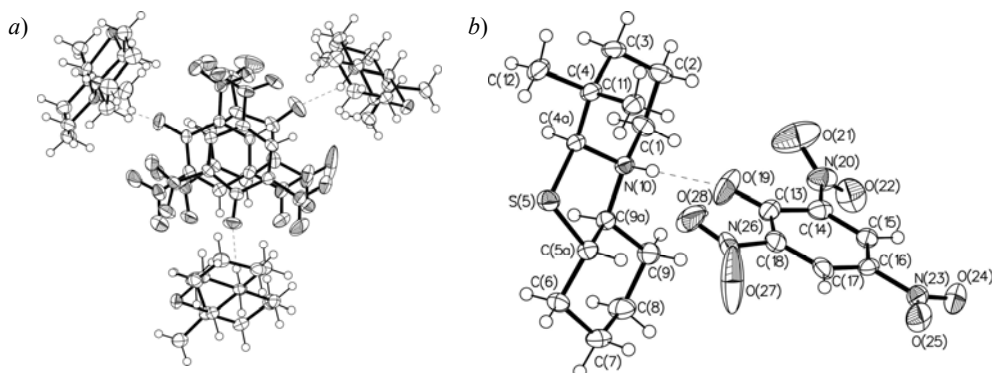


Рис. 1. Элементарная ячейка (a) и структура (b) пикрата (4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,9 $\alpha$ )-4,4-диметилдекагидро-1*H*-пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазола (**3a**) в кристалле по данным PCA в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Для 2,2-диметилдекагидропирроло[2,1-*b*]бензотиазола (**5**) аналогичное применение комплекса методов 1D TOCSY, 1D NOESY и 2D HSQC позволило надёжно определить (3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-конфигурацию основного изомера соединения **5a**, которая аналогична той, что имеет место для единственного изомера **3a** (см. сопроводительные материалы). Информация о параметрах наиболее важных сигналов в спектрах ЯМР минорного (3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,8 $\beta$ )-изомера **5b** получена из F2 проекций спектра 2D HSQC-TOCSY [9], соответствующих химическим сдвигам его углеродных атомов (см. сопроводительные материалы). Получить эту информацию из спектра 2D TOCSY было затруднительно из-за сильного перекрытия сигналов протонов основного и минорного изомера.

Попытка определить конфигурацию основного изомера соединения **5** при помощи PCA пикрата (основание **5a/b** представляет собой масло) привела к довольно неожиданному результату. После двукратной кристаллизации из EtOH были получены изоморфные кристаллы, в составе которых, как выяснилось из данных PCA (рис. 2, таблица), представлены эквимольные количества катионов **5a** и **5b**. Иными словами, в ходе кристаллизации вместо очистки основного диастереомера **5a** произошла кристаллизация молекулярного комплекса **5a**·**5b**·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

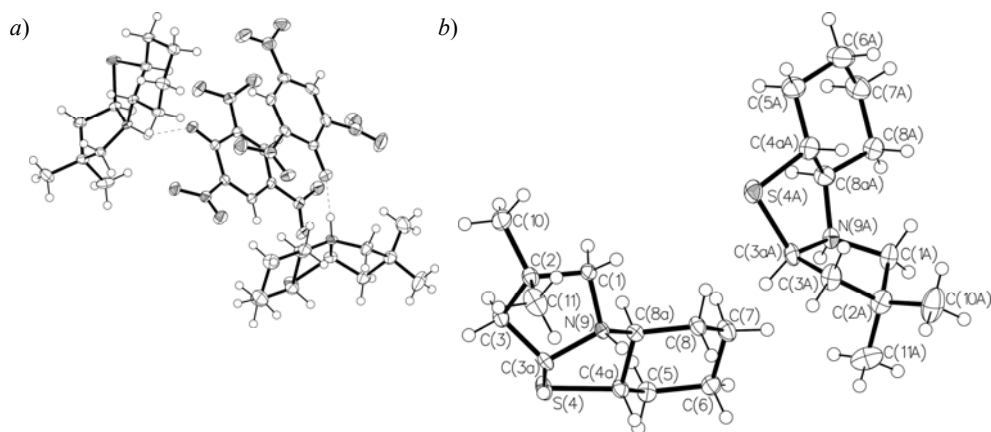
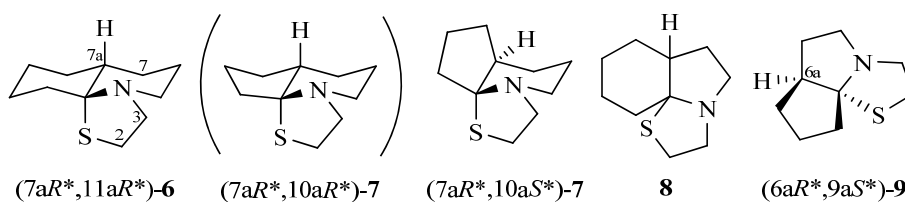


Рис. 2. Элементарная ячейка (a) и структура (b) пикрата (4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,9 $\alpha$ /4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,9 $\beta$ )-декагидро-2,2-диметилпирроло[2,1-*b*]бензотиазола (**5a/b**) в кристалле по данным PCA в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Хотя данные РСА оказались бесполезными для отнесения конфигурации основного и минорного диастереомеров **5**, однако они позволили получить данные о геометрии катионов обоих эпимеров одновременно – подобное, по-видимому, представляет собой большую редкость. Видно, что для обоих катионов реализуется конфигурация с *цис*-сочленением пирролидинового и тиазолидинового колец, которое гораздо выгоднее в системе бицикло-[3.3.0]октана и его гетероаналогов из-за значительно большего углового напряжения в случае *транс*-сочленения.

Аналогичные стереохимические проблемы возникли для соединений **6–9** с общим для всех трёх циклов атомом углерода, синтезированных ранее из соответствующих бициклических иминов со связью C=N в узловом положении (или их эквивалентов – аминодиоксоланов, в три стадии) и тирана [5]. Эти соединения охарактеризованы ранее спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ , которые весьма сложны, и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .



Независимо от варианта синтеза, соединения **6**, **7** и **9** получают в виде единственных диастереомеров, а соединение **8** – в виде смеси эпимеров в соотношении 4:1, где определить конфигурацию основного эпимера не удалось. Конфигурации соединений **6** и **9** были установлены методом ЯМР из значений вицинальных констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) углового протона 7a-CH (соединение **6**:  $\delta = 1.73$  м. д. (т. т,  $J = 12.3$  и  $J = 3.0$  Гц)) и 6a-CH (соединение **9**:  $\delta = 2.86$  м. д. (уш. к,  $J = 8.7$  Гц)); химические сдвиги этих протонов определены предварительно из спектров 2D CH-корреляции [5]. Для соединения **9** нужный сигнал наблюдался изолированно ([5], рис.), в то время как для аналога **6** он в значительной степени перекрыт, поэтому вывод о структуре этого мультиплета пришлось делать по его части. В настоящей работе сигнал протона 7a-CH соединения **6** удалось наблюдать при помощи эксперимента 1D HSQC (см. сопроводительные материалы). Из значений констант спин-спинового взаимодействия следует аксиальная ориентация углового атома водорода в обоих шестичленных циклах, соответствующая их энталпийно предпочтительному *транс*-сочленению и  $(7aR^*, 11aR^*)$ -конфигурации **6**. В случае соединения **9**, где явно выгоднее *цис*-сочленение пирролидинового кольца с каждым из остальных, ситуация иная, и оно имеет  $(6aR^*, 9aS^*)$ -конфигурацию [5].

Для соединения **7** определить конфигурацию на основании значений КССВ углового протона не удалось из-за перекрытия мультиплетного сигнала протона 7a-CH [5]. В настоящей работе нам удалось наблюдать этот сигнал (м,  $\delta = 2.30$  м. д.) изолированно при помощи той же техники эксперимента, что и для аналога **6** (см. сопроводительные материалы). Учитывая тот факт, что стереоизомерные гидринданы энергетически почти эквивалентны, мы посчитали, что при переходе от соединения **6** к соединению **7** нет причин для резкой смены стереохимической ситуации, и приписали соединению **7**  $(7aR^*, 10aR^*)$ -конфигурацию, аналогичную той, что у соединения **6** [5].

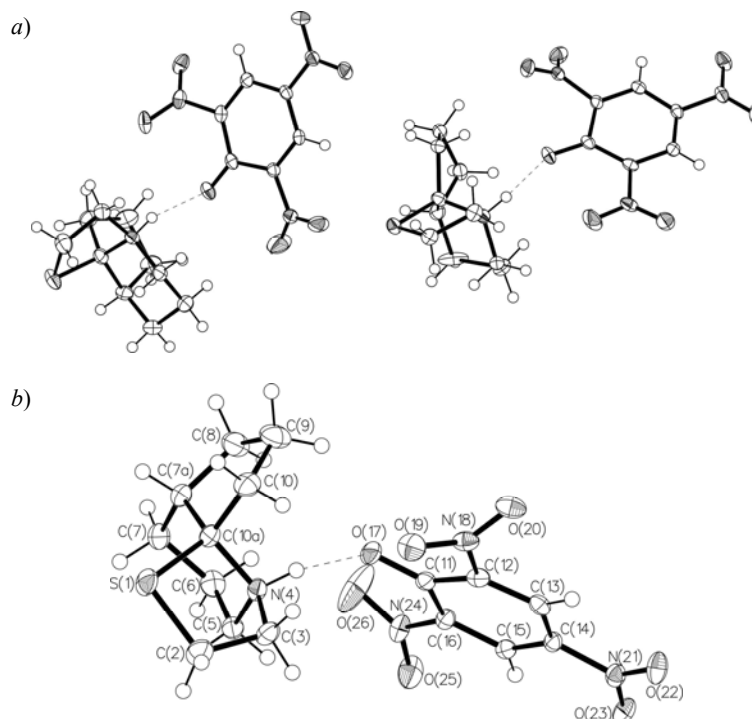


Рис. 3. Элементарная ячейка (а) и структура (б) пикрата (7aR\*,10aS\*)-октагидротиазоло[3,2-а]циклопента[б]пиридина (7) в кристалле по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Однако, к нашему удивлению, РСА пикрата **7** показал, что это соединение имеет (7aR\*,10aS\*)-конфигурацию (рис. 3, таблица). Рационального объяснения этому у нас нет, тем более, что в этом стереоизомере возникает дополнительный аксиальный углеродный заместитель в пиперидиновом цикле.

Из приведённых результатов следует, что с точки зрения стереохимии реакция присоединения тиранов по двойной связи C=N гораздо сложнее, чем предполагалось ранее, что требует дальнейших исследований конденсированных тиазолидинов, аннелированных в составе полициклических систем с циклами различного размера и типа замещения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования ЯМР проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования". Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборах Bruker Avance III 400 и Bruker Avance III 500 (400 МГц и 500 МГц для ядер  $^1\text{H}$ , 100 МГц и 125 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{CDCl}_3$  с использованием в качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала остаточных протонов (7.26 м. д.), а в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  – сигнала атома углерода растворителя (77.0 м. д.). Время смешения NOESY – 700 мс

Синтез и свойства соединений **3a** и **5a/b** [3], а также **7–9** [5] и их пикратов описаны ранее.

**(4a $\alpha$ ,5a $\beta$ ,9a $\alpha$ )-4,4-Диметилдекагидро-1H-пиридо[2,1-b]бензотиазол (3a).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.92 (3H, с,  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>); 1.05 (3H, с,  $\beta$ -CH<sub>3</sub>); 1.20 (1H, т. д.,  $J = 12.6$ ,  $J = 3.3$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 1.25–1.45 (4H, м); 1.50–1.75 (3H, м); 1.78–1.86 (2H, м); 1.95 (1H, т. д.,  $J = 10.4$ ,  $J = 3.2$ , 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 1.97 (1H, м, 9a-CH); 1.99 (1H, м), 2.09 (1H,

м), 2.86 (1H, м, 5a-CH); 3.05 (1H, м, 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 3.52 (1H, уш. с, 4a-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц),  $\delta$ , м. д.: 20.2 (уш,  $\beta$ -CH $_3$ ); 21.8 (2-C); 24.1 (CH $_2$ ); 26.2 (CH $_2$ ); 29.3 (уш,  $\alpha$ -CH $_3$ ); 29.4 (CH $_2$ ); 31.2 (CH $_2$ ); 33.9 (C-4); 38.4 (уш, C-3); 49.2 (уш, C-1); 49.4 (C-5a); 73.3 (C-9a); 80.8 (C-4a).

**(3a $\alpha$ ,4a $\beta$ ,8a $\alpha$ )-2,2-Диметилдекагидропирроло[2,1-*b*]бензотиазол (5a).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.12 (3H, с,  $\beta$ -CH $_3$ ); 1.15 (3H, с,  $\alpha$ -CH $_3$ ); 1.25–1.45 (4H, м); 1.75–1.90 (3H, м); 1.96 (1H, д, д,  $J = 13.6$ ,  $J = 3.2$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.19 (1H, д, д,  $J = 13.6$ ,  $J = 7.2$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.40 (1H, м); 2.54 (1H, д,  $J = 8.5$ , 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.62 (1H, д,  $J = 8.5$ , 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.62 (1H, т. д,  $J = 10.0$ ,  $J = 3.0$ , 8a-CH); 3.21 (1H, т. д,  $J = 10.2$ ,  $J = 3.0$ , 4a-CH); 5.04 (1H, д, д,  $J = 7.2$ ,  $J = 3.2$ , 3a-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц),  $\delta$ , м. д.: 25.4 (CH $_2$ ); 26.3 (CH $_2$ ); 28.2 ( $\beta$ -CH $_3$ ); 29.4 ( $\alpha$ -CH $_3$ ); 29.6 (CH $_2$ ); 31.5 (CH $_2$ ); 39.5 (C-2); 48.5 (C-3); 49.1 (C-4a); 59.4 (C-1); 73.1 (C-8a); 74.0 (C-3a).

**(3a $\alpha$ ,4a $\alpha$ ,8a $\beta$ )-Диметил-2,2-декагидропирроло[2,1-*b*]бензотиазол (5b).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.14 (3H, с, CH $_3$ ); 1.15 (3H, с, CH $_3$ ); 1.20–1.45 (4H, м); 1.51 (1H, к. д,  $J = 12.2$ ,  $J = 3.3$ ); 1.77 (1H, д, д,  $J = 12.2$ ,  $J = 8.8$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 1.82 (1H, м), 1.90 (1H, м) и 1.98 (1H, д, д,  $J = 12.0$ ,  $J = 6.1$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.11 (1H, м); 2.43 (1H, д,  $J = 9.0$ , 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.46 (1H, м, 8a-CH); 2.94 (1H, д,  $J = 9.0$ , 1-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 3.26 (1H, м, 4a-CH); 5.01 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 6.1$ , 3a-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц),  $\delta$ , м. д.: 24.6 (CH $_2$ ); 25.7 (CH $_2$ ); 27.3 (CH $_3$ ); 27.4 (CH $_3$ ); 30.3 (CH $_2$ ); 32.0 (CH $_2$ ); 37.5 (C-2); 43.5 (C-3); 55.6 (C-4a); 67.2 (C-1); 73.1 (C-8a); 77.5 (C-3a).

**(7aR\*,11aR\*)-Декагидро[1,3]тиазоло[2,3-*j*]хинолин (6).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.11 (1H, к. д,  $J = 12.8$ ,  $J = 3.5$ , 7(8)-CH $\alpha$ CH $e$ ); 1.25–1.79 (10H, м) и 1.85–1.97 (2H, м, 6,9,8(7),10,11-CH $_2$ , 7a-CH, 7(8)-CH $\alpha$ CH $e$ ); 2.48–2.57 (1H, м, 5-CH $\alpha$ CH $e$ ); 2.57–2.65 (1H, м, 5-CH $\alpha$ CH $e$ ); 2.77–2.84 (1H, м, 2-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 3.04–3.16 (2H, м, 2-CH $\alpha$ H $\beta$ , 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 3.31–3.43 (1H, м, 3-CH $\alpha$ H $\beta$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц),  $\delta$ , м. д.: 23.3 (CH $_2$ ); 25.3 (CH $_2$ ); 25.6 (CH $_2$ ); 27.1 (CH $_2$ ); 27.8 (C-3); 32.5 (C-7(8)); 40.4 (CH $_2$ ); 43.8 (C-7a); 49.5 (C-5); 54.8 (C-3); 89.4 (C-11a).

**(7aR\*,10aS\*)-Октагидро-5H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]циклопента[*b*]пиридин (7).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47–1.72 (8H, м, 6,7,9,10-CH $_2$ ); 1.87–1.95 (1H, м) и 2.05–2.15 (1H, м, 8-CH $_2$ ); 2.30–2.40 (2H, м, 5-CH $\alpha$ H $\beta$ , 7a-CH); 2.48–2.56 (1H, м, 5-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.84–2.93 (1H, м, 2-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 3.07–3.28 (3H, м, 2-CH $\alpha$ H $\beta$ , 3-CH $_2$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц),  $\delta$ , м. д.: 19.8 (CH $_2$ ); 21.8 (CH $_2$ ); 22.4 (CH $_2$ ); 28.2 (CH $_2$ ); 30.1 (C-2); 40.0 (C-7a); 45.7 (C-8); 48.1 (C-5); 56.8 (C-3); 86.6 (C-10a).

**(6aR\*,9aS\*)-Октагидроциклопента[2,3]пирроло[2,1-*b*]тиазол (9).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц),  $\delta$ , м. д. [5]: 1.48–1.78 (6H, м, 6-CH $\alpha$ H $\beta$ ,7,8-CH $_2$ , 9-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 1.87–1.97 (1H, м, 6-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.06–2.14 (1H, м, 9-CH $\alpha$ H $\beta$ ); 2.56–2.63 (1H, м) и 2.82 (1H, т,  $J = 7.8$ , 5-CH $_2$ ); 2.86 (1H, уш. к,  $J = 8.7$ , 6a-CH); 2.92–3.01 (2H, м, 2-CH $_2$ ); 3.13–3.18 (1H, м) и 3.54 (1H, д, д,  $J = 12.0$ ,  $J = 6.0$ , 3-CH $_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц),  $\delta$ , м. д. [5]: 25.5 (C-8); 31.6 (C-2); 32.5 (C-6); 32.8 (C-7); 44.2 (C-9); 50.4 (C-6a); 51.9 (C-5); 54.4 (C-3); 94.1 (C-9a).

**Рентгеноструктурный анализ пикратов соединений 3a, 5a/b и 7** выполнен в Ресурсном центре "Рентгенодифракционные методы исследования" Санкт-Петербургского государственного университета на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies (Oxford Diffraction) Supernova с CuK $\alpha$ -облучением ( $\lambda$  1.54184 Å). Кристаллы получены путём медленного испарения растворов пикратов в EtOH. Структуры расшифрованы прямыми методами при помощи программы SHELXS и уточнены при помощи программы SHELXL в программном комплексе OLEX2 [10] полноматричным МНК в анизотропном приближении. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [11] эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами. Полностью данные PCA пикратов соединений **3a**, **5a/b** и **7** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 972486, CCDC 972485, CCDC 972484 соответственно).

Файл сопроводительной информации доступен на сайте <http://hgs.osi.lv> и содержит спектры ЯМР соединений **3a**, **5a/b**, **6** и **7**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. W. Pelletier, J. Nowacki, N. V. Mody, *Synth. Commun.*, **9**, 201 (1979).
2. В. В. Соколов, К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, *ХГС*, 627 (1982). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **18**, 470 (1982).]
3. А. А. Потехин, В. В. Соколов, К. А. Оглоблин, С. М. Есаков, *ХГС*, 776 (1983). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **19**, 622 (1983).]
4. M. D. Rozwadowska, A. Sulima, *Tetrahedron*, **57**, 3499 (2001).
5. В. В. Соколов, А. А. Потехин, И. В. Овчинникова, В. А. Гиндин, С. Н. Смирнов, *Журн. орган. химии*, **30**, 546 (1994).
6. T. A. Crabb, P. A. Jupp, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 63 (1980).
7. R. Wagner, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 199 (1997).
8. R. C. Cambie, G. R. Clark, T. C. Jones, P. S. Rutledge, G. A. Strange, P. D. Woodgate, *Aust. J. Chem.*, **38**, 745 (1985).
9. T. J. Norwood, J. Boyd, J. E. Heritage, N. Soffe, I. D. Campbell, *J. Magn. Reson.*, **87**, 488 (1990).
10. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 339 (2009).
11. *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 (release 27.06.2012).

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский пр., 26,  
Санкт-Петербург 198504, Россия  
e-mail: vsokolo@mail.ru

Поступило 10.03.2014