МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Тухтаев Хамидулла Бахтиёр оглы**

# СИНТЕЗ НОВЫХ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ *АЗА*-РЕАКЦИИ ВИТТИГА С НИТРИЛАМИ

1.4.3. Органическая химия
(02.00.03 – Органическая химия)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Будынина Екатерина Михайловна

Москва – 2022

# Оглавление

**ВВЕДЕНИЕ** ... **3**
**1. Фосфазены как активаторы в реакциях михаэля и родственных процессах сопряженного присоединения (обзор литературы)** ... **8**
1.1. Выбор тематики обзора ... 8
1.2. Фосфазены и аза-реакция Виттига ... 9
1.3. Фосфазены как сильные основания Бернстеда в реакциях Михаэля и родственных процессах сопряженного присоединения ... 11
1.3.1. Неасимметрические реакции, активируемые ахиральными фосфазенами ... 12
1.3.2. Асимметрические реакции, активируемые ахиральными фосфазенами ... 22
1.3.3. Асимметрические реакции, активируемые хиральными фосфазенами ... 24
1.3.4. Другие реакции ... 37
**2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ** ... **39**
2.1. Синтез исходных γ-азидо-α-цианобутиратов и их аналогов ... 40
2.1.1. Постадийный синтез азидов 2.1 ... 41
2.1.2 Однореакторный синтез γ-азидо-α-цианобутиратов 2.1 ... 47
2.2. Изучение азидов 2.1 в каскадном процессе, включающем реакцию Штаудингера и аза-реакцию Виттига ... 50
2.2.1. Оптимизация условий реакции ... 50
2.2.2. Изучение влияния заместителя в γ-положении к нитрильной группе ... 52
2.2.3. Изучение влияния акцепторного заместителя в α-положении к нитрильной группе ... 55
2.2.4. Трансформация иминофосфазенов 2.11 в пирролоимидазолы и пирролодиазепины ... 58
2.3. Диастереодивергентная каскадная трансформация γ-азидобутиронитрилов 2.1 на основе реакции Штаудингера, аза-реакции Виттига и реакции Михаэля ... 59
2.3.1. Оптимизация условий реакции ... 60
2.3.2. Изучение влияния заместителей в γ-азидобутиронитрилах 2.1 ... 61
2.3.3. Изучение влияния фосфинов ... 65
2.3.4. Изучение реакционной способности различных акцепторов Михаэля ... 67
2.3.5. Модель стереоселективности ... 68
2.3.6. Синтез тетрагидро-7-аза-индолов ... 72
2.3.7. Синтетический подход к полному набору стереоизомеров ... 74
**3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ** ... **77**
3.1. Синтез эфиров 1-цианоциклопропан-1-карбоновых кислот 2.2a–w ... 78
3.1.1. Реакция Кнёвенагеля (общая методика) ... 78
3.1.2. Реакция Кори-Чайковского (общая методика) ... 82
3.1.3. Синтез циклопропан-1-карбонитрилов 2.1r–w (общая методика) ... 89
3.1.4. Синтез хиральных циклопропанов R-2.2b и S-2.2b ... 92
3.2. Нуклеофильное раскрытие Д-А циклопропанов 2.1 азид-ионом ... 93
3.2.1. Синтез азидов 2.1a-w (общая методика) ... 93
3.2.2. Однореакторный синтез азидов 2.1a–ae ... 93
3.2.3. Однореакторный синтез 4-азидо-2-цианобутирамидов 2.9a–d ... 109
3.2.4. Синтез азидов 2.7a-c (общая методика) ... 113
3.2.5. Синтез азидов 2.8a,b (общая методика) ... 116
3.3. Реакция Штаудингера – аза-Виттига азидонитрилов 2.2 ... 117
3.3.1. Синтез фосфазенов 2.10a, 2.17 ... 117
3.3.2. Синтез иминофосфазенов 2.11 (общая методика) ... 119
3.3.2. Синтез пирролидинов 2.13 и дигидропиррола 2.19 ... 137
3.4. Синтез цис- и транс-Иминофосфазенов 26 ... 139
3.4.1. Общие методики для синтеза транс- и цис-иминофосфазенов 2.16 ... 139
3.5. Синтез аза-гетероциклов 2.20, 2.21, 2.26 ... 172
3.4.1. Синтез пирроло[1,2-a]имидазолов 2.20 (общая методика) ... 172
3.5.2. Синтез пиррол[1,2-b][2,4]бензодиазепинов 2.21b–d (общая методика) ... 175
3.5.3. Синтез транс- и цис-Тетрагидро-7-аза-индолов 2.26 ... 177
**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ** ... **181**
**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ** ... **183**

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** *аза*-Реакция Виттига является эффективным методом построения двойной связи углерод-азот и широко применяется для получения различных классов азотсодержащих органических соединений. Особую актуальность приобрело использование *аза*-реакции Виттига для синтеза *N*-гетероциклов, структуры которых входят в состав молекул множества природных и синтетических биологически активных соединений. Более того, известно, что 59% одобренных FDA US[1] лекарственных препаратов, действующими веществами в которых являются низкомолекулярные соединения, относятся к *N*-гетероциклам.

В данной работе были разработаны каскадные процессы с использованием редкого варианта *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами в качестве ключевой стадии, на которой происходит формирование пятичленных *N*-гетероциклов – пирролинофосфазенов. Их дальнейшие трансформации позволяют синтезировать более сложные азотсодержащие би- и полициклические молекулы, в частности, насыщенные аналоги 7-*аза*-индолов. Представители данного класса *N*-гетероциклов привлекают большой интерес для исследований в области клеточной биологии и онкологии как ингибиторы клеточных циклов киназ и инициаторы апоптоза раковых клеток.

Ещё одним важным аспектом данного исследования является разработка стереоконтролируемого метода сборки пирролинофосфазенов. Создание синтетических подходов к индивидуальным стереоизомерам является одним из главных направлений современной органической химии. Поскольку конфигурация молекулы может влиять на биологические и оптические свойства веществ, индивидуальные изомеры крайне востребованы при создании фармацевтических препаратов и материалов для оптической электроники.

**Степень разработанности темы.** Классическим вариантом *аза*-реакции Виттига является взаимодействие *аза*-реагентов Виттига – фосфазенов – с карбонильными соединениями. Также широко известны реакции фосфазенов с другими соединениями, содержащими полярные двойные связи с $sp^2$- или sp-гибридизованными электрофильными центрами. Такие реакции интенсивно используются в органическом синтезе для построения связи C=N. При этом реакции фосфазенов с соединениями, содержащими тройные связи, остаются малоизученными из-за ограничений по

[1] Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов США

участвующим в них субстратам. Так, существует лишь небольшое число примеров *аза*-реакции Виттига между фосфазенами и нитрилами. Это связано с недостаточной для взаимодействия с фосфазенами электрофильностью углеродного центра циано-группы, что приводит к необходимости её дополнительной активации.

Предметом исследования в данной работе стали новые каскадные процессы на основе *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами. Проведение таких реакций стало возможным благодаря созданию в нашей научной группе удобного синтетического подхода – как в постадийном, так и в однореакторном варианте – к $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратам и их аналогам, которые использовались в качестве стартовых соединений в разработанных процессах.

**Целью работы** было создание каскадных, в том числе, стереоконтролируемых процессов, основанных на *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами, с участием $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов и их аналогов и разработка методов трансформации синтезированных пирролинофосфазенов в различные *N*-гетероциклы.

**Задачи работы** состояли в: а) разработке однореакторного синтеза исходных $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов исходя из коммерчески доступных альдегидов и цианоацетатов; б) разработке каскадных, в том числе, стереоконтролируемых процессов, включающих реакцию Штаудингера, *аза*-реакцию Виттига и реакцию Михаэля, с участием полученных $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов и синтезе функционализированных пирролинофосфазенов на основе этих процессов; в) разработке методов трансформации полученных пирролинофосфазенов в *N*-гетероциклы.

**Объектами исследования** являлись $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутираты и их аналоги, пирролинофосфазены, пирроло[1,2-*a*]имидазолы, пирроло[1,2-*a*][1,3]диазепины, тетрагидро-7-*аза*-индолы.

**Предметом исследования** являлись каскадные превращения $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов в пирролинофосфазены, основанные на реакции Штаудингера, *аза*-реакции Виттига и реакции Михаэля.

**Методология диссертационного исследования.** Методическая часть работы заключалась в разработке методов трансформации $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов в пирролинофосфазены на основе каскадных процессов, включающих реакцию Штаудингера, *аза*-реакцию Виттига, реакцию Михаэля. Исходные $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутираты были синтезированы с помощью постадийных и однореакторных методов, основанных на реакциях Кнёвенагеля, Кори-Чайковского, электрофильного присоединения, нуклеофильного замещения, нуклеофильного раскрытия активированного

трёхчленного цикла азид-ионом. Очистка полученных соединений проводилась с помощью методов колоночной хроматографии, перегонки, перекристаллизации. Контроль за полнотой протекания реакций и чистотой выделяемых соединений осуществлялся методом ТСХ. Структура, состав и индивидуальность полученных соединений определялись методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ВЭЖХ, РСА.

**Научная новизна.** Предложен новый однореакторный подход к *γ*-азидобутиронитрилам исходя из коммерчески доступных альдегидов и цианоацетатов.

Разработан новый каскадный процесс с участием *γ*-азидобутиронитрилов. Процесс основан на реакции Штаудингера, обеспечивающей генерацию *in situ* фосфазена, и необычной внутримолекулярной *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами. Предложенная синтетическая последовательность была использована для получения серии ранее неописанных функционализированных пирролинофосфазенов.

Предложен способ диамидирования полученных пирролинофосфазенов с целью синтеза ранее неизвестных пирроло[1,2-a]имидазолов и пирроло[1,2-a][1,3]диазепинов.

Разработана оригинальная стереодивергентная стратегия, позволившая получить *цис*- и *транс*-изомеры новых функционализированных пирролинофосфазенов в индивидуальном виде исходя из *γ*-азидобутиронитрилов. Стратегия основана на каскаде, включающем реакцию Штаудингера, *аза*-реакцию Виттига с нитрилами и стереоконтролируемую реакцию Михаэля. Кроме того, разработан асимметрический вариант данной стратегии с целью получения полного набора стереоизомеров пирролинофосфазенов.

Разработан новый способ получения индивидуальных стереоизомеров тетрагидро-7-*аза*-индолов из функционализированных пирролинофосфазенов на основе внутримолекулярной *аза*-реакции Виттига.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработанные каскадные процессы открывают перспективы для простого создания *N*-гетероциклических строительных блоков, функционализация которых позволяет трансформировать их в целевые соединения. Эффективность методов обусловлена, в частности, возможностью проведения многостадийных каскадных реакций в виде однореакторных процессов. Особую значимость имеет разработанная стереодивергентная стратегия, позволяющая проводить стереоконтролируемые синтезы *N*-гетероциклов, в том числе, в энантиомерно обогащённом виде. Полученные теоретические представления о малоизученном варианте

*аза*-реакции Виттига между фосфазеном и нитрильной группой позволяют на основе этого процесса планировать и разрабатывать синтетические подходы к *N*-содержащим соединениям, в особенности – к *N*-гетероциклам.

**Личный вклад автора.** В работах, опубликованных в соавторстве, значительный вклад принадлежал соискателю. Соискатель проводил подбор и анализ литературных данных, постановку локальных задач, синтетические и аналитические (регистрация спектров ЯМР) эксперименты, обработку и интерпретацию полученных результатов, подготовку материалов к публикации, представлял полученные результаты на конференциях.

**Положения, выносимые на защиту.**

- Разработанные постадийные и однореакторные методы позволяют синтезировать разнообразные исходные $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутираты и их аналоги.
- Разработанный каскадный процесс на основе реакции Штаудингера и *аза*-реакции Виттига с участием $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов и их аналогов приводит к полифункционализированным пирролинофосфазенам, а их последующее диамидирование – к пирроло[1,2-a]имидазолам и пирроло[1,2-a][1,3]диазепинам.
- Разработанный стереодивергентный метод трансформации $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов и их аналогов с помощью каскадных процессов на основе реакции Штаудингера, *аза*-реакции Виттига и стереоконтролируемой реакции Михаэля позволяет получать полифункционализированные пирролинофосфазены в виде индивидуальных стереоизомеров. Предложенная механистическая модель даёт объяснение наблюдаемой стереоселективности. Внутримолекулярная *аза*-реакция Виттига с участием синтезированных пирролинофосфазенов приводит к тетрагидро-7-*аза*-индолам в виде индивидуальных стереоизомеров. Разработанная асимметрическая стратегия позволяет получать полный набор стереоизомеров пирролинофосфазенов и тетрагидро-7-*аза*-индолов.

**Степень достоверности.** Строение и состав синтезированных в работе соединений подтверждены с помощью физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. (02.00.03) Органическая химия, и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на следующих конференциях: Ломоносов-2017, 2019, 2020, секция “Органическая химия”; WSOC-2019, 2021: Марковниковские чтения; VII и VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (2017, 2019); ICCOS-2019 “Катализ и органический синтез”; КОСТ-2021.

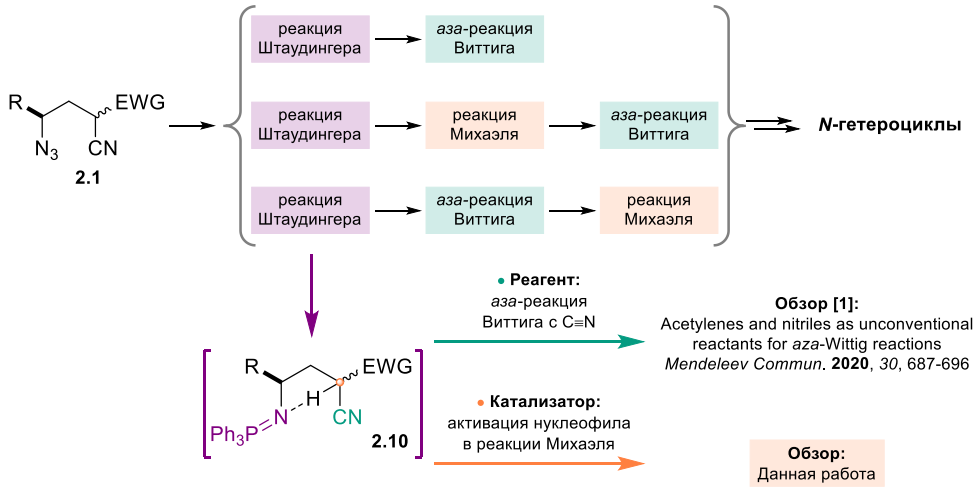
**Объём и структура работы.** Работа состоит из шести разделов: введения, обзора литературы по теме «Фосфазены как активаторы в реакциях Михаэля и родственных процессах сопряженного присоединения», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 194 страницах текста и включает 19 рисунков, 74 схемы, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 129 наименований.

# 1. Фосфазены как активаторы в реакциях Михаэля и родственных процессах сопряженного присоединения (Обзор литературы)

## 1.1. Выбор тематики обзора

Объектами исследования в данной работе являлись функционализированные γ-азидобутиронитрилы **2.1**, для которых были разработаны каскадные процессы на основе реакции Штаудингера, *аза*-реакции Виттига и реакции Михаэля с целью синтеза *N*-гетероциклических соединений (Схема 1.1). Во всех разработанных процессах стартовой реакцией, запускающей весь каскад, была реакция Штаудингера, приводящая к генерации фосфазенов **2.10**. Оказалось, что роль, которую играет фосфазеновая группа в последующих стадиях, как минимум, двояка. Во-первых, фосфазен в качестве реагента участвует в необычной *аза*-реакции Виттига с нитрильным фрагментом. Во-вторых, как основание, фосфазен активирует енолизуемый пронуклеофильный центр, тем самым катализируя реакцию Михаэля.

**Схема 1.1**

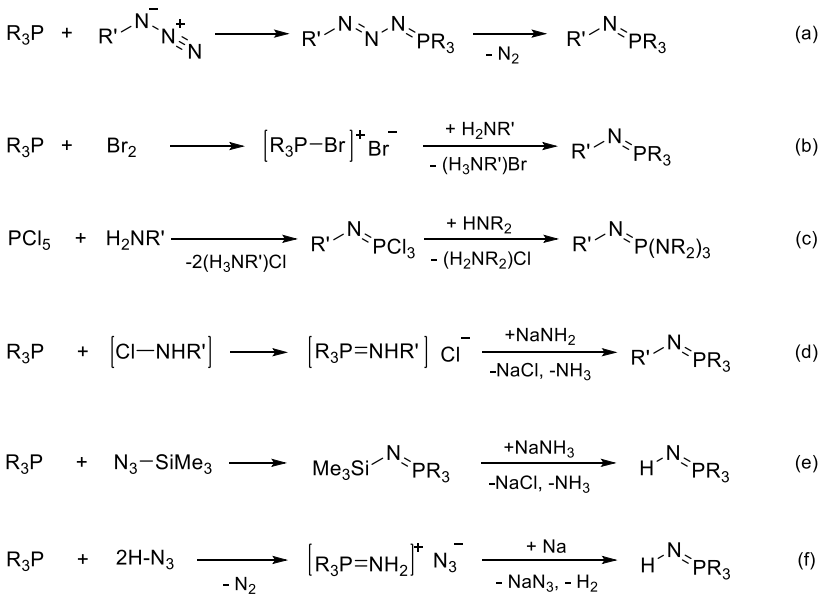



Оба эти аспекта реакционной способности фосфазенов не являются широко известными, и поэтому интересны для рассмотрения. Однако недавно нашей научной группой был опубликован обзор, в котором была рассмотрена реакционная способность фосфазенов по отношению к соединениям, содержащим тройные связи, – ацетиленам и нитрилам [1, 2]. Поэтому в настоящей работе эта тема приводится тезисно. В то же время основная тематика данного обзора литературы связана со способностью фосфазенов как органических оснований катализировать реакции Михаэля и родственные процессы.

### 1.2. Фосфазены и *аза*-реакция Виттига

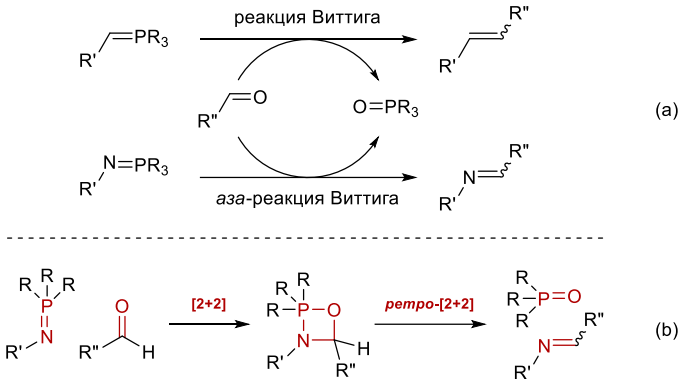
Первые представители азафосфониевых илидов $ArN=PPh_3$, получивших названия $\lambda^5$-фосфазены, иминофосфораны или фосфинимины, были синтезированы в 1919 году Штаудингером и Мейером [3] (Схема 1.2a). В последствии было разработано еще несколько методов получения фосфазенов (Схема 1.2b-f), однако реакция Штаудингера до сих пор представляет собой наиболее эффективный и предпочтительный способ получения этих соединений [4–6].

**Схема 1.2**




Несмотря на то, что в первых работах Штаудингера была изучена реакционная способность фосфазенов по отношению к карбонильным и тиокарбонильным соединениям [3, 7], лишь спустя три десятилетия фосфазены стали активно использоваться в органическом синтезе в качестве строительных блоков для формирования связи C=N и получения *N*-содержащих соединений различных классов [4, 6, 8, 9], включая *аза*-гетероциклы [10–17]. По аналогии с реакцией Виттига – взаимодействием фосфониевых илидов с карбонильными соединениями, приводящим к образованию связи C=C, – взаимодействие фосфазенов с карбонильными соединениями и их аналогами, содержащими полярные кратные связи, получило название *аза*-реакции Виттига (Схема 1.3a).

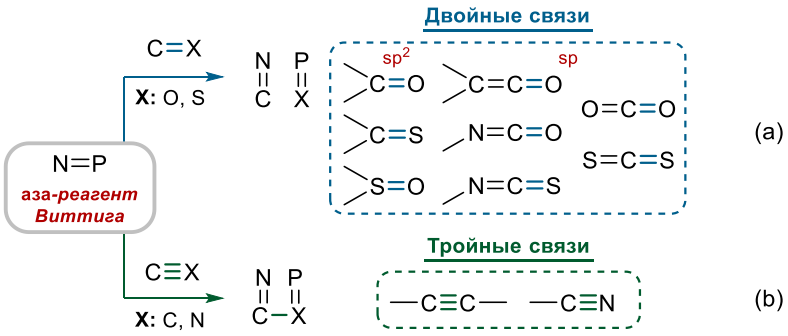
**Схема 1.3**




Механизм *аза*-реакции Виттига между фосфазенами и альдегидами был изучен экспериментально и с использованием квантовохимических расчётов методом DFT [18–24]. Результаты этих исследований указывают на то, что данный процесс представляет собой каскад реакций [2+2]-циклоприсоединения/ретро-[2+2]-циклоприсоединения (Схема 1.3b). При этом *P*-триарилфосфазены являются менее активными по сравнению с *P*-триалкилфосфазенами. Стереохимический результат процесса определяется на второй стадии при раскрытии цикла, причём более предпочтительным является образование *E*-имина.

На сегодняшний день известны несколько типов *аза*-реакции Виттига. Наиболее хорошо изучены и широко используются реакции фосфазенов с соединениями, содержащими полярные двойные связи с $sp^2$- или *sp*-гибридизованными электрофильными центрами [4, 6, 9, 25–31] (Схема 1.4a). При этом *аза*-реакции Виттига с соединениями, содержащими тройные связи (Схема 1.4b), остаются малоизученными, что связано с ограничениями по участвующим в реакции субстратам.

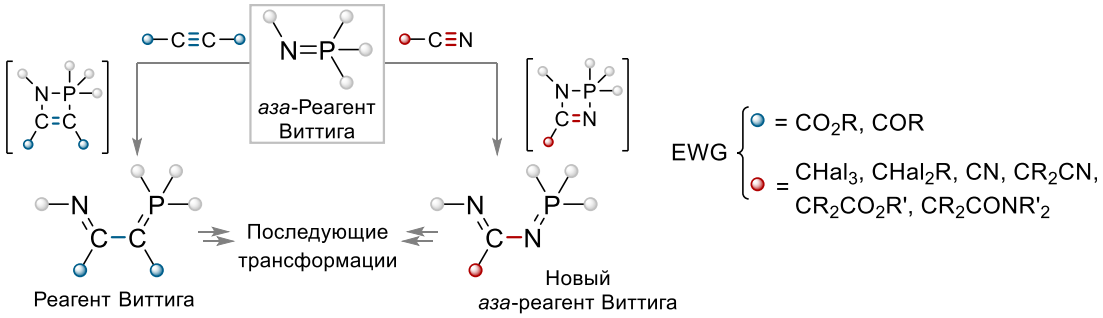
**Схема 1.4**




В 2020 году наша научная группа опубликовала обзор, в котором рассмотрены редкие примеры *аза*-реакции Виттига с ацетиленами и нитрилами [1]. Анализ литературных данных показал, что для успешного проведения таких реакций углеродный электрофильный центр C≡X должен быть активирован сильным акцептором (Схема 1.5). В то же время особенностью реакций фосфазенов с ацетиленами и нитрилами является

образование новых фосфониевых илидов, что открывает перспективы для проведения дальнейших синтетических трансформаций.

**Схема 1.5**




## 1.3. Фосфазены как сильные основания Бернстеда в реакциях Михаэля и родственных процессах сопряженного присоединения

Несмотря на активное изучение и применение фосфазенов в органическом синтезе, долгое время не уделялось должного внимания их основным свойствам. В конце 80-х – начале 90-х годов прошлого века в работах группы Швезингера впервые была изучена основность новых фосфазенов **Ib, IIb, III, V** и **VI** в ацетонитриле [32–35] (Рис. 1.1). Было установлено, что p$K_{BH}$+ фосфазенов, содержащих три диалкиламиногаместителя, выше, чем для большинства органических оснований. Увеличение числа фосфазеновых фрагментов в молекуле («гомологизация») приводит к значительному росту основности в ряду **Ib, IIb, III**. При этом оказалось, что основность арилзамещённых фосфазенов **IVa,b** ниже на несколько порядков и напрямую зависит от природы заместителя в ароматическом фрагменте [36]. Широкий диапазон значений p$K_{BH}$+ (22.7–42.7) позволяет использовать фосфазены в качестве органических катализаторов для различных сочетаний пронуклеофилов и электрофилов в различных реакциях (Схема 1.6), в частности, в реакциях Михаэля.

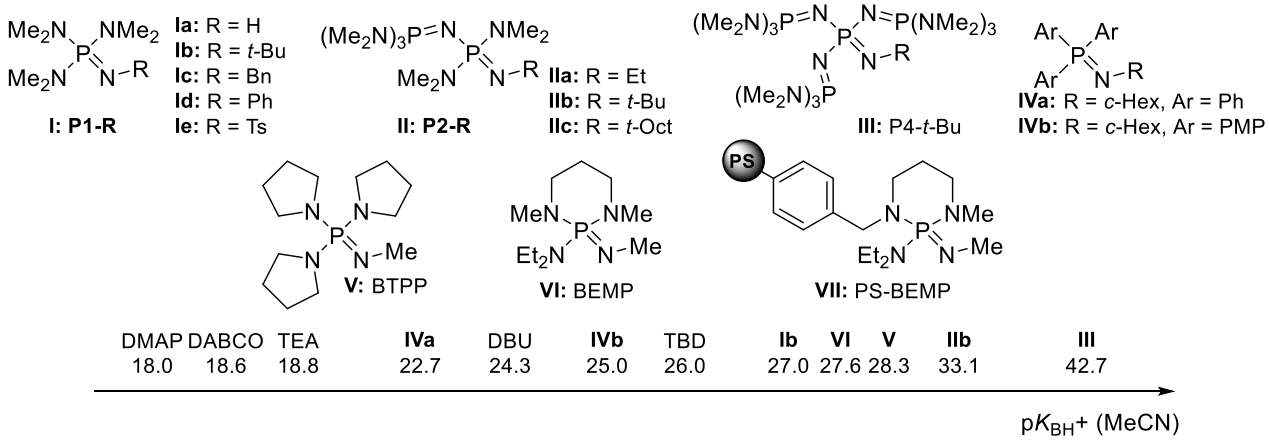
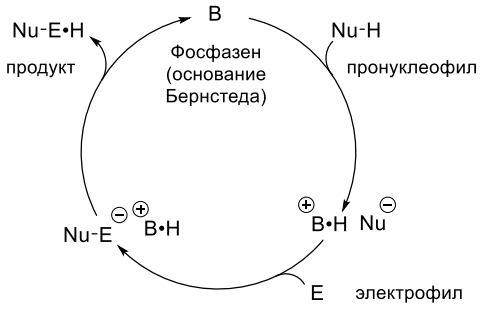



**Рис. 1.1.** Типичные катализаторы на основе фосфазенов.

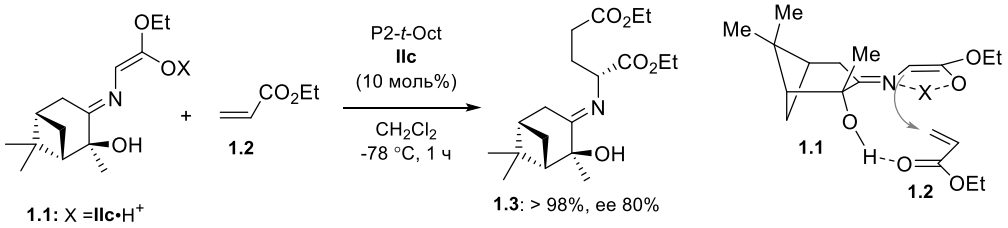
**Схема 1.6**




### 1.3.1. Неасимметрические реакции, активируемые ахиральными фосфазенами

Первые попытки использования фосфазенов в качестве оснований Бренстеда для алкилирования иминоглицинатного производного гидроксипинанона **1.1** были предприняты группой французских учёных [37] (Таблица 1.1). В качестве катализатора присоединения **1.1** к этилакрилату **1.2** был использован фосфазен P2-*t*-Oct **IIc** (Рис. 1.1). В этих условиях алкилирование протекало с сопоставимой энантиоселективностью и более высокими выходами по сравнению с реакциями, катализируемыми неорганическими основаниями. Стереохимия процесса определялась начальной геометрией **1.1**.

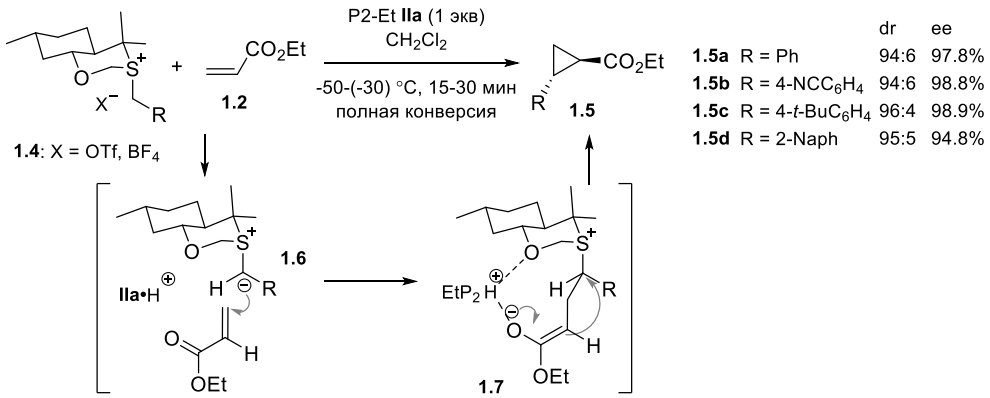
**Таблица 1.1**




| № | Основание | T, °C | время, ч | Выход **1.3**, % | er |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | NaH | -20 | 2 | 95 | 9:91 |
| 2 | KH | -20 | 2 | 80 | 10:90 |
| 3 | **IIc** | 0 | 0.5 | >98 | 39:61 |
| 4 | **IIc** | -78 | 1 | >98 | 10:90 |

Позже эти же авторы предложили энантиоселективный метод получения этил-2-арилциклопропанкарбоксилатов **1.5** с помощью реакции Кори-Чайковского с участием солей **1.4** в качестве источников илидов сульфония **1.6** и типичных акцепторов Михаэля, например, акрилата **1.2** [38] (Схема 1.7). В данном случае фосфазен P2-Et **IIa** (Рис. 1.1) был использован в эквимолярных количествах для генерации хирального илида **1.6**.

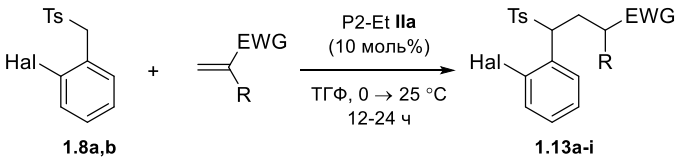
**Схема 1.7**




| | | dr | ee |
|---|---|---|---|
| **1.5a** | R = Ph | 94:6 | 97.8% |
| **1.5b** | R = 4-$NCC_6H_4$ | 94:6 | 98.8% |
| **1.5c** | R = 4-*t*-$BuC_6H_4$ | 96:4 | 98.9% |
| **1.5d** | R = 2-Naph | 95:5 | 94.8% |

Группой испанских учёных был описан метод алкилирования *орто*-галобензилсульфонов **1.8a,b** с помощью реакции Михаэля, катализируемой фосфазеном P2-Et **IIa** [39] (Схема 1.8). В отличие от катализа неорганическими основаниями при катализе фосфазеном реакция протекает в мягких условиях и приводит к продуктам **1.13a–i** с хорошимы выходами. Примечательно, что в эту реакцию наравне с этилакрилатом **1.2** вступают менее реакционоспособные акцепторы Михаэля, такие как акриламид **1.9**, метакриламид **1.10** и метакрилонитрил **1.11**. Для **1.10** и **1.11** продукты **1.13c,g,h** были получены в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1.

**Схема 1.8**

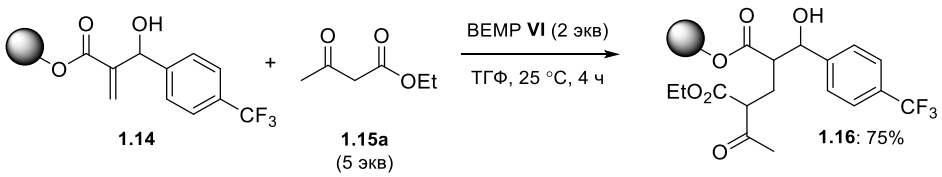



**1.2** EWG = $CO_2Et$ R = H
**1.9** EWG = $CONH_2$ R = H
**1.10** EWG = $CONH_2$ R = Me
**1.11** EWG = CN R = Me
**1.12** EWG = Ts R = H

Hal = Br
**1.13a:** EWG = $CO_2Et$ R = H 55%
**1.13b:** EWG = $CONH_2$ R = H 71%
**1.13c:** EWG = CN R = Me 92% (dr 1:1)
**1.13d:** EWG = Ts R = H 90%
Hal = I
**1.13e:** EWG = $CO_2Et$ R = H 72%
**1.13f:** EWG = $CONH_2$ R = H 80%
**1.13g:** EWG = CN R = Me 70% (dr 1:1)
**1.13h:** EWG = $CONH_2$ R = Me 60% (dr 1:1)
**1.13i:** EWG = Ts R = H 90%

Юнгом с коллегами был использован менее основный фосфазен BEMP **VI** (Рис. 1.1) (p$K_{BH+,MeCN}$ 27.6) для активации присоединения по Михаэлю ацетоуксусного эфира **1.15a** к акрилату **1.14** на полимерном носителе [40] (Схема 1.9). Стоит отметить, что в данном случае фосфазен **VI** и эфир **1.15** были использованы в 2- и 5-кратном избытке относительно акрилата **1.14**.

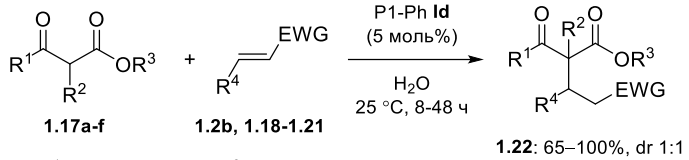
**Схема 1.9**



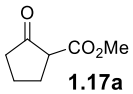
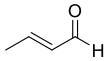
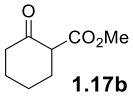
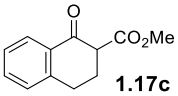
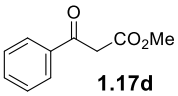
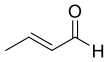
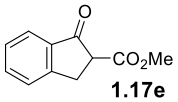
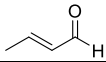
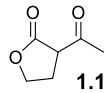
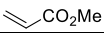

Группой Родригеса была опубликована серия работ по изучению различных фосфазенов в качестве катализаторов присоединения по Михаэлю с участием 1,3-дикарбонильных соединений [41–46]. В первой работе было описано присоединение

1,3-кетоэфиров **1.17** к различным $\alpha,\beta$-непредельным карбонильным соединениям в водной среде в присутствии каталитических количеств фосфазена P1-Ph **Id** [41] (Рис. 1.1, Таблица 1.2). При варьировании доноров и акцепторов Михаэля был получен широкий набор продуктов **1.22a–l** с хорошимы выходами, при этом для **1.22d,f,i,j** выходы близки к количественным.

**Таблица 1.2**




$R^1$ = Alk, Ar $R^2$ = H, Alk
$R^3$ = Alk $R^4$ = H, Me
EWG = CHO, COMe, $CO_2Me$, CN

| **1.22** | Кетоэфир **1.17** | Акцептор Михаэля **1.2** | t, ч | Выход **1.22**, % |
|---|---|---|---|---|
| **a** |  **1.17a** | **1.18** | 24 | 72 |
| **b** | | **1.19** | 24 | 75 |
| **c** | |  **1.20** | 24 | 71 |
| **d** |  **1.17b** | **1.19** | 24 | 99 |
| **e** |  **1.17c** | **1.18** | 24 | 90 |
| **f** | | **1.19** | 22 | 99 |
| **g** |  **1.17d** |  **1.20** | 24 | 65 |
| **h** |  **1.17e** |  **1.20** | 24 | 83 |
| **i** | | **1.2b** | 22 | 99 |
| **j** | | **1.21** | 24 | 99 |
| **k** |  **1.17f** |  **1.2b** | 8 | 88 |
| **l** | | **1.21** | 48 | 76 |

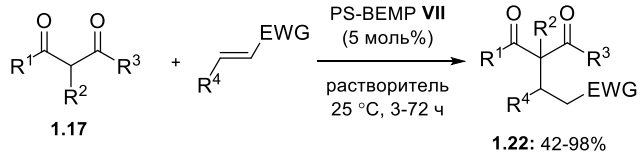
Позже те же авторы опубликовали результаты более детального исследования реакции Михаэля с участием **1.17f** и **1.2b** в водной среде с использованием различных фосфазенов **Ia–e, III** (Рис. 1.1) и других органических оснований [42] (Таблица 1.3). Было показано, что для фосфазенов **Ib–d** (опыты 3–5) реакция идёт с такой же эффективностью, как и для большинства общеизвестных органических оснований (опыты 9–13), тогда как для фосфазенов **III** и **Ia** (опыты 1,2) наблюдается снижение выходов. В то же время при использовании фосфазена **Ie** (опыт 6), дезактивированного акцепторной тозильной группой, полной конверсии реагентов достичь не удалось.

**Таблица 1.3**

| Опыт | Основание | t, ч | Выход **1.22,** % | Опыт | Основание | t, ч | Выход **1.22**, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **III** | 3 | 45 | 8 | TBD | 3 | 31 |
| 2 | **Ia** | 24 | 64 | 9 | DABCO | 3 | 95 |
| 3 | **Ib** | 3 | 91 | 10 | DMAP | 24 | 87 |
| 4 | **Ic** | 3 | 89 | 11 | DIPEA | 3 | 93 |
| 5 | **Id** | 3 | 88 | 12 | пиридин | 3 | 87 |
| 6 | **Ie** | 24 | 16 | 13 | $PPh_3$ | 3 | 77 |
| 7 | DBU | 3 | 66 | | | | |

Кроме того, группой Родригеса была опубликована пионерская работа по использованию коммерчески доступного фосфазена PS-BEMP **VII**, в котором BEMP привит на полимерную подложку из полистирола, в качестве гетерогенного катализатора присоединения по Михаэлю [43] (Таблица 1.4). В отличие от предыдущих исследований в данной работе реакции проводили в органических растворителях. Авторы отмечают, что катализатор **VII** может быть легко выделен и повторно использован до трех раз без существенной потери выхода продукта, хотя время реакции увеличивается с 4 до 7 и 16 часов. Однако после трех циклов при механическом перемешивании структура катализатора разрушалась (из шариков в порошок), тем самым катализатор инактивировался. При замене механического перемешивания на роторное авторам удалось повторно использовать катализатор до пяти раз.

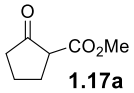
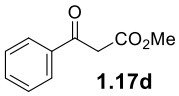
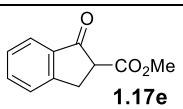
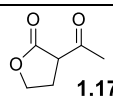
**Таблица 1.4**




**1.17**

$R^1$ = Alk, Ar, OAlk $R^2$ = Alk
$R^3$ = Alk, OAlk $R^4$ = H, Me
EWG = COH, COMe, $CO_2Me$, CN

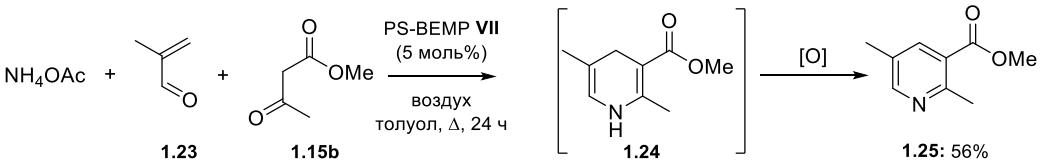
**1.22:** 42-98%
dr 1:1

| **1.22** | Кетоэфир **1.1** | Акцептор Михаэля **1.2** | Выход **1.22**, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | с **Id** | с **VII** |
| **a** |  **1.17a** | **1.18** | 72 | 98 |
| **g** |  **1.17d** | **1.20** | 65 | 77 |
| **h** |  **1.17e** | **1.20** | 83 | 78 |
| **k** |  **1.17f** | **1.2b** | 88 | 98 |
| **l** | | **1.21** | 76 | 75 |

Эта реакция, проведённая с участием метилацетилацетоната **1.15b** и 2-метилакролеина **1.23** в присутствии $NH_4OAc$ в окислительных условиях, приводит к функционализированному пиридину **1.25** [45] (Схема 1.10). Реакция протекает через

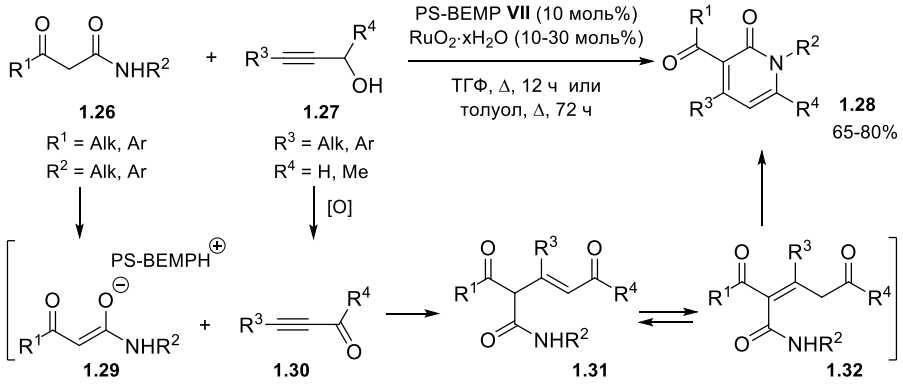
промежуточное образование 1,4-дигидропиридина **1.24**, который далее окисляется до **1.25** кислородом воздуха.

**Схема 1.10**



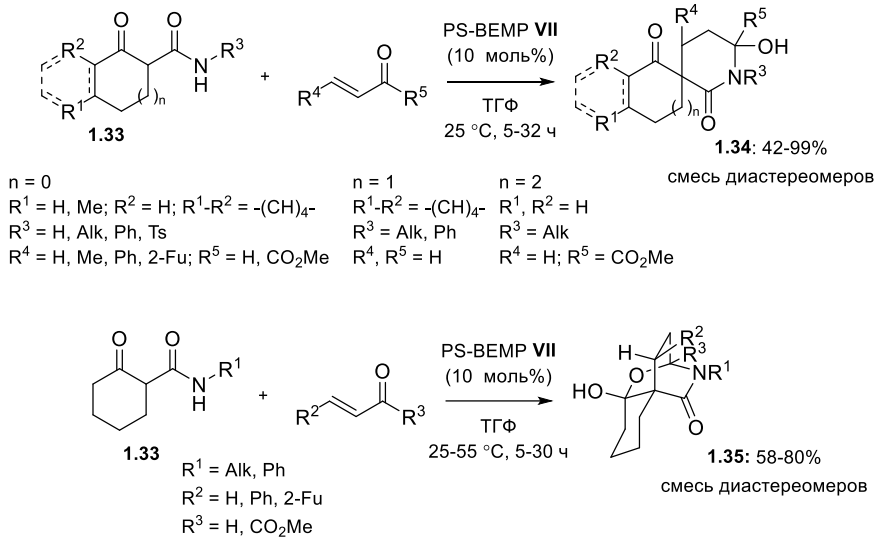

Аналогичный подход был использован при синтезе пиридинонов **1.28** [44] (Схема 1.11). В данном случае акцепторы Михаэля **1.30** генерировали *in situ* при окислении пропаргиловых спиртов **1.27**. Присоединение енолятов **1.29** к ацетиленам **1.30** и последующая изомеризация интермедиатов **1.31** приводит к 1,5-дикетонам **1.32**, которые циклизуется в пиридиноны **1.28**. Примечательно, что для реакции 1,3-дизамещенных пропаргиловых спиртов требуются более жёсткие условия [$RuO_2 \cdot xH_2O$ (30 моль%) кипячение в толуоле, 72 ч], чем для 3-замещенных пропаргиловых спиртов [$RuO_2 \cdot xH_2O$ (10 моль%) кипячение в ТГФ, 12 ч].

**Схема 1.11**



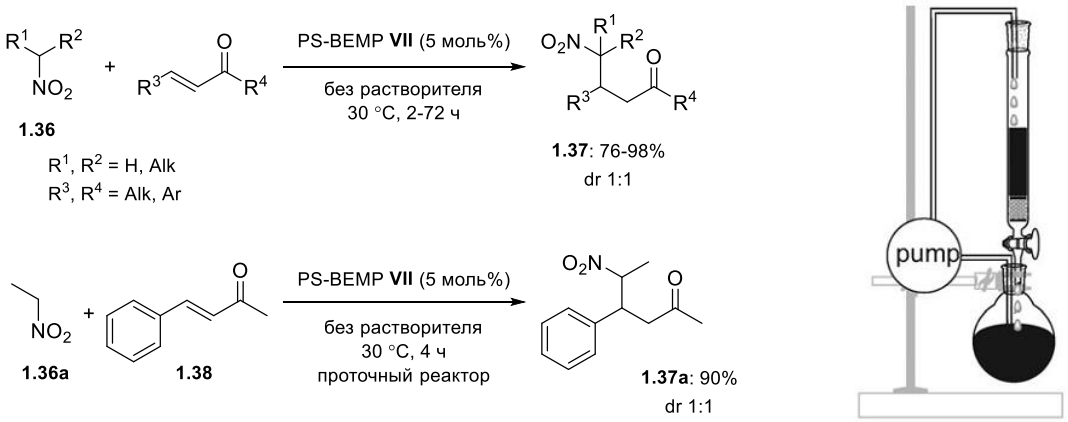

Введение в реакцию Михаэля циклических 1,3-кетамидов **1.33** при катализе PS-BEMP **VII** позволило синтезировать спиросочлененные и мостиковые гетероциклические системы **1.34** и **1.35** [46] (Схема 1.12). Так, для пяти- и семичленных 1,3-кетамидов, а также кетамидов с 1,2,3,4-тетрагидронафталиновым каркасом реакция идёт до стадии образования спироцикла **1.34**, тогда как в случае шестичленных 1,3-кетамидов происходит образование дополнительного цикла за счёт образования полукеталя в структуре **1.35**.

**Схема 1.12**



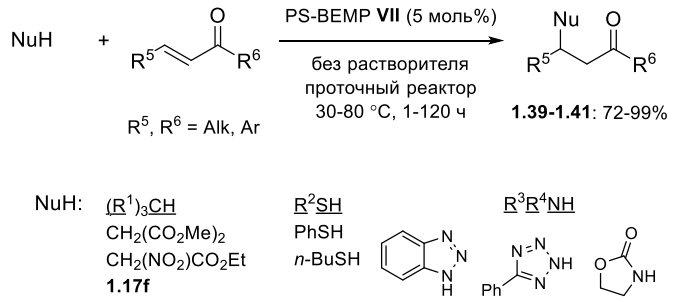

Опираясь на исследования группы Родригеса [43], Пиццо и Ваккаро с соавторами разработали реакцию присоединения нитроалканов **1.36** к винилкетонам и акрилатам при катализе PS-BEMP **VII** без растворителя [47] (Схема 1.13). Авторы также показали, что катализатор **VII** инактивируется после трёх циклов в результате механического разрушения. Поэтому была разработана процедура с использованием цикличного проточного реактора, позволяющая избежать разрушения структуры катализатора. Однако после трёх циклов требовалась реактивация PS-BEMP **VII** путём пропускания через него раствора BEMP **VI**. После реактивации катализатор может быть использован еще три раза без снижения эффективности.

**Схема 1.13**



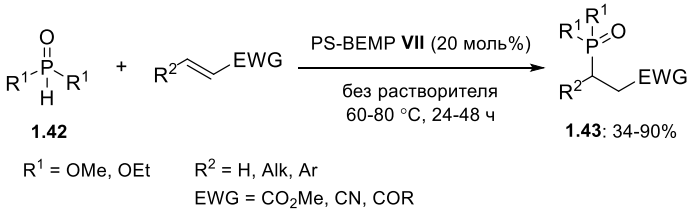

Разработанная методика, отвечающая требованиям зелёной химии, была успешно применена для проведения реакций $\alpha,\beta$-непредельных карбонильных соединений с различными *C*-, *N*- и *S*-нуклеофилами [48] (Схема 1.14). На примере модельной реакции между нитроуксусным эфиром **1.17f** и метилакрилатом **1.2b** была показана возможность проведения пяти циклов на катализаторе **VII** без потери эффективности. При этом *E*-фактор (масса отходов на единицу массы продукта) снизился на 95.7%: с 12.1 (для нецикличного процесса) до 0.52.

**Схема 1.14**



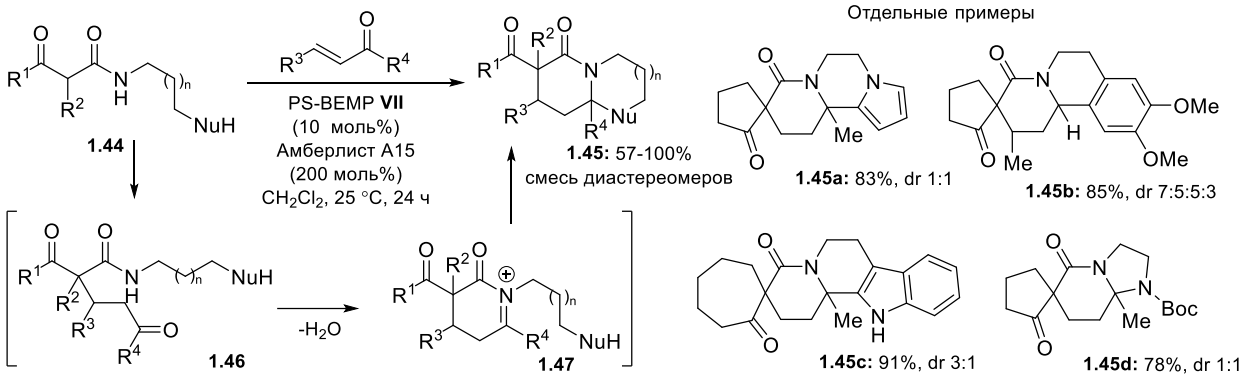

Далее аналогичная методика, хотя и с меньшей эффективностью, была применена для *фосфа*-реакции Михаэля между $\alpha,\beta$-непредельными карбонильными соединениями и диалкилфосфитами **1.42** [49] (Схема 1.15). Фосфонаты **1.43** были получены с выходами от удовлетворительных до высоких, однако в данном случае требовалось применения большего количества катализатора **VII** (20 моль%).

**Схема 1.15**



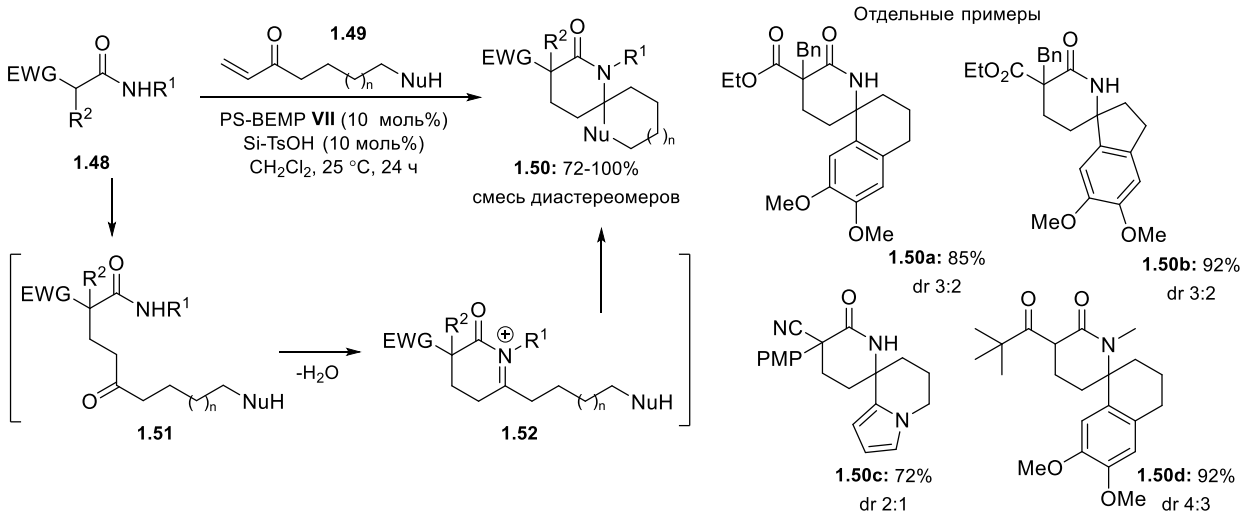

Группой Диксона был разработан каскадный процесс, первой стадией которого является фосфазенкатализируемое присоединение по Михаэлю 1,3-кетамидов или амидоэфиров **1.44**, содержащих нуклеофил в боковой цепи, к $\alpha,\beta$-ненасыщенным карбонильным соединениям [50] (Схема 1.16). Для катализа всего каскада была использована комбинация катализаторов, в которой фосфазен PS-BEMP **VII** катализировал реакцию Михаэля, а Амберлист A15 – последующие циклизацию **1.46** в иминиевый интермедиат **1.47** и его реакцию с внутренним нуклеофилом, приводящую к продуктам **1.45**. Использование твердофазных катализаторов обусловлено необходимостью изолировать кислотные и основные каталитические центры от взаимодействия друг с другом. При использовании циклических 1,3-дикарбонильных соединений **1.44** были синтезированы сложные спироконденсированные полигетероциклы **1.45a–d**.

**Схема 1.16**



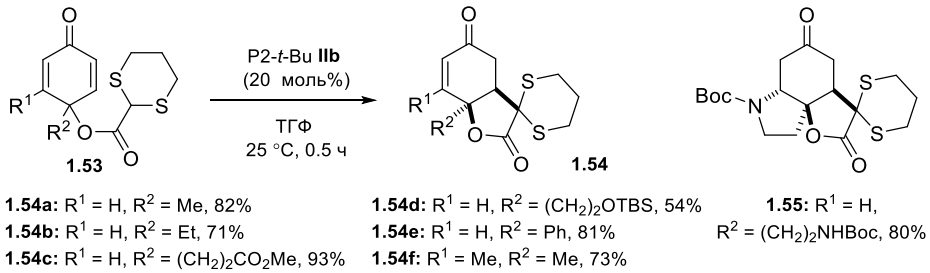

Аналогичный каскад был разработан для случая, когда нуклеофильный фрагмент встроен в структуру акцептора Михаэля **1.49** [51] (Схема 1.17). Для катализа процесса была использована система гетерогенных катализаторов PS-BEMP **VII** и Si-TsOH. При этом авторам удалось уменьшить количество кислотного катализатора до 10 моль% по сравнению с предыдущей работой [50]. В результате была получена серия *аза*-спироциклов **1.50** с хорошими выходами.

**Схема 1.17**




В группе Джонсона был разработан способ внутримолекулярной десимметризации производных *пара*-хинонов **1.53** на основе фосфазенкатализируемой реакции Михаэля [52] (Схема 1.18). Фосфазен P2-*t*-Bu **IIb** енолизует углеродный центр, связанный с дитиановым фрагментом, инициируя внутримолекулярное сопряженное присоединение. В случае наличия заместителя при двойной связи хинона енолят атакует менее замещённую двойную связь (**1.54f**). Для соединения **1.53g**, содержащего заместитель $R^2$ = $CH_2CH_2NHBoc$ с дополнительным нуклеофильным центром, наблюдается формирование третьего цикла (**1.55**) в результате последующей *аза*-реакции Михаэля.

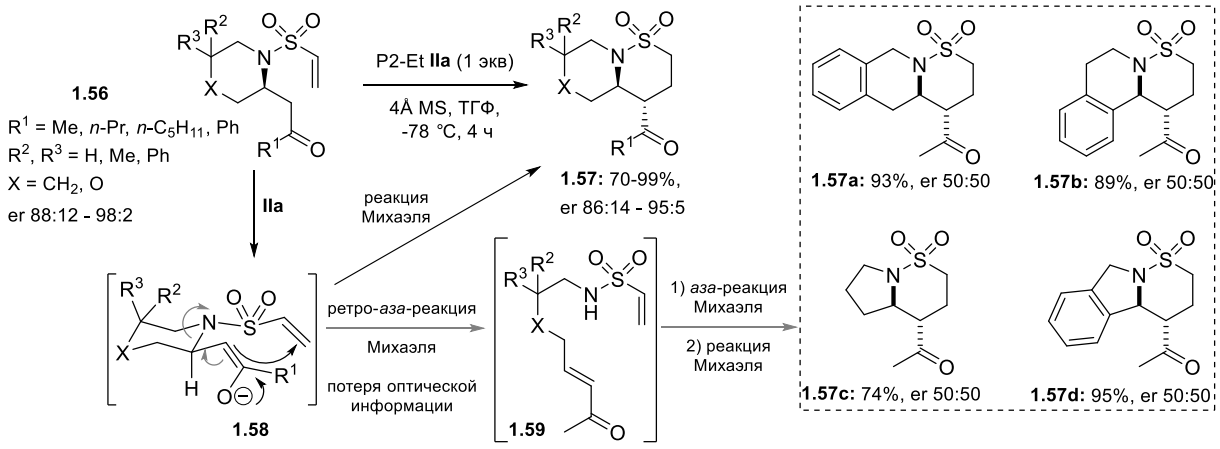
**Схема 1.18**




**1.54a:** $R^1$ = H, $R^2$ = Me, 82%
**1.54b:** $R^1$ = H, $R^2$ = Et, 71%
**1.54c:** $R^1$ = H, $R^2$ = $(CH_2)_2CO_2Me$, 93%
**1.54d:** $R^1$ = H, $R^2$ = $(CH_2)_2OTBS$, 54%
**1.54e:** $R^1$ = H, $R^2$ = Ph, 81%
**1.54f:** $R^1$ = Me, $R^2$ = Me, 73%
**1.55:** $R^1$ = H, $R^2$ = $(CH_2)_2NHBoc$, 80%

Фустеро и дель Позо с коллегами использовали фосфазен P2-Et **IIa** в качестве активатора внутримолекулярного присоединения по Михаэлю между фрагментами енолята и винилсульфонамида в оптически активных субстратах **1.56** [53] (Схема 1.19). Для активации были использованы эквимолярные количества фосфазена P2-Et **IIa**, при этом для фосфазена P2-*t*-Bu **IIb** с объёмным *трет*-бутильным заместителем реакция не идёт. Присоединение протекает диастереоселективно с образованием хиральных бициклических сультамов **1.57** с сохранением оптической информации. В то же время для соединений **1.57a–d** наблюдается полная рацемизация. По-видимому, в этом случае ретро-*аза*-реакция Михаэля для субстратов **1.56** протекает быстрее, чем циклизация в продукт **1.57**, что приводит к потере оптической информации. Далее последовательные реакции Михаэля приводят к сультамам **1.57a–d** в рацемической форме.

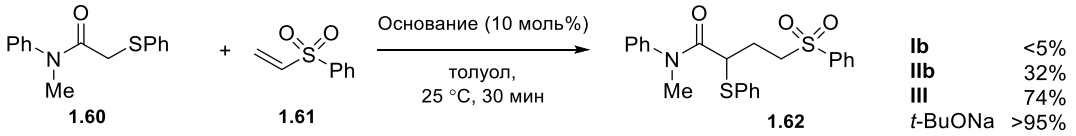
**Схема 1.19**




Группой Терада при разработке новых хиральных катализаторов на основе сильных оснований Бренстеда для активации пронуклеофилов с низкой кислотностью, таких как $\alpha$-тиоацетамиды (p*K*a ≅ 25 в ДМСО), были проведены пилотные эксперименты с использованием фосфазенов **Ib, IIb** и **III** [54] (Схема 1.20). Было установлено, что в реакции тиоацетамида **1.60** и фенилвинилсульфона **1.61** в присутствии наименее основного фосфазена P1-*t*-Bu **Ib** ($pK_{BH+}$ = 27.0) (Рис. 1.1) конверсия **1.60** составила <5%. С увеличением основности фосфазенов выход продукта повысился до 74%. Однако даже самый основный фосфазен P4-*t*-Bu **III** ($pK_{BH+}$ = 42.7) продемонстрировал эффективность

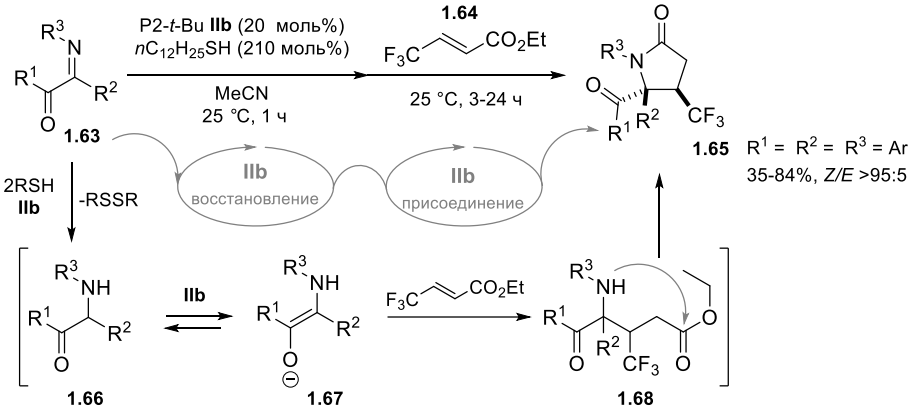
ниже, чем ионное основание *трет*-бутилат натрия, в присутствии которого конверсия амида **1.60** в целевое соединение **1.62** была >95%.

**Схема 1.20**



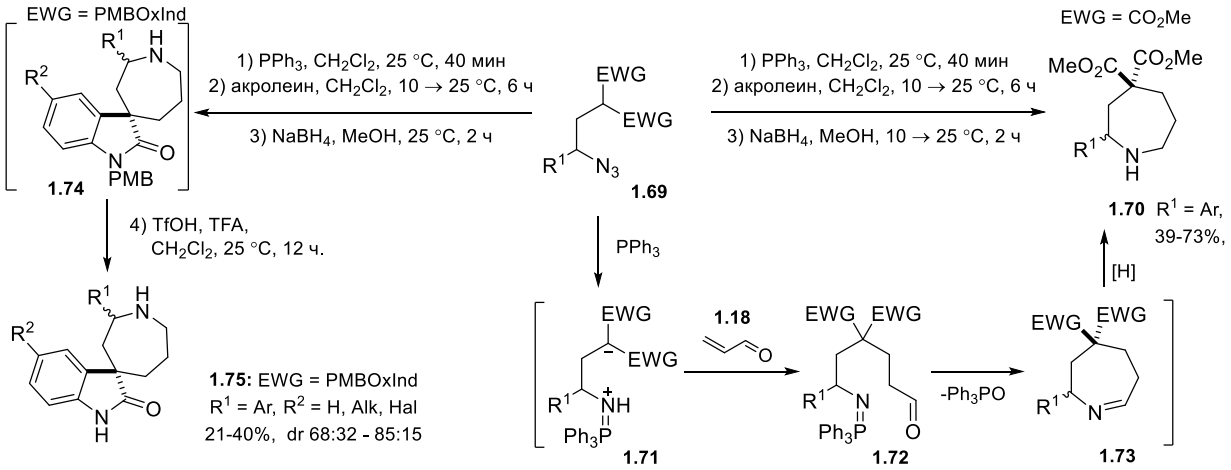

Теми же авторами была опубликована работа, в которой фосфазен катализирует два механистически различных процесса: восстановление иминового фрагмента в субстрате **1.63** и последующую реакцию Михаэля [55] (Схема 1.21). Среди использованных фосфазенов (**Ib, IIb** и **III**) лучший результат был получен для P2-*t*-Bu **IIb**. На первой стадии однореакторного процесса происходит восстановление иминокетона **1.63** *н*-додеканмеркаптаном-1 до $\alpha$-аминокетона **1.66**. К сожалению, авторам не удалось установить механизм восстановления. Дальнейшее присоединение енолята **1.67** к трифторкротонату **1.64** и последующая циклизация интермедиата **1.68** приводит к лактаму **1.65**.

**Схема 1.21**




В нашей научной группе был разработан метод построения азепанового цикла с помощью каскада реакций Штаудингера, Михаэля и *аза*-реакции Виттига исходя из азидов **1.69** [56, 57] (Схема 1.22). Фосфазены **1.71**, генерируемые из **1.69** на первой стадии, внутримолекулярно активируют пронуклеофильный центр для последующей реакции Михаэля с акролеином **1.18**. В то же время фосфазеновый фрагмент и как реагент вступает во внутримолекулярную *аза*-реакцию Виттига с карбонильной группой. Получаемые тетрагидроазепины **1.73** без выделения восстанавливают до азепанов **1.70** и **1.74**.

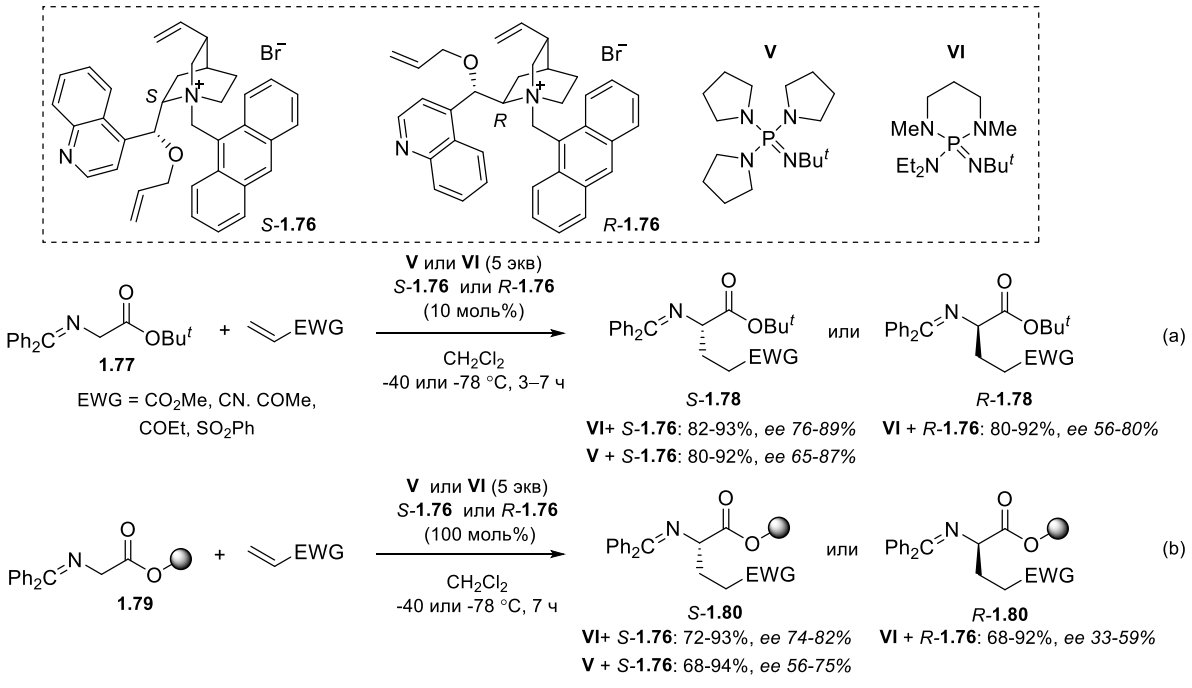
**Схема 1.22**




### 1.3.2. Асимметрические реакции, активируемые ахиральными фосфазенами

О'Доннелл с коллегами разработали ассиметрический синтез неприродных аминокислот на основе присоединения глицинимина **1.77** к акцепторам Михаэля [58] (Схема 1.23). Реакции проводились (a) в растворе или (b) твердофазно. Производные цинхонидина *S*-**1.76** и цинхонина *R*-**1.76** были использованы в качестве хиральных катализаторов фазового переноса, а фосфазены BTPP **V** и BEMP **VI** в качестве оснований. При использовании системы **VI** – *S*-**1.76** была достигнута самая высокая энантиоселективность как для жидкофазного, так и для твердофазного синтеза. При этом в случае твердофазного синтеза *S*-**1.76** или *R*-**1.76** использовались не в каталитических, а в эквимолярных количествах.

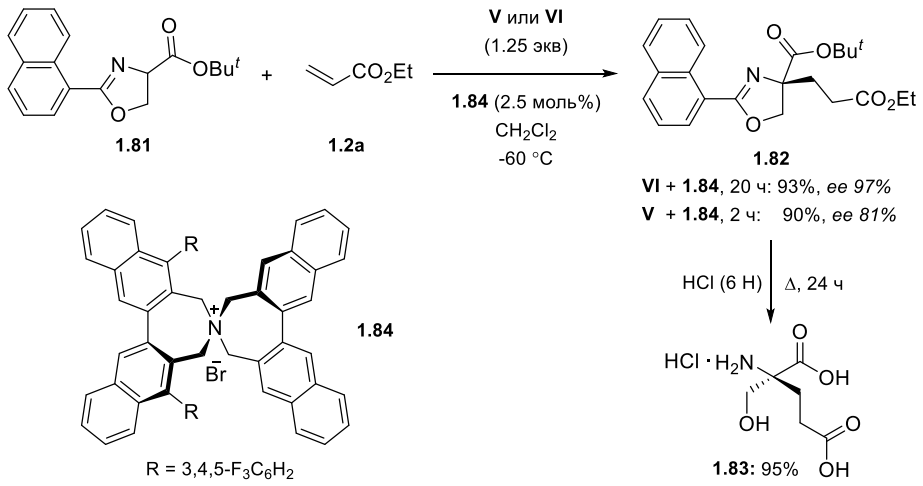
**Схема 1.23**




Такой же подход с использованием комбинации аммонийной соли и фосфазена был применён группой корейских исследователей для ассиметрического синтеза

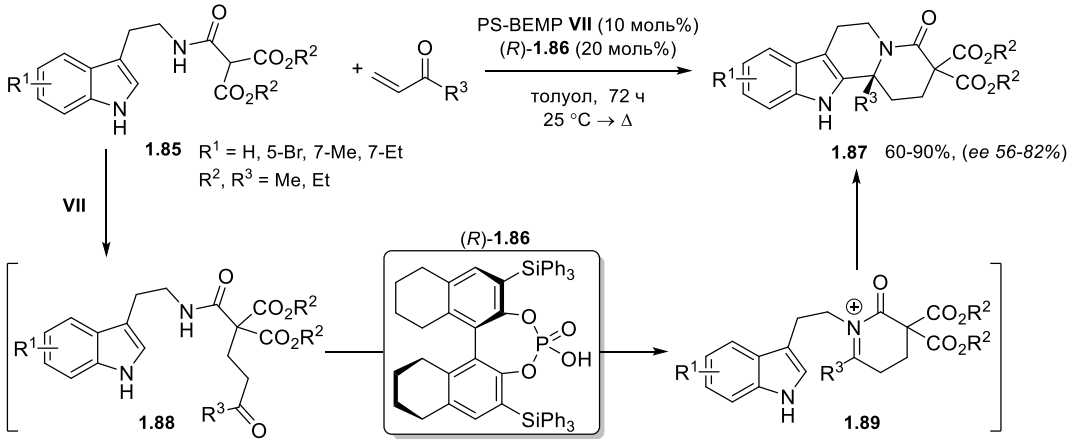
(2*S*)-$\alpha$-(гидроксиметил)глутаминовой кислоты **1.83** исходя из оксазолина **1.81** и акрилата **1.2a** [59] (Схема 1.24). В качестве хирального катализатора фазового переноса была выбрана аммонийная соль **1.84**, а в качестве оснований – протестированы фосфазены BTPP **V** и BEMP **VI**. Лучшая энантиоселективность была достигнута при использовании менее основного фосфазена **VI** (p$K_{BH+}$ 27.6 в MeCN). При этом скорость реакции была выше в присутствии фосфазена **V** (p$K_{BH+}$ 28.3 в MeCN).

**Схема 1.24**




Группа Диксона модифицировала разработанный ими каскадный процесс [50] (Схема 1.16) в энантиоселективный синтез $\beta$-карболинов **1.87**, включающий фосфазенкатализируемое присоединение по Михаэлю амидоэфиров **1.85** к винилкетонам и энантиоселективную кислотнокатализируемую *N*-ацилиминовую циклизацию [60] (Схема 1.25). Сочетание гомогенного кислотного и гетерогенного основного катализа позволяет, с одной стороны, проводить энантиоселективный синтез, с другой стороны, избежать взаимной дезактивации катализаторов. Это достигается различием в размерах молекул специально подобранной кислоты *R*-**1.86** и пор фосфазенового полимера PS-BEMP **VII**.

**Схема 1.25**

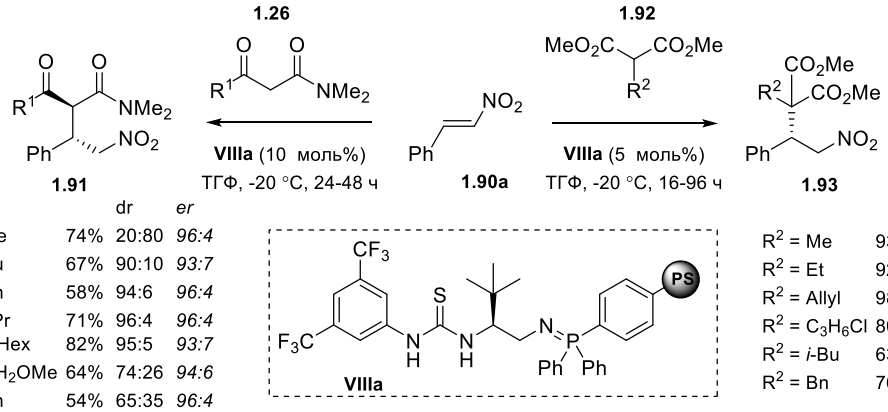


### 1.3.3. Асимметрические реакции, активируемые хиральными фосфазенами

#### 1.3.3.1. Катализаторы Диксона: бифункциональные иминофосфораны (BIMP)

В группе Диксона были разработаны хиральные фосфазеновые катализаторы нового типа, названные иммобилизованными бифункциональными иминофосфоранами (BIMP) [61]. Катализатор **VIIIa** имеет в своей структуре асимметрический центр, основный фрагмент фосфазена и кислотный фрагмент мочевины, благодаря чему может одновременно активировать как пронуклеофил, так и акцептор Михаэля (Схема 1.26). Было показано, что присоединение малонатов **1.92** и 1,3-кетамидов **1.26** к *β*-нитростиролу **1.90a** при катализе **VIIIa** приводит к продуктам **1.91** и **1.93** с хорошими выходами и стереоселективностью.

**Схема 1.26**

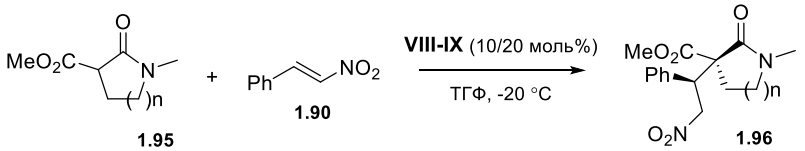


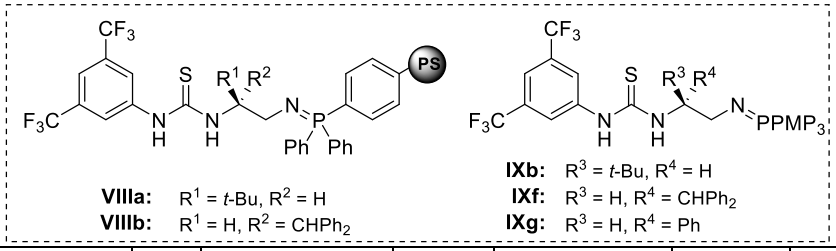

| | | dr | *er* |
|---|---|---|---|
| $R^1$ = Me | 74% | 20:80 | *96:4* |
| $R^1$ = Bu | 67% | 90:10 | *93:7* |
| $R^1$ = Bn | 58% | 94:6 | *96:4* |
| $R^1$ = *i*-Pr | 71% | 96:4 | *96:4* |
| $R^1$ = *c*-Hex | 82% | 95:5 | *93:7* |
| $R^1$ = $CH_2OMe$ | 64% | 74:26 | *94:6* |
| $R^1$ = Ph | 54% | 65:35 | *96:4* |
| $R^1$ = *t*-Bu | 70% | 75:25 | *95:5* |

| | | *er* |
|---|---|---|
| $R^2$ = Me | 93% | *98:2* |
| $R^2$ = Et | 92% | *97:3* |
| $R^2$ = Allyl | 98% | *96:4* |
| $R^2$ = $C_3H_6Cl$ | 80% | *98:2* |
| $R^2$ = *i*-Bu | 63% | *94:6* |
| $R^2$ = Bn | 76% | *94:6* |

Аналогичные катализаторы были исследованы в реакции присоединения циклических амидоэфиров **1.95** к *β*-нитростиролу **1.90a** [62] (Таблица 1.5). Было установлено, что при проведении реакции в присутствии иммобилизованных фосфазенов **VIIIa,b** стереоселективность процесса и выходы продуктов **1.96** ниже, чем в случае их растворимых аналогов **IXb,f,g**. При использовании разработанной стратегии был проведён формальный синтез (–)-накадомарина A, где ключевой стадией являлась фосфазенкатализируемая реакция Михаэля, в которой формируется 2 из 4 стереоцентров (Схема 1.27).

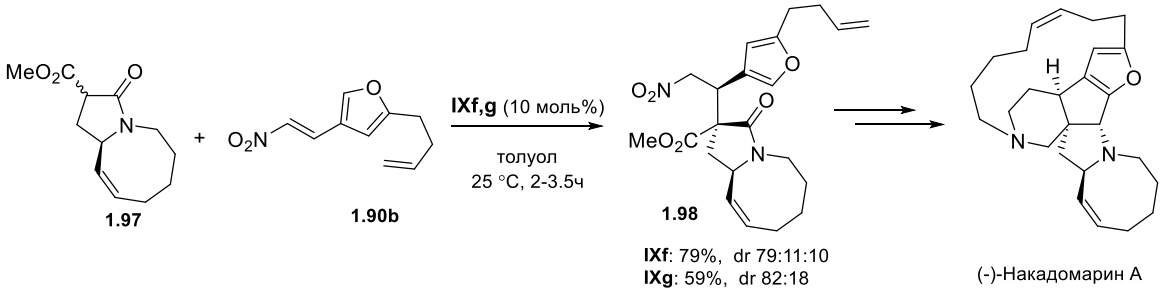
**Таблица 1.5**



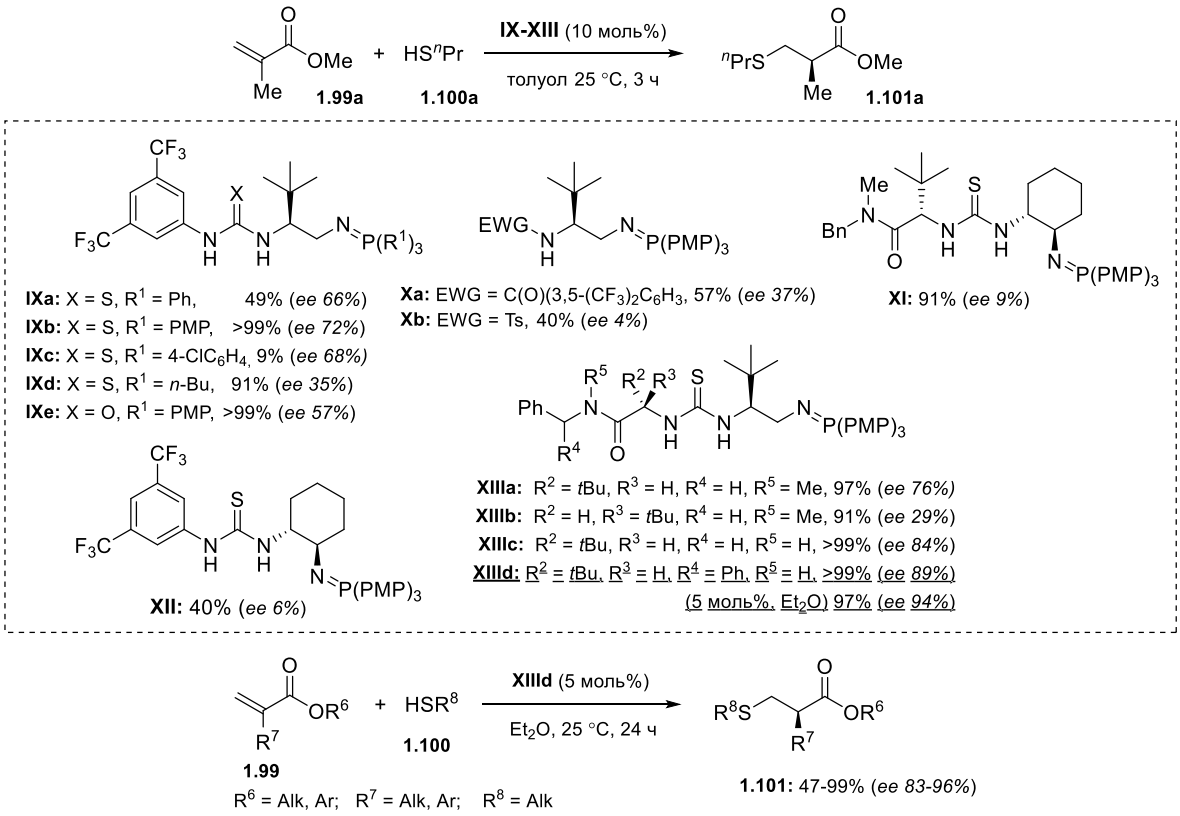

| № | VIII-IX | n | 1, (моль%) | t, ч | Выход, % | dr | *ee, %* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **IXb** | 1 | (20) | 0.25 | 97 | 86:14 | *84* |
| 2 | **IXf** | 1 | (20) | 2 | 95 | 88:12 | *92* |
| 3 | **VIIIb** | 1 | (20) | 3 | 78 | 79:21 | *78* |
| 4 | **IXb** | 2 | (10) | 10 | 98 | 74:26 | *92* |
| 5 | **IXb** | 2 | (10) | 22 | 78 | 80:20 | *91* |
| 6 | **VIIIa** | 2 | (10) | 16 | 69 | 76:24 | *92* |

**Схема 1.27**



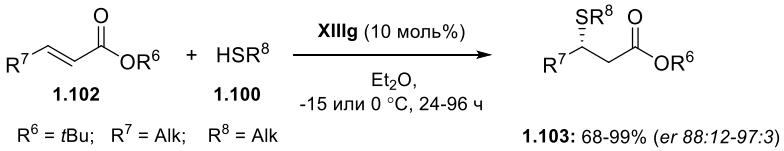

Кроме того, в группе Диксона синтезировали серию модифицированных катализаторов **IX–XIII** и разработали первый пример органокаталитической *сульфа*-реакции Михаэля [63] (Схема 1.28). Активность катализаторов была изучена в модельной реакции *н*-пропилтиола **1.100a** с метилметакрилатом **1.99a**. Лучшие результаты были получены при использовании катализатора **XIIId** (выход **1.101a** >99%, ее 89%) с двумя хиральными центрами, для которого удалось еще улучшить энантиоселективность (ее 94%) дополнительной оптимизацией условий. В оптимизированных условиях была синтезирована серия соединений **1.101** с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью. Было показано, что в декаграммовых синтезах можно уменьшать количество катализатора до 0.05 моль% с сохранением высоких выходов и энантиоселективности (85%, ее 90%).

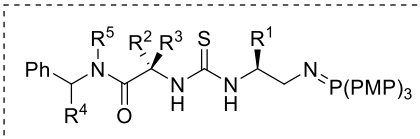
**Схема 1.28**




Разработанная методика была использована для проведения присоединения алкилтиолов **1.100** к менее реакционоспособным *β*-алкилзамещенным акрилатам **1.102** [64] (Схема 1.29). Поскольку в данном случае асимметрический центр создаётся на другом атоме углерода, ранее синтезированные иминофосфораны **XIIIa,c,d** оказались неэффективными. Тем не менее, энантиоселективность удалось улучшить при использовании катализатора **XIIIg** и *трет*-бутиловых эфиров *β*-алкилзамещенных акрилатов **1.102**. Таким образом, была синтезирована серия (*R*)-*β*-алкилтиозамещенных карбоксилатов **1.103** с высокой энантиоселективностью.

**Схема 1.29**



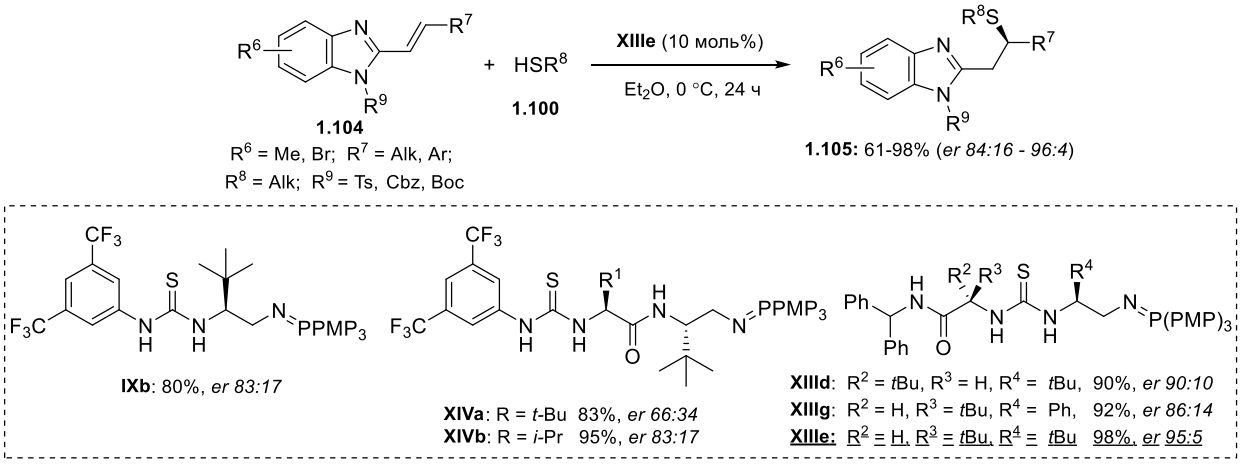
для $R^6$ = $R^7$= Me; $R^8$ = *n*-Pr

| | | выход | *er* |
|---|---|---|---|
| **XIIIa:** | $R^1$ = *t*Bu, $R^2$ = *t*Bu, $R^3$ = H, $R^4$ = H, $R^5$ = Me, | 98% | *55:45* |
| **XIIIc:** | $R^1$ = *t*Bu, $R^2$ = *t*Bu, $R^3$ = H, $R^4$ = H, $R^5$ = H, | 94% | *52:48* |
| **XIIId:** | $R^1$ = *t*Bu, $R^2$ = *t*Bu, $R^3$ = H, $R^4$ = Ph, $R^5$ = H, | 93% | *59:41* |
| **XIIIe:** | $R^1$ = *t*Bu, $R^2$ = H, $R^3$ = *t*Bu, $R^4$ = Ph, $R^5$ = H, | >99% | *75:25* |
| **XIIIf:** | $R^1$ = *t*Bu, $R^2$ = H, $R^3$ = *t*Bu, $R^4$ = H, $R^5$ = H, | 97% | *62:38* |
| **XIIIg:** | $R^1$ = Ph, $R^2$ = H, $R^3$ = *t*Bu, $R^4$ = Ph, $R^5$ = H, | >99% | *81:19* |
| | | 94% | *97:3* |

$R^6$ = *t*Bu

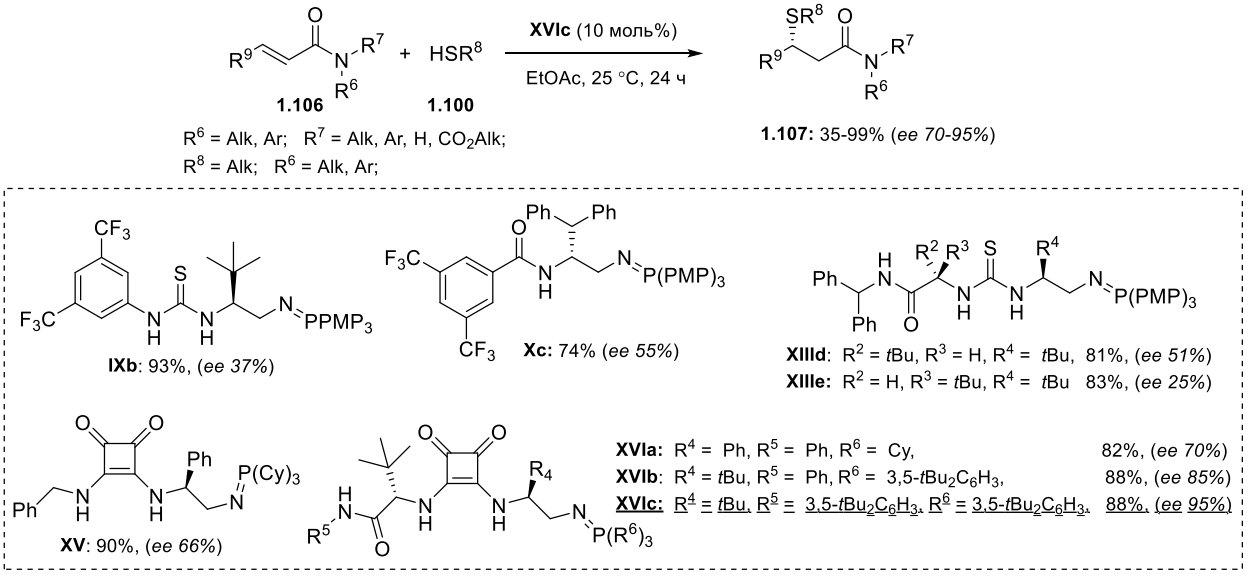
Аналогичная *сульфа*-реакция Михаэля была проведена между тиолами **1.100** и алкенилбензимидазолами **1.104** – соединениями, изоэлектронными $\alpha,\beta$-непредельным карбонильным соединениям [65] (Схема 1.30). Лучшие результаты были получены при использовании фосфазена **XIIIe**, с которым была синтезирована серия хиральных бензимидазолов **1.105**.

**Схема 1.30**



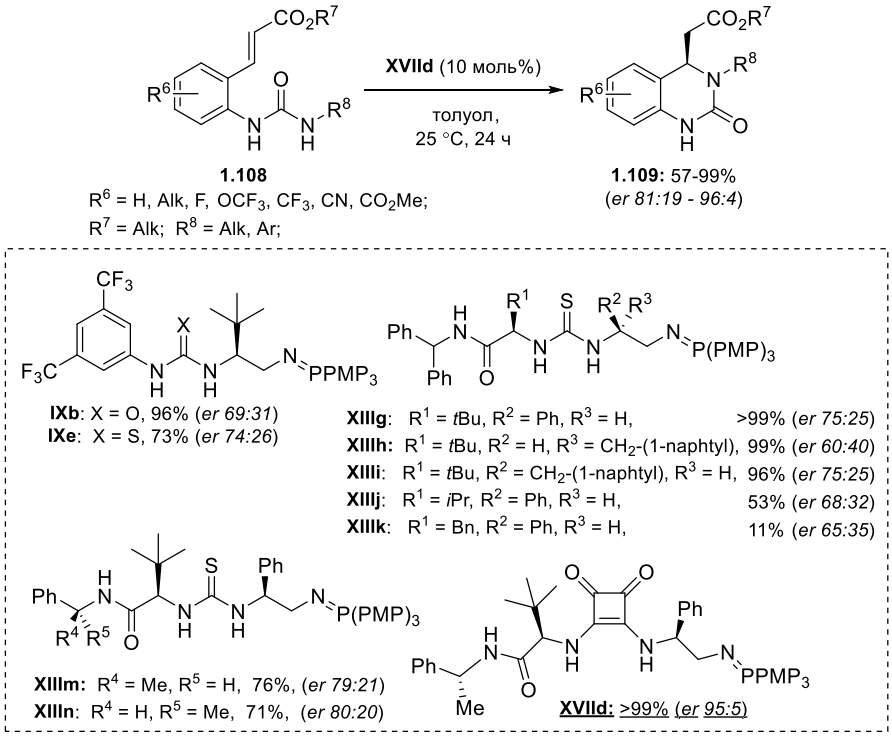

Разработанные ранее фосфазеновые катализаторы на основе мочевины оказались неэффективны для энантиоселективного присоединения тиолов **1.100** к менее реакционоспособным $\beta$-замещенным акриламидам **1.106** [66] (Схема 1.31). Для решения этой проблемы группа Диксона предложила использовать фосфазеновые катализаторы **XV, XVI** на основе более кислого скуарамида. При использовании в модельной реакции катализатора **XVIc**, содержащего два асимметрических центра, была достигнута самая высокая энантиоселективность. Поэтому с его участием была получена серия соединений **1.107** с выходами от удовлетворительных до количественных и высокой энантиоселективностью.

**Схема 1.31**



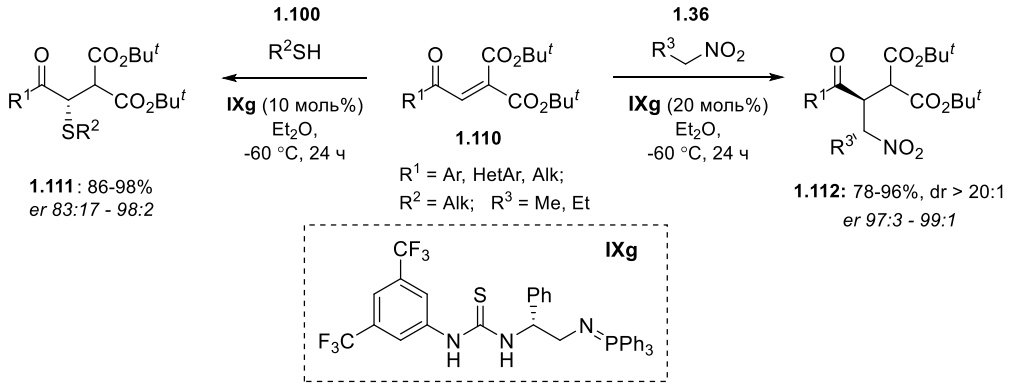
Каталитические возможности бифункциональных фосфазенов в *аза*-реакции Михаэля были показаны на примере трансформации производных мочевины **1.108** в оптически активные гидрохиназолоны **1.109** [67] (Схема 1.32). Высокая энантиоселективность (*er 95:5*) была достигнута при использовании катализатора **XVIId** – также производного скуарамида, но уже с тремя оптическими центрами. Таким способом удалось активировать довольно слабый *N*-нуклеофильный центр в фраменте мочевины в соединениях **1.108** и получить гидрохиназолоны **1.109** с хорошими выходами и энантиоселективностью.

**Схема 1.32**



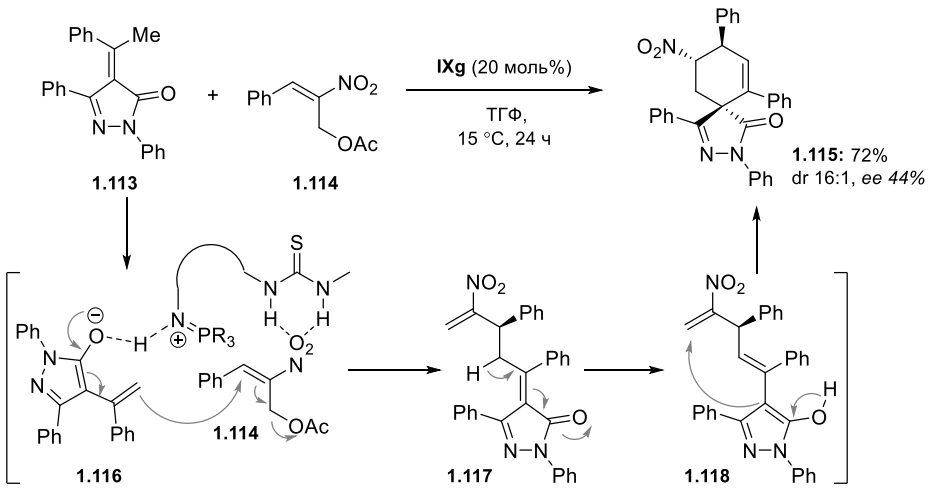

Группой Джонсона была разработана реакция регио- и стереоселективного присоединения алкилтиолов **1.100** к *γ*-оксоакрилатам **1.110** – акцепторам Михаэля с двумя реакционными центрами [68] (Схема 1.33). Такие акцепторы Михаэля высоко электрофильны и пространственно загружены, что позволяет проводить реакцию в присутствии одного из самых простых бифункциональных фосфазенов **IXg** с высокой эффективностью и энантиоселективностью. *S*-Нуклеофил атакует пространственно менее загруженный атом углерода двойной связи, что приводит к региоселективному образованию продуктов **1.111**. Кроме того, было показано, что нитроалканы **1.36** также вступают в реакцию Михаэля с *γ*-оксоакрилатами **1.110** с высокой регио- и стереоселективностью, давая продукты **1.112** [69]. В случае нитроэтана образуется один из возможных диастереомеров с высокой оптической чистотой.

**Схема 1.33**




Лиу и соавторы использовали бифункциональный фосфазен **IXg** в синтезе спиросочлененного пиразолона **1.115** из пиразолона **1.113** и нитростирола **1.114** [70] (Схема 1.34). Как полагают авторы, на первой стадии фосфазен **IXg** как основание инициирует образование сопряженного *γ*-енолята **1.116**, который стереоселективно атакует нитроалкен **1.114**. За счет элиминирования ацетат-иона в интермедиате **1.117** образуется внутренний акцептор Михаэля, который реагирует с фрагментом енолята в интермедиате **1.118**, что приводит к спиропиразолону **1.115**. Поскольку в реакции образуется сразу три ассиметрических центра, при использовании фосфазена **IXg** не удается достичь высокой энантиоселективности (*ee 44%*), хотя образуется преимущественно один диастереомер **1.115** (dr 16:1) с выходом 72%.

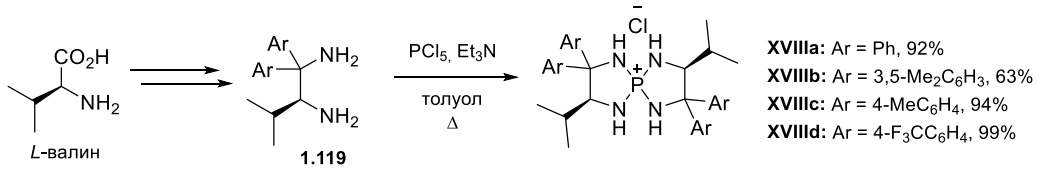
**Схема 1.34**




### 1.3.3.2. Катализаторы Ooи: P-центрированные [5.5]-спироциклы

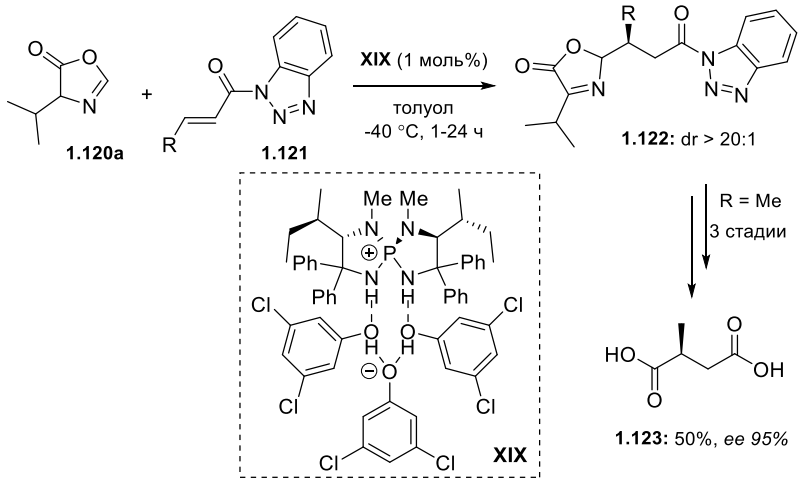
В группе Ooи были разработаны хиральные фосфазеновые катализаторы **XVIII** нового типа с *P*-центрированной [5.5]-спироциклической структурой [71] (Схема 1.35). Первые катализаторы такого типа были синтезированы в виде фосфониевых солей исходя из *L*-валина. В дальнейшем были получены аналогичные структуры на основе *L*-изолейцина.

**Схема 1.35**




Позже было установлено, что при обработке солей **XVIII** щелочами в присутствии фенолов образуется супромолекулярная структура **XIX**, организованная фосфониевым катионом, двумя молекулами фенола и фенолятом за счёт межмолекулярных водородных связей [72, 73] (Схема 1.36). Катализатор **XIX** был успешно использован для асимметрического присоединения азлактона **1.120a** к акцепторам Михаэля **1.121**. Продукты реакции **1.122**, полученные с высокими выходами и оптической чистотой, легко трансформируются в производные янтарной кислоты **1.123**.

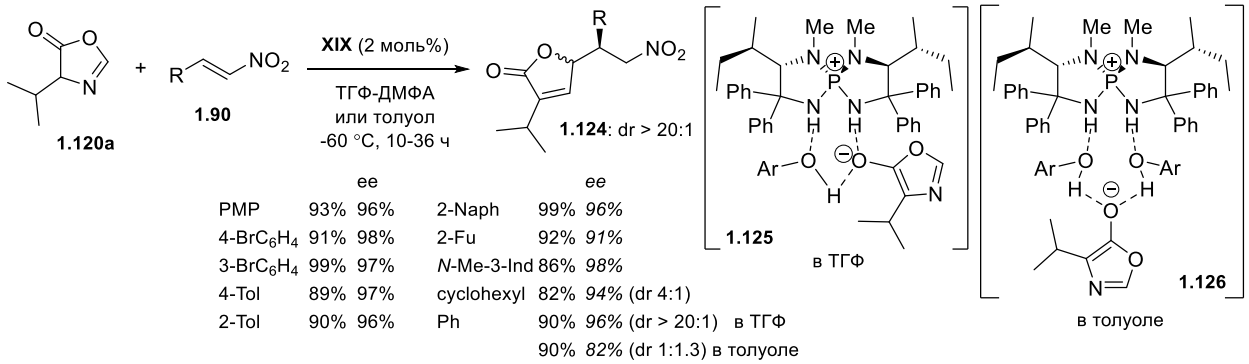
**Схема 1.36**




| R | | *ee* |
|---|---|---|
| PMP | 98% | *97%* |
| 4-$BrC_6H_4$ | 98% | *98%* |
| 2-$MeC_6H_4$ | 90% | *93%* |
| 3-$BrC_6H_4$ | 96% | *95%* |
| 1-Naph | 91% | *95%* |
| 2-Fu | 91% | *96%* |
| Me | 97% | *96%* |
| *n*-$C_5H_{11}$ | 96% | *95%* |
| $Ph(CH_2)_2$ | 92% | *96%* |
| cyclohexyl | 93% | *98%* |

Также было показано, что **XIX** эффективно катализирует аналогичную реакцию Михаэля азлактона **1.120a** с *β*-замещенными нитроэтиленами **1.90** [74] (Схема 1.37). Авторы полагают, что енолят азлактона **1.120a** может занимать место фенолят иона при проведении реакции в толуоле (**1.126**), тогда как при использовании ТГФ енолят координируется напрямую с фосфониевым ионом (**1.126**), что обеспечивает больший стереоконтроль.

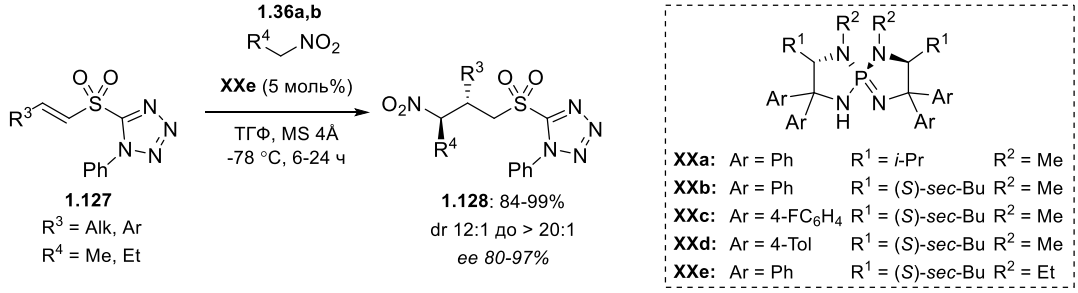
**Схема 1.37**




| | ee | | | ee | |
|---|---|---|---|---|---|
| PMP | 93% | 96% | 2-Naph | 99% | *96%* |
| 4-$BrC_6H_4$ | 91% | 98% | 2-Fu | 92% | *91%* |
| 3-$BrC_6H_4$ | 99% | 97% | *N*-Me-3-Ind | 86% | *98%* |
| 4-Tol | 89% | 97% | cyclohexyl | 82% | *94%* (dr 4:1) |
| 2-Tol | 90% | 96% | Ph | 90% | *96%* (dr > 20:1) в ТГФ |
| | | | | 90% | *82%* (dr 1:1.3) в толуоле |

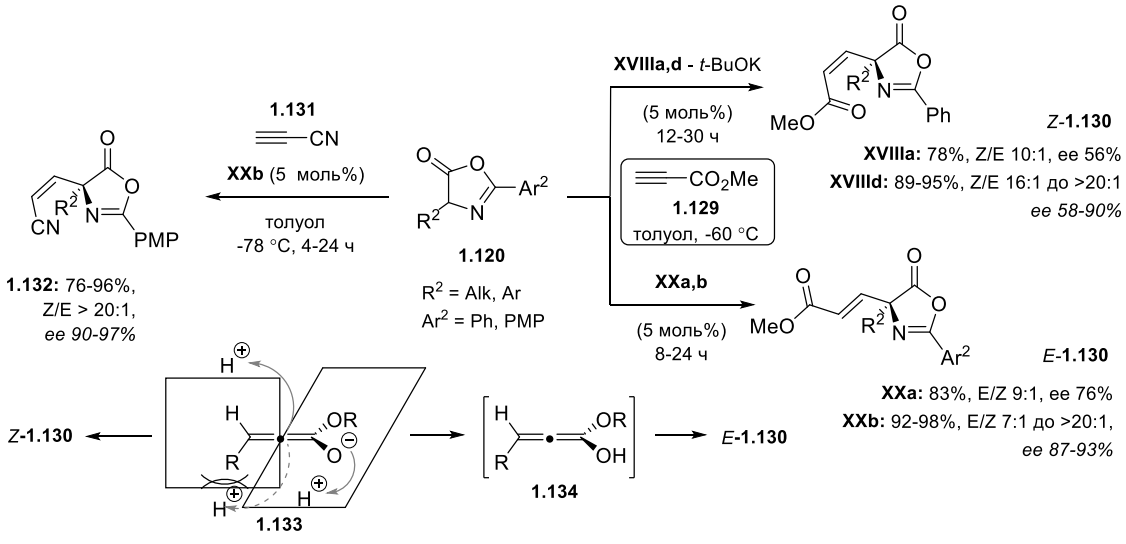
Те же авторы разработали метод сопряженного присоединения нитроалканов **1.36** к *β*-замещенным винилсульфонам **1.127** [75] (Схема 1.38). В данной реакции в качестве катализаторов были использованы свободные фосфазены **XX**, обеспечившие высокую диастерео- и энантиоселективность образования продуктов **1.128**.

**Схема 1.38**



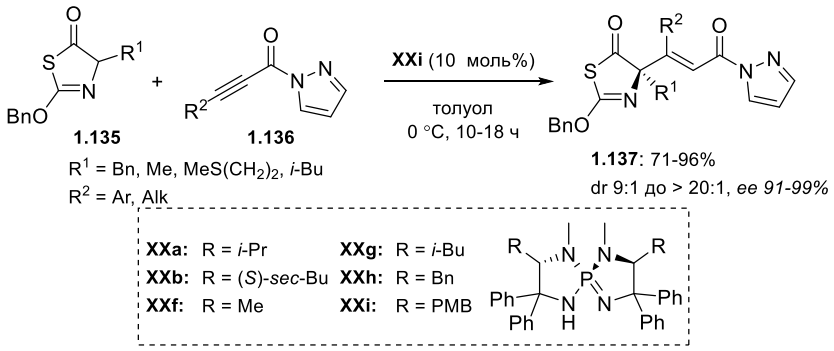

Также группой Оои был разработан метод стереодивергентного присоединения азлактонов **1.120** к метилпропиолату **1.129** [76] (Схема 1.39). Было установлено, что при использовании в качестве катализаторов фозфазеновых солей **XVIIIa,d** продукты **1.130** образуются преимущественно в виде *Z*-изомеров. В то же время использование свободных фосфазенов **XXa,b** приводит к образованию преимущественно *E*-**1.130**. По-видимому, *C*-протонирование промежуточно образующегося алленового енолята **1.133** осуществляется как кинетически контролируемый процесс с пространственно наименее загруженной стороны, что приводит к образованию *Z*-**1.130.** *E*-Селективность авторы объясняют конкурентным *O*-протонированием (**1.134**) и последующим [1,3]-прототропным сдигом, приводящим к термодинамически более выгодному изомеру. Это предположение хорошо согласуется с *Z*-селективным присоединением азлактонов **1.120** к цианоацетилену **1.131** в присутствии фосфазенов **XXa,b**. При этом осуществляется кинетически контролируемое *C*-протонирование, поскольку вклад *N*-протонирования незначителен.

**Схема 1.39**



Разработанный метод асимметрического присоединения енолятов к терминальным алкинам был распространён на дизамещенные алкины **1.136** [77] (Схема 1.40). В отличие от многих работ, где используются алкины с двумя акцепторными группами, в данной работе были изучены алкины **1.136** с одним донорным и одним акцепторным заместителями. Продукты **1.137** были получены в виде *E*-изомеров с высокими выходами, диастерео- и энантиоселективностью.

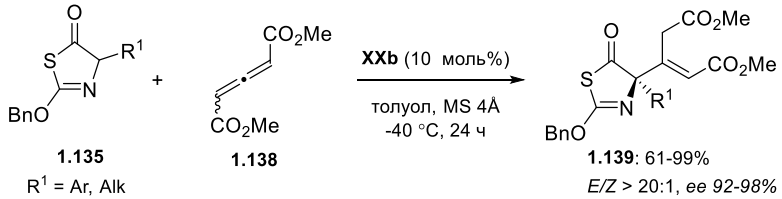
**Схема 1.40**




Симон и Патон детально исследовали механизм фосфазенкаталируемого присоединения енолятов к алкинам квантовохимическими методами [78]. Авторы полагают, что фосфазен одновременно активирует и донор, и акцептор Михаэля. Стереодивергентность присоединения метилпропиолата **1.129** связана с разным расположением хиральных центров в катализаторах **XVIII** и **XX**, и 1,3-сдвиг не играет существенной роли. Геометрия цианоацетилена и отсутствие в нём боковых групп способствуют *Z*-селективности даже при использовании катализаторов **XXa,b**. В противоположность, именно эти факторы способствуют образованию только *E*-изомеров соединений **1.137**.

Каталитические возможности спирофосфазенов **XX** были также продемонстрированы на примере реакций азтиолактонов **1.135** с аллен-1,3-дикарбоксилатом **1.138** [79] (Схема 1.41). Реакция протекает региоселективно по центральному атому **1.138** и приводит к образованию продукта **1.139** преимущественно в виде *E*-изомера с хорошей оптической чистотой.

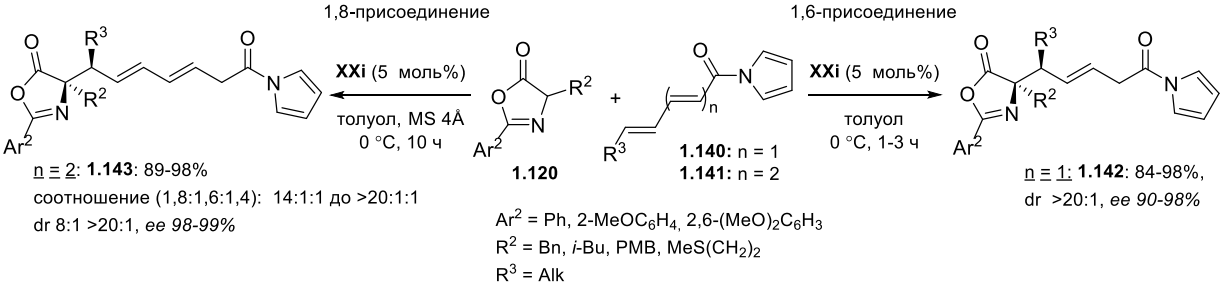
**Схема 1.41**




Далее Ооои с соавторами была показана эффективность *P*-спирофосфазенов **XX** в реакциях сопряженного 1,6- и 1,8-присоединения азлактонов **1.120** к соответствующим акцепторам Михаэля **1.140** и **1.141** [80] (Схема 1.42). Наилучшие результаты были

получены в присутствии фосфазена **XXi**. Для диенов **1.140** реакции протекают регио-, диастерео- и энантиоселективно с образованием одного из четырёх возможных оптических изомеров **1.142**. При этом образования продуктов 1,4-присоединения обнаружено не было. При введении в аналогичные реакции триенов **1.141** происходит преимущественное образование продуктов 1,8-присоединения **1.143**, тогда как продукты 1,4- и 1,6-присоединения образуются в следовых количествах. Продукты **1.143** образуются с высокой оптической чистотой (ее 98–99%).

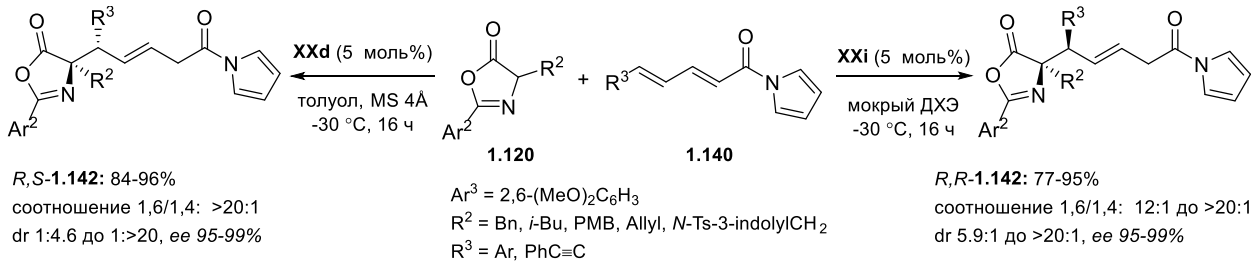
**Схема 1.42**



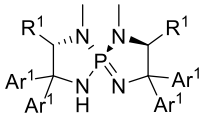

Причины наблюдаемой регио- и стереоселективности 1,6- и 1,8-присоединения были изучены квантовохимическими методами [81]. Скорость и стереоопределяющей стадией является образование связи C–C, для которого переходное состояние представляет собой комплекс акцептора Михаэля, енолят-аниона и фосфониевого катионана. Высокая 1,6- и 1,8-селективность присоединения обясняется выгодностью сохранения сопряженной системы в акцепторе Михаэля при атаке енолята. Стерическое отталкивание вместе с узким и жестким хиральным пространством, образованным четырьмя арильными группами фосфазена **XX**, обеспечивают наблюдаемую энантиоселективность. Последующее протонирование $\alpha$-углеродного атома енолята энергетически более выгодно, чем протонирование $\gamma$-углерода.

Позже была показана возможность стереодивергентного синтеза соединений **1.142** [82] (Схема 1.43). Путём варьирования фосфазенов (**XXd** или **XXi**) можно получать разные стереоизомеры *RS*-**1.142** или *RR*-**1.142**. При этом заместитель $R^1$ в фосфазене играет ключевую роль в стереохимическом результате 1,6-присоединения, что было подтверждено квантовохимическими расчетами.

**Схема 1.43**



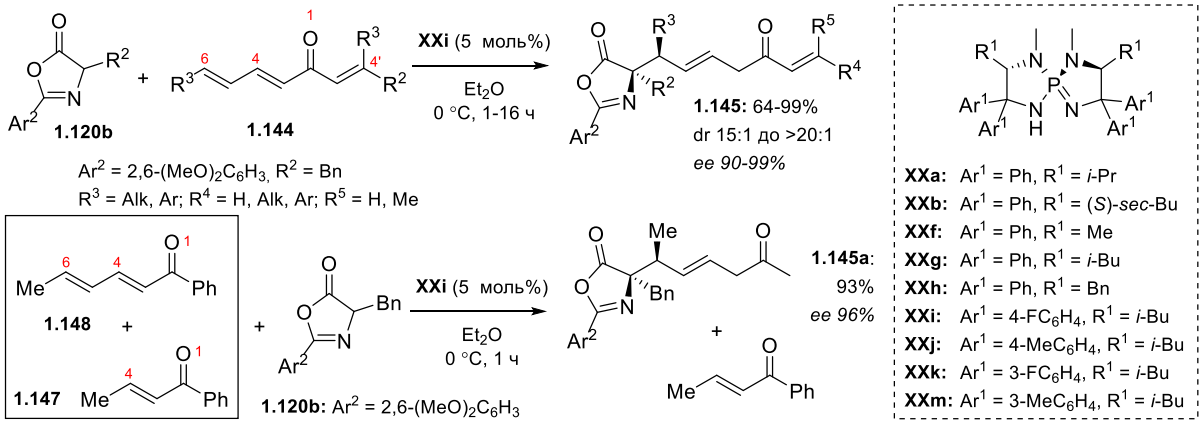

| | | RR:RS | ee |
|---|---|---|---|
| XXb: | Ar$^1$ = Ph, R$^1$ = (*S*)-*sec*-Bu | 1:8.1 | *95%* |
| XXc: | Ar$^1$ = 4-FC$_6$H$_4$, R$^1$ = (*S*)-*sec*-Bu | 1:7.0 | *97%* |
| XXd: | Ar$^1$ = 4-MeC$_6$H$_4$, R$^1$ = (*S*)-*sec*-Bu | 1:>20 | *98%* |
| XXh: | Ar$^1$ = Ph, R$^1$ = Bn | 1:8.3 | *81%* |



| | | RR:RS | ee |
|---|---|---|---|
| XXa: | Ar$^1$ = Ph, R$^1$ = *i*-Pr | 3.5:1 | *93%* |
| XXg: | Ar$^1$ = Ph, R$^1$ = *i*-Bu | 7.2:1 | *99%* |
| XXi: | Ar$^1$ = 4-FC$_6$H$_4$, R$^1$ = *i*-Bu | >20:1 | *99%* |
| XXj: | Ar$^1$ = 4-MeC$_6$H$_4$, R$^1$ = *i*-Bu | 3.2:1 | *98%* |

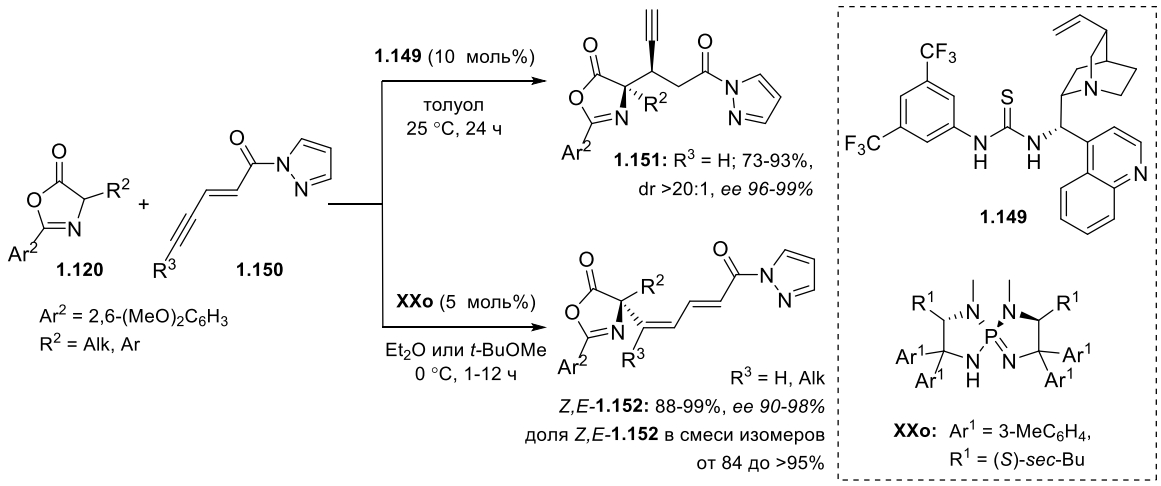
Взаимодействие азлактонов **1.120** и диенилвинилкетонов **1.144** вызывает интерес, поскольку появляется еще одно конкурентное направление сопряженного присоединения. Группой Ooи было показано, что реакция таких субстратов в присутствии фосфазеновых катализаторов **XX** приводит исключительно к продукту сопряженного 1,6-присоединения **1.145** с высокой стереоселективностью [83] (Схема 1.44). Лучшие результаты были получены при использовании фосфазена **XXi**. Необходимо отметить, что 1,6-присоединение является предпочтительным даже в присутствии внешнего электрофила – *транс*-кротонофенона **1.147**.

**Схема 1.44**




На основе сопряженного присоединения азлактонов **1.120** в присутствии фосфазенов к акцепторам Михаэля **1.150**, содержащим сопряженную систему тройной и двойной связей, был разработан способ дивергентного синтеза производных азлактонов **1.151** и **1.152** [84] (Схема 1.45). Регио- и стереоселективное 1,4-присоединение проводится в присутствии катализатора **1.149**, тогда как 1,6-присоединение катализируется фосфазеном **XXo**, для которого наблюдается высокая энантиоселективность реакции.

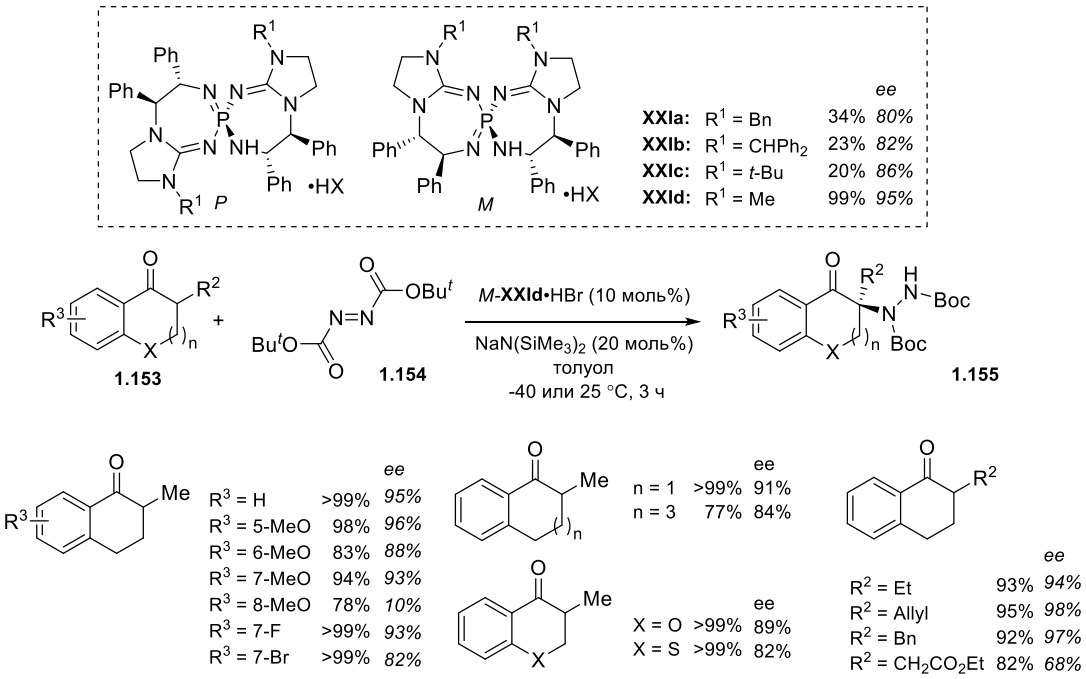
**Схема 1.45**




### 1.3.3.3. Катализаторы Терада: *P*-центрированные [7.7]-спироциклы

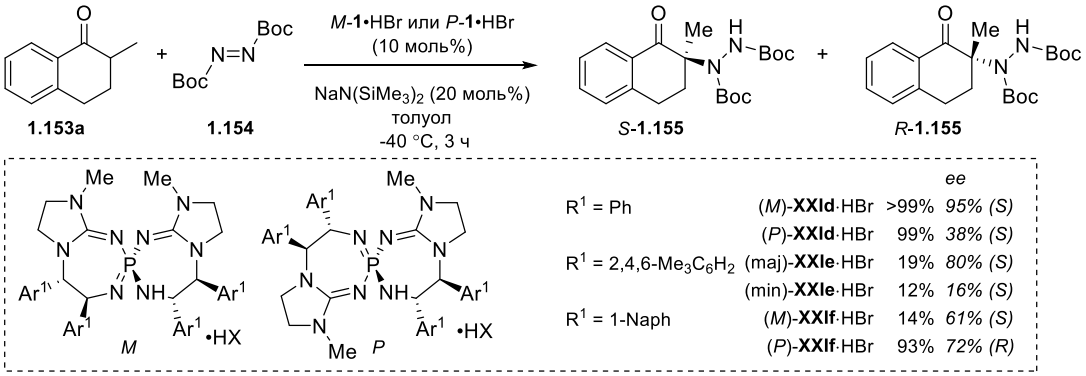
Группой Терада были синтезированы бис(гуанидино)иминофосфораны **XXI** обладающие *P*-спиро-хиральностью [85] (Схема 1.46). Эти соединения, выделенные в виде солей, были успешно использованы при аминировании тетралонов **1.153** *трет*-бутоксиазодикарбоксилатом **1.154** – *аза*-аналогом акцепторов Михаэля. Оба изомера фосфазенов **XXI** проявляют каталитическую активность, однако стереоселективность наблюдалась только для изомеров *M*-**XXI**. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора соли *M*-**XXId**·HBr. В оптимизированных условиях была синтезирована серия соединений **1.155** с высокими выходами и энантиоселективностью. Исключение составил 8-метоксизамещенный тетралон **1.155** (*ee 10%*). По-видимому, близкое расположение метокси-группы к карбонильному кислороду не позволяет принять нужную конформацию еноляту в сайте связывания катализатора.

**Схема 1.46**



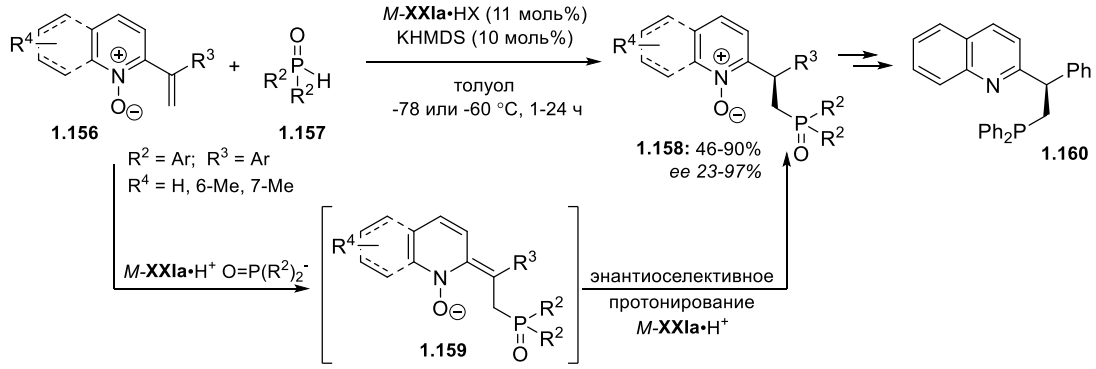

Позже авторы попытались повысить энантиоселективность реакции заменив фенильные группы в фосфазене **XXId** на более объёмные арильные заместители [86] (Схема 1.47). Было обнаружено, что при замене фенильной группы на 1-нафтильную увеличивается энантиоселективность реакции в присутствии *P*-изомера **XXIf**. Причем образуется ранее не полученный энантиомер *R*-**1.155**.

**Схема 1.47**




Фосфазен **XXIa** был использован в *фосфа*-реакции Михаэля диарилфосфиноксидов **1.157** с нетипичными акцепторами Михаэля – 2-винилпиридин- и хинолин-*N*-оксидами **1.156** [87] (Схема 1.48). Реакция идёт через прохиральный псевдоенолят **1.159**, протонирование которого сопряженной кислотной формой фосфазена **XXIa** протекает энантиоселективно. Практическая значимость разработанного метода была показана на примере синтеза фосфина **1.160** – востребованного хирального *P,N*-бидентатного лиганда для металлокомплексного катализа.

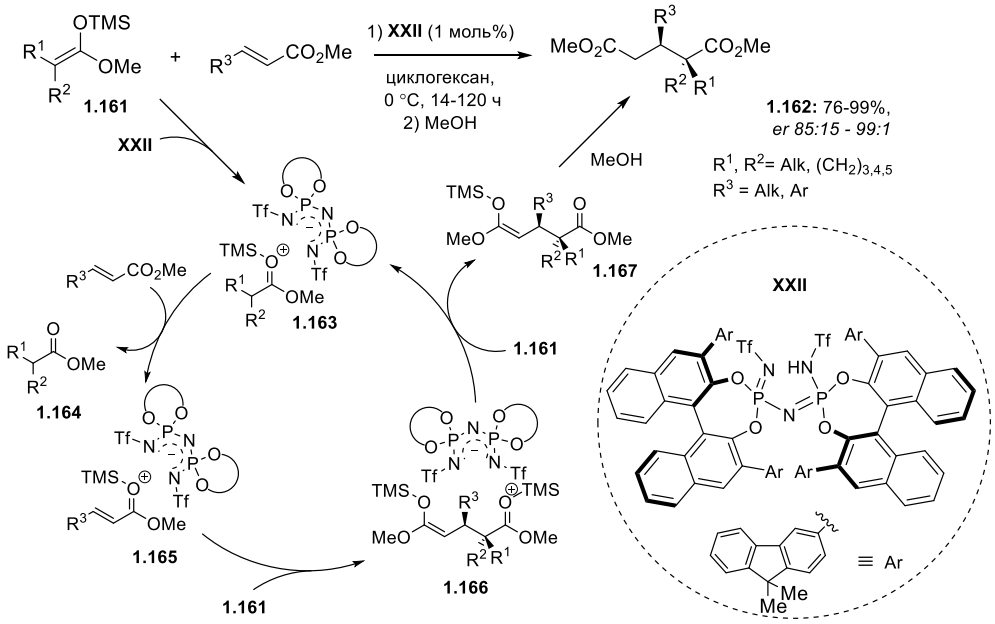
**Схема 1.48**




### 1.3.4. Другие реакции

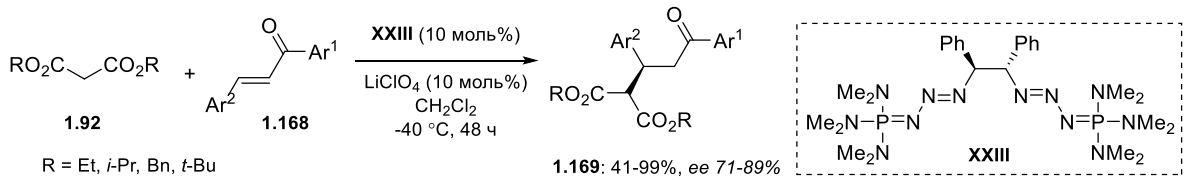
Группа Листа синтезировала хиральный имидодифосфоримидат **XXII** для катализа реакции Мукаямы-Михаэля [88] (Схема 1.49). В качестве нуклеофилов в реакции вступают триметилсилиловые ацетали **1.161**. Реакция идёт с высокой энантиоселективностью благодаря наличию двух фрагментов BINOL в структуре фосфазена **XXII**. В отличие от предыдущих реакций, в данном случае катализ осуществляется ионной парой **1.163** – кислотой Льюиса, а фосфазеновый противоион, участвуя во всех стадиях каталитического цикла, осуществляет стереоконтроль.

**Схема 1.49**




Интересный пример каталитической реакции Михаэля был опубликован Нака и Кондо с соавторами, когда в качестве катализатора вместе с $LiClO_4$ использовали оптически активный фосфазид **XXIII** – предшественник фосфазенов в реакции Штаудингера [89] (Схема 1.50). Присоединение производных малонового эфира **1.92** к халконам **1.168** происходит энантиоселективно, давая продукты **1.169** с хорошими выходами. Стоит отметить, что для более кислых 1,3-кетоэфиров **1.15** и 1,3-дикетонов реакция не идёт, а присоединение малононитрила протекает нестереоселективно.

**Схема 1.50**



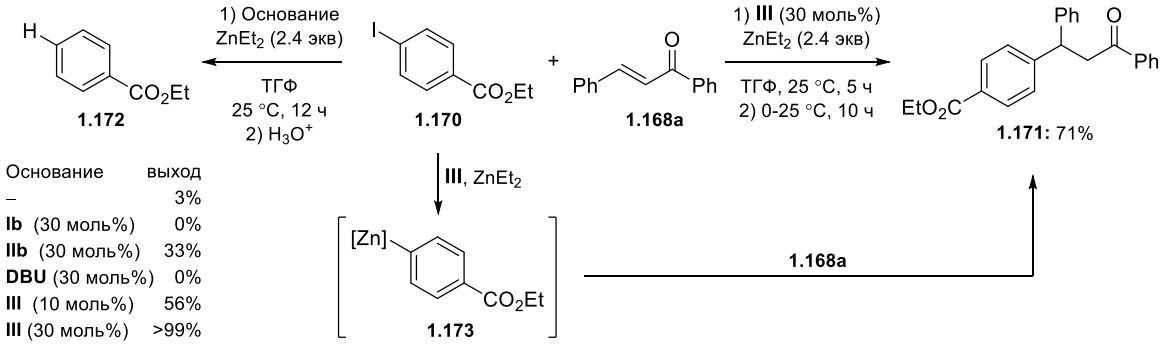

R = Et, *i*-Pr, Bn, *t*-Bu

$Ar^1$ = Ph, 4-$ClC_6H_4$

$Ar^2$ = Ph, 4-Tol, PMP, 4-$FC_6H_4$, 4-$ClC_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$, 2-$ClC_6H_4$, 2-Fu, 2-Py

Этой же группой японских учёных был представлен ещё один пример нестандартной реакции сопряжённого присоединения, катализируемого фосфазенами [90]. На первой стадии данной реакции происходит генерирация *in situ* цинкорганического соединения **1.173**, которое в качестве нуклеофила участвует в реакции Михаэля с халконом **1.168a** (Схема 1.51). Несмотря на отсутсвие енолизуемого пронуклеофильного центра, фосфазен **III** катализирует присоединение цинкорганического соединения **1.173** к халкону **1.168a**, тогда как без фосфазена реакция Михаэля не идёт. При этом фосфазен **III** также играет значительную роль в обмене иода на цинк: отсутствие фосфазена или замена его на менее осн*о*вные аналоги приводит к ухудшению эффективности обмена, что косвенно подтверждается получением этилбензоата **1.172**.

**Схема 1.51**

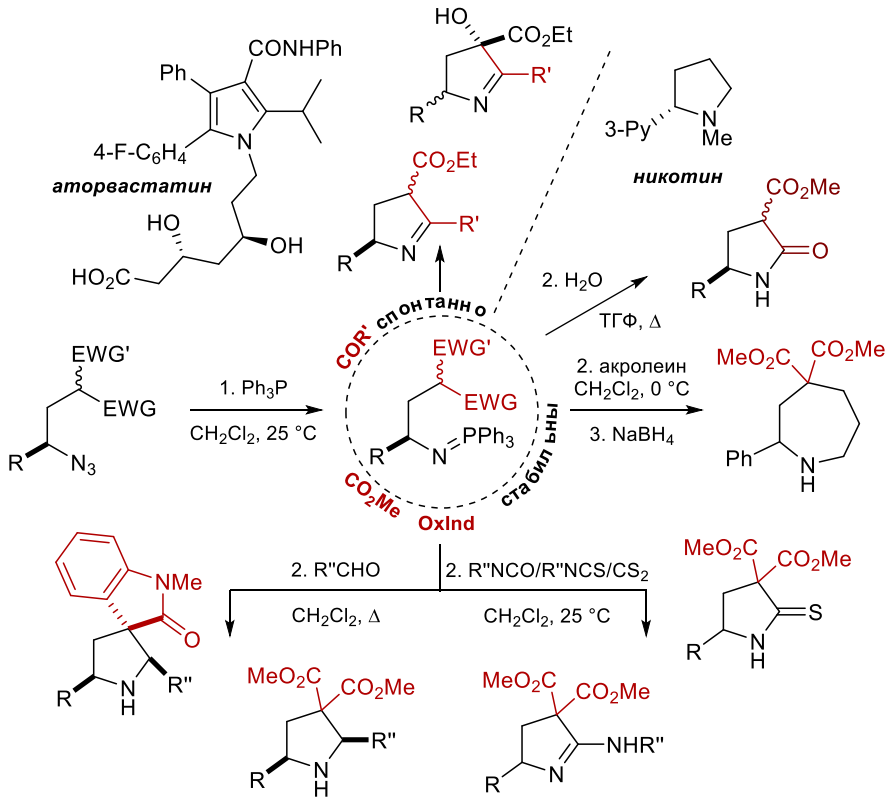



| Основание | выход |
|---|---|
| – | 3% |
| **Ib** (30 моль%) | 0% |
| **IIb** (30 моль%) | 33% |
| **DBU** (30 моль%) | 0% |
| **III** (10 моль%) | 56% |
| **III** (30 моль%) | >99% |

# 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В нашей научной группе активно изучаются γ-азидокарбонильные соединения и их аналоги, синтезируемые с помощью реакции нуклеофильного раскрытия Д-А циклопропанов азид-ионом. Дальнейшие трансформации таких азидов открывают возможности для получения разнообразных *N*-содержащих ациклических и циклических структур, включая физиологически активные соединения. На основе превращений функционализированных азидов с использованием последовательности реакций Штаудингера/*аза*-Виттига, были разработаны подходы к различным *аза*-гетероциклам, в первую очередь производным пирролидина (Схема 2.1). Было установлено, что фосфазены, генерируемые из γ-азидокетонов, претерпевают спонтанную внутримолекулярную реакцию *аза*-Виттига [91]. В то же время фосфазены, содержащие малонильную группу либо фрагмент оксиндола, относительно стабильны и могут быть введены в реакцию *аза*-Виттига с внешними активными карбонильными соединениями [17, 92, 93].

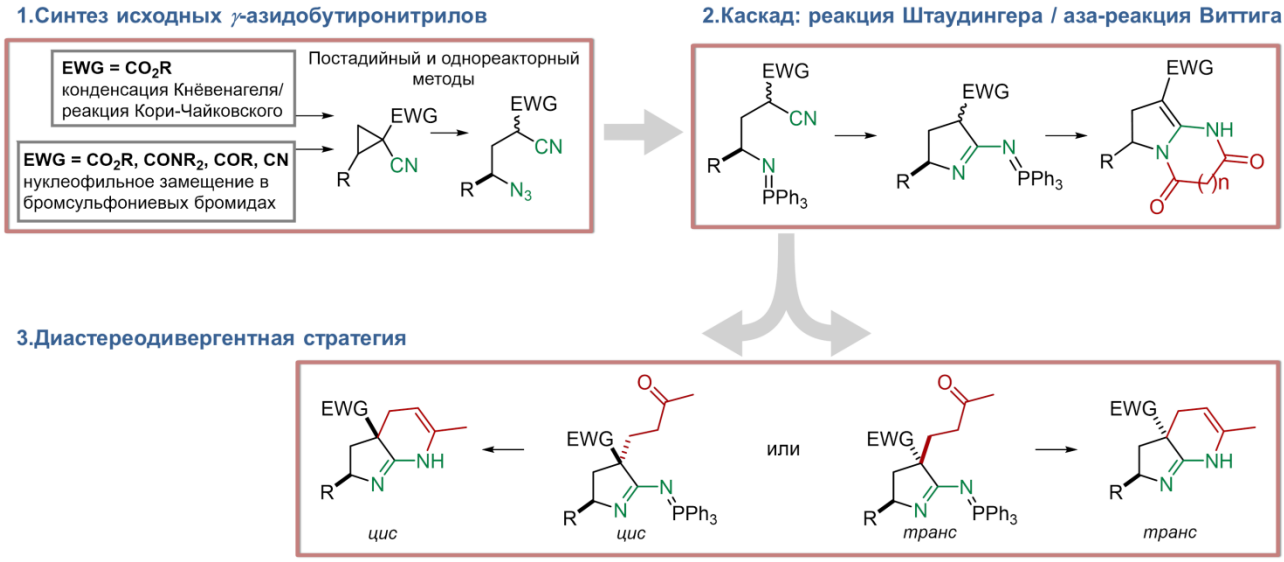
**Схема 2.1.** Реакции *аза*-Виттига в синтезе *N*-гетероциклов из функционализированных азидов




Данная работа связана с изучением поведения новых реагентов *аза*-Виттига – фосфазенов **2.10**, генерируемых из γ-азидонитрилов **2.1** (Схема 2.2). Взаимное 1,3-расположение в **2.1** азидной и нитрильной функций, а также возможность регулировать электрофильность последней с помощью введения электроноакцепторной

группы в $\alpha$-положение, позволяет проводить реакцию *аза*-Виттига между фрагментами фосфазена и нитрила. Получаемые иминофосфазены **2.11** являются полифункциональными соединениями, перспективными для синтеза *аза*-гетероциклических систем.

**Схема 2.2.** Структура работы




Строение и состав синтезированных в работе соединений были установлены с привлечением методов ЯМР- и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения, а также РСА.

### 2.1. Синтез исходных γ-азидо-α-цианобутиратов и их аналогов

Объектами исследования в данной работе являлись $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутираты, а также их аналоги, которые содержали в $\alpha$-положении к нитрильной группе заместители, отличные от сложноэфирной группы. Для синтеза азидов **2.1** из коммерчески доступных альдегидов, стиролов и активных метиленовых соединений, содержащих в качестве одного из акцепторов нитрильную группу, были использованы постадийные и однореакторные методы, которые основаны на сборке донорно-акцепторных циклопропанов **2.2** и их нуклеофильном раскрытии азид-ионом.

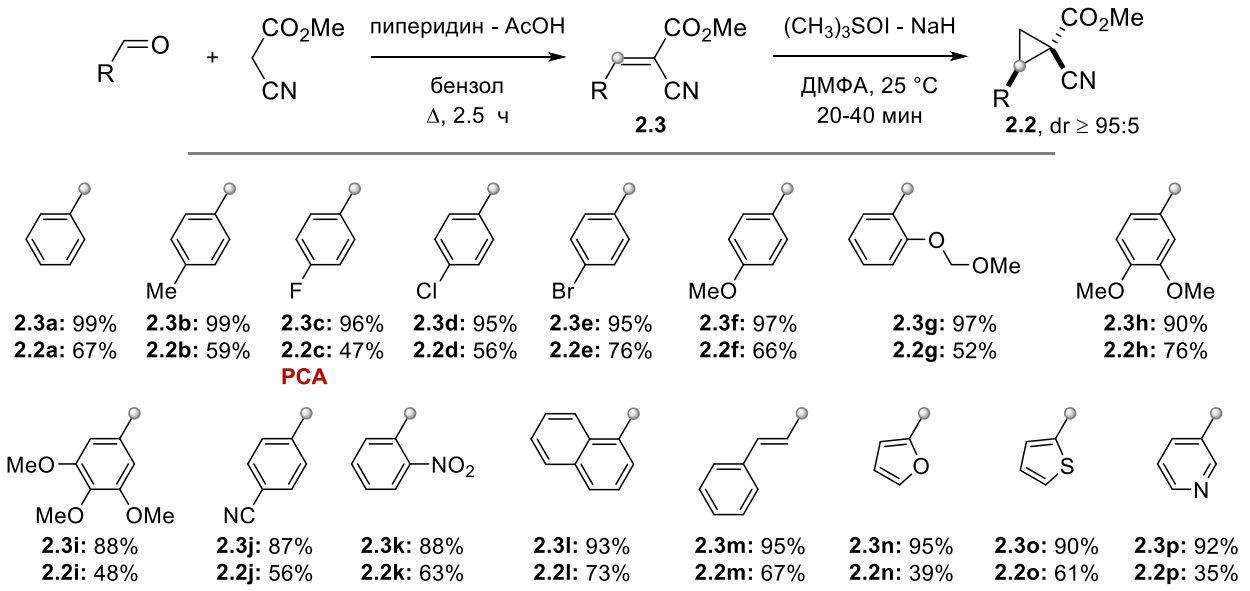
### 2.1.1. Постадийный синтез азидов 2.1 [94][2]

#### 2.1.1.1. Синтез циклопропанов 2.2

Для синтеза циклопропанов **2.2** были использованы три различных подхода в зависимости от сочетания донорных и акцепторных заместителей в малом цикле.

Цианоциклопропаны **2.2a–p**, содержащие арильные, гетарильные и алкенильные заместители в качестве доноров и сложноэфирную группу в качестве второго акцептора, были синтезированы по простой двухстадийной последовательности, включающей реакции Кнёвенагеля и Кори-Чайковского, исходя из альдегидов и метилцианоацетата [94] (Схема 2.3). Этот метод синтеза циклопропанов отличается простотой, эффективностью, масштабируемостью и не требует применения дорогостоящих реагентов. Кроме того, он позволяет широко варьировать заместители в конечных циклопропанах **2.2** благодаря возможности использования в реакции Кнёвенагеля разнообразных коммерчески доступных альдегидов.

**Схема 2.3**




По данным спектров ЯМР $^1$H алкены **2.3** и циклопропаны **2.2** образуются преимущественно в виде одного диастереомера с *цис*-расположением циано-группы и заместителя R (dr ≥ 95:5) [95]. Структура циклопропана **2.2c**, содержащего 4-фторфенильный заместитель, была подтверждена данными РСА (рис. 2.1).[3]

[2] При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тухтаев Х.Б. Реакция *аза*-Виттига как ключевая стадия в синтезе новых *N,N*-бинуклеофилов из цианоактивированных донорно-акцепторных циклопропанов: дипломная работа / Тухтаев Х.Б. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018. – 90 с.

[3] Рентгеноструктурный анализ был выполнен к.х.н. Беззубовым С.И. (ИОНХ РАН).

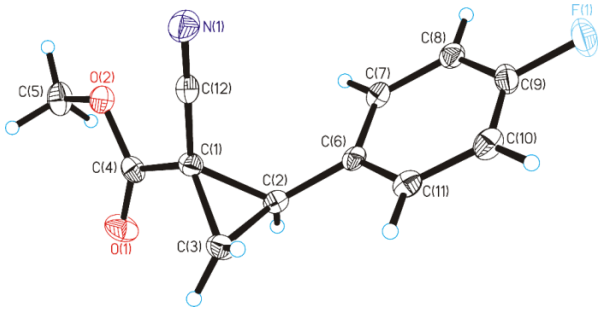
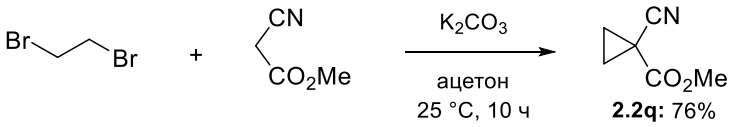



**Рис. 2.1.** Структура циклопропана **2.2c** (CCDC 1865323) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

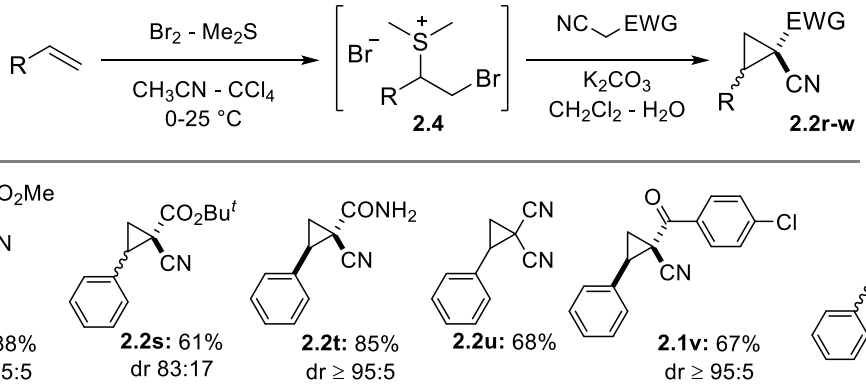
Цианоциклопропан **2.2q** был синтезирован из 1,2-дибромэтана и метилцианоацетата в присутствии карбоната калия [95] (Схема 2.4).

**Схема 2.4**




Цианоактивированные циклопропаны **2.2r–w** с различными акцепторными функциями в $\alpha$-положении к нитрильной группе были синтезированы по двухстадийной методике [96], основанной на двойном алкилировании активных метиленовых соединений бромсульфониевыми солями (Схема 2.5). Данный подход является дополняющей альтернативой синтезу циклопропанов **2.2** с помощью последовательности реакций Кнёвенагеля и Кори-Чайковского, поскольку не все акцепторные группы инертны в условиях реакции Кори-Чайковского [97].

**Схема 2.5**

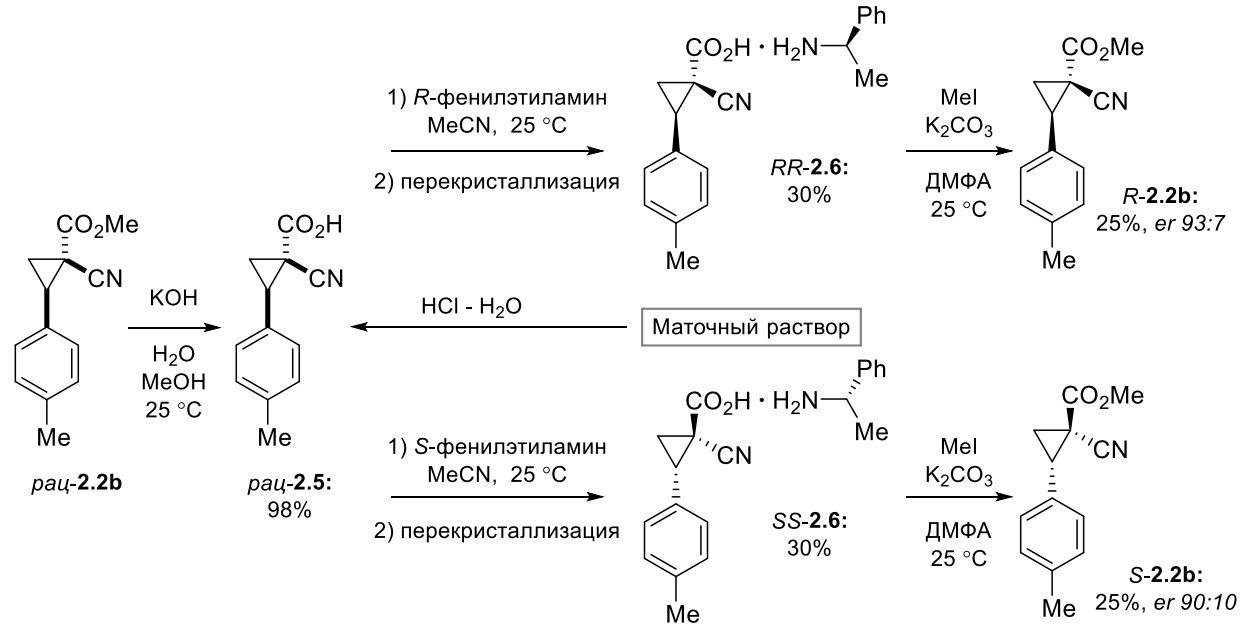


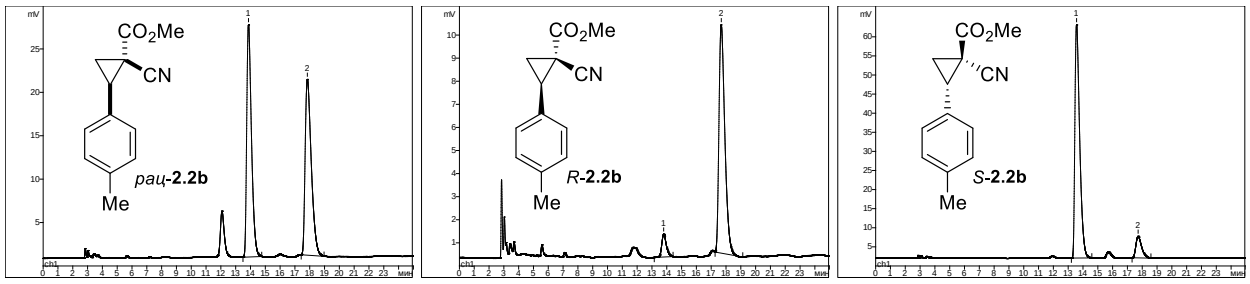

Оптически активные циклопропаны *R*- и *S*-**2.2b** были получены из рацемического циклопропана *рац*-**2.2b** с помощью метода, ранее описанного для синтеза энантиомерно обогащённых циклопропан-1,1-диэфиров [98]. Метод, основанный на дробной кристаллизации солей **2.6** соответствующих карбоновых кислот **2.5** с *R*- или *S*-

фенилэтиламинами (Схема 2.6), позволил получить *R*- и *S*-**2.2b** с хорошей энантиомерной чистотой (Рис. 2.2).[4]

Все циклопропаны **2.2** за исключением **2.2a,b,e,q,t,u** были синтезированы и охарактеризованы впервые.

**Схема 2.6**




(a) (b) (c)

**Рис. 2.2.** Результаты анализа методом ВЭЖХ образцов циклопропанов: (a) *рац*-**2.2b** [*er 51:49*]; (b) *R*-**2.2b** [*er 93:7*]; (c) *S*-**2.2b** [*er 90:10*].

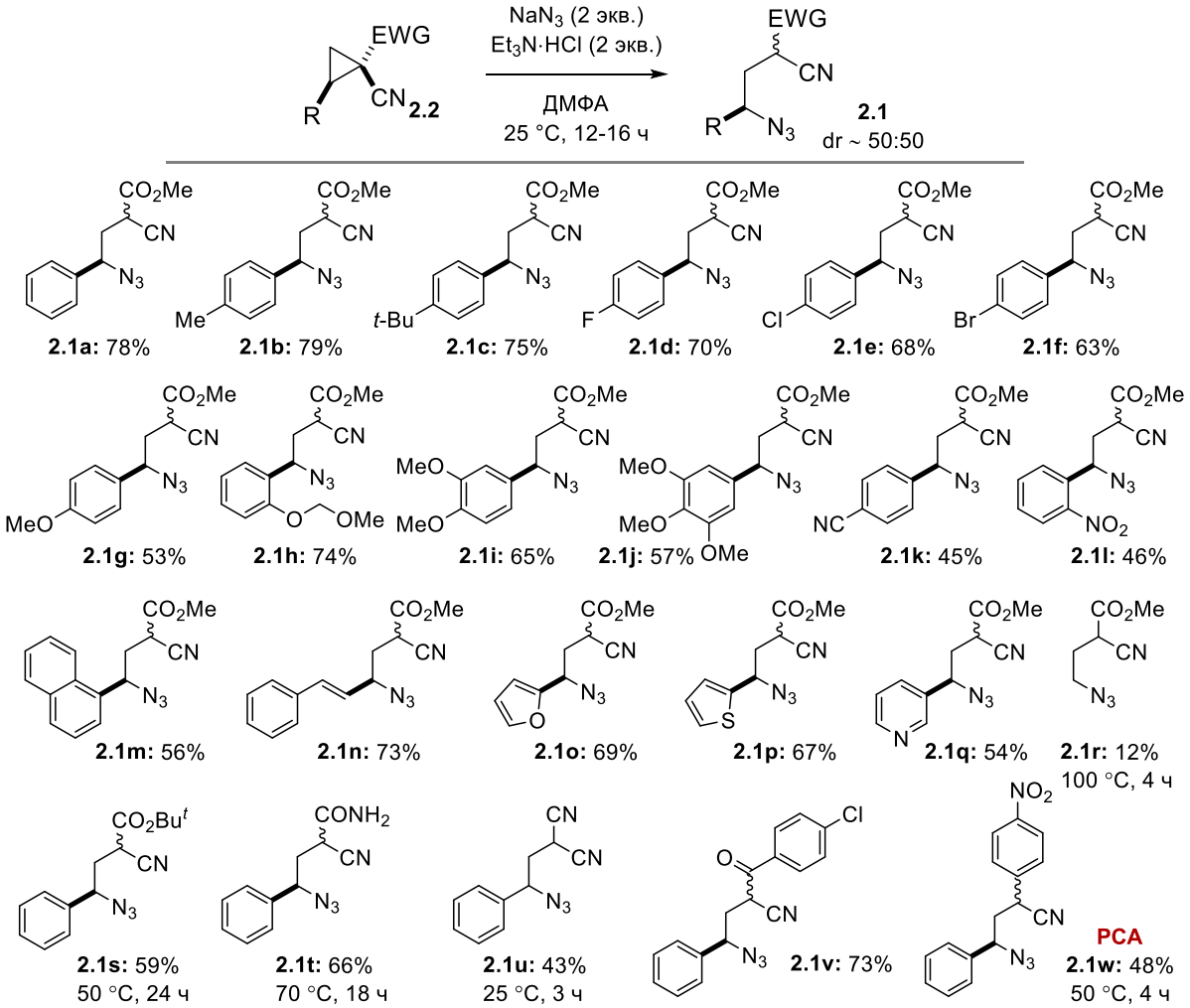
### 2.1.1.2. Нуклеофильное раскрытие циклопропанов 2.2 азид-ионом. Синтез азидов 2.1

Полученные циклопропаны **2.2** были использованы для синтеза азидов **2.1** с помощью реакции нуклеофильного раскрытия малого цикла азид-ионом (Схема 2.7). Этот метод был разработан в нашей научной группе для нуклеофильного раскрытия, в первую очередь, диэфиров 2-(гет)арилциклопропан-1,1-дикарбоновых кислот, а также их аналогов с карбонильными и нитро-группами [91, 99]. Кроме того, было показано, что в реакцию с успехом вступает дицианоциклопропан **2.2u**, дающий продукт **2.1u**. В настоящей работе

[4] Анализ методом ВЭЖХ был выполнен к.х.н. Тарасенко Е.А. (химический факультет МГУ).

данный метод был впервые распространён на цианоэфиры, амиды, кетоны **2.2**. Было найдено, что их реакции с системой $NaN_3$–$Et_3N$·HCl протекают в более мягких условиях (при комнатной температуре за 12–16 часов) по сравнению с реакциями их диэфирных аналогов, проходивших при нагревании (50–100 °C). В результате, была синтезирована серия *γ*-азидо-*α*-цианобутиратов **2.1a–s**, содержащих арильные, гетарильные и алкенильные заместители в *γ*-положении к нитрильной группе. Также были получены азиды **2.1t–w**, содержащие другие акцепторные заместители в *α*-положении к нитрильной группе.

**Схема 2.7**



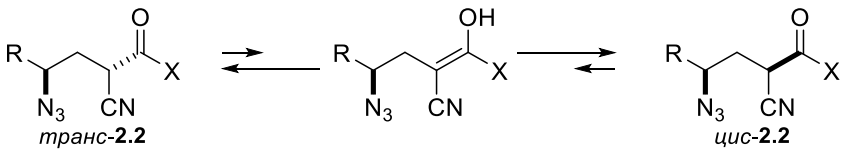

В большинстве случаев азиды **2.1** были получены с хорошими выходами. Однако при наличии в арильном заместителе акцепторных групп выходы азидов **2.1k,l** заметно снижались. Раскрытие циклопропана **2.2l**, не содержащего активирующего донорного заместителя, проходило в более жёстких условиях (100 °C, 4 часа) и приводило к азиду **2.2r** с низким выходом. Аналогично, циклопропаны **2.2s,t,w**, содержащие *трет*-бутоксикарбонильную (**2.2s**), амидную (**2.2t**) и 4-нитрофенильную (**2.2w**) группы, раскрывались системой $NaN_3$–$Et_3N$·HCl только при повышенных температурах. С другой

стороны, дицианоциклопропан **2.2u** оказался очень активным в условиях реакции с азид ионом, что приводило к протеканию побочных процессов и снижению выхода целевого азида **2.1u**.

В спектрах ЯМР $^{1}$H и $^{13}$C азидов **2.2** характеристичными являются сигналы атомов водорода и углерода метиновых групп *CH*$N_3$ и *CH*(CN). Так, в спектрах ЯМР $^{1}$H атому водорода *CH*$N_3$-фрагмента отвечает дублет дублетов в области $\delta_H$ 4.3–5.6 м.д. Атом углерода той же группы в спектре ЯМР $^{13}$C дает сигнал при $\delta_C$ 58–64 м.д. Атому водорода метиновой группы *CH*(CN) соответствует сигнал при $\delta_H$ 3.4–3.9 м.д.; резонанс атома углерода наблюдается при $\delta_C$ 34–35 м.д. В ИК-спектрах соединений **2.2** наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1755–1730 и 2130-2100 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям CO- и $N_3$-групп, соответственно. Полосы слабой интенсивности, отвечающие валентным колебаниям CN-группы, наблюдаются при 2155-2149 см$^{-1}$.

Азиды **2.1**, содержащие два асимметрических центра, во всех случаях были получены в виде смеси двух диастереомеров в соотношении примерно 1:1 (по данным спектров ЯМР $^{1}$H реакционных смесей). Соотношение диастереомеров не изменялось при хроматографической очистке продуктов **2.1**. Полученный результат можно объяснить кето-енольным равновесием между диастереомерами азидов **2.1** из-за наличия в их структурах енолизуемого центра (Схема 2.8). Это делает невозможным разделение диастереомеров **2.1** в обычных условиях. В то же время для азида **2.1w** были получены кристаллы, образованные только одним изомером 2*RS*,4*SR*-**1w** (Рис. 2.3).

**Схема 2.8**



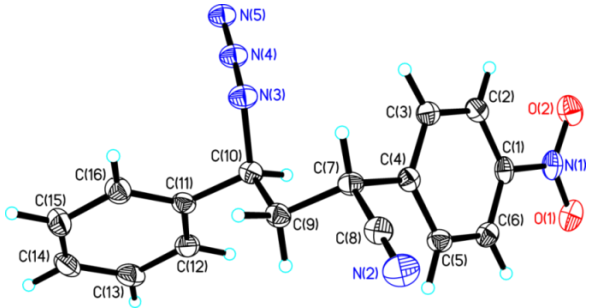
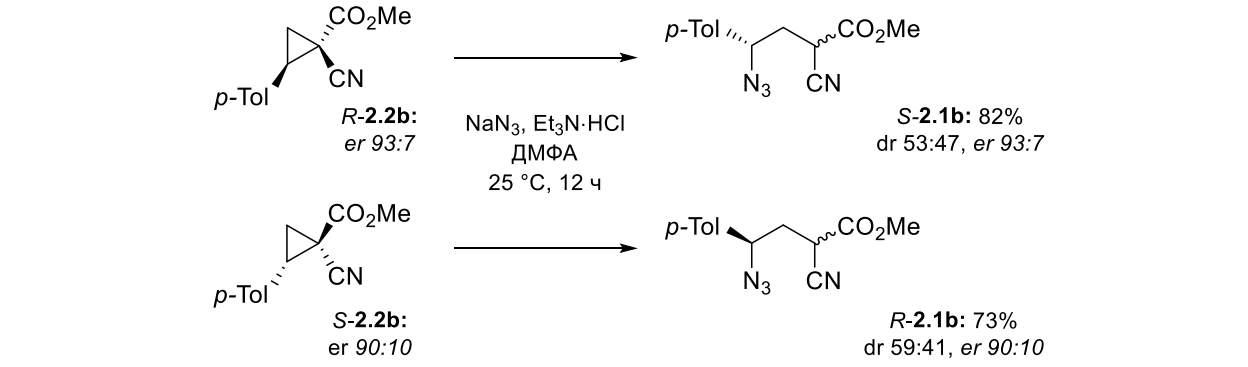



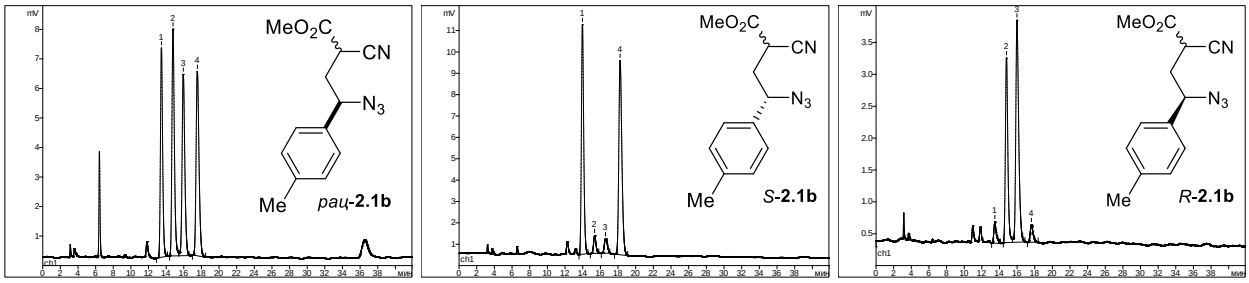

**Рис. 2.3.** Структура азида 2*RS*,4*SR*-**1w** (CCDC 2075462) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Оптически активные азиды *S*- и *R*-**2.1b** были получены из циклопропанов *R*- и *S*-**2.2b** (Схема 2.9). Ранее было показано, что нуклеофильное раскрытие оптически

активных 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов азид-ионом протекает стереоспецифично по $S_N2$-подобному механизму, сопровождаясь полной инверсией конфигурации асимметрического центра C2 в циклопропане [91]. Раскрытие цианоциклопропанов **2.2** азид-ионом происходит в гораздо более мягких условиях по сравнению с аналогичными диэфирами. Реакции с участием *R*- и *S*-**2.2b** протекали с полной инверсией конфигурации при атоме C2 циклопропана, однако с полной потерей стереоинформации при втором енолизуемом стереоцентре. Энантиомерные соотношения для полученных азидов *S*- и *R*-**2.1b** определяли методом ВЭЖХ (Рис. 2.4).

**Схема 2.9**



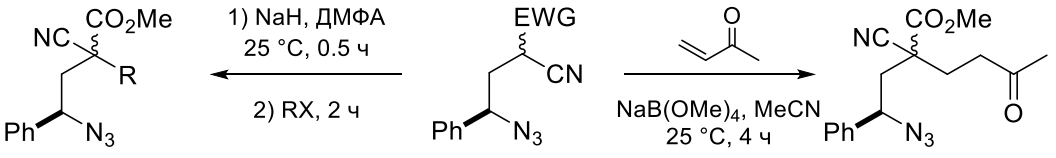




(a) (b) (c)

**Рис. 2.4.** Результаты анализа методом ВЭЖХ образцов азидов: (a) *рац*-**2.1b** [dr 54:46; *er 51:49*]; (b) *S*-**2.1b** [dr 53:47; *er 93:7*]; (c) *R*-**2.1b** [dr 59:41; *er 90:10*].

Благодаря наличию енолизуемого пронуклеофильного центра азиды **2.1** можно модифицировать с помощью реакций с различными электрофилами. Так, азиды **2.7a-c** были получены из азида **2.1a** и соответсвующих алкилгалогенидов (Схема 2.10). Азид **2.7d** был получен по реакции Михаэля азида **2.1a** с метилвинилкетоном.

**Схема 2.10**



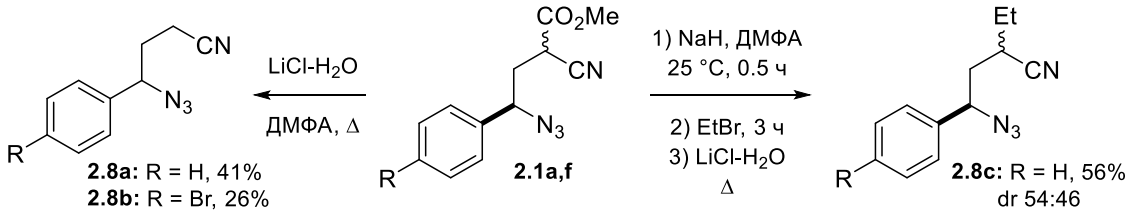

**2.7a:** R = $CH_3$, X = I, 90%, dr 57:43
**2.7b:** R = $CH_2CN$, X = Br, 92%, dr 56:44
**2.7c:** R = $CH_2C(O)(4\text{-}MeC_6H_4)$, X = Br, 84%, dr 59:41

**2.1a:** dr ~ 50:50

**2.7d:** 94%, dr 48:52

Азиды **2.8a,b**, не содержащие сложноэфирного заместителя в $\alpha$-положении к нитрильной группе, были получены из азидов **2.1a,f** путём деалкоксикарбонилирования по Крапчо (Схема 2.11). Этилзамещённый азид **2.8c** был получен в однореакторном синтезе исходя из азида **2.1a**.

**Схема 2.11**




### 2.1.2 Однореакторный синтез γ-азидо-α-цианобутиратов 2.1 [100]

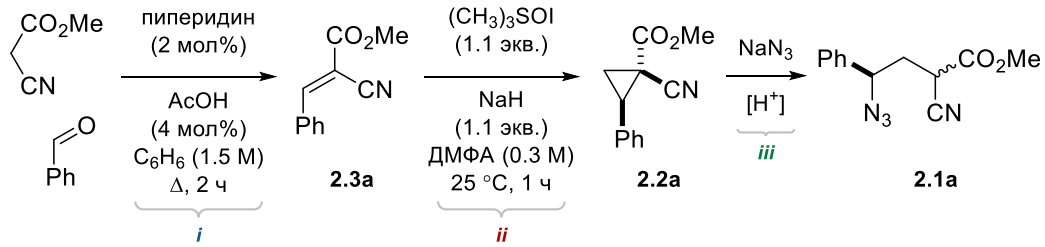
С целью повышения эффективности синтеза исходных азидов **2.1** из коммерчески доступных альдегидов и производных цианоуксусной кислоты был разработан однореакторный процесс, включающий: (*i*) конденсацию Кнёвенагеля, (*ii*) реакцию Кори–Чайковского и (*iii*) нуклеофильное раскрытие полученных циклопропанов **2.2** азид-ионом. Возможность объединения этих трёх стадий в однореакторный процесс связана с несколькими факторами, такими как: 1) мягкие условия этих реакций с участием цианопроизводных (цианоацетатов, цианоакрилатов **2.3** и цианоциклопропанов **2.2**); 2) возможность проведения синтеза и нуклеофильного раскрытия циклопропанов **2.2** без смены растворителя; 3) возможность удаления воды при синтезе алкенов **2.3** с помощью азеотропной отгонки, что обеспечивает инертные условия для следующей стадии.

В классическом варианте конденсации Кнёвенагеля в качестве катализатора используют пиперидин (0.1 экв.) и уксусную кислоту (0.2 экв.), которые не будут инертными в условиях следующей стадии – реакции Кори–Чайковского. Однако благодаря относительной лёгкости образования цианоакрилатов **2.3** (для некоторых альдегидов реакция идёт даже при комнатной температуре) удалось уменьшить количество катализаторов до 0.02 и 0.04 экв., соответственно. Азеотропная отгонка воды из реакционной смеси в процессе конденсации Кнёвенагеля позволяет создать достаточно инертную среду, подходящую для последующей реакции Кори–Чайковского, и, тем самым, скомбинировать эти две стадии. Оптимизация условий третьей стадии – нуклеофильного раскрытия циклопропанов **2.2** азид-ионом – заключалась в подборе количества и соотношения нуклеофильного агента $NaN_3$ и источника протонов $Et_3N{\cdot}HCl$ с использованием синтеза азида **2.1a** в качестве модельного процесса (Таблица 2.1).

В постадийном синтезе азидов **2.1** для достижения полной конверсии при раскрытии циклопропанов **2.2** использовалось 2 экв. $NaN_3$ и 2 экв. $Et_3N{\cdot}HCl$ (Схема 2.7).

Для включения этой стадии в однореакторный процесс на начальном этапе оптимизации загрузка $Et_3N{\cdot}HCl$ была увеличена на 50%, для того чтобы нейтрализовать избыток основания после предыдущей стадии и сдвинуть равновесие от циклопропана **2.2a** к азиду **2.1a**. При этом азид **2.1a** был получен с выходом 59% (опыт 1), тогда как для трехстадийного синтеза суммарный выход составил 52%. При уменьшении загрузки $NaN_3$ и $Et_3N{\cdot}HCl$ выход **2.1a** увеличивался (62–67%) (опыты 2–4). Замена $Et_3N{\cdot}HCl$ на $NH_4Cl$ не привела к увеличению выхода **2.1a** (опыты 5,6). При увеличении температуры до 35 °C наблюдалось уменьшение выхода азида **2.1a** как для $Et_3N{\cdot}HCl$ (54%), так и для $NH_4Cl$ (44%) (опыты 7,8). Ещё большее повышение температуры (50 °C) привело к существенному сокращению времени реакции, однако выход **2.1a** снизился до 26%. Таким образом, наиболее эффективным оказалось использование 1.3 экв. $NaN_3$ и 1.4 экв. $Et_3N{\cdot}HCl$ при комнатной температуре (опыт 3).

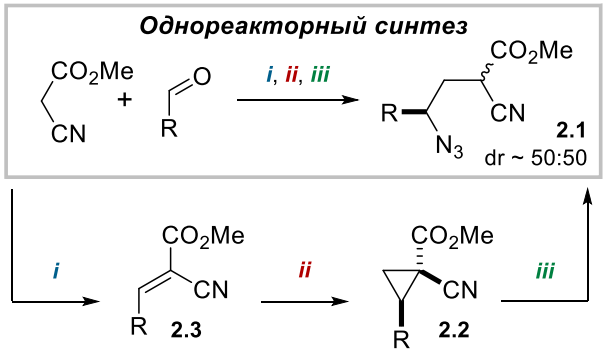
**Таблица 2.1.** Оптимизация условий третьей стадии однореакторного синтеза азидов **2.1**




| опыт | $NaN_3$, экв. | $[H^+]$, экв. | T (°C) | t (ч) | Выход **2.1a** в однореакторном синтезе (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.0 | $Et_3N{\cdot}HCl$, 3.0 | 25 | 12 | 59 |
| 2 | 1.7 | $Et_3N{\cdot}HCl$, 1.8 | 25 | 12 | 67 |
| **3** | **1.3** | **$Et_3N{\cdot}HCl$, 1.4** | **25** | **12** | **67** |
| 4 | 1.1 | $Et_3N{\cdot}HCl$, 1.2 | 25 | 12 | 62 |
| 5 | 1.7 | $NH_4Cl$, 1.8 | 25 | 12 | 58 |
| 6 | 1.1 | $NH_4Cl$, 1.2 | 25 | 12 | 55 |
| 7 | 1.1 | $Et_3N{\cdot}HCl$, 2.2 | 35 | 12 | 54 |
| 8 | 1.1 | $NH_4Cl$, 2.2 | 35 | 12 | 44 |
| 9 | 2.0 | $Et_3N{\cdot}HCl$, 2.0 | 50 | 4 | 26 |

В оптимизированных условиях была синтезирована представительная серия азидов **2.1**, содержащих арильные, гетарильные, алкенильные и алкильные заместители в $\alpha$-положении к азидо-группе (Схема 2.12). Однореакторная процедура позволила существенно сократить время получения азидов **2.1** из альдегидов и метилцианоацетата и повысить выходы целевых азидов **2.1**. Кроме того, процесс легко масштабируется до декаграммовых загрузок исходных веществ.

**Схема 2.12**




**Условия:**

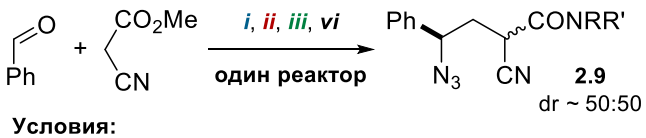
***i.*** Пиперидин (2 мол%), AcOH (4 мол%), бензол (1.5 M), кипячение, 2.5 ч
***ii.*** $(CH_3)_3SOI$ (1.1 экв.), NaH (1.1 экв.), ДМФА (0.3 M), 25 °C, 1 ч
***iii.*** $NaN_3$ (1.3 экв.), $Et_3N{\cdot}HCl$ (1.4 экв.), 25 °C, 12-16 ч

*В скобках указан выход в трёхстадийном синтезе
[a]Был использован *трет*-бутиловый эфир. [b]Время реакции 24 ч.

| | |
|---|---|
| **2.1a:** R = Ph | 67% (52%) |
| **2.1s:** R = Ph[a] | 58% (36%) |
| **2.1b:** R = 4-$MeC_6H_4$ | 54% (46%) |
| **2.1d:** R = 4-$FC_6H_4$ | 64% (32%) |
| **2.1e:** R = 4-$ClC_6H_4$ | 41% (36%) |
| **2.1x:** R = 2-$ClC_6H_4$ | 53% (-) |
| **2.1f:** R = 4-$BrC_6H_4$ | 52% (45%) |
| **2.1g:** R = 4-$MeOC_6H_4$ | 51% (34%) |
| **2.1y:** R = 3-$MeOC_6H_4$ | 56% (-) |
| **2.1z:** R = 2,3-$(MeO)_2C_6H_3$ | 68% (-) |
| **2.1i:** R = 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$[b] | 51% (44%) |
| **2.1j:** R = 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$ | 54% (24%) |
| **2.1aa:** R = 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$[b] | 69% (-) |
| **2.1k:** R = 4-$NCC_6H_4$ | 38% (22%) |
| **2.1l:** R = 4-$O_2NC_6H_4$ | 28% (-) |
| **2.1m:** R = 1-Naph | 47% (38%) |
| **2.1ab:** R = 1,4-$(C_6H_4)$- | 50% (-) |
| **2.1n:** R = *E*-Styr | 44% (46%) |
| **2.1o:** R = 2-Fu | 27% (26%) |
| **2.1p:** R = 2-Th | 50% (37%) |
| **2.1ac:** R = 2-(*N*-Me)Ind | 58% (-) |
| **2.1ad:** R = *i*-Bu | 20% (-) |

Дополнительная возможность модификации азидов **2.1** в условиях однореакторного синтеза обеспечивается амидированием, которое можно проводить как четвертую стадию (Схема 2.13). Использование *н*-бутиламина, бензиламина и пирролидина в качестве алифатических первичных и вторичных аминов (или, альтернативно, гидразина) позволило получить амидные или гидразидные производные **2.9a–d** с выходами 31–58%. Пиперидин неожиданно дал довольно сложную смесь продуктов, из которой не удалось выделить соответствующий амид с адекватным выходом. Использование менее нуклеофильных ароматических аминов, например анилина, оказалось неэффективным в рамках однореакторного процесса.

**Схема 2.13**



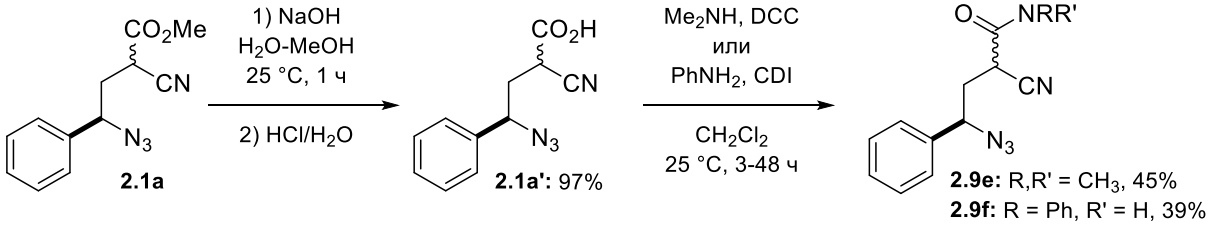

**Условия:**

***i.*** Пиперидин, AcOH, бензол, Δ
***ii.*** $(CH_3)_3SOI$, NaH, ДМФА, 25 °C
***iii.*** $NaN_3$, $Et_3N{\cdot}HCl$, ДМФА, 25 °C
***vi.*** RR'NH

**2.9a:** R = *н*-Bu, R' = H, 25 °C, 22 ч, 58%
**2.9b:** R = Bn, R' = H, 45 °C, 4 дня, 31%
**2.9c:** R, R' = -$(CH_2)_4$-, 25 °C, 26 ч, 36%
**2.9d:** R = $NH_2$, R' = H, 25 °C, 4 ч, 54%

В то же время амиды **2.9e,f** были получены альтернативным способом через амидирование карбоновой кислоты **2.1a′** (Схема 2.14).

**Схема 2.14**

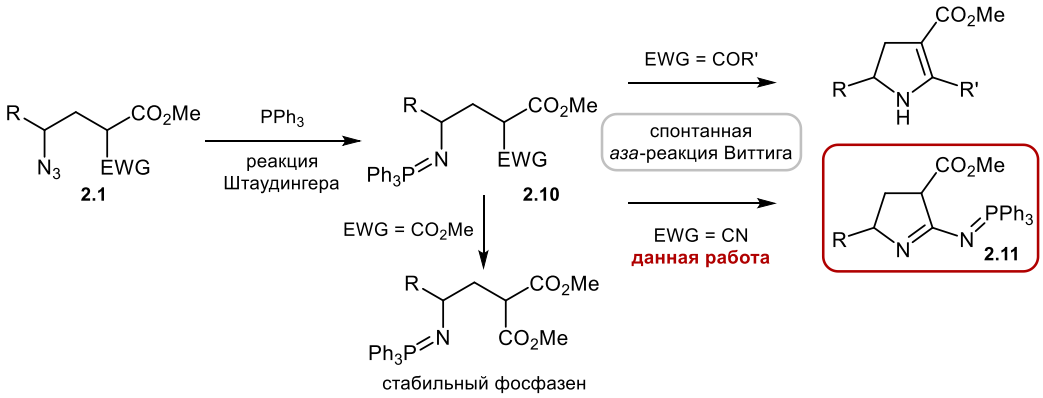



**2.9e:** R,R' = $CH_3$, 45%
**2.9f:** R = Ph, R' = H, 39%

## 2.2. Изучение азидов 2.1 в каскадном процессе, включающем реакцию Штаудингера и аза-реакцию Виттига [94][5]

Ранее в нашей группе были изучены алифатические азиды – аналоги соединений **2.1**, – содержащие в качестве акцепторных заместителей EWG сложноэфирные, амидные, кето-группы. Стратегическое расположение функциональных групп в таких азидах позволяет успешно превращать их в *N*-гетероциклы различными путями, включающими реакцию Штаудингера и *аза*-реакцию Виттига [17, 91, 92, 101]. Было показано, что в реакциях с $PPh_3$ такие азиды со сложноэфирными заместителями в качестве EWG дают стабильные при комнатной температуре фосфазены (Схема 2.15). Когда одной из акцепторных групп является кетогруппа, внутримолекулярная *аза*-реакция Виттига между образующимся фосфазеном и карбонильной группой протекает спонтанно. В то же время реакционная способность подобных CN-замещенных фосфазенов оставалась до данной работы неизученной. Было обнаружено, что при введении азидов **2.1**, содержащих нитрильную группу, в реакцию с $PPh_3$ происходит образование циклического иминофосфазена **2.11** за счет спонтанной *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами ациклического фосфазена **2.10**.

**Схема 2.15**



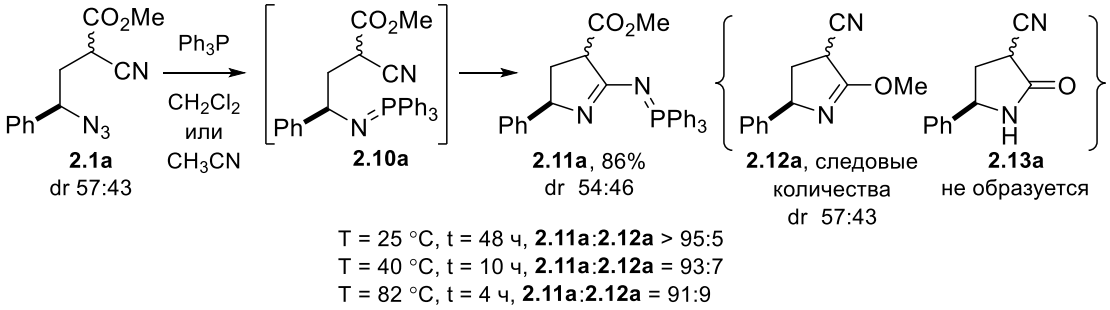

### 2.2.1. Оптимизация условий реакции

Для оптимизации условий была исследована модельная реакция азида **2.1a** с $PPh_3$ с использованием $CH_2Cl_2$ в качестве растворителя при комнатной температуре (Схема 2.16). Мониторинг реакции методом ЯМР $^1H$ (в $CDCl_3$) показал, что полная конверсия **2.1a** достигается за 48 ч (Рис. 2.5). Основным продуктом оказался циклический иминофосфазен **2.11a**, который получается из промежуточно образующегося за первые 30 мин фосфазена **2.10a** в результате внутримолекулярной *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и

[5] При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тухтаев Х.Б. Реакция *аза*-Виттига как ключевая стадия в синтезе новых *N,N*-бинуклеофилов из цианоактивированных донорно-акцепторных циклопропанов: дипломная работа / Тухтаев Х.Б. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018. – 90 с.

нитрильным фрагментами. Интермедиат **2.10a** не был выделен в индивидуальном виде, поэтому отнесения сигналов ЯМР $^{1}$H и $^{13}$C для него были сделаны с использованием спектров реакционной смеси при сопоставлении с данными для описанного ранее малонильного аналога [91]. Продукт конкурентного взаимодействия фосфазена с карбонильной группой (**2.12a**) в этих условиях образовывался в следовых количествах, тогда как образования продукта его гидролиза (**2.13a**) вообще не наблюдалось. Повышение температуры до 40 °C приводило к уменьшению времени реакции до 10 ч, однако увеличивало долю продукта **2.12a**. При проведении реакции при 82 °C (кипячение в MeCN) в течение 4 ч была получена смесь соединений **2.11a** и **2.12a** в мольном соотношении 91:9. Присутствие внешнего электрофила (например, бензальдегида) не приводило к протеканию межмолекулярной *аза*-реакции Виттига. Замена $Ph_3P$ на более активный $Bu_3P$ приводило к образованию более лабильного иминофосфазена **2.11ac**, выход которого составил всего 21% из-за значительной деструкции продукта.

**Схема 2.16**



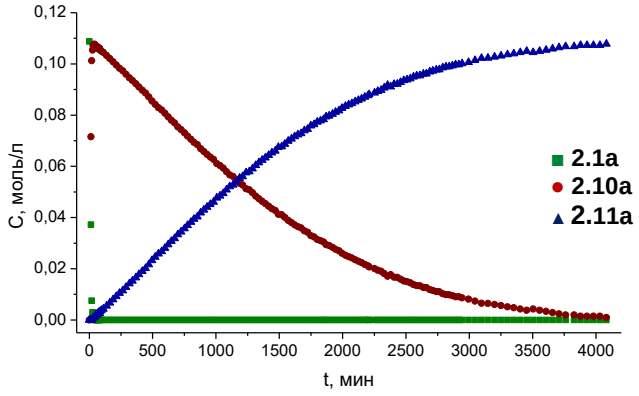




**Рис. 2.5.** Зависимость концентраций компонентов реакционной смеси **2.1a→2.10a→2.11a** от времени (мониторинг проводили с помощью метода ЯМР $^{1}$H).

С помощью данных квантовохимических расчётов[6] методом DFT[7] были построены энергетические профили для *аза*-реакций Виттига с участием фосфазена **10a**, протекающих между фрагментом фосфазена и нитрильной или карбонильной группами

[6] Квантовохимические расчёты были выполнены к.х.н. Ивановым К.Л. (химический факультет МГУ).

[7] B3LYP [125, 126]/def2-SVP [127]/RIJCOSX [128]; программное обеспечение ORCA 3.0 [129].

(Рис. 2.6). Поскольку реакция в целом необратима, а диастереомерные соотношения для **2.10a, 2.11a** и **2.12a** определяются кето-енольным равновесием, соотношение **2.11a : 2.12a** должно коррелировать с разницей в энергиях переходных состояний соответствующих скорость-лимитирующих стадий. Разница 3.2 ккал/моль примерно соответствует экспериментальному соотношению **2.11a : 2.12a** > 99:1.

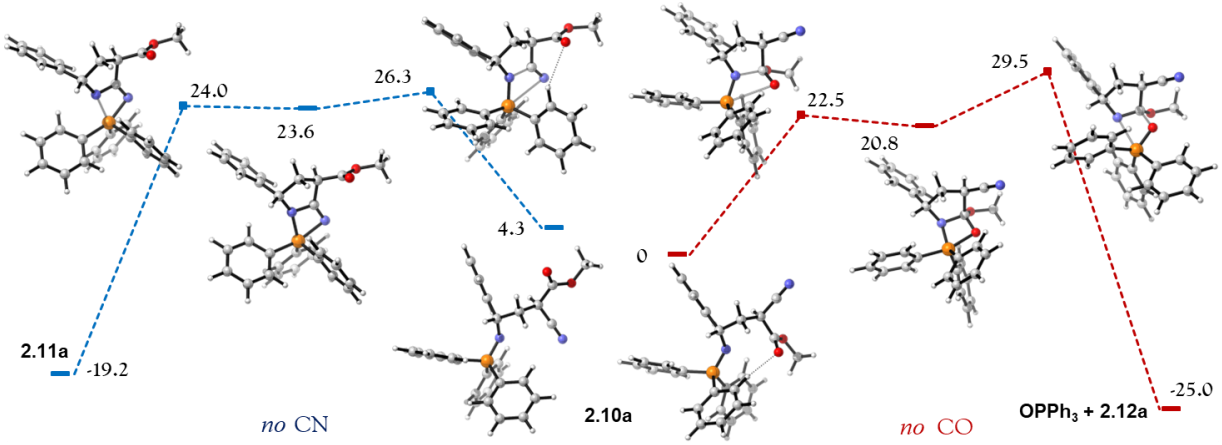



**Рис. 2.6.** Энергетические диаграммы *аза*-реакций Виттига в изомерах **2.10a** с переходными состояниями с наименьшими энергиями для скорость-лимитирующих стадий ($\Delta G_{298}$, ккал/моль).

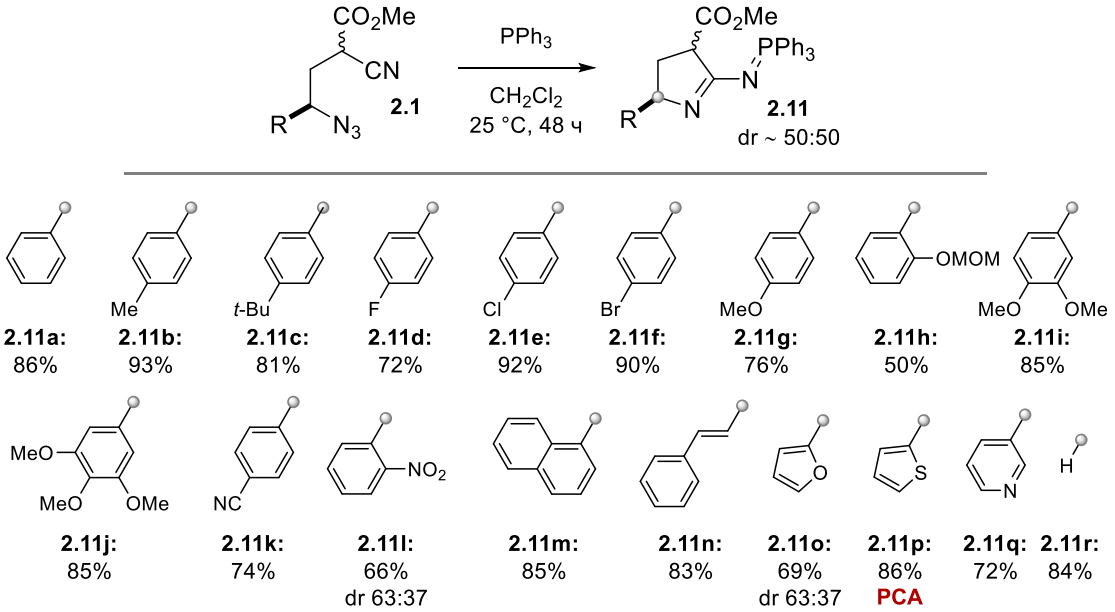
### 2.2.2. Изучение влияния заместителя в γ-положении к нитрильной группе

В оптимизированных условиях были проведены каскадные реакции для серии азидов **2.1**, содержащих арильные, гетарильные, алкенильные заместители в γ-положении к нитрильной группе (Схема 2.17). В большинстве случаев иминофосфазены **2.11** были получены с хорошими выходами вне зависимости от электронной природы заместителей в исходных азидах **2.1**. Снижение выхода до 50% наблюдалось только для фосфазена **2.11h**, содержащего объёмный *орто*-метоксиметоксильный заместитель в арильном фрагменте. Азиды **2.11** образовывались в виде двух диастереомеров в большинстве случаев в примерно равном соотношении. Исключениями были азиды **2.11l,o**, для которых значения dr составили 2:1. Было установлено, что диастереомерные соотношения для фосфазенов **2.11** не зависят от соотношений для исходных азидов **2.1**, хотя их стереоцентры C2 и C4 не принимают непосредственного участия в каскадном процессе. Как и в случае **2.1**, диастереомерные соотношения для **2.11** определяются кето-енольным равновесием, поэтому диастереомеры **2.11** нельзя разделить с помощью колоночной хроматографии. Однако кристаллы, полученные из диастереомерной смеси **2.11p**, состояли только из молекул *транс*-изомера (Рис. 2.7).

В спектрах ЯМР $^{1}$H и $^{13}$C соединений **2.11** характеристичными являются сигналы атомов водорода и углерода метиновых групп *CH*N и *CH*$CO_2$Me. Так, в спектрах ЯМР $^{1}$H

атомам водорода этих групп отвечают два мультиплета в области $\delta_H$ 4.4–5.8 и 3.7–4.1 м.д. По сравнению с соответсвующими азидами **2.1** мультиплетность для сигналов атома водорода группы C*H*$CO_2$Me усложняется, и в некоторых случаях наблюдаются константы $^4J$ спин-спинового взаимодействия этого атома водорода с атомом фосфора.

**Схема 2.17**



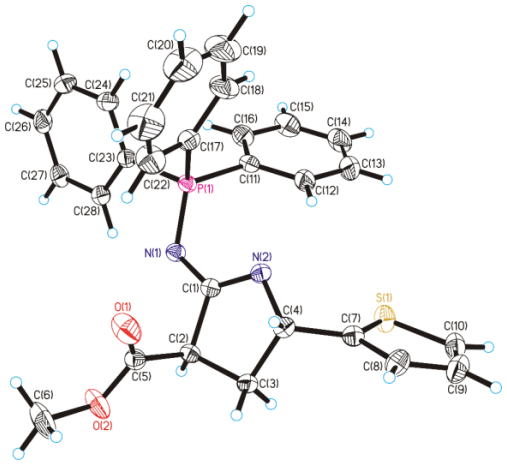




**Рис. 2.7.** Структура *транс*-**2.11p** (CCDC 1838689) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

В спектре ЯМР $^{13}$C сигналы метиновых атомов углерода групп C*H*N и C*H*$CO_2$Me смещаются в значительно более слабое поле в сравнении с аналогичными сигналами в азидах **2.1** и проявляются при $\delta_C$ 66–71 и $\delta_C$ 54–56 м.д., соответсвенно. При этом для C*H*$CO_2$Me сигналы проявляются в виде дублетов в результате спин-спинового взаимодействия с атомом фосфора ($^3J_{CP}$ = 20–21 Гц). Атомам углерода амидиновой группы N*C*N соответствуют гораздо более слабопольные сигналы – дублеты при $\delta_C$ 168–170 м.д. ($^2J_{CP}$ 7–8 Гц) – по сравнению с сигналами атомов углерода нитрильных групп в исходных азидах **2.1** ($\delta_C$ 115–116 м.д.). В спектрах ЯМР $^{31}$P иминофосфазенов **2.11**

сигналы атома фосфора проявляются в диапазоне $\delta_P$ 14–17 м.д., что значительно отличается как от сигнала исходного трифенилфосфина ($\delta_P$ -5.4 м.д.), так и от сигнала трифенилфосфиноксида ($\delta_P$ 29.3 м.д.), который в следовых количествах присутствует в реакционных смесях. В ИК-спектре соединения **2.11b** наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1731–1724 и 1370-1330 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям CO- и NP-групп [102].

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР $^1H$ и $^{13}C$ для *транс*- и *цис*-изомеров соединений **2.11** было сделано с использованием двумерных методик NOESY $^1H$-$^1H$ и HMBC $^1H$-$^{13}C$ на примере нафтилзамещённого иминофосфазена **2.11m**. Первичный анализ алифатической области спектра NOESY позволили провести распределение сигналов на два набора, каждый из которых отвечает одному из диастереомеров **2.11m**. Отнесение сигналов к определённому диастереомеру было сделано на основании анализа корреляций между сигналами метиновых протонов $H^2$, $H^4$ и $H^\beta$ (Рис. 2.8). Корреляции между сигналами $H^2$ и двумя дублетами в ароматической области спектра позволили отнести последние к сигналам *орто*-протонов $H^\beta$ нафтильного заместителя. Корреляция $H^\beta$–$H^4$ наблюдалась только для одного из диастереомеров **2.11m**, который был отнесён к *транс*-изомеру.

Во всех изученных случаях реакции азидов **2.1** с $PPh_3$ протекали с исключительной хемоселективностью: образования алкоксипирролинов **2.12** или *γ*-лактамов **2.13** не наблюдалось. В то же время восстановление азидо-группы в модельном азиде **2.1g** системой $H_2$-Pd/C привело к образованию *γ*-лактама **2.13b** за счет спонтанного внутримолекулярного амидирования продукта восстановления **2.14b** в условиях реакции (Схема 2.18). Таким образом, 1,5-циклизации фосфазенов **2.10** и аминов **2.14** можно считать комплементарными процессами, в которых хемоселективность меняется между нуклеофильными атаками на нитрильную и карбонильную группы.

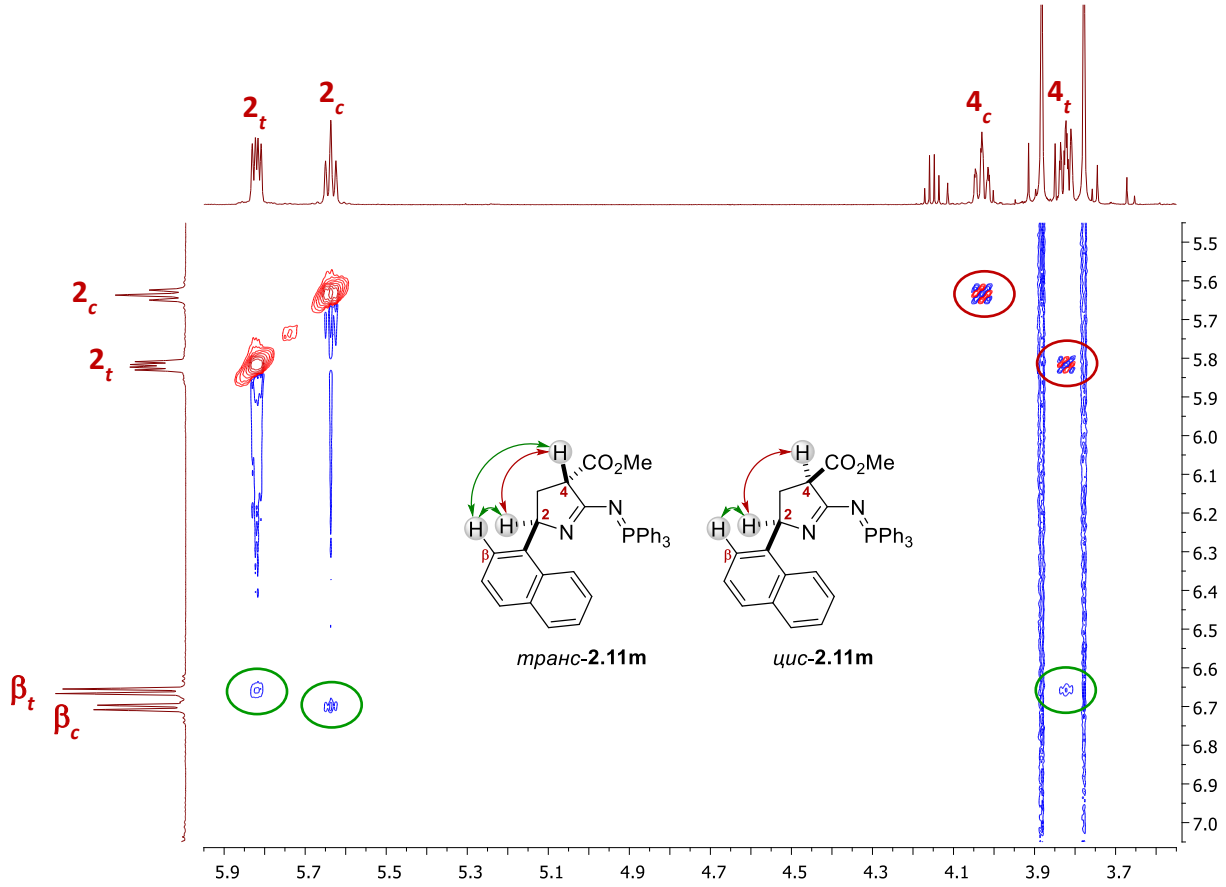
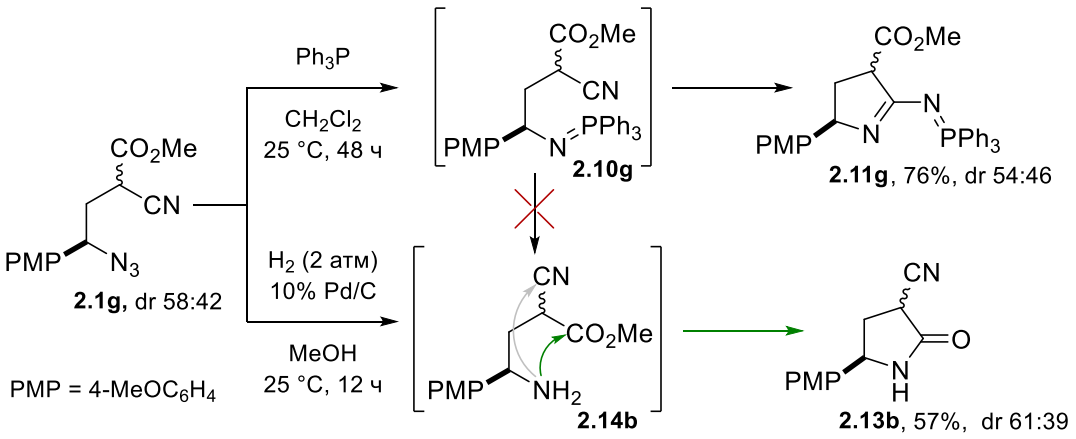



**Рис. 2.8.** Отнесение сигналов в спектре ЯМР $^1$H *транс*- и *цис*-изомеров иминофосфазена **2.11m** с помощью данных эксперимента NOESY $^1$H-$^1$H.

**Схема 2.18**

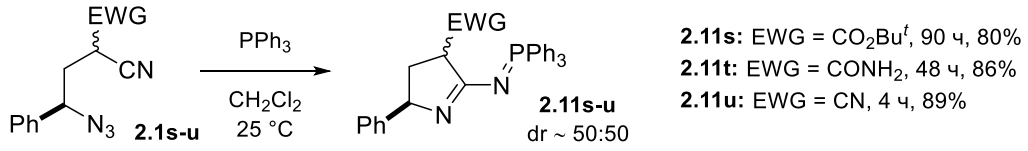



### 2.2.3. Изучение влияния акцепторного заместителя в $\alpha$-положении к нитрильной группе

Согласно литературным данным в *аза*-реакцию Виттига с фосфазенами вступают только те нитрилы, в которых нитрильная группа активирована сильными электроноакцепторными заместителями ($CHal_3$, $CHal_2R$, CN) [1]. В случае азидов **2.1** наличие сложноэфирной группы в $\alpha$-положении к нитрильной группе определяет протекание *аза*-реакции Виттига, приводящей к иминофосфазенам **2.11a–r**. Замена

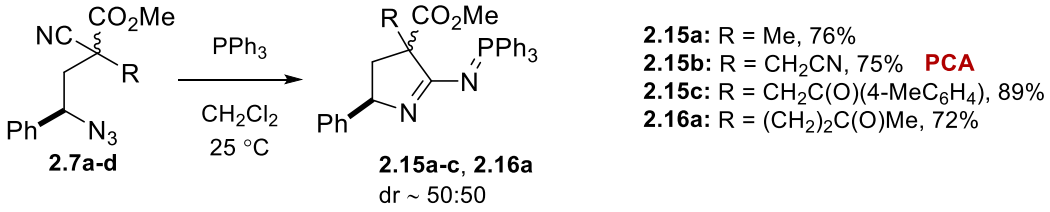
активирующей метоксикарбонильной группы на пространственно более загруженную *трет*-бутоксикарбонильную, а также на амидную или нитрильную группы (азиды **2.1s–u**) не влияет на хемоселективность реакции: во всех случаях были получены иминофосфазены **2.11s–u** с высокими выходами (Схема 2.19). При этом время реакции заметно меняется: увеличивается до 90 ч для **2.1s** и уменьшается до 4 ч для **2.1u**.

**Схема 2.19**



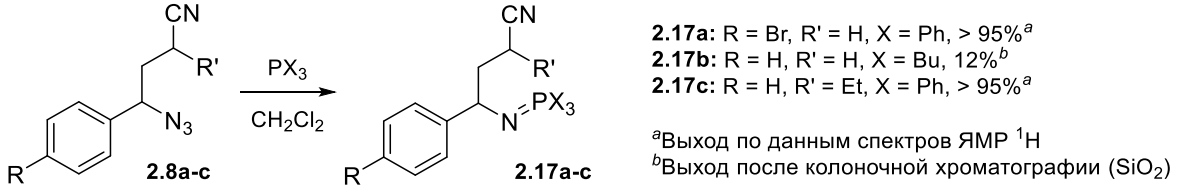

Для азида **2.7a**, содержащего метильную группу в качестве третьего $\alpha$-заместителя, который успешно блокирует взаимопревращение диастереомеров **2.7a**, удалось определить времена превращений индивидуальных диастереомеров в иминофосфазены **2.15a**: (2*RS*,4*SR*)-**2.7a** в *транс*-**2.15a** – 8 ч; (2*RS*,4*RS*)-**2.7a** в *цис*-**2.15a** – 35 ч (Схема 2.20). Реакция азида **2.7b**, содержащего дополнительную CN-группу (R = $CH_2CN$), селективно приводит к пятичленному иминофосфазену **2.15b** (Рис. 2.9) в результате взаимодействия фосфазена только с активированной CN-группой. Такая же селективность наблюдалась и при наличии дополнительных кето-групп в азидах **2.7c,d**, которые давали в реакции с $PPh_3$ иминофосфазены **2.15c** и **2.16a**, содержащие кето-группы в боковой цепи.

**Схема 2.20**



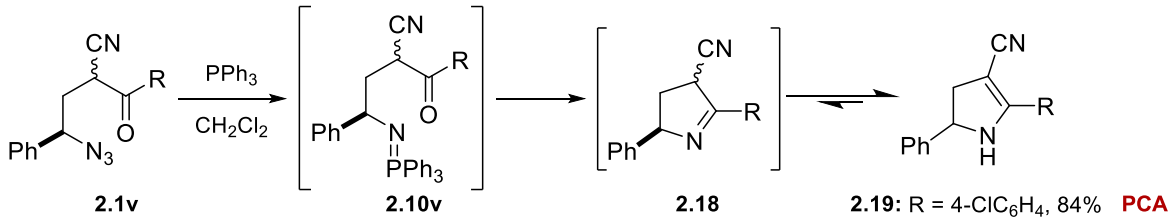

Для азидов **2.8a,b**, не содержащих заместителей в $\alpha$-положении к нитрильной группе, а также для азида **2.8c**, содержащего этильный заместитель, реакция останавливается на стадии образования ациклических фосфазенов **2.17a-c** (Схема 2.21). Увеличение температуры приводит к медленной деструкции фосфазенов **2.17**, однако циклизации в иминофосфазен не происходит даже в случае более активного трибутилзамещённого фосфазена **2.17b**.

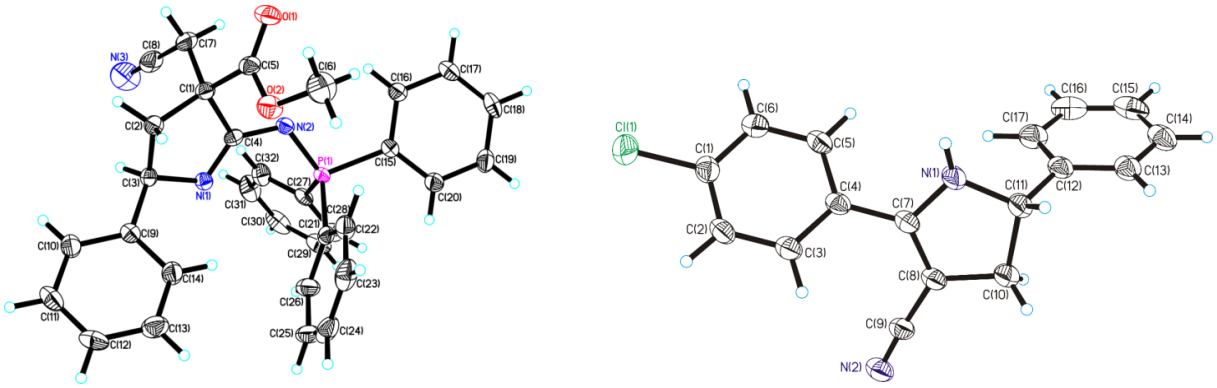
**Схема 2.21**



В случае азида **2.1v**, содержащего кето-группу в $\alpha$-положении к нитрильной функции, карбонильная группа в интермедиате **2.10v** оказалась более активной по отношению к фосфазену, чем нитрильная группа (Схема 2.22). В результате, был получен дигидропиррол **2.19** (Рис. 2.9) (по-видимому, через промежуточный 1-пирролин **2.18**), а не циклический иминофосфазен **2.11v**.

**Схема 2.22**



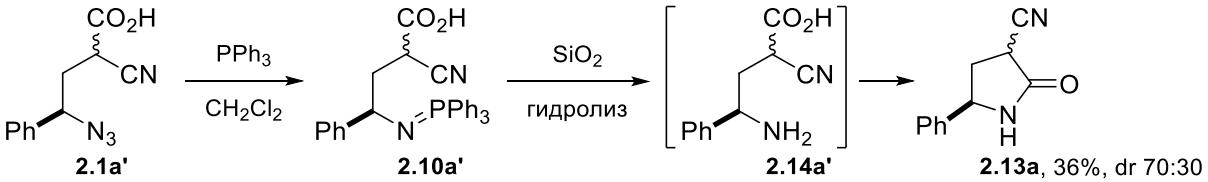



(a) (b)

**Рис. 2.9.** Структуры (а) *цис*-**2.15b** (CCDC 1873067) и (б) **2.19** (CCDC 1852202) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Реакция азида **2.1a′**, содержащего карбоксильную группу в $\alpha$-положении к нитрилу, приводит к ациклическому фосфазену **2.10a′** (Схема 2.23). При попытке выделить **2.10a′** методом колоночной хроматографии был получен лактам **2.13a**, который, по-видимому, образуется в результате гидролиза фосфазена **2.10a′**до амина **2.14a′** и внутримолекулярного амидирования.

**Схема 2.23**

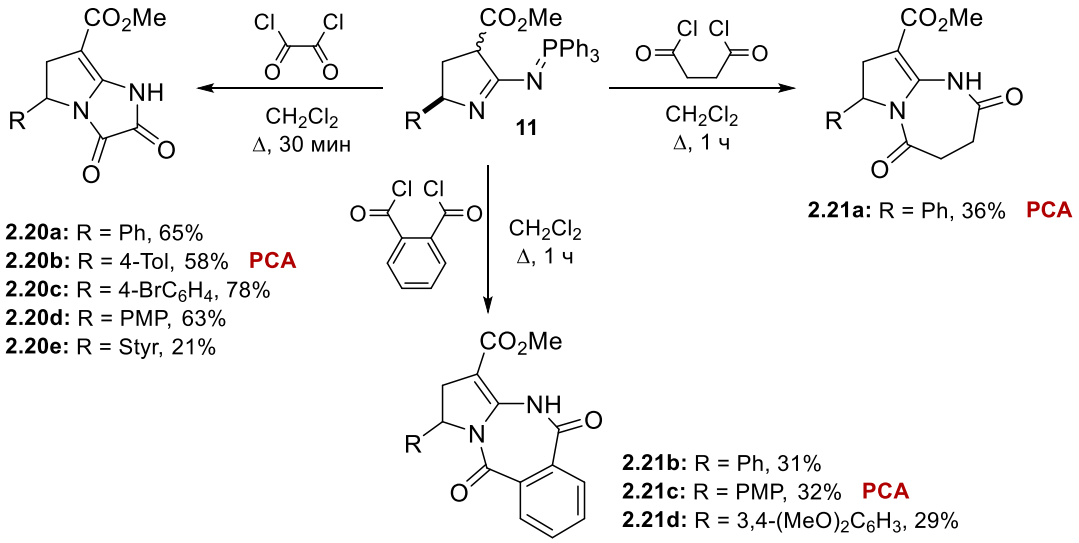



Таким образом, наличие акцепторной группы в $\alpha$-положении к нитрильной функции и природа этой группы являются определяющими факторами для успешного протекания *аза*-реакции Виттига фосфазенов с нитрилами.

### 2.2.4. Трансформация иминофосфазенов 2.11 в пирролоимидазолы и пирролодиазепины

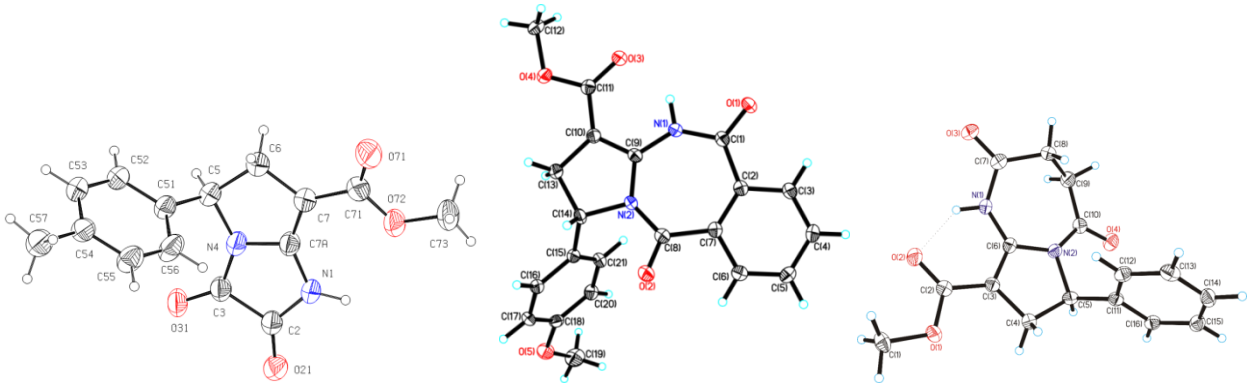
Соединения **2.11** являются достаточно устойчивыми илидами благодаря сопряжению фрагментов фосфазена и имина. Это препятствует реакциям **2.11** с наиболее распространенными карбонильными соединениями, такими как бензальдегиды, даже при повышенных температурах. В то же время **2.11** реагируют с более реакционноспособными алифатическими альдегидами и ацилгалогенидами. Однако в реакциях с уксусным альдегидом или ацетилхлоридом образуются сложные смеси продуктов. Наличие двух нуклеофильных азотных центров в молекулах **2.11** и их 1,3-расположение позволяет проводить реакции формального (3+n)-циклоприсоединения. В данной работе были изучены реакции **2.11** с биэлектрофильными реагентами, содержащими две хлорформильные группы. Установлено, что фосфазены **2.11** легко реагируют с оксалил-, сукцинил- и *орто*-фталоилхлоридами с образованием пирроло[1,2-*a*]имидазолов **2.20** и пирроло[1,2-*a*][1,3]диазепинов **2.21** (Схема 2.24). Наличие нескольких реакционных центров в исходных молекулах инициирует протекание побочных процессов, из-за которых снижаются выходы целевых гетероциклов **2.20**, **2.21**. Тем не менее, при сильном разбавлении и обратном порядке смешения удалось получить соединения **2.20a-d** с хорошими выходами. Для соединений **2.20e** и **2.21a-d** приведены выходы, полученные в неоптимизированных условиях.

**Схема 2.24**




В спектрах ЯМР $^{1}$H соединений **2.20**, **2.21** характеристичной является трёхспиновая система ABX фрагмента CH-$CH_2$. Сигналы атомов водорода метиновой группы *CH*N смещаются в более слабое поле в сравнении с аналогичными сигналами исходных иминофосфазенов **2.11** и проявляются в области $\delta_H$ 5.0–5.8 м.д. в виде дублетов дублетов. Атомы углерода той же группы в спектре ЯМР $^{13}$C дают сигналы при $\delta_C$ 56–64 м.д. Сигналы атомов водорода амидных групп соединений **2.20** и **2.21** проявляются в широком

диапазоне, начиная от $\delta_H$ 10.53 м.д. для **2.21a** и до $\delta_H$ 12.3–12.5 м.д. для **2.20a–e**. Сигналы атома углерода фрагмента NCN для **2.20**, **2.21** смещены в более сильное поле ($\delta_C$ 143–146 м.д.), что заметно отличается от аналогичных сигналов иминофосфазенов **2.11**. В результате смещения двойной связи третичный атом углерода группы *CH*($CO_2$Me) в **2.11** трансформируется в четвертичный атом группы *C*($CO_2$Me), для которого наблюдаются сигналы в области $\delta_C$ 86–89 м.д. Структуры пирролоимидазолидина **2.20b** и пирролодиазепинов **2.21a,d** были подтверждены данными РСА (Рис. 2.10).



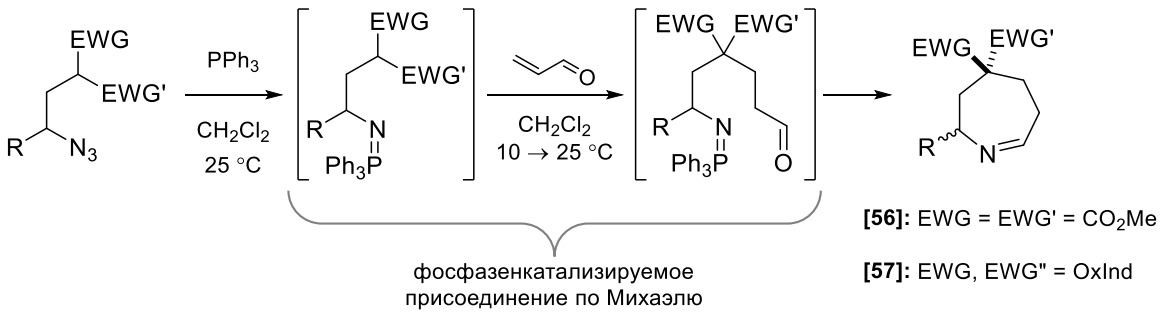

(a) (b) (c)

**Рис 2.10.** Структуры (a) **2.20b** (CCDC 1533517), (b) **2.21a** (CCDC 1838688) и (c) **2.21d** (CCDC 1852209) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

### 2.3. Диастереодивергентная каскадная трансформация γ-азидобутиронитрилов 2.1 на основе реакции Штаудингера, аза-реакции Виттига и реакции Михаэля [103]

Наличие енолизуемого пронуклеофильного центра в азидах **2.1** открывает возможности для их дополнительной функционализации электрофильными агентами (Схема 2.10). В частности, реакция Михаэля азидов **2.1** с непредельными кетонами позволяет вводить в молекулу **2.1** карбонильную группу, которая не конкурирует с нитрильной группой в *аза*-реакции Виттига (Схема 2.20). Кроме того, в более ранних работах было показано, что ациклические фосфазены типа **2.10** с енолизируемыми малонильным или оксиндольным пронуклеофильными центрами при участии в каскадных процессах, включающих реакцию Михаэля, обеспечивают эффективный катализ этой стадии (Схема 2.25) [56, 57]. Эти результаты позволили разработать диастереодивергентную каскадную трансформацию азидов **2.1** в функционализированные иминофосфазены **2.16** в виде индивидуальных *цис*- и *транс*-изомеров на основе реакции Штаудингера, *аза*-реакции Виттига и реакции Михаэля.

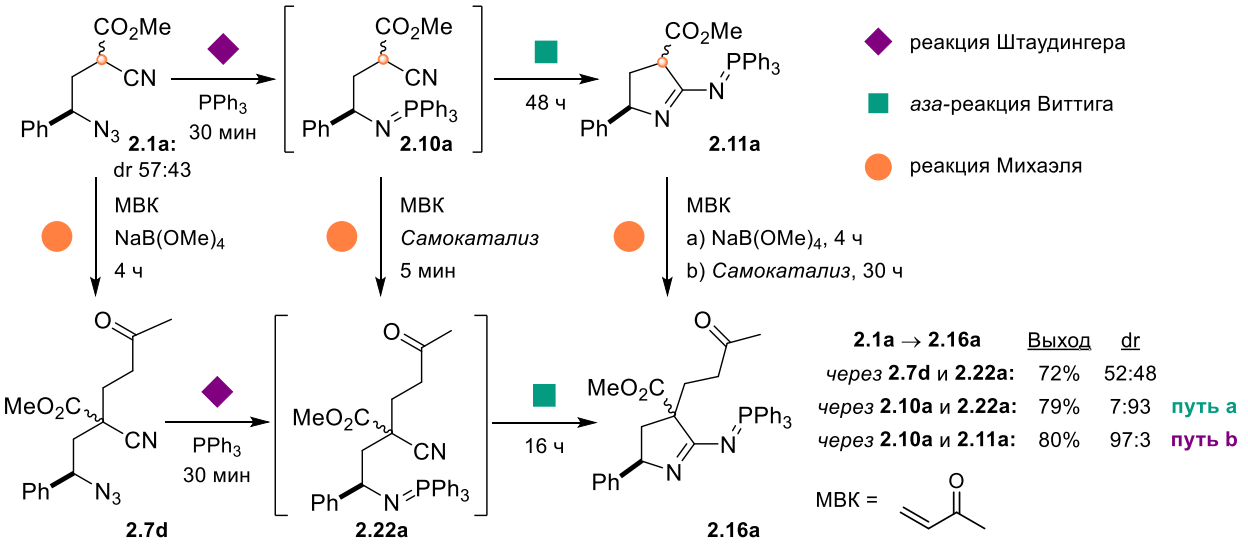
**Схема 2.25**




### 2.3.1. Оптимизация условий реакции

Поскольку превращение азидов **2.1** в иминофосфазены **2.11** через промежуточные ациклические фосфазены **2.10** не задействует пронуклеофильный центр, теоретически можно вводить акцептор Михаэля на любой стадии каскада (Схема 2.26). Для оптимизации условий была проведена серия модельных экспериментов с использованием метилвинилкетона (МВК) в качестве акцептора Михаэля. Реакции стабильного фосфазена **2.11a** с МВК были проведены: a) в присутствии $NaB(OMe)_4$ (3 мол. %) в качестве внешнего катализатора и b) в условиях самокатализа фосфазеновым фрагментом. В первом случае реакция протекает за 4 ч с высокой диастереоселективностью: образуется преимущественно *цис*-изомер **2.16a** (dr 97:3). Во втором случае время реакции составило 30 ч при той же диастереоселективности. Объединение реакции Штаудингера, *аза*-реакции Виттига и реакции Михаэля в каскадный процесс позволило получить *цис*-**2.6a** исходя из азида **2.1a** с выходом 80%.

**Схема 2.26**




Для успешного проведения реакции Михаэля с ациклическим фосфазеном **2.10a**, который образуется из азида **2.1a** за 30 мин и циклизуется в **2.11a** за 48 ч, его присоединение к МВК должно происходить быстрее, чем его внутримолекулярная *аза*-реакция Виттига. Мониторинг реакции методом спектроскопии ЯМР $^1$H показал, что

реакция Михаэля, приводящая к соединению **2.22a**, завершается в течение первых 5 мин, тогда как дальнейшая спонтанная циклизация **2.22a** в **2.16a** занимает 16 часов. Кроме того, установлено, что фосфазен **2.10a**, который генерируется из смеси диастереомеров **2.1a**, а также последующие продукты **2.22a** и **2.16a** образуются преимущественно в виде индивидуальных изомеров (dr > 90:10). При этом целевой продукт **2.16a** образуется в виде *транс*-изомера.

Образование *транс*-изомера **2.16a** происходило быстрее, чем его *цис*-аналога. По-видимому, значительная разница в скоростях соответствующих стадий Михаэля для фосфазенов **2.10a** и **2.11a** (5 мин и 30 ч, соответственно) связана с кислотностью пронуклеофильных центров, а также основностью и, следовательно, каталитической способностью фосфазеновых фрагментов. В фосфазене **2.10a** одновременное присутствие сильной электроноакцепторной нитрильной группы наряду с несопряженным фосфазеновым звеном увеличивает кислотность пронуклеофила и основность катализатора по сравнению с фосфазеном **2.11a**.

Реакция исходного азида **2.1a** с МВК, катализируемая $NaB(OMe)_4$, протекает нестереоселективно и приводит к азиду **2.7d** в виде смеси диастереомеров в примерно равном соотношении. Дальнейший каскад из реакции Штаудингера и *аза*-реакции Виттига даёт фосфазен **2.16a** с выходом 72% в виде смеси диастереомеров (dr 52:48). Без катализа взаимодействия азида **2.1a** с МВК не происходит.

Таким образом, стереодивергентность может быть достигнута варьированием времени добавления акцептора Михаэля, тогда как промежуточные фосфазены **2.10a** и **2.11a** определяют относительные конфигурации двух стереоцентров, давая **2.16a** в виде *транс*- или *цис*-изомера.

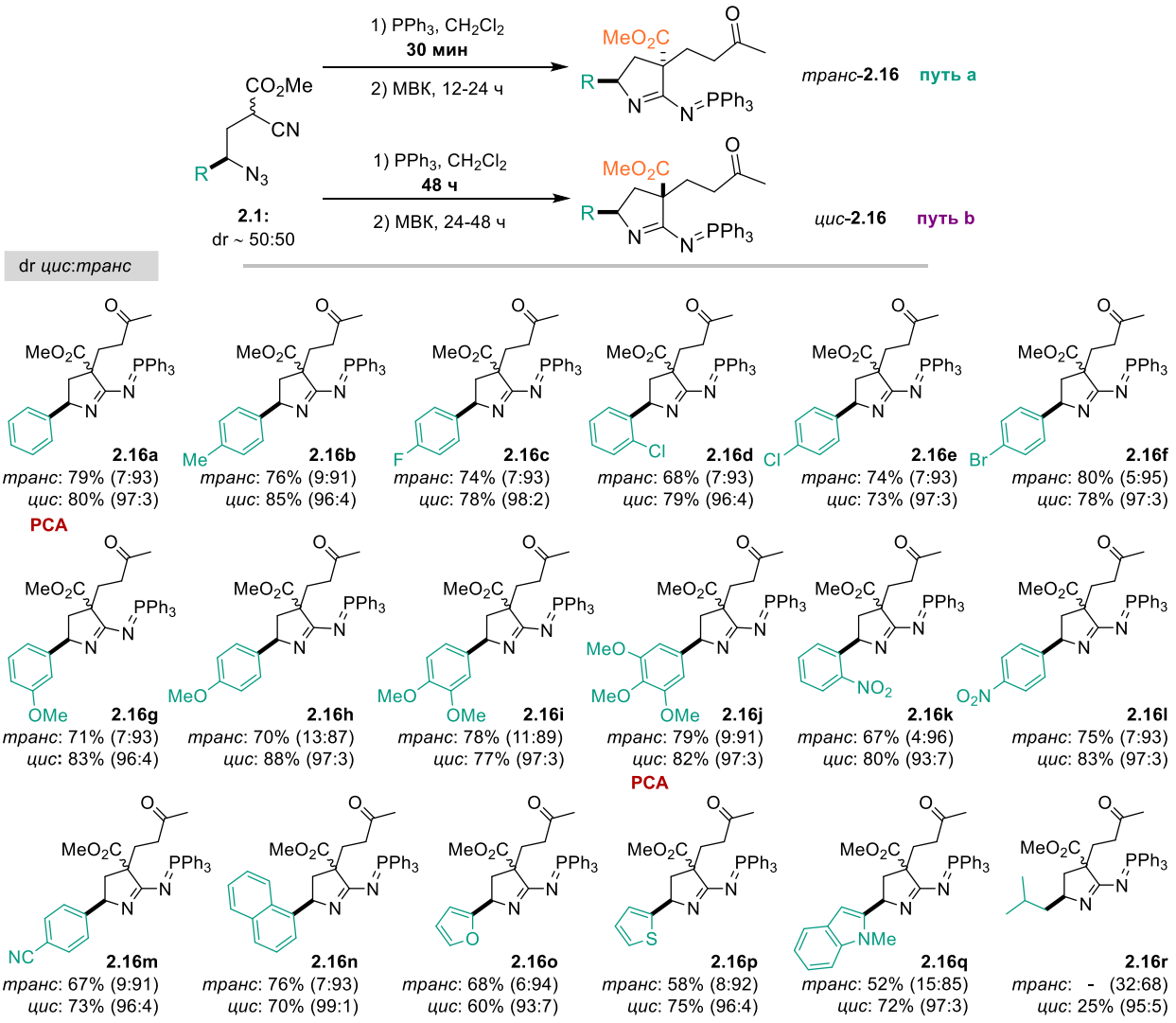
### 2.3.2. Изучение влияния заместителей в γ-азидобутиронитрилах 2.1

В оптимизированных условиях были проведены каскадные процессы для представительной серии исходных азидов **2.1** с различными арильными, гетарильными, алкильными заместителями в γ-положении к нитрильной группе (Схема 2.27). В синтезе *цис*-изомеров **2.16** (путь **b**) последовательность из реакции Штаудингера и *аза*-реакции Виттига завершалась за 48 ч, после чего следовала реакция Михаэля, которая проходила за 24–48 ч. Для всех азидов **2.1** наблюдалась высокая диастереоселективность их превращения в *цис*-**2.16**. Выходы продуктов *цис*-**2.16** варьировались в основном в интервале 60–88%. Значительное уменьшение выхода (25%) наблюдалось для *изо*-бутил-замещённого иминофосфазена *цис*-**16r**.

Реакционная способность алкилзамещенных фосфазенов **2.10r** и **2.11r** по отношению к нуклеофилам и полярным кратным связям (например, C=O, C≡N) оказалась

значительно выше, чем у их арилзамещенных аналогов. Поэтому выделение как *цис*-, так и *транс*-**2.16r** было затруднено из-за их быстрой циклизации по *аза*-реакции Виттига в конечные тетрагидро-7-*аза*-индолы **2.26** (Схема 2.31). Циклизация *транс*-**2.16r** происходила быстрее, чем *цис*-**2.16r**, из-за чего выделить *транс*-**2.16r** не удалось; при этом мониторинг его синтеза методом ЯМР $^1$H показал низкую диастереоселективность процесса (32:68).

**Схема 2.27**

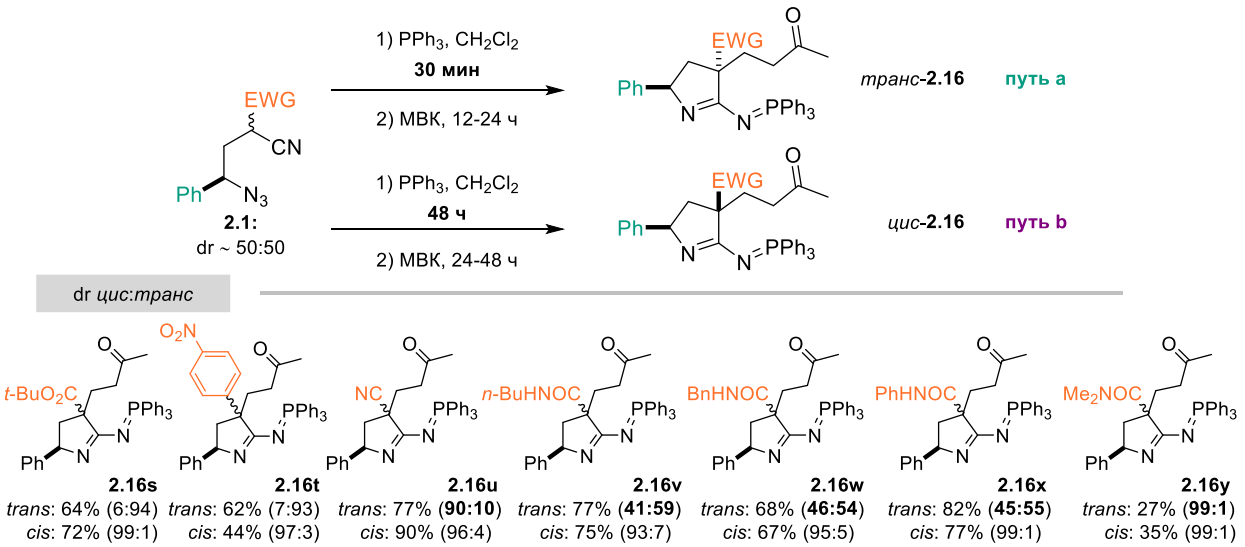



Превращение азидов **2.1** в продукты *транс*-**2.16** по пути **a**, сочетающему реакцию Штаудингера, реакцию Михаэля и *аза*-реакцию Виттига, протекает быстрее, чем образование *цис*-**2.16**, – за 12–24 ч. Самая медленная конверсия (около 120 ч) наблюдалась для 2-(*N*-метил)индолил-замещённого азида **2.1q**. Как правило, при получении *транс*-**2.16** выходы и диастереоселективность были сравнимы либо ниже, чем для *цис*-**2.16**. Снижение диастереоселективности наблюдалось при синтезе метоксиарил-замещённых продуктов *транс*-**2.16h** и *транс*-**2.16i**, а также 2-индолил-производного *транс*-**2.16q**. По-видимому, это связано с тем, что ациклический фосфазен **2.10** частично циклизуется в фосфазен **2.11**, алкилирование которого даёт противоположный стереорезультат.

Также были изучены реакции азидов **2.1**, содержащих сложноэфирные, амидные, нитрильные и арильные акцепторные группы в $\alpha$-положении к нитрильной группе (Схема 2.28). Продукты *цис*-**2.16** были получены с высокой диастереоселективностью и в основном с хорошими выходами за исключением фосфазенов *цис*-**2.16t,y**, для которых выходы оказались заметно ниже, чем для их сложноэфирных аналогов.

При попытке получить фосфазены *транс*-**2.16s–y** оказалось, что ожидаемая диастереоселективность наблюдается только для продуктов *транс*-**2.16s,t**. Азиды **2.9a,b,e,f**, содержащие амидные заместители в $\alpha$-положении, дали необычные результаты: 1) для вторичных амидов наблюдалась низкая стереоселективность; 2) в реакции третичного амида **2.9e** вместо *транс*-изомера был получен *цис*-**2.16y**. Первый результат, по-видимому, связан с участием NH-фрагмента в стадии, на которой осуществляется стереохимический контроль (см. раздел 2.3.5). Во втором случае обратное соотношение изомеров можно объяснить тем, что реакция Михаэля соответствующего ациклического фосфазена **2.10w** не конкурирует с его медленной циклизацией в фосфазен **2.11w**, стереохимия реакции Михаэля которого противоположная. Для азида **2.1u**, содержащего две циано-группы, также наблюдалась обратная диастереоселективность, что обусловлено более высокой скоростью циклизации фосфазена **2.10u** в иминофосфазен **2.11u**, чем у сложноэфирных производных.

**Схема 2.28**



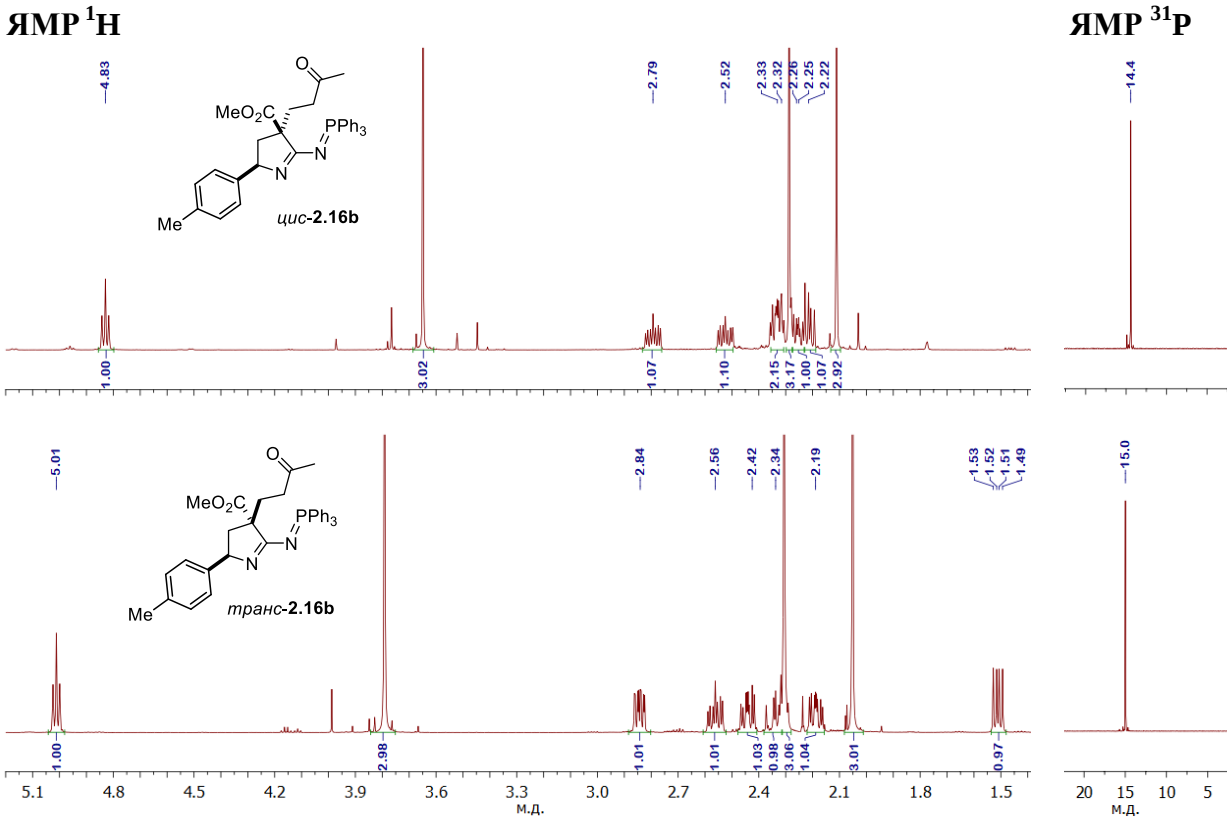
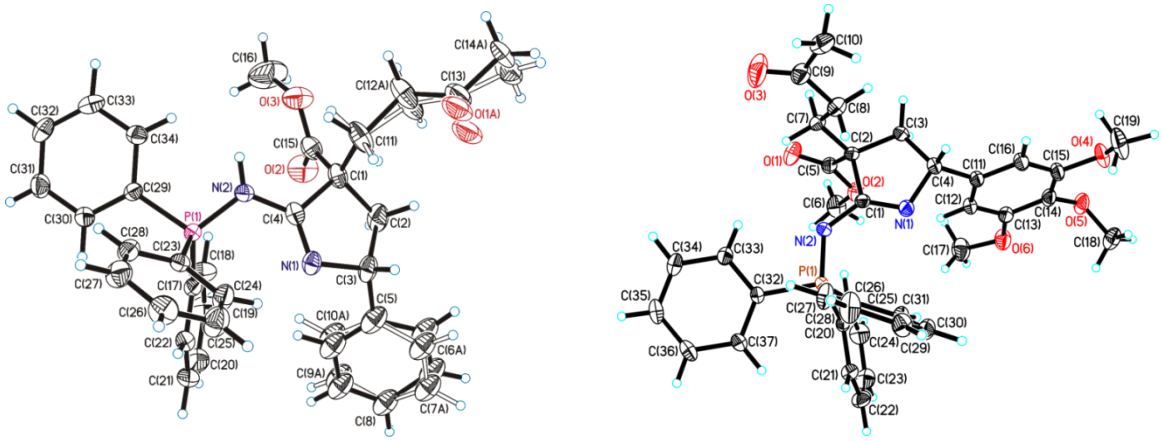



**Рис. 2.11.** Фрагменты спектров ЯМР $^{1}$H, $^{31}$P изомерных иминофосфазенов *цис*- и *транс*-**2.16b**

В спектрах ЯМР $^{1}$H соединений **2.16** (Рис. 2.11) наблюдается характеристичная трёхспиновая система ABX фрагмента CH–$CH_2$ с характеристичными химическми сдвигами для *цис*- и *транс*-изомеров. Так, для *транс*-**2.16** сигналы атомов водорода метиновой группы *CH*N находятся в более слабом поле в сравнении с аналогичными сигналами для *цис*-изомера: при $\delta_H$ 5.0–5.8 и 4.8–5.7 м.д., соответственно, – и проявляются в виде дублетов дублетов. Наиболее характеристичными являются сигналы атомов водорода одной из групп $CH_2$ боковой цепи: для *цис*-**2.16** они более сближены ($\delta_H$ 2.1–2.4 и 2.3–2.7 м.д.), чем для *транс*-**2.16** ($\delta_H$ 1.4–1.9 и 2.8–3.2 м.д.).

В спектрах ЯМР $^{13}$C изомерных соединений **2.16** заметных различий не наблюдается. Сигналы атомов углерода метиновой *C*HN и амидиновой NCN групп проявляются при $\delta_C$ 62–69 и 170–172 м.д., соответсвенно, с незначительным смещением относительно сигналов иминофосфазенов **2.11**. Сигнал четвертичного атома углерода *C*$CO_2$Me проявляется в виде дублета при $\delta_C$ 62 м.д. ($^{3}J_{CP}$ = 18–20 Гц). В спектрах ЯМР $^{31}$P **2.16** сигнал фосфазенового фрагмента наблюдается при $\delta_P$ 14–16 м.д. Структуры *цис*-изомеров **2.16a,j** были подтверждены данными РСА (Рис. 2.12).



(a) (b)

**Рис 2.12.** Структуры (a) *цис*-**2.16a** (CCDC 2075277) и (b) *цис*-**2.16j** (CCDC 2075280) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таким образом, широкий набор азидов **2.1**, содержащих арильные и гетарильные заместители в $\gamma$-положении, может быть использован в разработанном диастереодивергентном процессе без существенного изменения хемо- и стереоселективности. Реакции соединений с алкильными заместителями в этом положении ввиду низкой устойчивости образующихся фосфазенов оказались неэффективными. С другой стороны, природа электроноакцепторной группы в $\alpha$-положении является определяющим фактором стереоселективности реакции.

### 2.3.3. Изучение влияния фосфинов

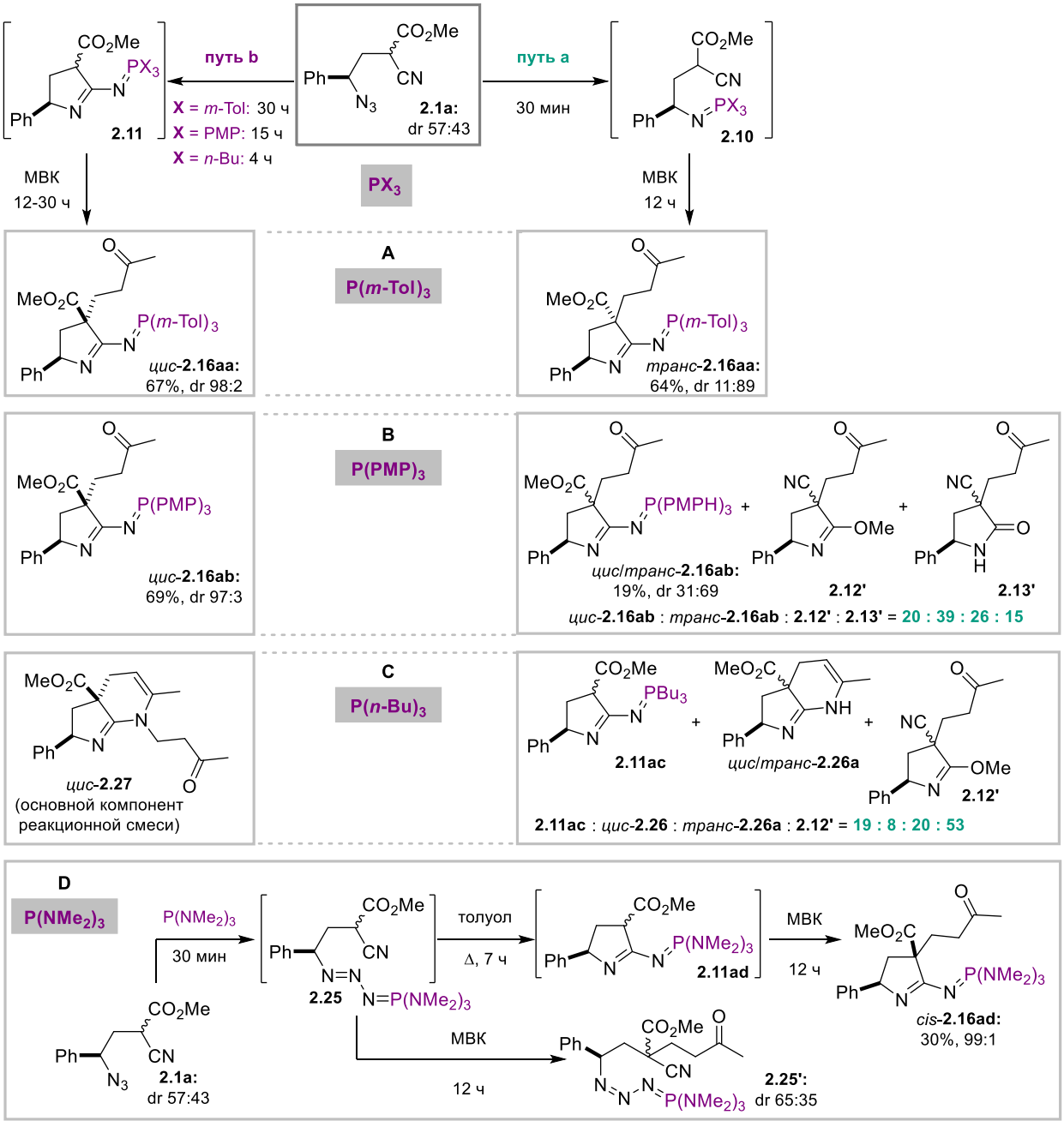
Далее в оптимизированных условиях была изучена серия фосфинов (Схема 2.29). При введении P(3-Tol)$_3$ в каскадные процессы, протекающие по пути **a** и по пути **b**, были получены целевые продукты *транс*- и *цис*-**2.16aa** с хорошими выходами (Схема 2.29A). При этом диастереоселективность при получении *транс*-**2.16aa** была хуже, чем при получении аналогичного трифенилфосфазена *транс*-**2.16a**.

Использование более реакционноспособного P(PMP)$_3$ привело к снижению хемо- и диастереоселективности пути **a** (Схема 2.29B). Согласно данным спектра ЯМР $^1$H в реакционной смеси присутствовали как целевой продукт *транс*-**2.16ab**, так и его *цис*-аналог, а также продукты конкурентной *аза*-реакции Виттига по сложноэфирной группе **2.12′** и **2.13′**. В то же время реакция по пути **b** привела к продукту *цис*-**2.16ab** с хорошим выходом и высокой диастереоселективностью.

Наиболее реакционноспособными фосфазенами в серии оказались **2.10ac** и **2.11ac,** полученные в реакции азида **2.1a** с P(*n*-Bu)$_3$ (Схема 2.29C). Реакция, протекающая по пути **a**, показала низкую хемо- и диастереоселективность. В то же время вместо фосфазенов **2.16ac** в реакционной смеси были обнаружены тетрагидро-7-*аза*-индолы **2.26a** – продукты

дальнейшей циклизации **2.16ac** по *аза*-реакции Виттига с кето-группой. Более того, лабильность промежуточных фосфазенов **2.10ac**, **2.11ac** и **2.16ac** к присутствию влаги приводит к значительному осмолению реакционной смеси и делает простые неинертные условия непригодными для таких случаев. При попытке получить *цис*-**2.16ac** по пути **b** основным продуктом реакции оказался *N*-алкилированный тетрагидро-7-*аза*-индол *цис*-**2.27**, тогда как часть иминофосфазена **2.11ac** оставалась непрореагировавшей. Такой результат, по-видимому, связан с тем, что присоединение **2.11ac** к МВК затруднялось из-за стерических препятствий, создаваемых объёмными *н*-бутильными заместителями, однако последующие *аза*-реакция Виттига и *аза*-реакция Михаэля со второй молекулой МВК протекали быстрее.

**Схема 2.29**



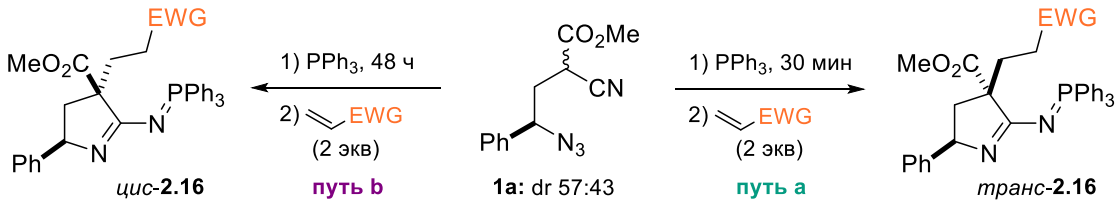
Взаимодействие азида **2.1a** с $P(NMe_2)_3$ в стандартных условиях привело к стабильному фосфазиду **2.25** [104], для которого реакция Михаэля протекала с низкой диастереоселективностью с образованием **2.25′** (Схема 2.29D). При нагревании фосфазида **2.25** происходит элиминирование молекулы азота и образование **2.11ad**, сопровождающееся значительным осмолением. Последующее алкилирование **2.11ad** протекает диастереоселективно с образованием преимущественно *цис*-**2.16ad** с низким общим выходом.

Таким образом, использование фосфинов с умеренной реакционной способностью ($Ph_3P$ и 3-$Tol_3P$) позволяет проводить реакции с высокой хемо- и стереоселективностью.

### 2.3.4. Изучение реакционной способности различных акцепторов Михаэля

При варьировании нескольких наиболее доступных акцепторов Михаэля было обнаружено, что наряду с МВК другие винилкетоны с алкильными и арильными заместителями дают *транс*- и *цис*-изомеры фосфазенов **2.16ae,af** с высокой диастереоселективностью (Таблица 2.2). При этом акролеин реагировал с фосфазенами **2.10a** и **2.11a** с низкой хемоселективностью, приводя к сложным смесям неидентифицированных продуктов. Для менее реакционноспособных производных акриловой кислоты – метилакрилат и акрилонитрил – условия реакции были дополнительно оптимизированы: более полярные по сравнению с $CH_2Cl_2$ растворители (MeCN, EtOAc и MeOH) оказались эффективнее, хотя время реакции в ряде случаев возрасло. При повышении температуры (MeCN, 82 °C) реакция **2.1a** с метиакрилатом по пути **b** проходила быстрее без изменения эффективности и диастереоселективности, при этом в аналогичной реакции с акрилонитрилом не удалось достичь полной конверсии фосфазена **2.11a**. Использование в этих же реакциях протонного растворителя (MeOH) ускоряло конверсию **2.11a** в *цис*-**2.16ag** и *цис*-**2.16ah**. Однако для получения *транс*-изомеров **2.16** использование MeOH оказалось неэффективным, поскольку в отличие от менее реакционноспособных иминофосфазенов **2.11a** фосфазены **2.10a** претерпевают гидролиз в протонных растворителях. Благодаря более высокой кислотности пронуклеофильного центра и основности фосфазенового фрагмента в **2.10a** его реакции с метилакрилатом и акрилонитрилом удалось провести в апротонных растворителях при комнатной температуре, хотя для получения *транс*-**2.16ah** было использовано 4 экв. акрилонитрила, а время реакции составило 96 ч. Трансформации азида **2.1** в фосфазены *цис*-**2.16ag,ah**, как и в других случаях, протекали с более высокой диастереоселективностью по сравнению с превращениями в *транс*-**2.16ag,ah**.

**Таблица 2.2**



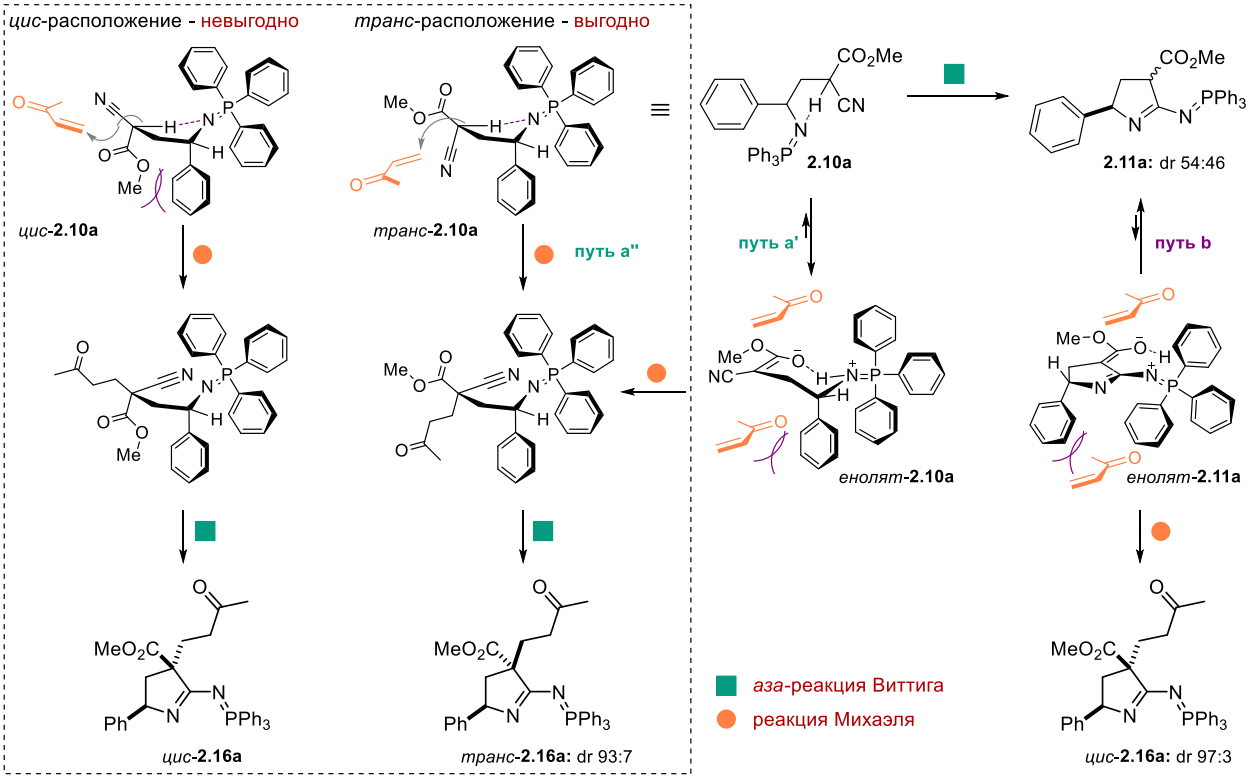

| | ← путь b | | | | EWG | путь a → | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2.16** | выход *цис*-**2.16**, % (dr) | Условия | | | | Условия | | | выход *транс*-**2.16** % (dr) |
| | | t, ч | T, °C | растворитель | | растворитель | T, °C | t, ч | |
| **–** | – | 4 | -20 | ДХМ | COH | ДХМ | -20 | 4 | – |
| **a** | 80 (97:3) | 30 | 25 | ДХМ | COMe | ДХМ | 25 | 14 | 79 (9:91) |
| **ae** | 85 (97:3) | 30 | 25 | ДХМ | COEt | ДХМ | 25 | 14 | 73 (10:90) |
| **af** | 76 (98:2) | 19 | 25 | ДХМ | COPh | ДХМ | 25 | 14 | 79 (4:96) |
| **ag** | 61 (93:7) | 12 | 82 | MeCN | $CO_2Me$ | ДХМ | 25 | 14 | 78 (4:96) |
| | 66 (93:7) | 48 | 25 | MeOH | | | | | |
| **ah** | 55 (97:3) | 30 | 25 | MeOH | CN | EtOAc | 25 | 96 | 67 (18:82) |

Таким образом, установлено, что разработанный стереодивергентный процесс может быть проведён с различными акцепторами Михаэля – как с $\alpha,\beta$-непредельными кетонами, так и с менее реакционоспособными производными акриловой кислоты.

### 2.3.5. Модель стереоселективности

Стереохимический контроль в каскаде реакций Штаудингера, Михаэля и *аза*-реакции Виттига осуществлялся на стадии присоединения по Михаэлю, при этом в зависимости от того, какой фосфазен – **2.10** или **2.11** – реагировал с акцептором Михаэля, продукт **2.16** получался в виде *транс*- или *цис*-изомера. На основании экспериментальных данных была предложена модель стереоконтроля в этой системе на примере реакций **2.10a** и **2.11a** с МВК (Схема 2.30).

**Схема 2.30**




Фосфазены **2.10a** и **2.11a** как нуклеофилы, предположительно, участвуют в реакциях Михаэля в форме енолятов, которые могут стабилизироваться благодаря образованию внутри- или межмолекулярных водородных связей. В спектре ЯМР $^{1}$H фосфазена **2.10a**, предшественник которого – азид **2.1a** – существует в виде смеси двух диастереомеров (Рис. 2.13a), наблюдается только один набор сигналов (Рис. 2.13b). Это указывает на то, что равновесие между **2.10a** и его енолятом смещено в сторону последнего. Сигнал, отнесённый к атому водорода при пронуклеофильном центре C2, имеет уширенную резонансную линию с максимумом при $\delta_H$ 4.38 м.д. Аналогичный атом водорода при C2 в малонильном аналоге фосфазена **2.10a** даёт в спектре разрешённый дублет дублетов при $\delta_H$ 3.92 м.д. (Рис. 2.13c) [91], в то время как для диастереомеров исходного азида **2.1a** аналогичные дублеты дублетов наблюдаются при $\delta_H$ 3.53 и 3.84 м.д.

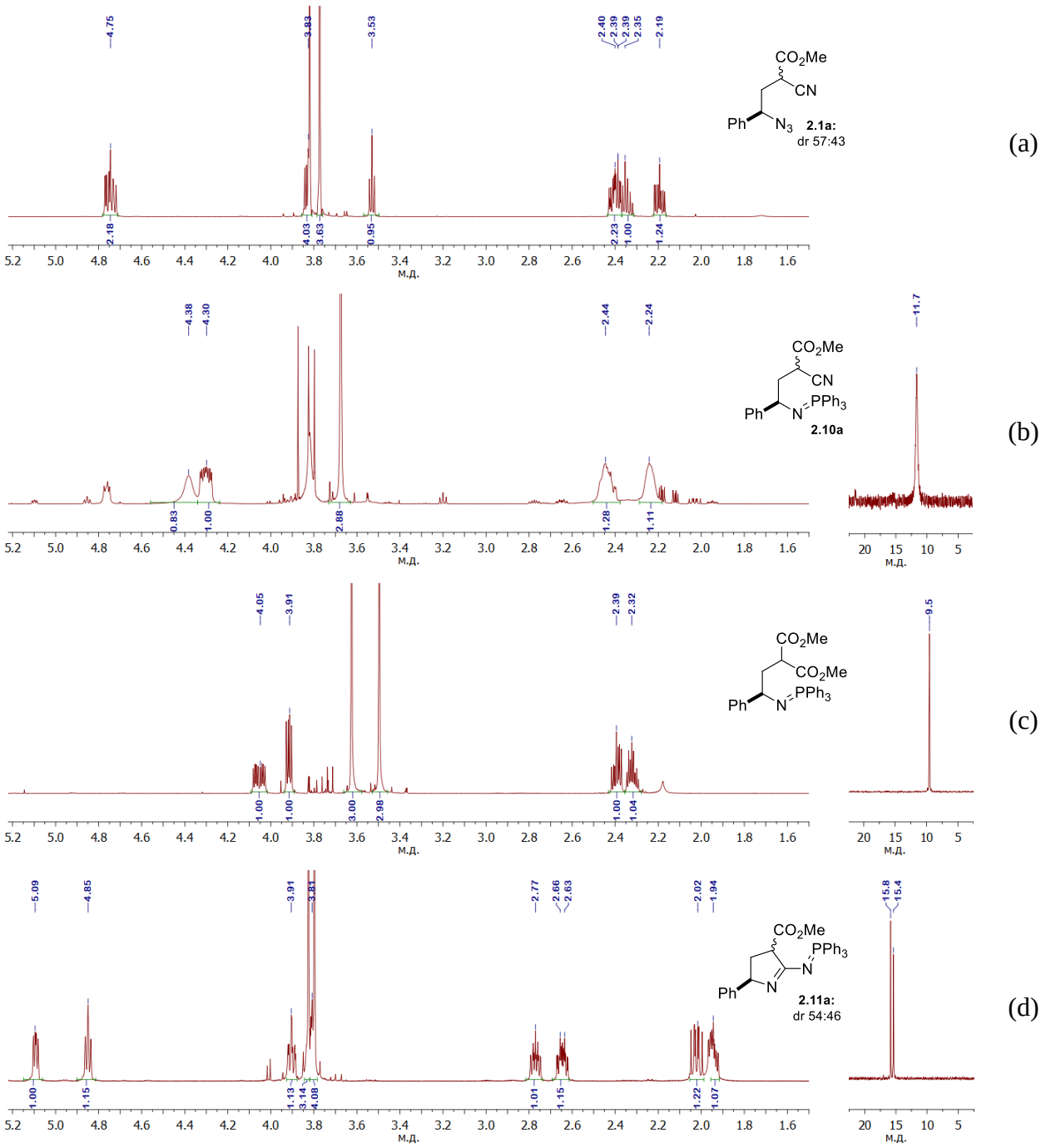



**Рис. 2.13.** Сопоставление спектров ЯМР $^{1}$H и $^{31}$P для (a) азида **2.1a**, (b) фосфазена **2.10a** и (c) его малонильного аналога, а также (d) иминофосфазена **2.11a**.

В спектре COSY $^{1}$H-$^{1}$H фосфазена **2.10a** наблюдается слабая корреляция между сигналами $C^{2}H$ и одним из метиленовых атомов водорода, тогда как в спектре HSQC $^{1}$H-$^{13}$C был выявлен кросс-пик между сигналами атомов $H^{2}$ и $C^{2}$ (Рис. 2.14). В спектре NOESY $^{1}$H-$^{1}$H наблюдаются корреляции между сигналами атома $H^{2}$ и одним из метиленовых атомов водорода, а также сигналом *орто*-атомов водорода фенильной группы при $C^{4}$ и фосфазенового фрагмента (Рис. 2.15). Полученные данные указывают на образование водородной связи с участием атома $H^{2}$.

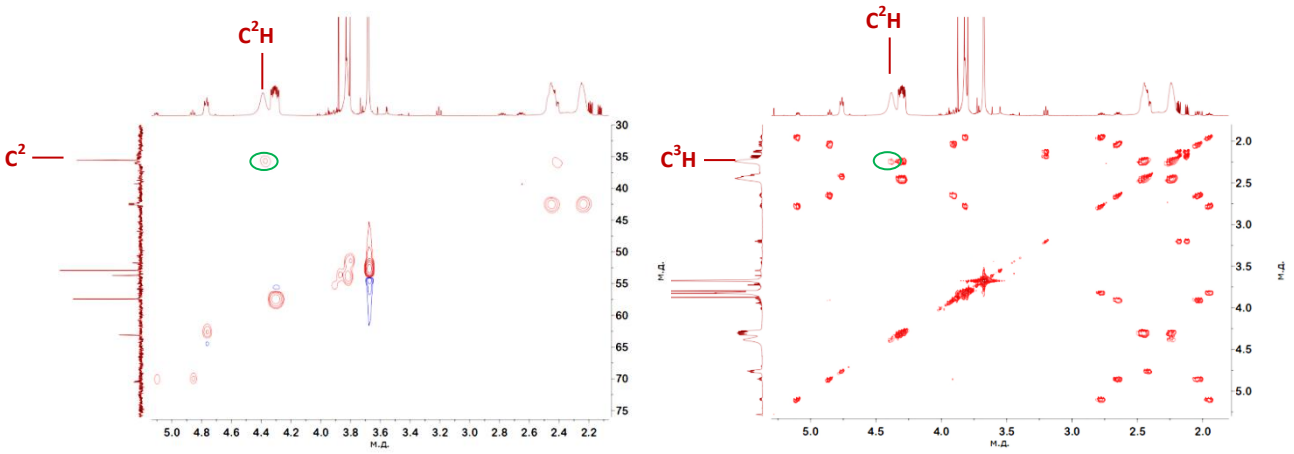



**Рис. 2.14.** Двумерные спектры ЯМР фосфазена **2.10a**: (a) HSQC $^{13}C$-$^{1}H$ и (b) COSY $^{1}H$-$^{1}H$.

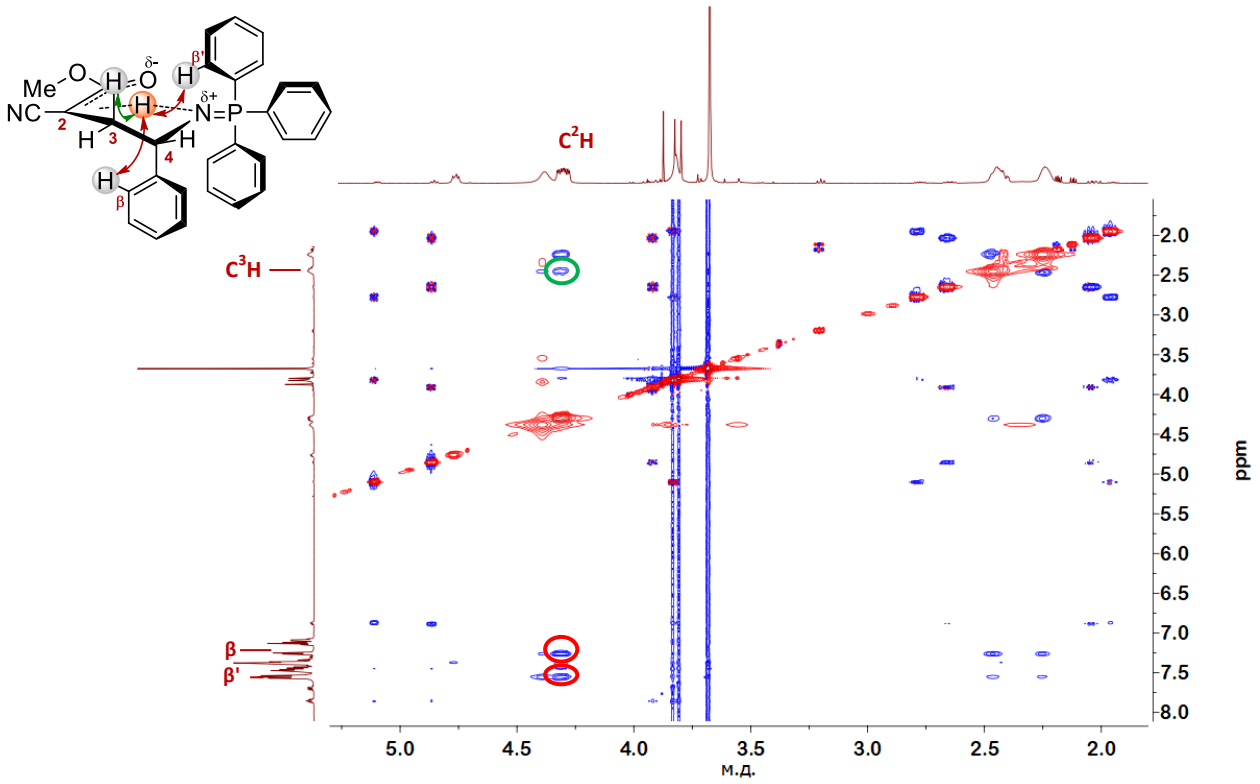



**Рис. 2.15.** Спектр NOESY $^{1}H$-$^{1}H$ фосфазена **2.10a**.

В случае ациклического фосфазена **2.10a** принципиальным является образование внутримолекулярной водородной связи, которая будет фиксировать конфигурацию молекулы и, тем самым, способствовать диастереоселективности реакции Михаэля. При этом водородная связь может возникать как в самом фосфазене **2.10a**, так и в еноляте-**2.10a**. Наличие объемного трифенилфосфазенового фрагмента способствует аксиальному расположению вицинального фенильного заместителя. Если реакционной формой является енолят-**2.10a**, то для минимизации стерического отталкивания МВК должен подходить к нуклеофильному центру с противоположной от фенильного заместителя стороны, что в итоге приводит к *транс*-изомеру **2.16a** (путь **a′**). Однако такой

механизм не может быть реализован для фосфазена **2.10t**, содержащего вместо сложноэфирной группы 4-нитрофенильный заместитель, хотя этот фосфазен даёт *транс*-**2.16t** с высокой диастереоселективностью (Схема 2.28). Поэтому предложен альтернативный путь **a″**, когда реакция может идти через пятичленное циклическое состояние *транс*-**2.10a** с синхронным разрывом связи C-H и образованием связи C-C. При этом диастереомер *цис*-**2.10a**, который должен давать продукт *цис*-**2.16a**, стерически менее выгоден из-за расположения фенильного и сложноэфирного заместителей в аксиальных позициях цикла. В то же время реакции Михаэля азида **2.1a**, не содержащего в своей структуре фосфазенового фрагмента, а также фосфазида **2.25**, нестереоселективны: по-видимому, исходные молекулы не могут образовывать конфигурационно жёсткие циклические структуры. Нестереоселективное образование вторичных амидных производных **2.16v-x** может быть связано с формированием альтернативной водородной связи между фосфазеновой группой и атомом водорода амида [105, 106].

Циклический фосфазен **2.11a** образуется в виде двух диастереомеров в примерно равном соотношении (Рис. 2.13d). Следовательно, для него диастереоселективность присоединения по Михаэлю может быть достигнута только через енолятную форму. В этом случае подход МВК к еноляту-**2.11a** происходит преимущественно с противоположной от фенильной группы стороны (путь **b**). Это приводит к образованию *цис*-**2.16a**.

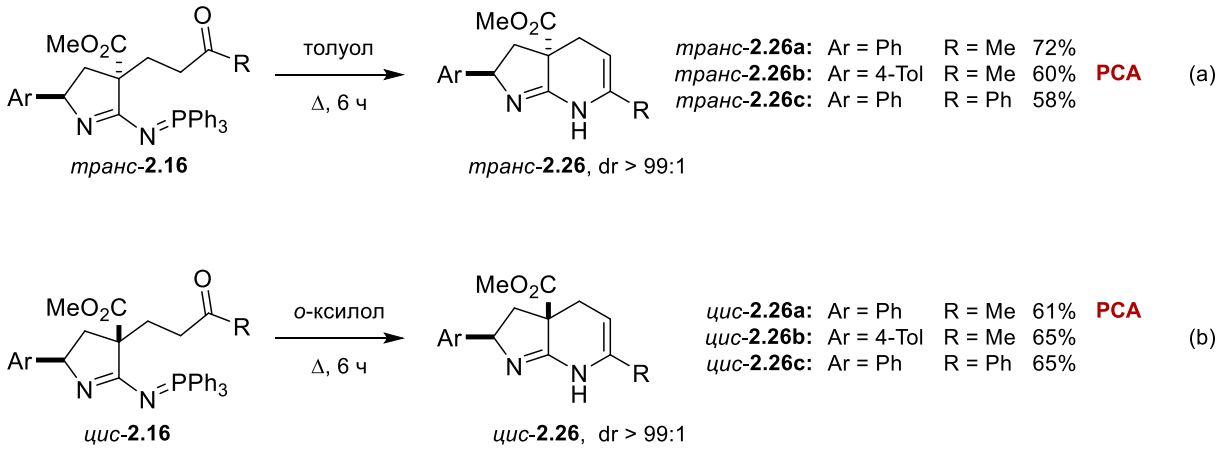
Согласно полученным результатам, диастереоселективность пути **a** обычно была ниже, чем пути **b**. Это может быть связано с более низким уровнем стерического контроля подходов акцептора Михаэля к еноляту-**2.10** по сравнению с енолятом-**2.11**. Более того, до присоединения по Михаэлю фосфазен **2.10** может успевать частично циклизоваться в иминофосфазен **2.11**, который даёт противоположный стереохимический результат.

### 2.3.6. Синтез тетрагидро-7-*аза*-индолов

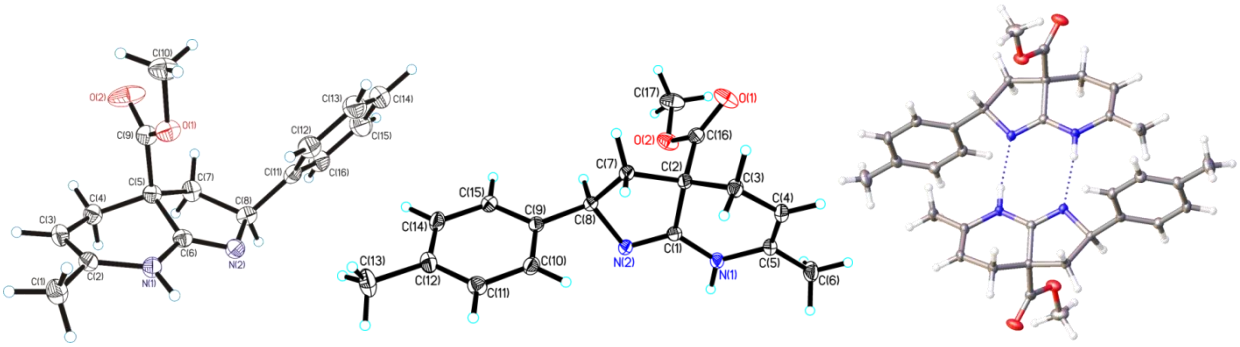
Наличие подходящим образом расположенных фосфазеновых и карбонильных групп в молекулах **2.16** дало возможность осуществить классическую *аза*-реакцию Виттига для сборки 7-*аза*-индольного каркаса **2.26**. Из-за сопряжения фосфазенового фрагмента в **2.16** с акцепторным иминовым фрагментом реакционная способность фосфазена по отношению к карбонильной группе снижается, что позволяет получать иминофосфазены **2.16**. Между тем, в растворах фосфазены *транс*-**2.16** медленно циклизуются в бициклы *транс*-**2.26** при комнатной температуре (примерно 20% за 10 дней). Было установлено, что при кипячении разбавленных растворов *транс*-**2.16** в толуоле (110 °C) в течение 6 ч происходит их полная циклизация в бициклы *транс*-**2.26** (Схема 2.31a). *цис*-Изомеры **2.16** более стабильны при комнатной температуре. Их

циклизация в *цис*-**2.26** с заметной скоростью происходила только при кипячении их бензольных растворов (80 °C). Оптимальными условиями для превращения *цис*-**2.16** в *цис*-**2.26** оказалось кипячение растворов *цис*-**2.16** в *о*-ксилоле (144 °C) в течение 6 ч (Схема 2.31b). Соотношения диастереомеров как для *транс*-**2.26**, так и для *цис*-**2.26** были значительно улучшены относительно исходных соединений в процессе выделения.

**Схема 2.31**




В спектрах ЯМР $^{1}$H соединений **2.26** характеристичными являются сигналы атомов водорода метиновых групп $C^{2}HN$ и $C^{5}H$. В случае 6-метилзамещенных производных **2.26a,b** сигналы этих групп для *цис*-изомеров расположены в более слабом поле ($\delta_H$ 5.17 и 4.46–4.49 м.д.) относительно аналогичных сигналов для *транс*-изомеров ($\delta_H$ 4.94–4.98 и 4.34–4.37 м.д.). В случае 6-фенилзамещенного производного **2.26c** наблюдается обратная ситуация: *цис*: $\delta_H$ 4.93 и 5.09 м.д.; *транс*: $\delta_H$ 4.97 и 5.26 м.д. В спектрах ЯМР $^{13}$C соединений **2.26a–c** характеристичными являются сигналы атомов углерода двойной связи $C^{5}H{=}C^{6}$, которые наблюдаются при $\delta_C$ 94–99 и 135–137 м.д., соответственно. Сигналы атомов углерода фрагментов N=*C*-N и $C^{3a}(CO_2Me)$ для **2.26** смещены в более сильное поле ($\delta_C$ 164–165 и 53–55 м.д.) относительно аналогичных сигналов исходных иминофосфазенов **2.16** ($\delta_C$ 170–172 и 62 м.д.). Структуры тетрагидро-7-*аза*-индолов *цис*-**2.26a** и *транс*-**2.26b**, содержащих фенильный и *пара*-толильный заместители, были подтверждены данными РСА (Рис. 2.16).



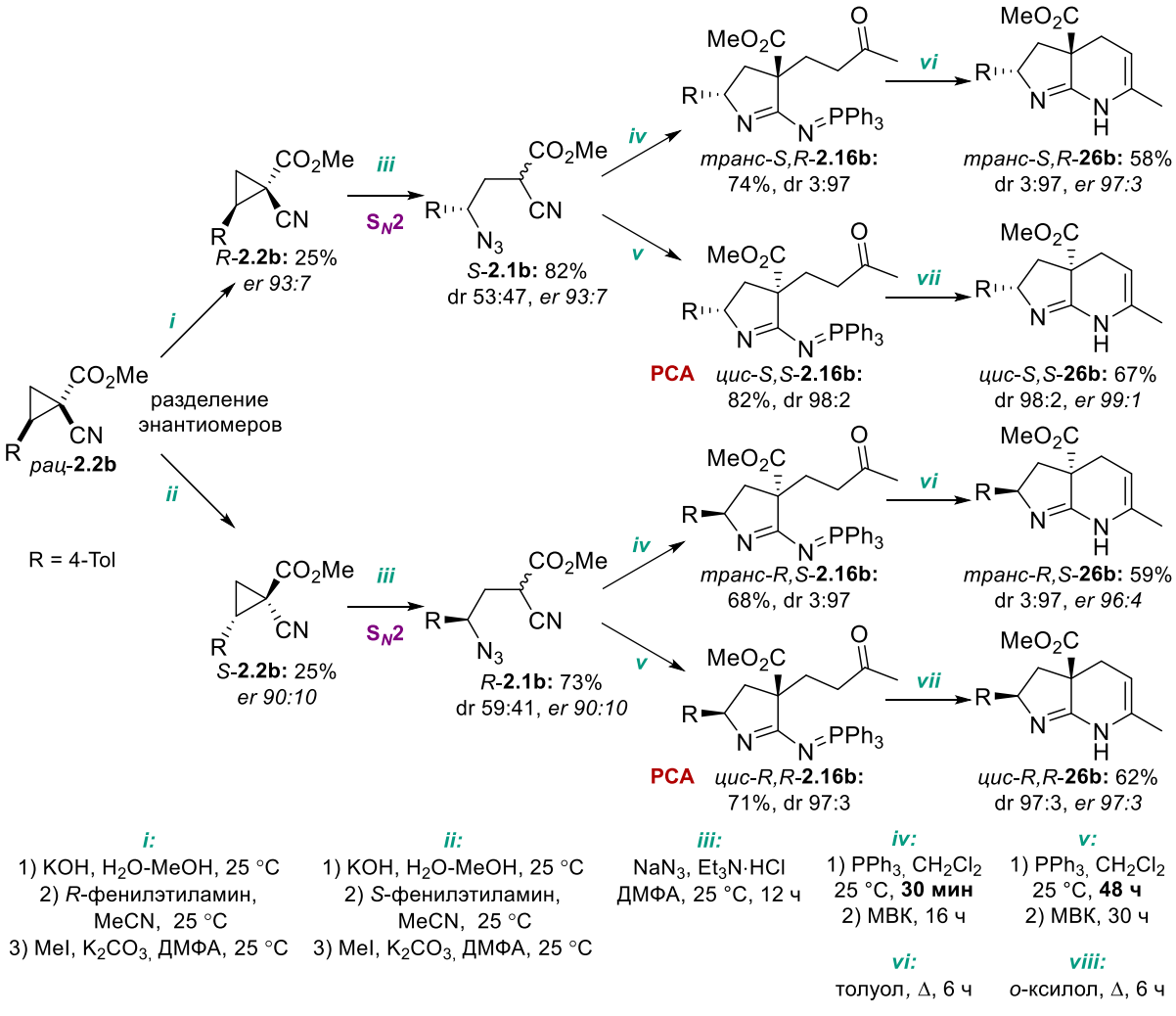
(a) (b) (c)

**Рис 2.16.** Структуры (a) *цис*-**9a** (CCDC 2075281) и (b,c) *транс*-**9b** (CCDC 2075282) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

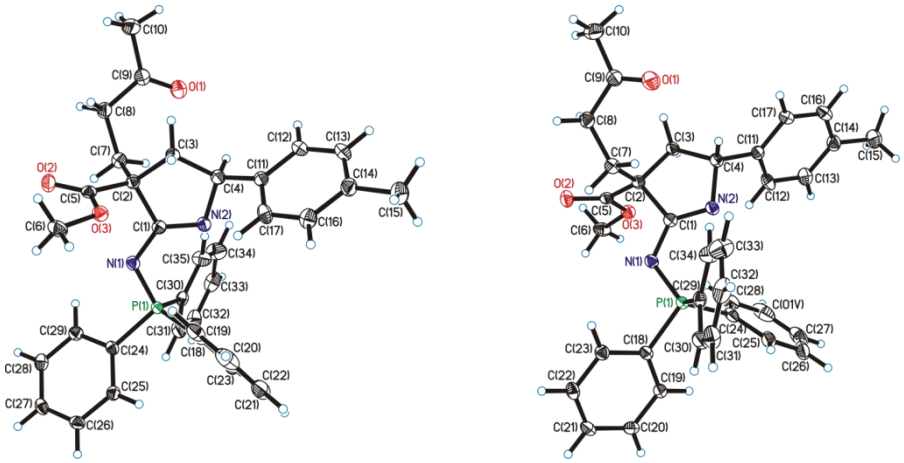
### 2.3.7. Синтетический подход к полному набору стереоизомеров

На основе стереодивергентной стратегии был разработан подход к синтезу полного набора индивидуальных стереоизомеров тетрагидро-7-*аза*-индолов **2.26** на примере 4-толилпроизводного тетрагидро-7-*аза*-индола **2.26b** (Схема 2.32).

**Схема 2.23**

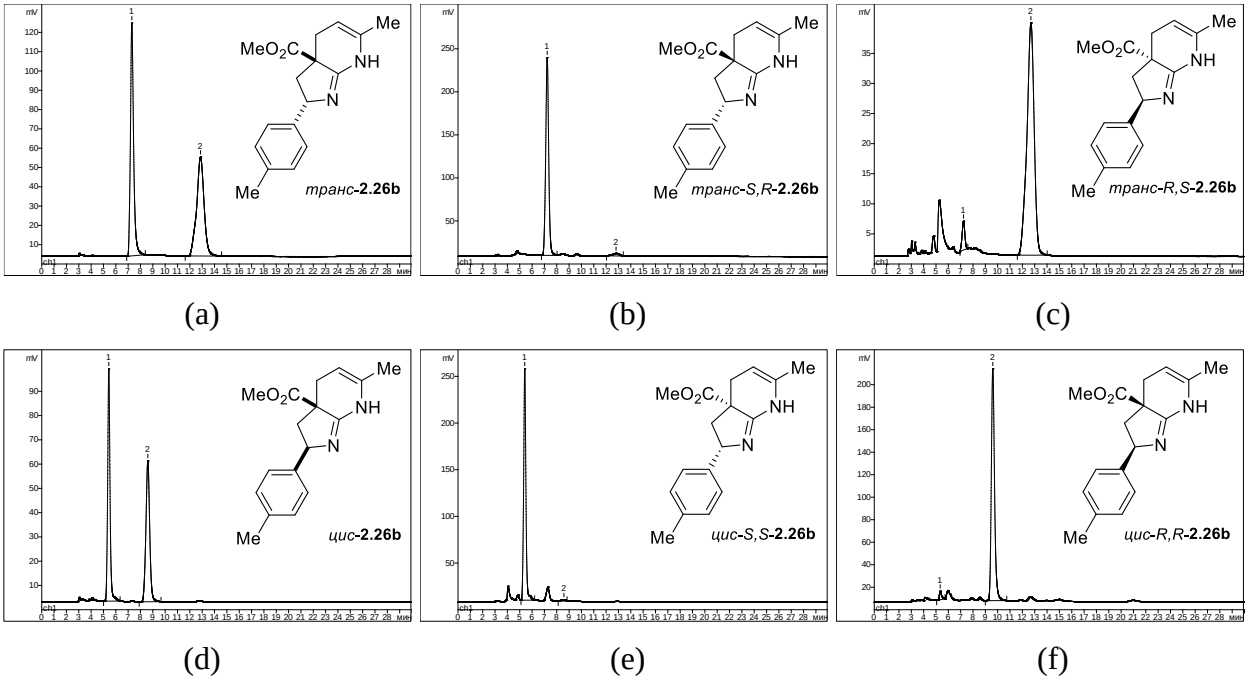


Первоначально из оптически активных циклопропанов *R*- и *S*-**2.2b** (Схема 2.6) были синтезированы исходные азиды **2.1b** в энантиомерно обогащенной форме. Как было показано в нашей группе ранее [91, 99], нуклеофильное раскрытие 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров азид-ионом протекает подобно классическим реакциям $S_N2$ с полной инверсией конфигурации атома С2 циклопропана, что открывает простой путь к азидам типа **2.1** в оптически активной форме. Нуклеофильное раскрытие циклопропанов *R*- и *S*-**2.2b** азид-ионом прошло аналогично с инверсией конфигурации электрофильного центра С2, хотя и с полной потерей стереоинформации по второму енолизуемому стереоцентру. Введение азидов *S*- и *R*-**2.1b** в разработанные стереодивергентные превращения с $PPh_3$ и МВК позволило получить все четыре стереоизомера **2.16b**. Абсолютные конфигурации стереоцентров в *цис*-*S*,*S*-**2.16b** и *цис*-*R*,*R*-**2.16b** были подтверждены данными РСА (Рис. 2.17). Внутримолекулярная *аза*-реакция Виттига в энантиомерах **2.16b** приводит к четырем отдельным стереоизомерам тетрагидро-7-*аза*-индола **2.26b** с высокой стереоселективностью: *транс*-*S*,*R*-**2.26b** (dr 3:97; *er 97:3*); *цис*-*S*,*S*-**2.26b** (dr 98:2; *er 99:1*); *транс*-*R*,*S*-**2.26b** (dr 3:97; *er 96:4*); *цис*-*R*,*R*-**2.26b** (dr 97:3; *er 97:3*) (Рис. 2.18).




(a) (b)

**Рис 2.17.** Структуры (a) *цис*-*S*,*S*-**2.16b** (CCDC 2075279) и (b) *транс*-*R*,*R*-**2.16b** (CCDC 2075278) по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.




(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

**Рис. 2.18.** Результаты анализа методом ВЭЖХ образцов тетрагидро-7-*аза*-индолов: (a) *транс*-**2.26b** [*er 50:50*]; (b) *транс-S,R*-**2.26b** [*er 97:3*]; (c) *транс-R,S*-**2.26b** [*er 96:4*]; (d) *цис*-**2.26b** [*er 50:50*]; (e) *цис-S,S*-**2.26b** [*er 99:1*]; (f) *цис-R,R*-**2.26b** [*er 97:3*].

Таким образом, применение стереодивергентного подхода в комбинации с методом дробной кристаллизации циклопропанкарбоновых кислот позволяет получать полный набор стереоизомеров тетрагидро-7-*аза*-индолов с высокой диастереоселективностью и оптической чистотой.

# 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР $^{1}$H, $^{13}$C, $^{31}$P регистрировали на спектрометрах «Bruker Avance 400» и «Bruker Avance 600». Химические сдвиги измеряли в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителей ($^{1}$H: $CDCl_3$, $\delta$ = 7.27 м.д., $CD_3OД$, $\delta$ = 4.84, 3.31 м.д., DMSO-$d_6$, $\delta$ = 2.50 м.д.; $^{13}$C: $CDCl_3$, $\delta$ = 77.0 м.д., $CD_3OД$, $\delta$ = 49.0 м.д., DMSO-$d_6$, $\delta$ = 39.5 м.д.). Мультиплетность сигналов обозначается как с, синглет; д, дублет; т, триплет; к, квадруплет; м, мультиплет; дд, дублет дублетов. Значения констант спин-спинового взаимодействия ($J$) приведены в герцах (Гц). Отнесения сигналов в спектрах были сделаны с использованием двумерных экспериментов COSY $^{1}$H-$^{1}$H, HSQC $^{1}$H-$^{13}$C, HMBC $^{1}$H-$^{13}$C, NOESY $^{1}$H-$^{1}$H.

ИК спектры записывали на приборе Thermo Nicolet IR200 FT-IR.

Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборах BrukermicroTOF-Q$^{TM}$ ESI-TOF и Thermo Scientific$^{TM}$ LTQ Orbitrap.

Температуру плавления (т. пл.) определяли на приборе Electrothermal IA 9100.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Bruker D8 Venture и Bruker SMART.

Измерение углов оптического вращения осуществляли с помощью поляриметра Krüss P8000.

Для определения соотношений энантиомеров проводили анализ продуктов методом ВЭЖХ на хроматографе Hitachi LaChrome Elite-2000 с использованием колонки с хиральными носителями «Daicel Chiralcel OD-H» и «Chiralpak AD-H» (0.46×25 см) и смеси гептан-изопропанол (95:5) в качестве элюента.

Контроль полноты протекания реакций и чистоты химических веществ осуществляли методом ТСХ (силикагель 60, $F_{254}$, нанесённый на алюминий); хроматограммы проявляли с помощью УФ-лампы (254 нм) или химически ($I_2$ или водный раствор $KMnO_4$). Препаративная колоночная хроматография выполнялась с использованием силикагеля 60 (230–400 меш, Merck). Все реагенты и растворители очищали и высушивали в соответствии со стандартными методиками.

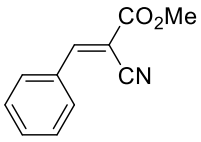
### 3.1. Синтез эфиров 1-цианоциклопропан-1-карбоновых кислот 2.2a–w

Д-А циклопропаны **2.4a–p** были синтезированы с использованием последовательности реакций Кнёвенагеля [107] / Кори-Чайковского [108, 109] исходя из соответствующих альдегидов и метилцианоацетата. Синтезированные алкены **2.3** за исключением **2.3g** и циклопропаны **2.2a,b,e,q,r,u** являются ранее описанными соединениями. Циклопропаны **2.2c,д,f–p,r,c,v,w**, были синтезированы впервые. Аналитические данные для этих соединений приведены ниже. Спектральные данные ранее описанных соединений совпадают с литературными.

#### 3.1.1. Реакция Кнёвенагеля (общая методика) [107]

В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем (насадка Дина-Старка) с обратным холодильником, поместили альдегид **2.7** (0.10 моль) и метиловый эфир цианоуксусной кислоты **2.8** (0.10 ммоль) в 40 мл сухого бензола, добавили пиперидин (0.01 моль), уксусную кислоту (0.02 ммоль) и кипятили до прекращения выделения воды (2.5 ч). Смесь охладили, бензольный слой промыли полунасыщенным раствором NaCl. Органический слой сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Полученные алкены **2.3** были использованы далее без дополнительной очистки. Алкены **2.3** получаются в виде *E*–изомера (>95:5). Спектральные данные согласуются с литературными данными.

**Метиловый эфир (*E*)-3-фенил-2-цианоакриловой кислоты (2.3a)** [110]

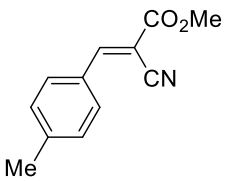



**2.3a** был получен из бензальдегида (10.72 г, 100.0 ммоль). Выход 18.66 г (99%); белые кристаллы; т. пл. 83–84 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.95 (с, 3H, $CH_3O$), 7.51–7.53 (м, 2H, Ph), 7.57–7.59 (м, 1H, Ph), 8.00–8.01 (м, 2H, Ph), 8.28 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.4 ($CH_3O$), 102.6 (C=), 115.4 (CN), 129.3 (2×CH), 131.1 (2×CH), 131.4 (C), 133.4 (CH), 155.3 (CH=), 163.0 ($CO_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(*пара*-толил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3b)** [111]

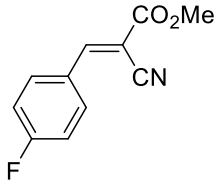



**2.3b** был получен из 4-метилбензальдегида (12.14 г, 101.0 ммоль). Выход 20.00 г (93%); белые кристаллы; т. пл. 111–112 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.43 (с, 3H, $CH_3$), 3.93 (с, 3H, $CH_3O$), 7.30–7.31 (м, 2H, Ar), 7.90–7.91 (м, 2H, Ar), 8.22 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.8 ($CH_3$), 53.2 ($CH_3O$), 101.0 (C=), 115.7 (CN), 128.8 (C), 130.0 (2×CH), 131.3 (2×CH), 144.8 (C), 155.2 (CH=), 163.2 ($CO_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(4-фторфенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3c)** [112]

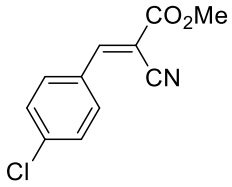


**2.3c** был получен из 4-фторбензальдегида (21.82 г, 200.0 ммоль). Выход 39.40 г (96%); желтые кристаллы, т. пл. 133–134 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.92 (с, 3H, $CH_3O$), 7.18 (дд, $^3J_{HH}$ = 9.0, $^3J_{HF}$ = 8.2 Гц, 2H, Ar), 8.01 (дд, $^3J_{HH}$ = 9.0, $^4J_{HF}$ = 5.3 Гц, 2H, Ar), 8.20 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.3 ($CH_3O$), 102.0 (C=), 115.3 (CN), 116.6 ($^2J_{CF}$ = 22 Гц, 2×CH), 127.7 ($^4J_{CF}$ = 3 Гц, C), 133.5 ($^3J_{CF}$ = 9 Гц, 2×CH), 153.6 (CH=), 162.8 (*C*$O_2$Me), 165.3 ($^1J_{CF}$ = 258 Гц, C).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(4-хлорфенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3d)** [112]

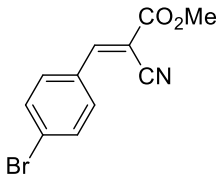


**2.3d** был получен из 4-хлорбензальдегида (28.11 г, 200.0 ммоль). Выход 42.10 г (95%); белые кристаллы, т. пл. 134–135 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.94 (с, 3H, $CH_3O$), 7.46–7.49 (м, 2H, Ar), 7.91–7.94 (м, 2H, Ar), 8.20 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.4 ($CH_3O$), 102.9 (C=), 115.1 (CN), 129.6 (2×CH), 129.7 (C), 132.2 (2×CH), 139.6 (C), 153.6 (CH=), 162.7 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(4-бромфенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3e)** [112]

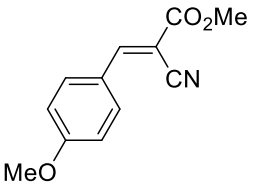


**2.3e** был получен из 4-бромбензальдегида (21.47 г, 116.0 ммоль). Выход 29.31 г (95%); белые кристаллы, т. пл. 132–133 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.94 (с, 3H, $CH_3O$), 7.63–7.66 (м, 2H, Ar), 7.84–7.86 (м, 2H, Ar), 8.19 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.5 ($CH_3O$), 103.1 (C=), 115.2 (CN), 128.4 (C), 130.2 (C), 132.2 (2×CH), 132.7 (2×CH), 153.7 (CH=), 162.7 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(4-метоксифенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3f)** [110]

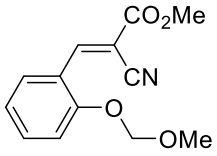


**2.3f** был получен из 4-метоксибензальдегида (13.60 г, 100.0 ммоль). Выход 21.10 г (97%); белые кристаллы, т. пл. 104–105 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.89 (с, 3H, $CH_3O$), 3.91 (с, 3H, $CH_3O$), 6.98–7.00 (м, 2H, Ar), 7.99–8.01 (м, 2H, Ar), 8.18 (с, 1H, CH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.1 ($CH_3O$), 55.6 ($CH_3O$), 98.8 (C=), 114.7 (2×CH), 116.2 (CN), 124.3 (C), 133.7 (2×CH), 154.6 (CH=), 163.6 (C), 163.8 (C).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(2-(метоксиметокси)фенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3g)**



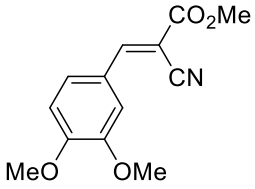
**2.3g** был получен из 2-(метоксиметокси)бензальдегида (3.02 г, 18.0 ммоль). Выход 4.35 г (97%); желтое твердое вещество, т. пл. 74–75 °C. $R_f$ = 0.62 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.49 (с, 3H, $CH_3O$), 3.92 (с, 3H, $CH_3O$), 5.26 (с, 2H, $CH_3O$), 7.08–7.12 (м, 1H, Ar), 7.21 (ушир. д, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, Ar), 7.46–7.50 (м, 1H, Ar), 8.28 (ушир. д, $^3J$ = 7.9 Гц, 1H, Ar), 8.76 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.1 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 56.4 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $CH_3O$), 94.6 ($^1J_{CH}$ = 167 Гц, $OCH_2O$), 102.1 (C=), 114.6 (CH), 115.6 (CN), 121.1 (C), 122.0 (CH), 129.1 (CH), 134.9 (CH), 149.8 (CH=), 157.1 (C), 163.1 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 248.0915 $[M + H]^+$ (248.0917 вычислено для $C_{13}H_{14}NO_4^+$).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(3,4-диметоксифенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3h)** [113]

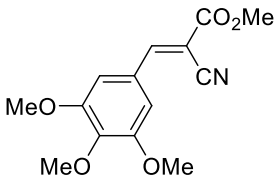


**2.3h** был получен из 3,4-диметоксибензальдегида (16.60 г, 100.0 ммоль). Выход 22.20 г (90%); белое твердое вещество, т. пл. 117–118 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.92 (с, 3H, $CH_3O$), 3.95 (с, 3H, $CH_3O$), 3.97 (с, 3H, $CH_3O$), 6.94 (д, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, Ar), 7.47 (дд, $^3J$ = 8.4, $^4J$ = 2.2 Гц, 1H, Ar), 7.80 (д, $^4J$ = 2.2 Гц, 1H, Ar) 8.16 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.2 ($CH_3O$), 56.0 ($CH_3O$), 56.1 ($CH_3O$), 98.9 (C=), 110.9 (CH), 111.6 (CH), 116.3 (CN), 124.5 (C), 128.0 (CH), 149.3 (C), 153.8 (C), 154.9 (CH=), 163.6 ($CO_2Me$).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(3,4,5-триметоксифенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3f)** [113]

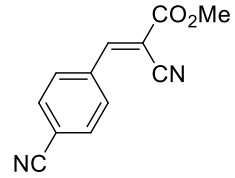


**2.3f** был получен из 3,4,5-триметоксибензальдегида (9.80 г, 50.0 ммоль). Выход 12.19 г (88%); белое твердое вещество, т. пл. 115–116 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.90 (с, 6H, 2×$CH_3O$), 3.91 (с, 3H, $CH_3O$), 3.94 (с, 3H, $CH_3O$), 7.28 (с, 2H, CH) 8.12 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.2 ($CH_3O$), 56.2 (2×$CH_3O$), 61.0 ($CH_3O$), 100.6 (C=), 108.5 (2×CH), 115.9 (CN), 126.4 (C), 142.8 (C), 153.2 (2×C), 155.0 (CH=), 163.1 ($CO_2Me$).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(4-цианофенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3j)** [114]

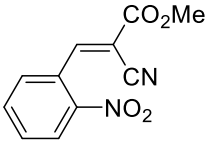


**2.3j** был получен из 4-цианобензальдегида (13.11 г, 100.0 ммоль). Выход 18.44 г (87%); желтое твердое вещество, т. пл. 160 °C (с разложением).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.95 (с, 3H, $CH_3O$), 7.78–7.80 (м, 2H, Ar), 8.04–8.06 (м, 2H, Ar), 8.25 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.7 ($CH_3O$), 106.3 (C=), 114.5 (C), 115.9 (C), 117.6 (C), 130.9 (2×CH), 132.8 (2×CH), 135.1 (C), 152.4 (CH=), 161.9 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(2-нитрофенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3k)** [115]

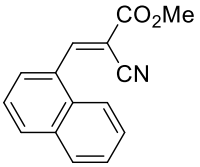


**2.3k** был получен из 2-нитробензальдегида (3.02 г, 20.0 ммоль). Выход 4.08 г (88%); желтое твердое вещество, т. пл. 146–147 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.96 (с, 3H, $CH_3O$), 7.71–7.74 (м, 1H, Ar), 7.81–7.83 (м, 1H, Ar), 7.85–7.87 (м, 1H, Ar), 8.27–8.29 (м, 1H, Ar), 8.73 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.6 ($CH_3O$), 108.1 (C=), 113.8 (CN), 125.4 (CH), 127.9 (C), 130.5 (CH), 132.2 (CH), 134.5 (CH), 147.3 (C), 153.4 (CH=), 161.5 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(1-нафтил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3l)** [116]

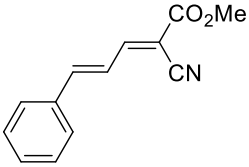


**2.3l** был получен из нафталин-1-карбальдегида (15.62 г, 100.0 ммоль). Выход 22.05 г (93%); белое твердое вещество, т. пл. 180–182 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 4.00 (с, 3H, $CH_3O$), 7.58–760 (м, 2H, Naph), 7.62–7.65 (м, 1H, Naph), 7.92 (д, $^3J$ = 8.0 Гц, 1H, Naph), 8.03–8.06 (м, 2H, Naph), 8.33 (д, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, Naph) 9.12 (с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.4 ($CH_3O$), 105.2 (C=), 115.3 (CN), 122.8 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 128.15 (C), 128.21 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (C), 133.45 (C), 133.49 (CH), 152.3 (CH=), 162.8 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-фенил-2-цианопента-2,4-диеновой кислоты (2.3m)** [117]

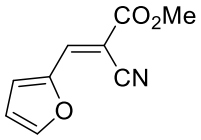


**2.3m** был получен из коричного альдегида (13.22 г, 100.0 ммоль). Выход 20.27 г (95%); желтое твердое вещество, т. пл. 135–139 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.88 (с, 3H, $CH_3O$), 7.27–7.28 (м, 2H, CH), 7.40–7.43 (м, 3H, CH), 7.57–7.59 (м, 2H, CH), 8.00–8.02 (м, 1H, CH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 52.3 ($CH_3O$), 104.0 (C=), 114.4 (CN), 122.3 (CH=), 128.5 (2×CH), 129.1 (2×CH), 131.2 (CH), 134.6 (C), 149.0 (CH=), 155.5 (CH=), 162.7 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(1-фурил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3n)** [118, 119]

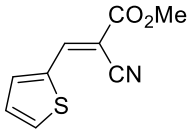


**2.3n** был получен из фуран-2-карбальдегида (19.22 г, 200.0 ммоль). Выход 33.71 г (95%); коричневое твердое вещество, т. пл. 99–100 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.89 (с, 3H, $CH_3O$), 6.65–6.66 (м, 1H, Fu), 7.38 (д, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, Fu), 7.74–7.75 (м, 1H, Fu), 8.01 (ушир. с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.2 ($CH_3O$), 98.0 (C=), 113.8 (CH), 115.2 (CN), 121.9 (CH), 139.5 (CH), 148.3 (CH=), 148.6 (C), 163.0 ($CO_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(1-тиенил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3o)**

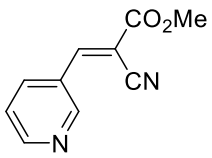


**2.3o** был получен из тиофен-2-карбальдегида (11.21 г, 100.0 ммоль). Выход 17.37 г (90%); желтое твердое вещество, т. пл. 107–108 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.91 (с, 3H, $CH_3O$), 7.22 (дд, $^3J$ = 5.0, $^3J$ = 3.9 Гц, 1H, Th), 7.80 (ддд, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.2, $^4J$ = 0.9 Гц, 1H, Th), 7.83 (ддд, $^3J$ =3.9, $^4J$ = 1.2, $^5J$ = 0.6 Гц, 1H, Th), 8.35 (ушир.с, 1H, CH=).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 53.2 ($CH_3O$), 98.8 (C=), 115.6 (CN), 128.6 (CH), 135.3 (CH), 135.9 (C), 137.3 (CH), 146.8 (CH=), 163.1 ($CO_2$Me).

**Метиловый эфир (*E*)-3-(3-пиридил)-2-цианоакриловой кислоты (2.3p)** [120]



**2.3p** был получен из пиридин-3-карбальдегида (10.71 г, 100.0 ммоль). Выход 17.26 г (92%); желтое твердое вещество, т. пл. 124–125 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 3.90 (с, 3H, $CH_3O$), 7.43 (дд, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, Py), 8.23 (ушир. с, 1H, CH=), 8.50–8.52 (м, 1H, Py), 8.71 (дд, $^3J$ = 4.9, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, Py), 7.83 (ушир. д, $^4J$ = 2.4 Гц, 1H, Py).

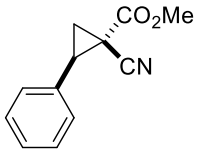
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) 53.5 ($CH_3O$), 105.0 (C=), 114.7 (CN), 123.9 (CH), 127.3 (C), 135.9 (CH), 151.4 (CH), 152.7 (CH), 153.3 (CH), 162.0 ($CO_2$Me).

### 3.1.2. Реакция Кори-Чайковского (общая методика) [108, 109]

Циклопропаны **2.2** были синтезированы в условиях реакции Кори-Чайковского. К суспензии NaH (29.38 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (76 мл) в аргоновой атмосфере был добавлен $Me_3SOI$ (29.38 ммоль). После 20 мин перемешивания при комнатной температуре, реакционную смесь охладили. При интенсивном перемешивании, к реакционной смеси был добавлен алкен **2.3** (26.7 ммоль). После 20–40 мин перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь вылили в 100 мл ледяной воды и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). Органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl. Органический слой сушили над безводным

$Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 2:1). Циклопропаны **2.2** получаются преимущественно в виде *транс*-изомера (> 95:5).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-фенил-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2a)** [96]

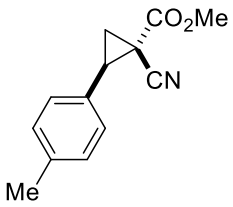



**2.2a** был получен из алкена **2.3a** (5.00 г, 26.7 ммоль). Выход 3.62 г (67%); жёлтое масло; $R_f$ = 0.48 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.13 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.18 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.19 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, CH), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$), 7.29–7.31 (м, 2H, Ph), 7.34–7.37 (м, 1H, Ph), 7.38–7.41 (м, 2H, Ph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.7 (C), 22.8 ($^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 35.5 ($^1J_{CH}$ = 169 Гц, CH), 53.6 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 116.2 (CN), 128.3 (2×CH), 128.5 (CH), 128.7 (2×CH), 132.8 (C), 167.8 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(*пара*-толил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2b)** [96]

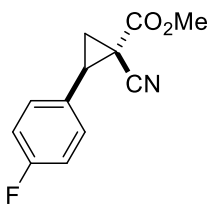



**2.2b** был получен из алкена **2.3b** (5.00 г, 24.9 ммоль). Выход 3.17 г (59%); белое твердое вещество; т. пл. 111–112 °C; $R_f$ = 0.7 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.10 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.36 (с, 3H, $CH_3$), 3.16 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 8.3, Гц, 1H, CH), 3.87 (с, 3H, $CH_3O$), 7.17–7.21 (м, 4H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.1 ($CH_3$), 22.7 (C), 22.8 ($CH_2$), 35.4 (CH), 53.6 ($CH_3O$), 116.3 (CN), 128.1 (2×CH), 129.4 (2×CH), 129.7 (C), 138.3 (C), 167.8 (*C*$O_2$Me).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-фторфенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2c)**



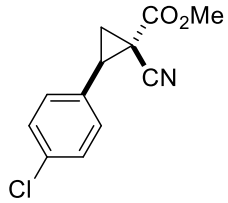

**2.2c** был получен из алкена **2.3c** (9.60 г, 46.8 ммоль). Выход 4.81 г (47%); желтое твердое вещество; т. пл. 80–81 °C; $R_f$ = 0.30 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.05 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.14 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.14 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.82 (с, 3H, $CH_3O$), 7.03–7.07 (м, 2H, Ar), 7.24–7.26 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.5 (C), 22.7 ($^1J_{CH}$ = 171, $^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 34.4 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, CH), 53.4 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $CH_3O$), 115.5 ($^2J_{CF}$ = 22 Гц, 2×CH), 116.0 (CN), 128.6 ($^4J_{CF}$ = 3 Гц, C), 129.9 ($^3J_{CF}$ = 9 Гц, 2×CH), 162.4 ($^1J_{CF}$ = 248 Гц, C), 167.4 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 220.0767 $[M + H]^+$ (220.0768 вычислено для $C_{12}H_{11}FNO_2^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-хлорфенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2d)**



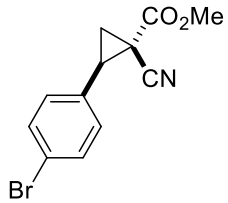

**2.2d** был получен из алкена **2.3d** (7.14 г, 32.2 ммоль). Выход 4.25 г (56%); белое твердое вещество; т. пл. 140–141 °C; $R_f$ = 0.43 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (дд, $^2J$ = 5.5, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.18 (дд, $^2J$ = 5.5, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.15 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.87 (с, 3H, $CH_3O$), 7.21–7.24 (м, 2H, Ar), 7.35–7.37 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.7 (C), 22.8 ($^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 34.6 ($^1J_{CH}$ = 169 Гц, CH), 53.7 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 116.0 (CN), 128.9 (2×CH), 129.6 (2×CH), 131.4 (C), 134.5 (C), 167.5 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 236.0473 $[M + H]^+$ (236.0473 вычислено для $C_{12}H_{11}ClNO_2^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-бромфенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2e)** [96]

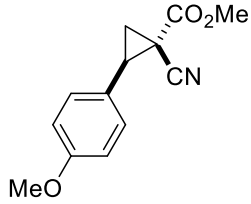



**2.2e** был получен из алкена **2.3e** (5.00 г, 18.8 ммоль). Выход 4.01 г (76%); желтое твердое вещество; т. пл. 138–139 °C; $R_f$ = 0.42 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.18 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.13 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.87 (с, 3H, $CH_3O$), 7.15–7.18 (м, 2H, Ar), 7.50–7.53 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.6 (C), 22.8 ($^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 34.6 ($^1J_{CH}$ = 169 Гц, CH), 53.7 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 116.0 (CN), 122.7 (C), 129.9 (2×CH), 131.91 (C), 131.92 (2×CH), 167.5 ($CO_2Me$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-метоксифенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2f)**




**2.2f** был получен из алкена **2.3f** (1.00 г, 4.6 ммоль). Выход 0.70 г (66%); желтое твердое вещество, т. пл. 68–69 °C; $R_f$ = 0.53 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$),

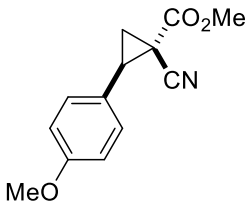
2.15 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.15 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$), 3.86 (с, 3H, $CH_3O$), 6.90–6.92 (м, 2H, Ar), 7.20–7.22 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.7 (C), 22.3 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, $CH_2$), 35.3 ($^1J_{CH}$ = 167 Гц, CH), 53.5 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 55.2 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, $CH_3O$), 114.1 (2×CH), 116.4 (CN), 124.6 (C), 129.4 (2×CH), 159.7 (C), 167.8 ($CO_2Me$).

ИК (плёнка, $см^{-1}$) 2240, 1735, 1612, 1515, 1437, 1375, 1297, 1273, 1247, 1208, 1180, 1154, 1122, 1034, 967, 835, 738.

HRMS (ESI) *m/z*: 232.0976 $[M + H]^+$ (232.0968 вычислено для $C_{13}H_{14}NO_3^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(2-(метоксиметокси)фенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2g)**



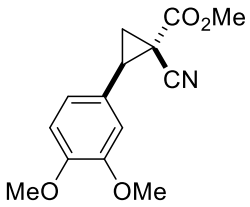

**2.2g** был получен из алкена **2.3g** (6.06 г, 24.5 ммоль). Выход 3.32 г (52%); желтое масло; $R_f$ = 0.50 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.08 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 8.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.17 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 9.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.21 (дд, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 8.6 Гц, 1H, CH), 3.51 (с, 3H, $CH_3O$), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$), 5.24 (д, $^2J$ = 6.6 Гц, 1H, $OCH_2O$), 5.25 (д, $^2J$ = 6.6 Гц, 1H, $OCH_2O$), 7.00–7.02 (м, 1H, Ar), 7.12–7.13 (м, 1H, Ar), 7.16 (дд, $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.0 Гц, 1H, Ar), 7.30–7.33 (м, 1H, Ar).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.6 (C), 22.2 ($^1J_{CH}$ = 170, $^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 31.6 ($^1J_{CH}$ = 169 Гц, CH), 53.4 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 56.1 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $CH_3O$), 94.4 ($^1J_{CH}$ = 166 Гц, $OCH_2O$), 113.7 (CH), 116.6 (CN), 121.5 (CH), 122.4 (C), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 156.6 (C), 168.2 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 284.0892 $[M + Na]^+$ (284.0893 вычислено для $C_{14}H_{15}NNaO_4^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2h)**




**2.2h** был получен из алкена **2.3h** (5.00 г, 20.2 ммоль). Выход 4.02 г (76%); желтое твердое вещество, т. пл. 117–118 °C; $R_f$ = 0.68 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

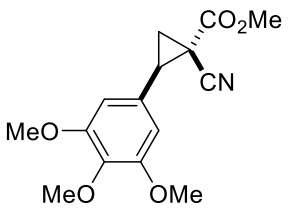
ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.05 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.11 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, CH), 3.82 (с, 3H, $CH_3O$), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$), 3.86 (с, 3H, $CH_3O$), 6.77 (д, $^4J$ = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.78–6.80 (м, 1H, Ar), 6.82 (д, $^3J$ = 8.2 Гц, 1H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.6 (C), 22.3 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, $CH_2$), 35.4 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, CH), 53.4 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 55.7 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, $CH_3O$), 55.8 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, $CH_3O$), 111.0 (CH), 111.5 (CH), 116.3 (CN), 120.3 (CH), 125.0 (C), 148.9 (C), 149.1 (C), 167.6 ($CO_2Me$).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2241, 1726, 1590, 1518, 1464, 1438, 1251, 1236, 1194, 1142, 1098, 1009, 895, 810, 765.

HRMS (ESI) *m/z*: 262.1080 $[M + H]^+$ (262.1074 вычислено для $C_{14}H_{16}NO_4^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2i)**




**2.2i** был получен из алкена **2.3i** (5.00 г, 18.0 ммоль). Выход 2.53 г (48%); жёлтое масло; $R_f$ = 0.31 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

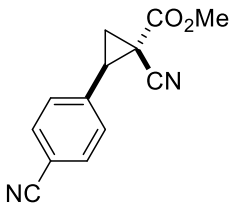
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.06 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.13 (ддд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4, $^4J$ = 0.6 Гц, 1H, CH), 3.84 (с, 3H, $CH_3O$), 3.87 (с, 6H, $CH_3O$), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$), 6.49 (д, $^4J$ = 0.6 Гц, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.6 (C), 23.3 ($CH_2$), 35.8 (CH), 53.7 ($CH_3O$), 56.2 (2×$CH_3O$), 60.8 ($CH_3O$), 105.5 (2×CH), 116.3 (CN), 128.2 (C), 138.3 (C), 153.3 (2×C), 167.7 ($CO_2Me$).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2242, 1734, 1588, 1508, 1457, 1416, 1378, 1265, 1237, 1152, 1122, 1003, 962, 880, 819, 777, 731.

HRMS (ESI) *m/z*: 292.1185 $[M + H]^+$ (292.1179 вычислено для $C_{15}H_{18}NO_5^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-цианофенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2j)**




**2.2j** был получен из алкена **2.3j** (4.24 г, 20.0 ммоль). Выход 2.54 г (56%); желтое твердое вещество, т. пл. 147–150 °C; $R_f$ = 0.20 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

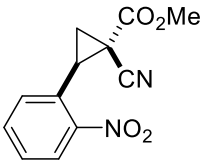
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.13 (дд, $^2J$ = 5.7, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.23 (дд, $^2J$ = 5.7, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.20 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$), 7.39–7.42 (м, 2H, Ar), 7.67–7.69 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 23.7 ($CH_2$), 22.3 (C), 34.4 (CH), 53.9 ($CH_3O$), 112.4 (C), 115.6 (CN), 118.2 (CN), 129.1 (CH), 132.4 (CH), 138.2 (C), 167.0 ($CO_2Me$).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2221, 1732, 1608, 1509, 1441, 1293, 1260, 1203, 1155, 968, 892, 844, 739.

HRMS (ESI) *m/z*: 227.0808 $[M + H]^+$ (227.0815 вычислено для $C_{13}H_{11}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(2-нитрофенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2k)**



**2.2k** был получен из алкена **2.3k** (2.83 г, 12.1 ммоль) за 5 ч при 40 °C. Выход 1.88 г (63%); желтое твердое вещество, т. пл. 111–112 °C. $R_f$ = 0.48 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). dr **A**:**B** 91:9.

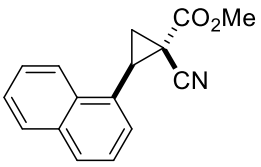
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.15 (дд, $^2J$ = 5.8, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.30 (дд, $^2J$ = 5.8, $^3J$ = 8.7 Гц, 1H, $CH_2$), 3.54 (дд, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.92 (с, 3H, $CH_3O$), 7.43 (д, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, Ar), 7.57–7.60 (м, 1H, Ar), 7.68–7.71 (м, 1H, Ar), 8.22 (д, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.2 (C), 23.0 ($CH_2$), 33.5 (CH), 53.9 ($CH_3O$), 116.0 (CN), 125.8 (CH), 129.3 (C), 129.9 (CH), 130.6 (CH), 134.0 (CH), 149.3 (C), 167.4 (*C*$O_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2244, 1739, 1521, 1432, 1339, 1298, 1267, 1202, 1150, 960, 894, 850, 755, 720.

HRMS (ESI) *m/z*: 247.0723 $[M + H]^+$ (247.0713 вычислено для $C_{12}H_{11}N_2O_4^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(1-нафтил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2l)** [96]



**2.2l** был получен из алкена **2.3l** (5.00 г, 21.1 ммоль). Выход 3.89 г (73%); белое твердое вещество, т. пл. 183–184 °C; $R_f$ = 0.53 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

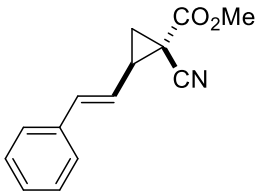
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.32–2.33 (м, 2H, $CH_2$), 3.61–3.64 (м, 1H, CH), 3.98 (с, 3H, $CH_3O$), 7.38–7.40 (м, 1H, Naph), 7.47–7.49 (м, 1H, Naph), 7.56–7.59 (м, 1H, Naph), 7.60–7.63 (м, 1H, Naph), 7.88–7.90 (м, 1H, Naph), 7.92–7.95 (м, 2H, Naph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.3 (C), 22.3 ($^1J_{CH}$ 168 Гц, $CH_2$), 33.2 ($^1J_{CH}$ 168 Гц, CH), 53.9 ($^1J_{CH}$ 149 Гц, $CH_3O$), 116.1 (CN), 122.7 (CH), 125.2 (CH), 125.7 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (C), 129.6 (CH), 132.6 (C), 133.7 (C), 168.1 (*C*$O_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2240, 1730, 1507, 1428, 1351, 1291, 1252, 1191, 1149, 1078, 956, 893, 804, 771.

HRMS (ESI) *m/z*: 252.1014 $[M + H]^+$ (252.1019 вычислено для $C_{16}H_{14}NO_2^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-((*E*)-стирил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2m)**



**2.2m** был получен из алкена **2.3m** (5.00 г, 23.4 ммоль). Выход 3.58 г (67%); жёлтое масло; $R_f$ = 0.58 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.78 (дд, $^2J$ = 5.2, $^3J$ = 7.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.09 (дд, $^2J$ = 5.2, $^3J$ = 9.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.74 (ддд, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 8.8, $^3J$ =

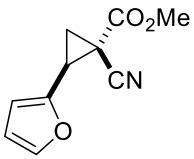
7.9 Гц, 1H, CH), 3.85 (с, 3H, $CH_3O$), 5.96 (дд, $^3J$ = 15.7, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, CH), 6.77 (д, $^3J$ = 15.7 Гц, 1H, CH), 7.27–7.29 (м, 1H, Ph), 7.32–7.35 (м, 2H, Ph), 7.38–7.40 (м, 2H, Ph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.2 (C), 24.5 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, $CH_2$), 34.2 ($^1J_{CH}$ = 161 Гц, CH), 53.6 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 116.7 (CN), 123.2 (CH=), 126.4 (2×CH), 128.2 (CH), 128.6 (2×CH), 135.8 (C), 135.9 (CH=), 167.6 ($CO_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2242, 1734, 1578, 1437, 1303, 1291, 1263, 1253, 1195, 1152, 1074, 956, 915, 750.

HRMS (ESI) *m/z*: 228.1020 $[M + H]^+$ (228.1019 вычислено для $C_{14}H_{14}NO_2^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(2-фурил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2n)**



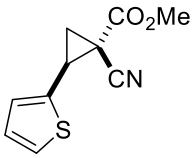

**2.2n** был получен из алкена **2.3n** (9.40 г, 53.1 ммоль). Выход 3.98 г (39%); жёлтое масло; $R_f$ = 0.50 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.10–2.13 (м, 2H, $CH_2$), 3.10–3.13 (м, 1H, CH), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$), 6.33–6.34 (м, 1H, Fu), 6.35–6.36 (м, 1H, Fu), 7.38–7.39 (м, 1H, Fu).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.8 ($^1J_{CH}$ = 170 Гц, $CH_2$), 21.9 (C), 28.5 ($^1J_{CH}$ = 172 Гц, CH), 53.5 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $CH_3O$), 109.2 (CH), 110.6 (CH), 119.9 (CN), 143.1 (CH), 147.3 (C), 166.9 ($CO_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 192.0655 $[M + H]^+$ (192.0655 вычислено для $C_{10}H_{10}NO_3^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(2-тиенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2o)**




**2.2o** был получен из алкена **2.3o** (5.00 г, 25.88 ммоль). Выход 3.25 г (61%); белое твердое вещество, т. пл. 64–65 °C; $R_f$ = 0.66 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

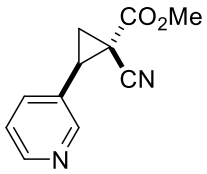
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.09 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.24 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.30 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, CH), 3.87 (с, 3H, $CH_3O$), 7.01–7.02 (м, 2H, Th), 7.30 (дд, $^3J$ = 4.4, $^4J$ = 1.9 Гц, 1H, Th).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 23.7 (C), 24.4 ($CH_2$), 30.5 (CH), 53.7 ($CH_3O$), 116.0 (CN), 126.1 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 136.1 (C), 167.3 ($CO_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2246, 1731, 1435, 1370, 1326, 1294, 1264, 1196, 1154, 1096, 963, 889, 702.

HRMS (ESI) *m/z*: 208.0422 $[M + H]^+$ (208.0427 вычислено для $C_{10}H_{10}NO_2S^+$).

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(2-пиридил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2o)**



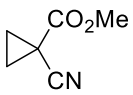
**2.2p** был получен из алкена **2.3p** (5.00 г, 26.6 ммоль). Выход 1.90 г (35%); жёлтое масло; $R_f$ = 0.48 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.04 (дд, $^2J$ = 5.5, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.13 (дд, $^2J$ = 5.5, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.09 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 3.77 (с, 3H, $CH_3O$), 7.23 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, Py), 7.48–7.50 (м, 1H, Py), 8.50 (дд, $^3J$ = 4.9, $^4J$ = 1.5 Гц, 1H, Py), 8.53 (д, $^4J$ = 2.2 Гц, 1H, Py).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.1 ($^1J_{CH}$ = 172, $^1J_{CH}$ = 165 Гц, $CH_2$), 22.3 (C), 32.1 ($^1J_{CH}$ = 168 Гц, CH), 53.5 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $CH_3O$), 115.6 (CN), 123.1 (CH), 128.8 (C), 134.8 (CH), 149.4 (CH), 150.1 (CH), 167.0 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 203.0813 $[M + H]^+$ (203.0815 вычислено для $C_{11}H_{11}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир 1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2q)** [95]



К смеси метилцианоацетата (15.00 г, 13.4 мл, 0.151 моль) и порошкообразного $K_2CO_3$ (52.40 г, 0.38 моль) в сухом ацетоне (110 мл) медленно был добавлен 1,2-дибромэтан (36.80 г, 17.0 мл, 0.196 моль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Осадок отфильтровали, фильтрат сконцентрировали при пониженном давлении. Вещество очищали вакуумной перегонкой. Выход 14.36 г (76%); бесцветная жидкость, т. кип. 98 °C/14 мм рт. ст.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.59–1.67 (м, 4H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$).

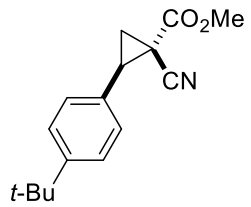
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.0 (C), 18.9 (2×$CH_2$), 53.4 ($CH_3O$), 118.4 (CN), 168.0 (*C*$O_2$Me).

**3.1.3. Синтез циклопропан-1-карбонитрилов 2.1r–w (общая методика)** [121]

К раствору диметилсульфида (5.21 г, 6.16 мл, 84 ммоль) в $CH_3CN$ (36 мл) при 0 °C по каплям добавили раствор брома (3.84 г, 1.24 мл, 24 ммоль) в $CCl_4$ (6.2 мл). Образовалась суспензия с жёлтым осадком. К полученной суспензии добавили соответствующий стирол (48 ммоль) и перемешивали в течение 30 мин при 0 °C. Раствор отогрели до комнатной температуры и добавили диэтиловый эфир (40 мл). Образуется белый осадок бромсульфониумбромида. Осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром. К раствору бромсульфониумбромида (38 ммоль) в смеси $CH_2Cl_2$:$H_2O$ (1:1) (150 мл) добавили $K_2CO_3$ (15.73 г, 114.0 ммоль). Затем добавили метиленовую компоненту (38 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Слой $CH_2Cl_2$ отделили от водного слоя. Водный слой три раза промыли дихлорметаном (20 мл). Объединенный органический слой высушили над безводным $Na_2SO_4$. Очистку проводили методом

колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 4:1). Вещество получается преимущественно в виде *транс*-изомера.

**Метиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-(4-*трет*-бутилфенил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2r)**



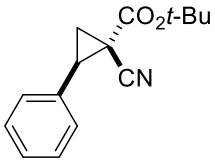

**2.2r** был получен из 4-*трет*-бутилстирола (3.36 г, 21.0 ммоль) и метилцианоацетата (1.68 г, 17.0 ммоль). Выход 3.83 г (87%); dr **A**:**B** 95:5; желтое вязкое масло; $R_f$ = 0.64 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.34 (с, 9H, $CH_3$), 2.10 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.16 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.4, Гц, 1H, CH), 3.85 (с, 3H, $CH_3O$), 7.23–7.26 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.5 (C), 22.7 ($CH_2$), 31.0 (3×$CH_3$), 34.4 (C), 35.1 (CH), 53.4 ($CH_3O$), 116.2 (CN), 125.4 (2×CH), 127.8 (2×CH), 129.6 (C), 151.3 (C), 167.6 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 258.1494 $[M + H]^+$ (258.1489 вычислено для $C_{16}H_{20}NO_2^+$).

***трет*-Бутиловый эфир (1*RS*,2*SR*)-2-фенил-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (2.2s)**




**2.2s** был получен из стирола (5.00 г, 48.0 ммоль) и *трет*-бутилцианоацетата (5.36 г, 38.0 ммоль). Выход 5.67 г (48%); dr **A**:**B** 83:17; жёлтое масло; $R_f$ = 0.56 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

**(1*RS*,2*SR*)-1n:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.55 (с, 9H, $CH_3$), 2.01 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.07 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.10 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 8.3, Гц, 1H, CH), 7.29–7.30 (м, 2H, Ar), 7.32–7.35 (м, 1H, Ar), 7.37–7.40 (м, 2H, Ar).

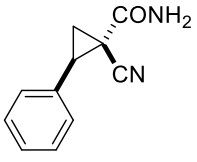
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.1 ($CH_2$), 23.4 (C), 27.6 (3×$CH_3$), 34.4 (CH), 83.7 (C), 116.3 (CN), 128.0 (3×CH), 128.4 (2×CH), 133.0 (C), 165.7 (*C*$O_2$Me).

**(1*SR*,2*RS*)-1n:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.19 (с, 9H, $CH_3$), 1.91 (дд, $^2J$ = 5.7, $^3J$ = 9.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28 (дд, $^2J$ = 5.7, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.22 (дд, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 8.8, Гц, 1H, CH), 7.27–7.32 (м, 5H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 18.9 ($CH_2$), 21.5 (C), 27.2 (3×$CH_3$), 35.4 (CH), 83.1 (C), 119.1 (CN), 127.8 (CH), 127.9 (2×CH), 129.1 (2×CH), 132.2 (C), 162.6 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 244.1333 $[M + H]^+$ (244.1332 вычислено для $C_{15}H_{18}NO_2^+$).

**(1*RS*,2*SR*)-2-Фенил-1-цианоциклопропан-1-карбоксамид (2.2t)** [122]



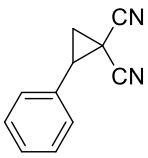

**2.2t** был получен из стирола (7.89 г, 75.9 ммоль) и цианоацетамида (5.10 г, 60.7 ммоль). **2.2t** был выделен в чистом виде фильтрованием из

концентрированного раствора в $CH_2Cl_2$. Выход 9.56 г (85%); dr **A**:**B** 93:7; светло-жёлтое твердое вещество, т. пл. 181–182 °C.

ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.00 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.22 (дд, $^2J$ = 5.4, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.05 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, CH), 7.31–7.34 (м, 1H, Ar), 7.35–7.40 (м, 4H, Ar), 7.60–7.70 (м, 2H, $NH_2$).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 20.0 ($CH_2$), 23.6 (C), 32.7 (CH), 117.9 (CN), 127.8 (CH), 128.33 (2×CH), 128.35 (2×CH), 134.3 (C), 166.3 (CO).

**2-Фенилциклопропан-1,1-дикарбонитрил (2.2u)** [122]

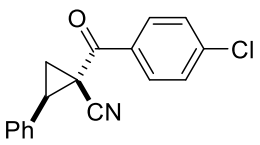



**2.2u** был получен из стирола (8.25 г, 125.0 ммоль) и малононитрила (6.60 г, 0.100 моль). Выход 11.45 г (68%); жёлтое твердое вещество, т. пл. 61–62 °C. . $R_f$ = 0.3 (диэтиловый эфир : петролейный эфир; 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.26 (дд, $^2J$ = 6.4, $^3J$ = 9.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28 (дд, $^2J$ = 6.4, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.31 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, CH), 7.30–7.33 (м, 2H, Ph), 7.42–7.46 (м, 3H, Ph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 7.3 (C), 22.4 ($CH_2$), 35.2 (CH), 115.3 (2×CN), 128.4 (CH), 129.2 (2×CH), 129.5 (2×CH), 130.6 (C).

**(1*RS*,2*SR*)-2-Фенил-1-(4-хлоробензоил)-циклопропан-1-карбонитрил (2.2v)**



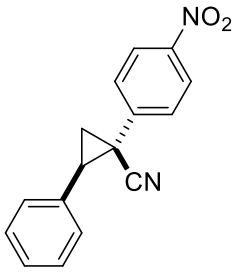

**2.2v** был получен из стирола (1.04 г, 10,0 ммоль) и 3-(4-хлорфенил)-3-оксопропанитрила (1.44 г, 8.0 ммоль). Выход 1.51 г (67%); dr **A**:**B** 83:17; желтое твердое вещество, т. пл. 91–92 °C.; $R_f$ = 0.52 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.25 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.56 (дд, $^2J$ = 5.3, $^3J$ = 9.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.17 (дд, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH), 7.35–7.37 (м, 2H, Ar), 7.40–7.43 (м, 1H, Ar), 7.45–7.46 (м, 2H, Ar), 7.48–7.50 (м, 2H, Ar), 7.92–7.94 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.6 ($^1J_{CH}$ = 165, $^1J_{CH}$ = 172 Гц, $CH_2$), 28.6 (C), 38.2 ($^1J_{CH}$ = 167 Гц, CH), 118.4 (CN), 128.2 (2×CH), 128.8 (CH), 128.9 (2×CH), 129.0 (2×CH), 130.2 (2×CH), 132.3 (C), 133.8 (C), 140.3 (C), 190.5 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 282.0684 $[M + H]^+$ (282.0680 вычислено для $C_{17}H_{13}ClNO^+$).

**(1*RS*,2*SR*)-1-(4-нитрофенил)-2-фенилциклопропан-1-карбонитрил (2.2w)**




**2.2w** был получен из стирола (12.48 г, 120.0 ммоль) и 2-(4-нитрофенил)ацетонитрила (6.18 г, 38.0 ммоль) Выход 6.7 г (68%); dr **A**:**B** 83:17; желтое твердое вещество, т. пл. 91–92 °C.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.15 (дд, $^2J$ = 6.5, $^3J$ = 9.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.40 (дд, $^2J$ = 6.5, $^3J$ = 8.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.92 (дд, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 8.2 Гц, 1H, CH), 7.33–7.36 (м, 2H, Ar), 7.36–7.39 (м, 1H, Ar), 7.41–7.44 (м, 2H, Ar), 7.53–7.56 (м, 2H, Ar), 8.25–8.27 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 23.1 ($CH_2$), 24.0 (C), 37.3 (CH), 118.6 (CN), 124.2 (2×CH), 126.0 (2×CH), 128.1 (2×CH), 128.4 (CH), 128.8 (2×CH), 133.8 (C), 143.5 (C), 147.2 (C).

### 3.1.4. Синтез хиральных циклопропанов *R*-2.2b и *S*-2.2b [103]

Циклопропаны ***R*-2.2b** и ***S*-2.2b** были получены из рацемического циклопропана **2.2b** согласно известной методике синтеза энантиомерно обогощенных эфиров циклопропан-1,1-дикарбоновых кислот [98].

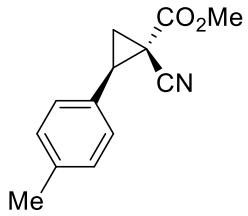
К раствору KOH (2.47 г, 44.1 ммоль) в $H_2O$ (22 мл, 2 М) был добавлен по каплям раствор *rac*-**2.2b** (4.75 г, 22.1 ммоль) в MeOH (11 мл, 2 М). После 1.5 ч перемешивания при комнатной температуре к реакционную смесь подкислили до pH 1 5%-ным раствором HCl. Полученную смесь проэкстрагировали этилацетатом (3×50 мл), органический слой сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. *rac*-**2.5** (4.37 г, 98%) был получен в виде белого твердого вещества. (*R*)-(+)-фенилэтиламин (2.63 г, 21.7 ммоль) был добавлен по каплям к раствору *rac*-**2.5** в MeCN (22 мл, 1М). После 10 мин перемешивания выпал белый осадок. Осадок отфильтровали, промыли MeCN и высушили (2.67 г, 38%). Перекристаллизация из MeCN (70 мл) дало *RR*-**2.6** (2.11 г, 30%).

Фильтрат разбавили этилацетатом (100 мл) и подкислили до pH 1 5%-ным раствором HCl. Отделили органический слой. Водный слой экстрагировали этилацетатом (2×50 мл). Органические фракции промыли водой, сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Обработка полученного вещества *rac*-**2.2b (***S*)-(–)-α-фенилэтиламином (1.62 г, 13.3 ммоль) приводит к получению 2.84 г (41%) твердого продукта. Перекристаллизация из MeCN (70 мл) дало *SS*-**2.6** (2.08 г, 30%).

$K_2CO_3$ (1.8 г, 13 ммоль) добавили к раствору *RR*- или *SS*-**2.6** (2.1 г, 6.45 ммоль) в сухом ДМФА (13 мл) и перемешивали в течение 45 мин при 25°C. Затем к полученной смеси по каплям был добавлен $CH_3I$ (3.66 г, 25.8 ммоль). После перемешивания в течение 16 ч при комнатной температуре реакционную смесь разбавили водой (50 мл) и экстрагировали $CH_2Cl_2$ (3×30 мл). Органический слой промыли полунасыщенным

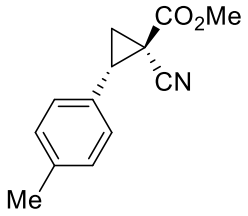
раствором NaCl, сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 8:1).

**Метиловый эфир (1*S*,2*R*)-2-(*napa*-толил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (*R*-2.2b)**




*R*-**2.2b** был получен из *rac*-**2.2b** (4.75 г, 22.1 ммоль). Выход 1.17 г (25%); белое твердое вещество; er 93:7; т. пл. 111–112 °C; $R_f$ = 0.70 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). $[\alpha]_D^{25}$ +195.0 (c 1.00, MeOH).

**Метиловый эфир (1*R*,2*S*)-2-(*napa*-толил)-1-цианоциклопропан-1-карбоновой кислоты (*S*-2.2b)**




***S*-2.2b** был получен из *rac*-**2.2b** (4.75 г, 22.1 ммоль). Выход 1.18 г (25%); белое твердое вещество; er 90:10; т. пл. 111–112 °C; $R_f$ = 0.70 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). $[\alpha]_D^{25}$ -177.5 (c 1.00, MeOH).

### 3.2. Нуклеофильное раскрытие Д-А циклопропанов 2.1 азид-ионом

#### 3.2.1. Синтез азидов 2.1a-w (общая методика) [91]

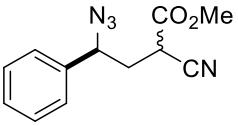
К 0.2 М раствору циклопропана **2.1** (18.0 ммоль) в сухом ДМФА (90 мл) в аргоновой атмосфере были добавлены $NaN_3$ (36.0 ммоль) $Et_3N{\cdot}HCl$ (36.0 ммоль) одной порцией при интенсивном перемешивании. После 12 ч перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь вылили в 200 мл полунасыщенного раствора NaCl и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). Органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl и сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 2:1). Вещество получается в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1.

#### 3.2.2. Однореакторный синтез азидов 2.1a–ae [100]

Смесь альдегида (30.0 ммоль), метил цианоацетата (2.97 г, 30.0 ммоль), пиперидина (60 мкл, 0.6 ммоль) и уксусной кислоты (70 мкл, 1.2 ммоль) в бензоле (40 мл) кипятили до прекращения выделения воды (2.5 ч) в круглодонной колбе, снабженной водоотделителем (насадка Дина-Старка, 20 мл) с обратным холодильником. Смесь охладили до 0 °C, и добавляли в течение 10 мин. по каплям суспензию диметилсульфоксониум метилида в сухом ДМФА (100 мл), полученной из NaH (1.32 г, 33.0 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) и $Me_3SOI$ (7.26 г, 33.0 ммоль) в аргоновой атмосфере. После 1 часа

перемешивания при комнатной температуре в реакционную смесь были добавлены $NaN_3$ (2.54 г, 39.0 ммоль) и $Et_3N{\cdot}HCl$ (5.78 г, 42.0 ммоль) одной порцией при интенсивном перемешивании и оставили на 12–18 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь вылили в 200 мл полунасыщенного раствора NaCl и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). Органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl (3×100 мл) и сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом быстрой колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 4:1).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-фенил-2-цианобутановой кислоты (2.1a)**




**2.1a** был получен из циклопропана **2.2a** (3.62 г, 18.0 ммоль). Выход 3.41 г (78%); dr **A**:**B** 57:43; жёлтое масло; $R_f$ 0.53 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1a** был получен из бензальдегида (3.18 г, 30.0 ммоль). Выход 4.89 г (67%)].

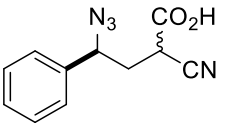
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.19 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.35 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 6.9, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.40 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.41 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.53 (дд, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.9, Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.84 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.0, Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.74 (дд, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.76 (дд, $^3J$ = 10.8 $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.35–7.37 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.37–7.41 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.41–7.45 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.2 ($^1J_{CH}$ = 137 Гц, $C^2H$), 34.7 ($^1J_{CH}$ = 137 Гц, $C^2H$), 35.6 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $CH_2$), 35.9 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $CH_2$), 53.4 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 53.5 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 62.3 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $C^4H$), 63.0 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, $C^4H$), 115.5 (2×CN), 126.8 (4×CH), 128.96 (CH), 129.01 (2×CH), 129.04 (CH), 129.1 (2×CH), 137.0 (C), 137.3 (C), 165.67 ($CO_2$Me), 165.69 ($CO_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 3065, 3033, 2958, 2251, 2101, 1747, 1455, 1437, 1252, 700.

HRMS (ESI) *m/z*: 245.1031 $[M + H]^+$ (245.1033 вычислено для $C_{12}H_{13}N_4O_2^+$).

**Азидо-4-фенил-2-цианобутановая кислота (2.1a′)**




1 М Раствор NaOH (0.80 г, 20.0 ммоль) был добавлен к раствору азида **2.1a** (2.44 г, 10.0 ммоль) в MeOH (5 мл). После 2 ч перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь подкислили 5% раствором HCl до pH 1 и проэкстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Органический слой сушили над безводным $Na_2SO_4$. Отгонка растворителя при пониженном давлении приводит к получению **2.1a′** в виде желтоватого твердого вещества. Выход 2.23 г, 97%. dr **A**:**B** 56:44;

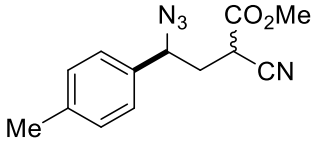
$R_f$ 0.10 (петролейный эфир – этилацетат 1:1). Вещество было использовано без дополнительной очистки.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.23 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.37 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 6.8, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.43 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.44 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.7 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.63 (дд, $^3J$ = 6.8, $^3J$ = 6.7, Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.94 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.0, Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.77 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.79 (дд, $^3J$ = 10.8 $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 7.35–7.39 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.39–7.46 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 9.84 (ушир.с, 1H+1H, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.5 (C$^2$H), 34.9 (C$^2$H), 35.5 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 62.8 (C$^4$H), 62.3 (C$^4$H), 115.1 (CN), 115.2 (CN), 126.8 (4×CH), 129.1 (4×CH), 129.3 (2×CH), 136.9 (C), 137.1 (C), 169.9 ($CO_2$H), 170.0 ($CO_2$H).

HRMS (ESI) *m/z*: 229.0729 $[M - H]^-$ (229.0731 вычислено для $C_{11}H_9N_4O_2^-$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(*пара*-толил)-2-цианобутановой кислоты (2.1b)**




**2.1b** был получен из циклопропана **2.2b** (2.60 г, 12.1 ммоль). Выход 2.46 г (79%); dr **A**:**B** 56:44; жёлтое масло; $R_f$ 0.75 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1b** был получен из 4-метилбензальдегида (3.60 г, 30.0 ммоль). Выход 4.22 г (54%)].

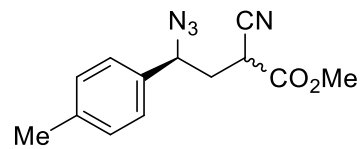
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.17 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.37 (с, 3H+3H, $CH_3$, **A**, **B**), 2.37–2.43 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.51 (дд, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.83 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.70 (дд, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.73 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 7.22–7.25 (м, 4H+4H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.0 (2×$CH_3$) 34.3 (CH), 34.8 (CH), 35.8 ($CH_2$), 36.1 ($CH_2$), 53.5 (2×$CH_3O$), 62.8 (CH), 62.3 (CH), 115.6 (2×CN), 126.8 (4×CH), 129.8 (2×CH), 129.9 (2×CH), 134.1 (C), 134.4 (C), 139.0 (C), 139.1 (C), 165.8 (2×*C*$O_2$Me).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 3028, 2956, 2251, 2102, 1749, 1515, 1437, 1250, 819.

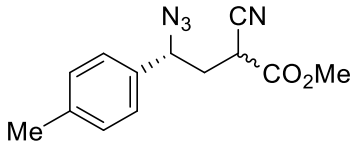
HRMS (ESI) *m/z*: 259.1196 $[M + H]^+$ (259.1190 вычислено для $C_{13}H_{15}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир (4*S*)-4-азидо-4-(*пара*-толил)-2-цианобутановой кислоты (*S*-2.1b)**



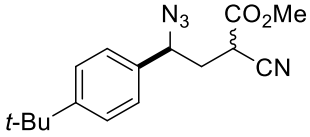

*S*-**2.1b** был получен из *R*-**2.2b** (1.10 г, 5.1 ммоль). Выход 1.08 г (82%); dr **A**:**B** 53:47; er 93:7; жёлтое масло; $R_f$ = 0.40 (петролейный эфир – этилацетат 4:1). $[\alpha]_D^{25}$ -112.5 (с 1.00, MeOH), er 93:17.

**Метиловый эфир (4*R*)-4-азидо-4-(*пара*-толил)-2-цианобутановой кислоты (*R*-2.1b)**




*R*-**2.1b** был получен из *S*-**2.2b** (1.10 г, 5.1 ммоль). Выход 1.04 г (79%); dr **A**:**B** 59:41; er 90:10; желтое масло; $R_f$ = 0.40 (петролейный эфир – этилацетат 4:1). $[\alpha]_D^{25}$ +107.5 (с 1.00, MeOH), er 90:10.

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-*трет*-бутилфенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1c)**



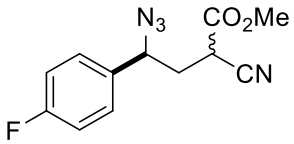

**2.1c** был получен из циклопропана **2.2r** (0.62 г, 2.4 ммоль). Выход 0.54 г (75%); dr **A**:**B** 57:43; жёлтое масло; $R_f$ 0.49 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.34 (с, 9H+9H, $CH_3$, **A**, **B**), 2.20 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.36 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.39–2.45 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**). 3.55 (дд, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.86 (дд, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.73 (дд, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.76 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 7.28–7.32 (м, 4H+4H, Ar, **A**, **B**), 7.43–7.47 (м, 4H+4H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 31.0 (6×$CH_3$) 34.2 (C$^2$H), 34.4 (2×C), 34.6 (C$^2$H), 35.4 ($CH_2$), 35.8 ($CH_2$), 53.3 ($OCH_3$), 53.4 ($OCH_3$), 62.5 (C$^4$H), 62.6 (C$^4$H), 115.6 (2×CN), 125.8 (2×CH), 125.9 (2×CH), 126.4 (4×CH), 133.9. (C), 134.2 (C), 151.8 (C), 151.9 (C), 165.7 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 299.1511 $[M - H]^-$ (299.1513 вычислено для $C_{16}H_{19}N_4O_2^-$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-фторфенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1d)**



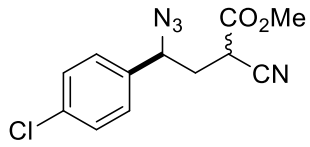

**2.1d** был получен из циклопропана **2.2c** (2.97 г, 13.6 ммоль). Выход 2.50 г (70%); dr **A**:**B** 58:42; жёлтое масло; $R_f$ 0.60 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1d** был получен из 4-фторбензальдегида (3.72 г, 30.0 ммоль). Выход 4.44 г (53%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.31 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 7.1, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.35–2.40 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.52–3.54 (м, 1H, C$^2$H, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (дд, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 3.85 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.75 (дд, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 7.10–7.14 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.33–7.37 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.1 (C$^2$H), 34.7 (C$^2$H), 35.8 ($CH_2$), 36.1 ($CH_2$), 53.66 ($OCH_3$), 53.71 ($OCH_3$), 62.2 (C$^4$H), 62.3 (C$^4$H), 115.5 (CN), 115.6 (CN), 116.2 ($^2J_{CF}$ = 22 Гц, 2×CH), 116.3 ($^2J_{CF}$ = 22 Гц, 2×CH), 128.7 ($^3J_{CF}$ = 8 Гц, 4×CH), 133.0 ($^3J_{CF}$ = 3 Гц, C), 133.3 ($^3J_{CF}$ = 3 Гц, C), 162.87 ($^1J_{CF}$ = 249 Гц, C), 162.92 ($^1J_{CF}$ = 249 Гц, C), 165.69 (*C*$O_2$Me), 165.70 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 263.0937 $[M + H]^+$ (263.0939 вычислено для $C_{12}H_{12}FN_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-хлорфенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1e)**



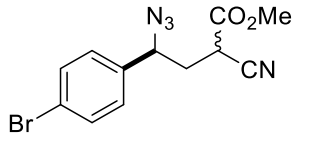

**2.1e** был получен из циклопропана **2.2d** (1.56 г, 6.6 ммоль). Выход 1.26 г (68%); dr **A**:**B** 56:44; жёлтое масло; $R_f$ 0.60 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1e** был получен из 4-хлорбензальдегида (4.21 г, 30.0 ммоль). Выход 5.04 г (64%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.30 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 6.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.33–2.39 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.53–3.56 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.79 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.829 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.833 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.73 (дд, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 6.3 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.29–7.31 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.38–7.41 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.1 ($C^2H$), 34.6 ($C^2H$), 35.6 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 53.6 ($OCH_3$), 53.7 ($OCH_3$), 62.2 ($C^4H$), 62.3 ($C^4H$), 115.46 (CN), 115.48 (CN), 128.18 (2×CH), 128.19 (2×CH), 129.3 (2×CH), 129.4 (2×CH), 134.8 (C), 134.9 (C), 135.7 (C), 135.9 (C), 165.6 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 279.0645 $[M + H]^+$ (279.0643 вычислено для $C_{12}H_{12}ClN_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-бромфенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1f)**




**2.1f** был получен из циклопропана **2.2e** (4.00 г, 14.3 ммоль). Выход 2.89 г (63%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло; $R_f$ 0.64 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1f** был получен из 4-бромбензальдегида (5.55 г, 30.0 ммоль). Выход 5.07 г (52%)].

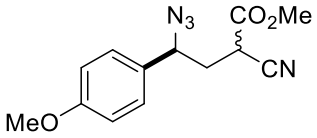
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.28–2.39 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.52–3.55 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.81 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (дд, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.86 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.72 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.24–7.28 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.56–7.58 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.3 ($C^2H$), 34.7 ($C^2H$), 35.7 ($CH_2$), 36.0 ($CH_2$), 53.8 (2×$OCH_3$), 62.3 ($C^4H$), 62.4 ($C^4H$), 115.5 (2×CN), 123.2 (C), 123.3 (C), 128.5 (4×CH), 132.4 (2×CH), 132.5 (2×CH), 136.2 (C), 136.5 (C), 165.7 (2×*C*OOMe).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2250, 2099, 1744, 1591, 1488, 1436, 1244, 1167, 1072, 1010, 823, 719.

HRMS (ESI) *m/z*: 323.0143 $[M + H]^+$ (323.0138 вычислено для $C_{12}H_{12}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-метоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.2g)**




**2.1g** был получен из циклопропана **2.2f** (3.00 г, 13.0 ммоль). Выход 1.87 г (53%); dr **A**:**B** 58:42; жёлтое масло; $R_f$ 0.51 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1g** был получен из 4-метоксибензальдегида (4.08 г, 30.0 ммоль). Выход 4.21 г (51%)].

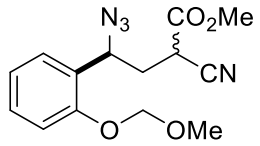
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.39 (ддд, $^2J$ = 14.0$^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.43 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.49 (дд, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.81 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 3.83 (с, 3H+3H, $OCH_3$, **A, B**), 3.84 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.69 (дд $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.71 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 6.94–6.96 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.27–7.29 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.3 ($^1J_{CH}$ 136 Гц, C$^2$H), 34.8 ($^1J_{CH}$ 136 Гц, C$^2$H), 35.7 ($^1J_{CH}$ 134 Гц, $CH_2$), 36.0 ($^1J_{CH}$ 134 Гц, $CH_2$), 53.6 ($^1J_{CH}$ 148 Гц, $OCH_3$), 53.7 ($^1J_{CH}$ 148 Гц, $OCH_3$), 55.3 ($^1J_{CH}$ 144 Гц, 2×$OCH_3$), 62.5 ($^1J_{CH}$ 141 Гц, C$^4$H), 62.6 ($^1J_{CH}$ 144 Гц, C$^4$H), 114.5 ($^1J_{CH}$ 160 Гц, 2×CH), 114.6 ($^1J_{CH}$ 160 Гц, 2×CH), 115.7 (2×CN), 128.3 ($^1J_{CH}$ 158 Гц, 4×CH), 128.8 (C), 129.2 (C), 160.1 (2×C), 165.8 (*C*OOMe), 165.9 (*C*OOMe).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2249, 2099, 1744, 1610, 1585, 1512, 1437, 1245, 1209, 1175, 1029, 831.

HRMS (ESI) *m/z*: 275.1146 $[M + H]^+$ (275.1139 вычислено для $C_{13}H_{15}N_4O_3^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-[(2-метоксиметоксифенил)]-2-цианобутановой кислоты (2.2h)**




**2.1h** был получен из циклопропана **2.2g** (0.52 г, 2.0 ммоль). Выход 0.45 г (74%); dr **A**:**B** 65:35; жёлтое масло; $R_f$ 0.57 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

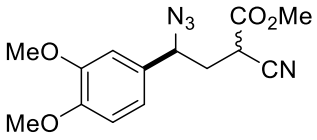
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.24 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.37–2.45 (м, 2H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.39 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.43 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.50 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.51 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.58–3.60 (м, 1H, C$^2$H, **B**), 3.78 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.84 (дд, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 5.22 (dd $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 5.24–5.27 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 5.25 (ушир. с, 2H+2H, $OCH_2O$, **A**, **B**), 7.05–7.09 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.17–7.19 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.30–7.33 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.34–7.37 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ 34.4 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, C$^2$H), 34.6 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $CH_2$), 34.7 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $CH_2$), 34.8 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, C$^2$H), 53.46 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $OCH_3$), 53.48 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $OCH_3$), 56.22 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $OCH_3$), 56.23 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $OCH_3$), 57.08 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, C$^4$H), 57.12 ($^1J_{CH}$ = 144 Гц, C$^4$H), 94.39 ($^1J_{CH}$ = 166 Гц, $OCH_2O$), 94.41 ($^1J_{CH}$ = 166 Гц,

$OCH_2O$), 114.18 (CH), 114.20 (CH), 115.7 (CN), 115.8 (CN), 122.0 (CH), 122.1 (CH), 125.8 (C), 126.2 (C), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 154.3 (C), 154.4 (C), 165.9 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 305.1243 $[M + H]^+$ (305.1244 вычислено для $C_{14}H_{17}N_4O_4^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(3,4-диметоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.2i)**




**2.1i** был получен из циклопропана **2.2h** (3.00 г, 11.5 ммоль). Выход 2.26 г (65%); dr **A**:**B** 53:47; жёлтое масло; $R_f$ 0.44 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1i** был получен из 3,4-диметоксибензальдегида (4.98 г, 30.0 ммоль). Выход 4.69 г (51%)].

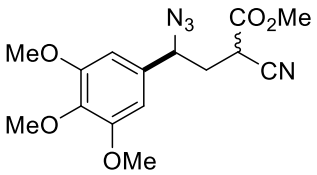
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.17 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.3, Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.32 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.38 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.39 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.48 (дд, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.79 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.81 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.83 (с, 3H $OCH_3$, **A**), 3.88 (с, 6H, 2×$OCH_3$, **B**), 3.90 (с, 6H, 2×$OCH_3$, **A**), 4.66 (дд, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.69 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 6.82–6.84 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 6.87–6.91 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.3 ($C^2H$), 34.7 ($C^2H$), 35.7 ($CH_2$), 36.0 ($CH_2$), 53.59 ($OCH_3$), 53.64 ($OCH_3$), 55.8 ($OCH_3$), 55.9 ($OCH_3$), 62.8 ($C^4H$), 62.3 ($C^4H$), 109.5 (CH), 109.6 (CH), 111.2 (CH), 111.3 (CH), 115.6 (2×CN), 119.5 (CH), 119.6 (CH), 129.3 (C), 129.6 (C), 149.4 (C), 149.5 (C), 149.57 (C), 149.63 (C), 165.77 (*C*OOMe), 165.82 (*C*OOMe).

ИК (плёнка, $см^{-1}$) 2252, 2100, 1744, 1592, 1515, 1438, 1237, 1140, 1023, 910, 765, 728.

HRMS (ESI) *m/z*: 305.1247 $[M + H]^+$ (305.1244 вычислено для $C_{14}H_{17}N_4O_4^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(3,4,5-триметоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.2j)**




**2.1j** был получен из циклопропана **2.2i** (2.50 г, 8.6 ммоль). Выход 1.64 г (57%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло; $R_f$ 0.36 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1j** был получен из 3,4,5-триметоксибензальдегида (5.89 г, 30.0 ммоль). Выход 5.40 г (54%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.17 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.28-2.33 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.35 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.37 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 7.2Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.50 (дд, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.84 (с, 9H, 3×$OCH_3$, **B**), 3.85 (с, 3H,

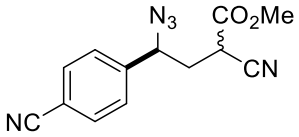
$OCH_3$, **B**), 3.88 (с, 9H, 3×$OCH_3$, **A**), 4.66 (дд, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.68 (дд, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 6.54-6.55 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.3 ($C^2H$), 34.8 ($C^2H$), 35.8 ($CH_2$), 36.2 ($CH_2$), 53.66 ($OCH_3$), 53.71 ($OCH_3$), 56.2 (4×$OCH_3$), 60.7 (2×$OCH_3$), 63.3 ($C^4H$), 63.4 ($C^4H$), 103.7 (2×CH), 103.8 (2×CH**)**, 115.7 (2×CN), 132.6 (C), 133.0 (C), 138.3 (C), 138.4 (C), 153.7 (C), 153.8 (C), 165.77 (*C*OOMe), 165.79 (*C*OOMe).

ИК (плёнка, $см^{-1}$) 2249, 2100, 1745, 1591, 1507, 1458, 1420, 1327, 1235, 1122, 1002, 833.

HRMS (ESI) *m/z*: 335.1346 $[M + H]^+$ (335.1347 вычислено для $C_{15}H_{19}N_4O_5^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-цианофенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1k)**



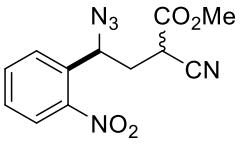

**2.1k** был получен из циклопропана **2.2j** (1.81 г, 8.0 ммоль). Выход 0.97 г (45%); dr **A**:**B** 57:43; жёлтое масло; $R_f$ 0.49 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1k** был получен из 4-цианобензальдегида (3.93 г, 30.0 ммоль). Выход 3.07 г (38%)].

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.18 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 3.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.30-2.39 (м, 1H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.61 (дд, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.84 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.86 (дд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.87 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.83 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.84 (дд, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 3.8 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.49–7.51 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.73–7.75 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.9 ($C^2H$), 34.6 ($C^2H$), 35.7 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 53.8 ($OCH_3$), 53.9 ($OCH_3$), 62.4 ($C^2H$), 62.5 ($C^2H$), 113.11 (C), 113.15 (C), 115.4 (2×CN), 118.0 (2×CN), 127.6 (4×CH), 136.0 (4×CH), 142.7 (C), 142.8 (C), 165.5 (2×*C*OOMe)

HRMS (ESI) *m/z*: 270.0983 $[M + H]^+$ (270.0986 вычислено для $C_{13}H_{12}N_5O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2-нитрофенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1l)**



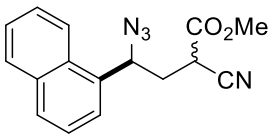

**2.1l** был получен из циклопропана **2.2k** (1.21 г, 4.9 ммоль). Выход 0.65 г (46%); dr **A**:**B** 53:47; жёлтое масло; $R_f$ 0.45 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.27 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.30 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.45 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 3.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.56 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.84 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.85 (дд, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.90 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 3.91 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 5.48 (дд, $^3J$ = 3.5, $^3J$ = 10.2 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 5.52 (дд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 3.6 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.54–7.58 (м, 1H+1H, Ar, A, **B**), 7.74–7.78 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 8.04–8.06 (м, 1H+1H, Ar, A, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.4 ($C^2$H), 34.7 ($C^2$H), 36.1 ($CH_2$), 36.6 ($CH_2$), 53.77 ($OCH_3$), 53.84 ($OCH_3$), 58.6 ($C^4$H), 58.7 ($C^4$H), 115.1 (CN), 115.6 (CN), 125.2 (2×CH), 128.5 (2×CH), 129.7 (2×CH), 133.9 (C), 134.0 (C), 134.3 (2×CH), 134.4 (2×CH), 147.8 (C), 148.0 (C), 165.7 (2×*C*OOMe)

HRMS (ESI) *m/z*: 290.0886 $[M + H]^+$ (290.0884 вычислено для $C_{12}H_{12}N_5O_4^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(1-нафтил)-2-цианобутановой кислоты (2.1m)**




**2.1m** был получен из циклопропана **2.2l** (2.01 г, 8.0 ммоль). Выход 1.32 г (56%); dr **A**:**B** 53:47; жёлтое масло; $R_f$ 0.66 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1m** был получен из нафталин-1-карбальдегида (4.68 г, 30.0 ммоль). Выход 4.16 г (47%)].

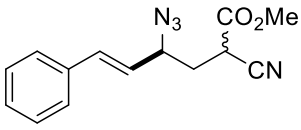
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2,41 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 3.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.49-2,57 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.60 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.75 (дд, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, $C^2$H, **B**), 3.79 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.91 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.99 (дд, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $C^2$H, **A**), 5.56 (дд, $^3J$ = 9.8, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, $C^4$H, **B**), 5.58 (дд, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, $C^4$H, **A**), 7.52–7.58 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**),7.61–7.65 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.89–7.92 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.93–7.96 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 8.14 (д, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, Ar, **A**), 8.19 (д, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, Ar, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.2 ($C^2$H), 35.1 ($C^2$H), 35.4 ($CH_2$), 35.7 ($CH_2$), 53.6 ($OCH_3$), 53.7 ($OCH_3$), 60.0 ($C^4$H), 60.2 ($C^4$H), 115.8 (2×CN), 122.3 (CH), 122.5 (CH), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (2×CH), 126.2 (2×CH), 127.03 (CH), 127.07 (CH), 129.2 (2×CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (C), 130.3 (C), 133.0 (C), 133.1 (C), 134.0 (C), 134.1 (C), 165.8 (*C*OOMe), 166.0 (*C*OOMe).

ИК (плёнка, $см^{-1}$) 2249, 2101, 1744, 1510, 1436, 1248, 1169, 908, 800, 775, 729.

HRMS (ESI) *m/z*: 295.1194 $[M + H]^+$ (295.1190 вычислено для $C_{16}H_{15}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир (*E*)-4-азидо-6-(фенил)-2-цианогекс-5-еновой кислоты (2.1n)**




**2.1n** был получен из циклопропана **2.2m** (3.00 г, 13.2 ммоль). Выход 2.59 г (73%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло; $R_f$ 0.55 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1n** был получен из коричного альдегида (3.97 г, 30.0 ммоль). Выход 3.55 г (44%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.22-2.27 (м, 2H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.69 (дд, $^3J$ = 7.0, $^3J$ 6.8 Гц, 1H, $C^2$H, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.82 (дд, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2$H, **A**), 3.85 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.32-4.38 (м, 1H+1H, $C^4$H, **A, B**), 6.10 (дд, $^3J$ = 15.8, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, CH, **B**), 6.11 (дд, $^3J$ = 15.8, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, CH, **A**),

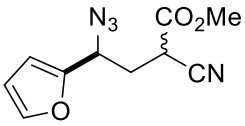
6.76 (д, $^3J$ = 15.8 Гц, 1H+1H, CH, **A**, **B**), 7.31–7.34 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.35–7.39 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.42–7.45 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.9 ($C^2$H), 34.2 ($C^2$H), 34.3 ($CH_2$), 34.4 ($CH_2$), 53.6 ($OCH_3$), 53.7 ($OCH_3$), 61.7 ($C^4$H), 61.8 ($C^4$H), 115.6 (CN), 115.7 (CN), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 126.78 (2×CH), 126.82 (2×CH), 128.6 (2×CH), 128.7 (2×CH), 135.08 (C), 135.14 (C), 135.4 (CH), 135.7 (CH), 165.82 (*C*OOMe), 165.86 (*C*OOMe).

ИК (плёнка, см$^{-1}$) 2250, 2099, 1744, 1436, 1233, 1168, 968, 908, 750, 731, 692.

HRMS (ESI) *m/z*: 271.1191 $[M + H]^+$ (271.1190 вычислено для $C_{14}H_{15}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2-фурил)-2-цианобутановой кислоты (2.1o)**



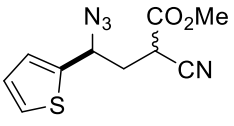

**2.1o** был получен из циклопропана **2.2n** (1.38 г, 7.2 ммоль). Выход 1.17 г (69%); dr **A**:**B** 57:43; жёлтое масло; $R_f$ 0.58 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1o** был получен из фурфураля (2.88 г, 30.0 ммоль). Выход 1.91 г (27%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.32 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.45–2.56 (м, 1H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.61–3.63 (м, 1H, $C^2$H, **A**), 3.81 (дд, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2$H, **A**), 3.81 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $C^4$H, **B**), 4.76 (дд, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $C^4$H, **A**), 6.38–6.40 (м, 1H+1H, Fu, **A**, **B**), 6.41–6.42 (м, 1H, Fu, **A**), 6.42–6.43 (м, 1H, Fu, **B**), 7.44–7.46 (м, 1H+1H, Fu, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 32.3 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $CH_2$), 32.4 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $CH_2$), 33.8 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $C^2$H), 34.3 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $C^2$H), 53.61 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $OCH_3$), 53.63 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $OCH_3$), 55.6 ($^1J_{CH}$ = 145 Гц, $C^4$H), 55.7 ($^1J_{CH}$ = 145 Гц, $C^4$H), 109.0 (CH), 109.3 (CH), 110.3 (CH), 110.4 (CH), 115.37 (CN), 115.40 (CN), 143.5 (CH), 143.6 (CH), 149.4 (C), 149.6 (C), 165.6 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 233.0686 $[M + H]^+$ (233.0680 вычислено для $C_{10}H_{11}N_4O_3^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2-тиенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1p)**



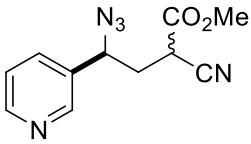

**2.1p** был получен из циклопропана **2.2o** (2.70 г, 13.0 ммоль). Выход 2.19 г (67%); dr **A**:**B** 52:48; жёлтое масло; $R_f$ 0.63 (петролейный эфир – этилацетат 2:1). **[Однореакторный метод: 2.1p** был получен из тиофен-2-карбальдегида (3.36 г, 30.0 ммоль). Выход 3.76 г (50%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.32 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.43-2.49 (м, 2H, $CH_2$, **B**), 2.50 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.61 (дд, $^3J$ = 7.1, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $C^2$H, **B**), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.84 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2$H, **A**), 3.86 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 5.01–5.05 (м, 1H+1H, $C^4$H, **A, B**), 7.04–7.06 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.12–7.14 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.37–7.39 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.2 ($C^2H$), 34.6 ($C^2H$), 36.1 ($CH_2$), 36.2 ($CH_2$), 53.7 ($OCH_3$), 53.8 ($OCH_3$), 58.1 ($C^4H$), 58.3 ($C^4H$), 115.4 (2×CN), 126.5 (CH), 126.7 (2×CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 139.6 (C), 139.8 (C), 165.6 (2×*C*OOMe).

HRMS (ESI) *m/z*: 251.0595 $[M + H]^+$ (251.0597 вычислено для $C_{10}H_{11}N_4O_2S^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(3-пиридил)-2-цианобутановой кислоты (2.1q)**



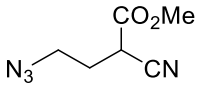

**2.1q** был получен из циклопропана **2.2p** (0.62 г, 3.1 ммоль). Выход 0.41 г (54%); dr **A**:**B** 59:41; жёлтое масло; $R_f$ 0.56 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.18 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.387 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.391 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.63 (дд, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.78 (с, 3H, $CH_3$, **A**), 3.84 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 3.86 (дд, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.78 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.79 (дд, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.35–7.38 (м, 1H+1H, Py, **A**, **B**), 7.68–7.70 (м, 1H+1H, Py, **A**, **B**), 8.60–8.63 (м, 2H+2H, Ind, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = = 34.0 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $C^2H$), 34.6 ($^1J_{CH}$ = 135 Гц, $C^2H$), 35.6 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $CH_2$), 35.8 ($^1J_{CH}$ = 136 Гц, $CH_2$), 53.7 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $OCH_3$), 53.8 ($^1J_{CH}$ = 149 Гц, $OCH_3$), 60.6 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $C^4H$), 60.7 ($^1J_{CH}$ = 143 Гц, $C^4H$), 115.35 (CN), 115.37 (CN), 123.9 (CH), 124.0 (CH), 133.1 (C), 133.3 (C), 134.25 (CH), 134.31 (CH), 148.4 (2×CH), 150.5 (CH), 150.6 (CH), 165.5 ($CO_2$Me), 165.6 ($CO_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 246.0982 $[M + H]^+$ (246.0986 вычислено для $C_{11}H_{12}N_5O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-2-цианобутановой кислоты (2.1r)**[95]

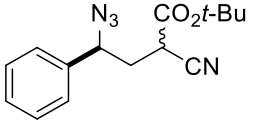



**2.1r** был получен из циклопропана **2.2q** (0.30 г, 2.4 ммоль) при нагревании раствора до 100 °C за 4 ч. Выход 0.048 г (12%); жёлтое масло; $R_f$ 0.45 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.10–2.26 (м, 2H, $CH_2$), 3.51–3.64 (м, 2H, $CH_2$), 3.71 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $C^2H$), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 34.4 ($CH_2$), 47.9 ($C^2H$), 53.6 ($OCH_3$), 115.5 (CN), 165.8 (*C*OOMe).

***трет*-Бутиловый эфир 4-азидо-4-фенил-2-цианобутановой кислоты (2.1s)**




**2.1s** был получен из циклопропана **2.2s** (4.69 г, 19.3 ммоль). Выход 3.26 г (59%); dr **A**:**B** 54:46; жёлтое масло; $R_f$ 0.50 (петролейный эфир – этилацетат 4:1). Время реакции 24 ч при 50 °C. **[Однореакторный**

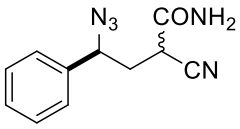
**метод: 2.1s** был получен из бензальдегида (5.73 г, 0.054 моль) и *трет*-бутил цианоацетата (6.16 г, 54.0 ммоль). Выход 8.97 г (58%)].

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.49 (с, 9H, $CH_3$, **A**), 1.52 (с, 9H, $CH_3$, **B**), 2.13 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.29 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.0, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.34 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.41 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.41 (дд, $^3J$ = 7.0, $^3J$ =6.9 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.70 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.72 (дд, $^3J$ = 11.0 $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 4.75 (дд, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 7.3–7.36 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.37–7.39 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.40–7.43 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.5 (18×$CH_3$), 35.3 ($C^2H$), 35.5 ($C^2H$), 35.8 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 62.3 ($C^4H$), 63.0 ($C^4H$), 84.1 (C), 84.2 (C), 115.96 (CN), 116.01 (CN), 126.7 (4×CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 128.96 (2×CH), 129.03 (2×CH), 137.2 (C), 137.5 (C), 163.97 (*C*$O_2$Me), 164.05 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 285.1357 $[M - H]^-$ (285.1357 вычислено для $C_{15}H_{17}N_4O_2^-$).

**4-Азидо-4-фенил-2-цианобутанамид (2.1t)**



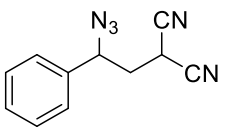

**2.1t** был получен из циклопропана **2.2t** (1.86 г, 10.0 ммоль). Выход 1.50 г (66%); dr **A**:**B** 52:48; жёлтое масло; $R_f$ 0.48 (петролейный эфир – этилацетат 1:1). Время реакции 18 ч при 70 °C.

ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.15 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.27 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.35 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.61 (дд, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.77 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.71 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.78 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.36–7.46 (м, 5H+5H, Ph, **A**, **B**), 7.55 (ушир.с, 1H, NH, **A**), 7.57 (ушир.с, 1H, NH, **B**), 7.85 (ушир.с, 1H, NH, **A**), 7.90 (ушир.с, 1H, NH, **B**).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 34.4 ($C^2H$), 34.5 ($C^2H$), 34.9 ($CH_2$), 35.0 ($CH_2$), 62.3 ($C^4H$), 63.0 ($C^4H$), 118.0 (CN), 118.2 (CN), 127.16 (2×CH), 127.18 (2×CH), 128.80 (CH), 128.83 (CH), 128.97 (2×CH), 129.00 (2×CH), 137.8 (C), 137.9 (C), 165.7 ($CONH_2$), 165.9 ($CONH_2$).

HRMS (ESI) *m/z*: 230.1038 $[M + H]^+$ (230.1036 вычислено для $C_{11}H_{12}N_5O^+$).

**2-(2-Азидо-2-фенилэтил)-малононитрил** [91] **(2.1u)**

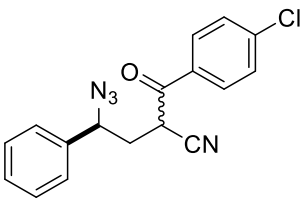



Азид **2.1u** был получен из циклопропана **2.2u** (0.20 г, 1.2 ммоль) за 3 ч при комнатной температуре. Выход 0.11 г (43%); бесцветное масло; $R_f$ = 0.28 (диэтиловый эфир : петролейный эфир; 1:1).

ЯМР $^{1}$H (600 МГц, $CDCl_3$) $\delta$ = 2.34 (ддд, $^{2}J$ = 13.9, $^{3}J$ = 9.3, $^{3}J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.42 (ддд, $^{2}J$ = 13.9, $^{3}J$ = 10.3, $^{3}J$ = 5.7 Гц, 1H, $CH_2$), 3.97 (дд, $^{3}J$ = 9.3, $^{3}J$ = 5.7 Гц, 1H, $C^{2}H$), 4.77 (дд, $^{3}J$ = 10.3, $^{3}J$ = 4.8 Гц, 1H, $C^{4}H$), 7.34–7.40 (м, 2H, Ph), 7.42–7.50 (м, 3H, Ph).

ЯМР $^{13}$C (150 МГц, $CDCl_3$) δ = 20.1 ($^{1}J_{CH}$ = 143 Гц, $C^{2}H$), 37.2 ($^{1}J_{CH}$ = 138 Гц, $CH_2$), 62.2 ($^{1}J_{CH}$ = 142 Гц, $C^{4}H$), 111.8 (CN), 111.9 (CN), 126.9 (2×CH, Ph), 129.6 (2×CH), 129.8 (CH), 136.1 (C).

**4-Азидо-2-(4-хлорбензоил)-4-фенилбутиронитрил (2.1v)**



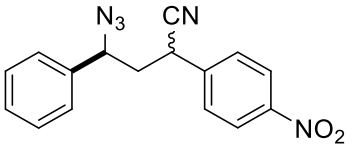

**2.1v** был получен из циклопропана **2.2v** (0.75 г, 2.7 ммоль). Выход 0.63 г (73%); dr **A**:**B** 63:37; жёлтое масло; $R_f$ 0.75 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.26 (ддд, $^{2}J$ = 14.3, $^{3}J$ = 10.5, $^{3}J$ = 3.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.35 (ддд, $^{2}J$ = 14.3, $^{3}J$ = 11.2, $^{3}J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.42 (ддд, $^{2}J$ = 14.0, $^{3}J$ = 8.2, $^{3}J$ = 7.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.49 (ддд, $^{2}J$ = 14.0, $^{3}J$ = 6.9, $^{3}J$ = 6.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 4.32 (дд, $^{3}J$ = 7.2, $^{3}J$ = 6.9 Гц, 1H, $C^{2}H$, **B**), 4.69 (дд, $^{3}J$ = 8.2, $^{3}J$ = 6.8 Гц, 1H, $C^{4}H$, **B**), 4.70 (дд, $^{3}J$ = 10.5, $^{3}J$ = 4.3 Гц, 1H, $C^{2}H$, **A**), 4.88 (дд, $^{3}J$ = 11.2 $^{3}J$ = 3.6 Гц, 1H, $C^{4}H$, **A**), 7.32–7.47 (м, 5H+7H, Ar, **A**, **B**), 7.49–7.51 (м, 2H, Ar, **A**) 7.82–7.85 (м, 2H, Ar, **B**), 7.90–7.95 (м, 2H, Ar, **A**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.4 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 37.2 (2×$C^{2}H$), 62.3 ($C^{4}H$), 63.1 ($C^{4}H$), 116.3 (2×CN), 126.6 (2×CH), 126.7 (2×CH), 128.9 (CH), 129.00 (2×CH), 129.05 (CH), 129.11 (2×CH), 129.2 (2×CH), 129.3 (2×CH), 129.96 (2×CH), 130.04 (2×CH), 131.7 (C), 131.9 (C), 137.2 (C), 137.3 (C), 141.1 (2×C), 188.3 (COAr), 188.5 (COAr).

HRMS (ESI) *m/z*: 323.0710 $[M - H]^-$ (323.0705 вычислено для $C_{17}H_{12}ClN_4O^-$).

**4-Азидо-2-(4-нитрофенил)-4-фенилбутиронитрил (2.1w)**




**2.1w** был получен из циклопропана **2.2w** (1.20 г, 4.5 ммоль) при нагревании раствора до 50 °C за 4 ч. Выход 0.68 г (48%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло содержащее бесцветные кристаллы **B**; т. пл. 107–108 °C, $R_f$ 0.45 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

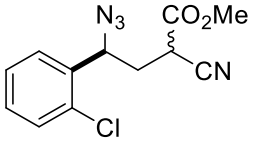
ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.18–2.26 (м, 2H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.54 (ддд, $^{2}J$ = 13.9, $^{3}J$ = 8.5, $^{3}J$ = 7.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.89–3.92 (м, 1H, CH, **B**), 4.28 (дд, $^{3}J$ = 9.9, $^{3}J$ = 5.8 Гц, 1H, CH, **A**), 4.45 (дд, $^{3}J$ = 8.5, $^{3}J$ = 6.8 Гц, 1H, CH, **B**), 4.84 (дд, $^{3}J$ = 9.9, $^{3}J$ = 4.9 Гц, 1H, CH, **A**), 7.32–7.34 (м, 2H, Ar, **B**), 7.34–7.37 (м, 2H, Ar, **A**), 7.37–7.46 (м, 3H+3H, Ar, **A**, **B**), 7.53–7.57 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 8.24–8.29 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.9 (CH), 34.6 (CH), 41.3 ($CH_2$), 42.3 ($CH_2$), 62.6 (CH), 63.4 (CH), 118.7 (CN), 118.9 (CN), 124.4 (2×CH), 124.5 (2×CH), 126.7 (2×CH), 126.9 (2×CH),

128.3 (2×CH), 128.6 (2×CH), 129.1 (CH), 129.2 (2×CH), 129.3(3×CH), 136.8 (C), 137.4 (C), 141.4 (C), 141.9 (C), 147.8 (C), 147.9 (C).

HRMS (ESI) *m/z*: 308.1145 $[M + H]^+$ (308.1142 вычислено для $C_{16}H_{14}N_5O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2-хлорфенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1x)**



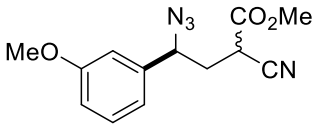

**Однореакторный метод: 2.1x** был получен из 2-хлорбензальдегида (4.21 г, 30.0 ммоль). Выход 4.44 г (53%); dr **A**:**B** 50:50; жёлтое масло; $R_f$ 0.68 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.25–2.28 (м, 2H, $CH_2$, **A**), 2.28 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.44 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.72 (дд, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.82 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.84–3.86 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 3.88 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 5.31 (дд, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 5.32 (дд, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.31–7.34 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.36–7.39 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.43–7.45 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.48–7.51 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.1 ($C^2H$), 34.7 ($C^2H$), 35.0 ($CH_2$), 35.1 ($CH_2$), 53.66 ($OCH_3$), 53.7 ($OCH_3$), 59.50 ($C^4H$), 59.52 ($C^4H$), 115.4 (CN), 115.6 (CN), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 129.96 (CH), 130.01 (CH), 130.1 (2×CH), 132.78 (C), 132.83 (C), 135.4 (C), 135.5 (C), 165.7 ($CO_2$Me), 165.8 ($CO_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 277.0496 $[M - H]^+$ (277.0498 вычислено для $C_{12}H_{10}ClN_4O_2^-$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(3-метоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1y)**



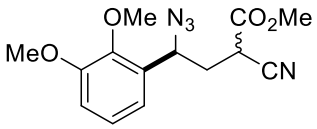

**Однореакторный метод: 2.1y** был получен из 3-метоксибензальдегида (4.08 г, 30.0 ммоль). Выход 4.61 г (56%); dr **A**:**B** 56:44; жёлтое масло; $R_f$ 0.73 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.17 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.3, Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.32 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.38 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.39 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.52 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.78 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.78–3.80 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 3.81 (с, 3H+3H, $OCH_3$, **A, B**), 3.82 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 4.70 (дд, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.72 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 6.85–6.96 (м, 3H+3H, Ar, **A**, **B**), 7.30–7.35 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.1 ($C^2H$), 34.6 ($C^2H$), 35.5 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 53.48 ($OCH_3$), 53.53 ($OCH_3$), 55.1 (2×$OCH_3$), 62.8 ($C^4H$), 62.9 ($C^4H$), 112.4 (2×CH), 114.3 (CH), 114.4 (CH), 115.6 (2×CN), 118.9 (2×CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 138.5 (C), 138.8 (C), 160.0 (C), 160.1 (C), 165.67 ($CO_2$Me), 165.70 ($CO_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 275.1135 $[M + H]^+$ (275.1139 вычислено для $C_{13}H_{15}N_4O_3^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2,3-диметоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1z)**



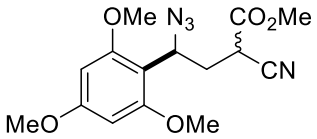

**Однореакторный метод: 2.1z** был получен из 2,3-диметоксибензальдегида (4.98 г, 30.0 ммоль). Выход 6.25 г (68%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло; $R_f$ 0.57 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.34–2.38 (м, 2H, $CH_2$, **B**), 2.39 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.59–3.61 (м, 1H, C$^2$H, **B**), 3.77 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.79 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 3.81 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.86 (с, 6H, 2×$OCH_3$, **B**), 3.88 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.89 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 5.12–5.14 (м, 1H, C$^4$H, **B**), 5.15 (дд, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 6.90–6.95 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.08–7.11 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.3 (C$^2$H), 34.6 (C$^2$H), 34.9 ($CH_2$), 35.0 ($CH_2$), 53.4 (2×$OCH_3$), 55.6 (2×$OCH_3$), 57.09 ($OCH_3$), 57.15 ($OCH_3$), 60.9 (2×C$^4$H), 112.7 (2×CH), 115.6 (CN), 115.7 (CN), 118.3 (CH), 118.4 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (CH), 130.5 (C), 130.8 (C), 146.4 (C), 146.6 (C), 152.56 (C), 152.59 (C), 165.75 (*C*$O_2$Me), 165.76 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 305.1240 $[M + H]^+$ (305.1244 вычислено для $C_{14}H_{17}N_4O_4^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(2,4,6-триметоксифенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1aa)**



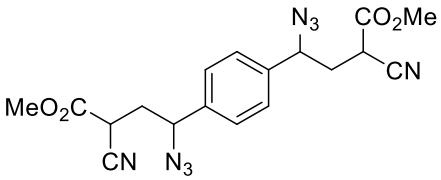

**Однореакторный метод: 2.1aa** был получен из 2,4,6-триметоксибензальдегида (5.89 г, 30.0 ммоль). Выход 6.94 г (69%); dr **A**:**B** 52:48; жёлтое масло; $R_f$ 0.52 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.29 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.59 (ддд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.63 (ддд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.81 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.42 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.67 (дд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 3.76 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.79 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.81 (с, 6H, 2×$OCH_3$, **B**), 3.82 (с, 3H+3H, 2×$OCH_3$, **A**, **B**), 3.82 (с, 6H, 2×$OCH_3$, **A**), 5.30 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 5.33 (дд, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 6.13–6.15 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 32.66 (C$^2$H), 32.69 (C$^2$H), 34.8 ($CH_2$), 35.1 ($CH_2$), 53.35 ($OCH_3$), 53.39 ($OCH_3$), 53.41 ($OCH_3$), 53.45 ($OCH_3$), 55.2 (2×$OCH_3$), 55.7 (2×$OCH_3$+2×C$^4$H), 90.67 (2×CH), 90.75 (2×CH), 103.9 (C), 104.3 (C), 116.0 (2×CN), 159.6 (2×C), 159.7 (2×C), 161.76 (C), 161.83 (C), 166.2 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 335.1350 $[M + H]^+$ (335.1347 вычислено для $C_{15}H_{19}N_4O_5^+$).

**Диметиловый эфир 4,4'-(1,4-фенилен)-бис(4-азидо-2-цианобутановой кислоты) (2.1ab)**



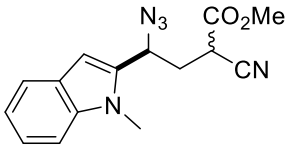
**Однореакторный метод: 2.1ab** был получен из терефталевого альдегида (4.02 г, 30.0 ммоль). Выход 6.11 г (50%); dr **A**:**B** 50:50 (для двух основных изомеров); жёлтое масло; $R_f$ 0.74 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.17–2.23 (м, 1H, $CH_2$), 2.33–2.42 (м, 3H, $CH_2$), 3.56–3.59 (м, 1H, $C^2H$), 3.82 (с, 3H, $OCH_3$), 3.83–3.86 (м, 1H, $C^2H$), 3.86 (с, 3H, $OCH_3$), 4.76–4.81 (м, 2H, $C^4H$), 7.44–7.46 (м, 4H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.0 ($C^2H$), 34.6 ($C^2H$), 35.5 ($CH_2$), 35.8 ($CH_2$), 53.52 ($OCH_3$), 53.57 ($OCH_3$), 62.3 ($C^4H$), 62.4 ($C^4H$), 115.5 (2×CN), 127.56 (2×CH), 127.64 (2×CH), 138.2 (C), 138.3 (C), 138.4 (C), 138.5 (C), 165.6 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 411.1523 $[M + H]^+$ (411.1524 вычислено для $C_{18}H_{19}N_8O_4^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-[2-(1-метил-1*H*-индолил)]-2-цианобутановой кислоты (2.1ac)**



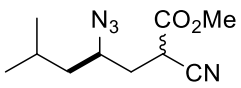
**Однореакторный метод: 2.1ac** был получен из 1-метил-1*H*-индол-2-карбальдегида (4.78 г, 30.0 ммоль). Выход 5.18 г (58%); dr **A**:**B** 63:37; коричневое масло; $R_f$ 0.63 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.53 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.66–2.69 (м, 2H, $CH_2$, **B**), 2.72 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.73–3.75 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.80 (с, 3H, $CH_3$, **A**), 3.82 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 3.83 (с, 3H, $CH_3$, **A**), 3.88 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 3.91 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.85–4.87 (м, 1H, $C^4H$, **B**), 4.88 (дд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 6.60–6.65 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.17–7.20 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.31–7.34 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.37–7.39 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.65–7.67 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.91 ($C^2H$), 29.94 ($C^2H$), 33.0 ($CH_2$), 33.3 ($CH_2$), 34.4 ($NCH_3$), 34.6 ($NCH_3$), 53.66 ($OCH_3$), 53.73 ($OCH_3$), 55.1 (2×$C^4H$), 101.5 (CH), 101.7 (CH), 109.3 (CH), 109.4 (CH), 115.4 (CN), 115.5 (CN), 120.07 (CH), 120.11 (CH), 121.00 (CH), 121.03 (CH), 122.74 (CH), 122.79 (CH), 126.7 (2×C), 133.7 (C), 133.9 (C), 138.11 (C), 138.16 (C), 165.56 (*C*$O_2$Me), 165.61 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 298.1306 $[M + H]^+$ (298.1299 вычислено для $C_{15}H_{16}N_5O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-6-метил-2-цианогептановой кислоты (2.1ad)**



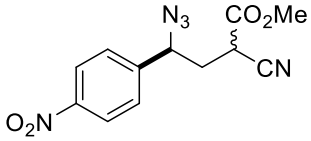

**Однореакторный метод: 2.1ad** был получен из 3-метилбутаналя (0.192 г, 2.23 ммоль). Выход 0.100 г (20%); dr **A**:**B** 60:40; жёлтое масло; $R_f$ 0.63 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.97 (д, $^3J$ = 6.6 Гц, 3H, $CH_3$, **B**), 0.98 (д, $^3J$ = 6.6 Гц, 3H+3H, $CH_3$, **A**, **B**), 0.99 (д, $^3J$ = 6.6 Гц, 3H, $CH_3$, **A**), 1.39 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 1.42 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 1.59 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.64 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 7.9, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.77–1.85 (м, 1H+1H, CH, **A**, **B**), 1.97–2.07 (м, 1H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.19 (ддд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 3.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.55–3.64 (м, 2H, C$^4$H, **A**, **B**), 3.72 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.79 (дд, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 3.85 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.86, (с, 3H, $CH_3O$, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.1 ($CH_3$), 22.2 ($CH_3$), 22.6 ($CH_3$), 22.7 ($CH_3$), 25.0 (2×CH), 34.1 (C$^2$H), 34.6 ($CH_2$), 34.7 ($CH_2$), 34.9 (C$^2$H), 43.2 ($CH_2$), 43.3 ($CH_2$), 53.68 ($CH_3O$), 53.69 ($CH_3O$), 57.7 (C$^4$H), 57.9 (C$^4$H), 115.7 (CN), 115.9 (CN), 166.1 (2×*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 225.1347 $[M + H]^+$ (225.1346 вычислено для $C_{10}H_{17}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-(4-нитрофенил)-2-цианобутановой кислоты (2.1ae)**




**Однореакторный метод: 2.1ae** был получен из 4-нитробензальдегида (4.53 г, 30.0 ммоль). Выход 2.41 г (28%); dr **A**:**B** 52:48; жёлтое масло; $R_f$ 0.49 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.21 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 3.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.34–2.39 (м, 1H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.65 (дд, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.81 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.87 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.89 (дд, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.89–4.91 (м, 1H+1H, C$^4$H, **A, B**), 7.55–7.60 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 8.27–8.30 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.9 (C$^2$H), 34.6 (C$^2$H), 35.7 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 53.8 (2×$OCH_3$), 62.1 (C$^4$H), 62.2 (C$^4$H), 115.4 (2×CN), 124.38 (2×CH), 124.42 (2×CH), 127.8 (2×CH), 127.9 (2×CH), 144.6 (C), 144.7 (C), 148.1 (2×C), 165.4 (*C*$O_2$Me), 165.5 (*C*$O_2$Me)

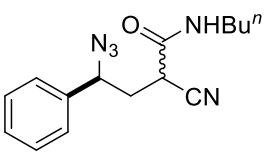
HRMS (ESI) *m/z*: 290.0884 $[M + H]^+$ (290.0884 вычислено для $C_{12}H_{12}N_5O_4^+$).

**3.2.3. Однореакторный синтез 4-азидо-2-цианобутирамидов 2.9a–d** [100]

Смесь бенальдегида (1.06 г, 10.0 ммоль), метил цианоацетата (0.99 г, 10.0 ммоль), пиперидина (20 мкл, 0.2 ммоль) и уксусной кислоты (23 мкл, 0.4 ммоль) в бензоле (30 мл) кипятили до прекращения выделения воды (2.5 ч) в круглодонной колбе, снабженной водоотделителем (насадка Дина-Старка, 20 мл) с обратным холодильником. Смесь

охладили до 0 °C, и добавляли в течение 10 мин. по каплям суспензию диметилсульфоксониум метилида в сухом ДМФА (30 мл), полученной из NaH (0.44 г, 11.0 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) и $Me_3SOI$ (2.42 г, 11.0 ммоль) в аргоновой атмосфере. После 1 часа перемешивания при комнатной температуре в реакционную смесь были добавлены $NaN_3$ (0.85 г, 13.0 ммоль) и $Et_3N{\cdot}HCl$ (1.93 г, 14.0 ммоль) одной порцией при интенсивном перемешивании и оставили на 12–18 ч при комнатной температуре. Соответствующий амин (20.0 ммоль) был добавлен одной порцией, и реакционная смесь выдерживалась в определенных условиях до полной конверсии. Реакционную смесь вылили в 100 мл полунасыщенного раствора NaCl и экстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl (3×500 мл) и сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом быстрой колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 4:1).

**4-Азидо-*N*-бутил-4-фенил-2-цианобутанамид (2.9a)**



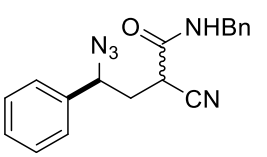

**2.9a** был получен из *н*-бутиламина (1.46 г, 20.0 ммоль) при комнатной температуре за 22 ч. Выход 1.65 г (58%); dr **A**:**B** 55:45; коричневое масло; $R_f$ 0.25 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.94 (т, $^3J$ = 7.4 Гц, 3H, $CH_3$, **A**), 0.95 (т, $^3J$ = 7.4 Гц, 3H, $CH_3$, **B**), 1.32–1.40 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 1.49–1.58 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.19 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.0, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.35 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.42 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.46 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.26–2.34 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.39 (дд, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 3.65 (дд, $^3J$ = 10.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.71 (дд, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 6.29 (ушир. с, 1H+1H, NH, **A**, **B**), 7.34–7.37 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.38–7.40 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.40–7.44 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.6 (2×$CH_3$), 19.9 (2×$CH_2$), 31.2 (2×$CH_2$), 35.1 (C$^2$H), 35.7 (C$^2$H), 35.9 ($CH_2$), 36.3 ($CH_2$), 40.14 ($CH_2$N), 40.17 ($CH_2$N), 63.3 (C$^4$H), 63.4 (C$^4$H), 117.6 (2×CN), 126.9 (4×CH), 129.0 (2×CH), 129.1 (2×CH), 129.2 (2×CH), 137.3 (C), 137.5 (C), 163.47 (CONH), 163.52 (CONH).

HRMS (ESI) *m/z*: 286.1659 $[M + H]^+$ (286.1662 вычислено для $C_{15}H_{20}N_5O^+$).

**4-Азидо-*N*-бензил-4-фенил-2-цианобутанамид (2.9b)**



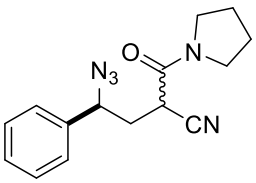

**2.9b** был получен из бензиламина (2.14 г, 20.0 ммоль) при 45 °C за 4 дня. Выход 1.98 г (31%); dr **A**:**B** 55:45; коричневое масло; $R_f$ 0.30 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.19 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.38 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 6.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.42 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.46 (дд, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.72 (дд, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.38–4.43 (м, 2H, $CH_2N$, **A**), 4.41–4.47 (м, 2H, $CH_2N$, **B**), 4.64 (дд, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 6.3 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.72 (дд, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.01–7.05 (м, 1H+1H, NH, **A**, **B**), 7.26–7.37 (м, 7H+7H, Ph, **A**, **B**), 7.38–7.44 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.0 ($C^2H$), 35.6 ($C^2H$), 35.8 ($CH_2$), 36.1 ($CH_2$), 44.07 ($CH_2N$), 44.10 ($CH_2N$), 63.1 (2×$C^4H$), 117.28 (CN), 117.30 (CN), 126.8 (4×CH), 127.6 (4×CH), 127.7 (2×CH), 128.66 (2×CH), 128.67 (2×CH), 128.9 (CH), 128.97 (CH), 128.99 (2×CH), 129.1 (2×CH), 136.8 (C), 136.9 (C), 137.2 (C), 137.4 (C), 163.7 (CONH), 163.9 (CONH).

HRMS (ESI) *m/z*: 318.1361 $[M - H]^-$ (318.1360 вычислено для $C_{18}H_{16}N_5O^-$).

**4-Азидо-4-фенил-2-(пирролидин-1-карбонил)бутанонитрил (2.9c)**



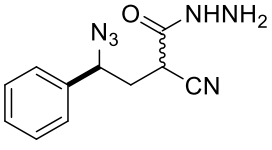

**2.9c** был получен из пирролидина (1.42 г, 20.0 ммоль) при комнатной температуре за 26 ч. Выход 1.03 г (36%); dr **A**:**B** 53:47; желтое масло; $R_f$ 0.85 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.87–1.96 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 1.97–2.08 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.26 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.28 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.33 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.51 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.39 (ддд, $^2J$ = 9.8, $^3J$ = 7.4, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.45 (ддд, $^2J$ = 9.8, $^3J$ = 7.4, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.45–3.57 (м, 2H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.59 (дд, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.61–3.66 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.70 (дд, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.65 (дд, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.77 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.33–7.37 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.38–7.40 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.40–7.44 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 24.10 ($CH_2$), 24.12 ($CH_2$), 25.98 ($CH_2$), 26.01 ($CH_2$), 32.4 ($C^2H$), 33.6 ($C^2H$), 35.8 ($CH_2$), 35.9 ($CH_2$), 46.76 ($CH_2$), 46.77 ($CH_2$), 46.82 (2×$CH_2$), 63.1 ($C^4H$), 63.2 ($C^4H$), 116.5 (CN), 116.6 (CN), 126.79 (2×CH), 126.81 (2×CH), 128.95 (CH), 128.99 (CH), 129.1 (4×CH), 137.7 (C), 137.8 (C), 161.2 (CON), 161.6 (CON).

HRMS (ESI) *m/z*: 284.1502 $[M + H]^+$ (284.1506 вычислено для $C_{15}H_{18}N_5O^+$).

**4-Азидо-4-фенил-2-цианобутиргидразид (2.9d)**



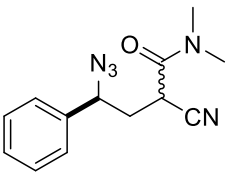

**2.9d** был получен из гидразин гидрата (1.00 мл) при комнатной температуре за 4 ч. Выход 1.31 г (54%); dr **A**:**B** 54:46; желтое масло; $R_f$ 0.27 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.23 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.34–2.42 (м, 1H+2H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.48–3.50 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.73 (дд, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.13 (ушир. с, 2H+2H, $NH_2$, **A**, **B**), 4.66 (дд, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.74 (дд, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.32–7.35 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.35–7.37 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.39–7.41 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**). 8.41 (ушир. с, 1H+1H, NH, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.5 ($C^2H$), 34.1 ($C^2H$), 35.7 ($CH_2$), 36.1 ($CH_2$), 63.05 ($C^4H$), 63.07 ($C^4H$), 116.9 (CN), 117.0 (CN), 126.8 (4×CH), 129.01 (2×CH), 129.06 (2×CH), 129.13 (2×CH), 137.1 (C), 137.3 (C), 164.8 (CONH), 165.0 (CONH).

HRMS (ESI) *m/z*: 245.1146 $[M + H]^+$ (245.1145 вычислено для $C_{11}H_{13}N_6O^+$).

**4-Азидо-*N*,*N*-диметил-4-фенил-2-цианобутирамид (2.9e)**




К раствору азида **2.1a'** (0.46 г, 2.0 ммоль) и диметиламина в $CH_2Cl_2$ (30 мл, 2 М) был добавлен DCC (0.45 г, 2.2 ммоль). После 2 дней перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь разбавили 50 мл этилацетата, выпавший осадок DCU отфильтровали.. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 1:1). Выход 0.23 г (45%); dr **A**:**B** 54:46; желтое масло; $R_f$ 0.11 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

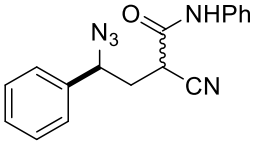
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.24–2.31 (м, 2H+1H, $CH_2$, **A, B**), 2.48 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.98 (с, 3H, $CH_3$, **A**), 3.01 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 3.08 (с, 3H+3H, $CH_3$, **A, B**), 3.72 (дд, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.86 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.61 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.5 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.76 (дд, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.31–7.38 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.39–7.42 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 30.8 ($C^2H$), 32.2 ($C^2H$), 36.0 (2×$CH_2$), 36.26 ($CH_3$), 36.35 ($CH_3$), 37.3 ($CH_3$), 37.4 ($CH_3$), 63.0 ($C^4H$), 63.1 ($C^4H$), 116.37 (CN), 116.43 (CN), 126.7 (4×CH), 128.9 (2×CH), 129.0 (4×CH), 137.6 (C), 137.7 (C), 163.0 (CONH), 163.4 (CONH).

HRMS (ESI) *m/z*: calcd for $C_{13}H_{16}N_5O^+$ 258.1349, found 258.1349.

HRMS (ESI) *m/z*: 258.1349 $[M + H]^+$ (258.1349 вычислено для $C_{13}H_{16}N_5O^+$).

**4-Азидо-*N*,4-дифенил-2-цианобутирамид (2.9f)**




К раствору азида **2.1a'** (0.46 г, 2.0 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (5 мл) был добавлен CDI (0.39 г, 2.4 ммоль). После 1 ч перемешивания при комнатной температуре анилин (280 мкл, 3.0 ммоль) был добавлен к реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре, разбавили 20 мл $CH_2Cl_2$, органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl, сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном

давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 8:1). Выход 0.24 г (39%); dr **A**:**B** 54:46; желтое масло; $R_f$ 0.47 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.31 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.0, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.42 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.48 (ддд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.49 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.68 (дд, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 3.87 (дд, $^3J$ = 10.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.72 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.77 (дд, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.11–7.21 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.32–7.36 (м, 4H+4H, Ph, **A**, **B**), 7.38–7.44 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.49–7.53 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 8.36 (ушир. с, 1H, NH, **B**), 8.38 (ушир. с, 1H, NH, **A**).

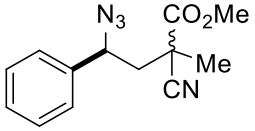
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.8 ($C^2H$), 35.9 ($CH_2$), 36.3 ($CH_2$), 36.6 ($C^2H$), 63.1 ($C^4H$), 63.2 ($C^4H$), 117.2 (CN), 117.3 (CN), 120.59 (2×CH), 120.63 (2×CH), 125.51 (CH), 125.54 (CH), 126.8 (4×CH), 129.0 (6×CH), 129.09 (2×CH), 129.13 (2×CH), 136.5 (2×C), 137.2 (C), 137.3 (C), 162.0 (CONH), 162.3 (CONH).

HRMS (ESI) *m/z*: 306.1354 $[M + H]^+$ (306.1349 вычислено для $C_{17}H_{16}N_5O^+$).

### 3.2.4. Синтез азидов 2.7a-c (общая методика)

К охлаждённому 1 М раствору **2.1a** (1 экв) в сухом ДМФА в аргоновой атмосфере был добавлен гидрида натрия (1.1 экв, 60% суспензия в масле). Раствор отогрели до комнатной температуры. После 20 мин. перемешивания 1 М раствор алкилгалогенида (1.1–1.3 экв) в сухом ДМФА добавили по каплям и оставили на 2 ч при перемешивани. Реакционную смесь разбавили водой и экстрагировали этилацетатом (3 раза). Органический слой промыли полунасыщенным раствором NaCl (3 раза) и высушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 8:1).

**Метиловый эфир 4-азидо-2-метил-4-фенил-2-цианобутановой кислоты (2.7a)**



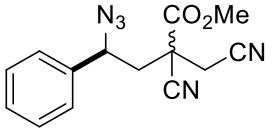

**2.7a** был получен из азида **2.1a** (1.47 г, 6.0 ммоль) и метилйодида (0.49 мл, 7.8 ммоль) Выход 1.40 г (90%); dr **A**:**B** 57:43 [(2*RS*,4*RS*)-**2.7a**:(2*RS*,4*SR*)-**2.7a**]; бесцветное масло; $R_f$ 0.55 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.63 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 1.67 (с, 3H, $CH_3$, **A**), 2.00 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.28 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.39 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.54 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 11.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.53 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 4.72 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 6.8, Гц, 1H, CH, **A**), 4.81 (дд, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, CH, **B**), 7.33–7.43 (м, 5H+5H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 24.6 ($CH_3$), 24.7 ($CH_3$), 41.9 (C), 42.6 (C), 43.3 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 53.3 ($CH_3O$), 53.6 ($CH_3O$), 63.0 (CH), 63.2 (CH), 118.96 (CN), 119.00 (CN), 126.8 (2×CH), 127.3 (2×CH), 128.86 (2×CH), 128.89 (CH), 128.92 (CH), 129.02 (2×CH), 137.3 (C), 137.9 (C), 168.8 (*C*$O_2$Me), 169.5 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 259.1191 $[M + H]^+$ (259.1190 вычислено для $C_{13}H_{15}N_4O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-фенил-2-циано-2-(цианометил)-бутановой кислоты (2.7b)**



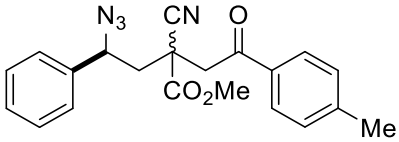

**2.7b** был получен из азида **2.1a** (0.49 г, 2.0 ммоль) и бромацетонитрила (0.16 мл, 2.2 ммоль) Выход 0.52 г (92%); dr **A**:**B** 56:44 [(2*RS*,4*RS*)-**2.7b**:(2*RS*,4*SR*)-**2.7b**]; желтое масло; $R_f$ 0.37 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.24 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **B**), 2.42 (дд, $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **A**), 2.47 (дд, $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 8.9 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **A**), 2.56 (дд, $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 11.1 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **B**), 2.94 (д, $^2J$ = 16.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.02 (д, $^2J$ = 16.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.16 (д, $^2J$ = 16.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.20 (д, $^2J$ = 16.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.73 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.97 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 4.80 (дд, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 5.6, Гц, 1H, CH, **A**), 4.83 (дд, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, CH, **B**), 7.34–7.37 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.39–7.42 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.43–7.46 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 25.4 ($CH_2$), 26.3 ($CH_2$), 41.0 ($CH_2$), 42.3 ($CH_2$), 44.3 (C), 45.0 (C), 54.5 ($CH_3O$), 54.6 ($CH_3O$), 62.4 (CH), 62.6 (CH), 113.9 (CN), 114.2 (CN), 115.79 (CN), 115.81 (CN), 126.8 (2×CH), 127.1 (2×CH), 129.2 (2×CH), 129.3 (2×CH), 129.35 (CH), 129.41 (CH), 136.6 (C), 137.1 (C), 165.9 (*C*$O_2$Me), 166.5 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 284.1145 $[M + H]^+$ (284.1142 вычислено для $C_{14}H_{14}N_5O_2^+$).

**Метиловый эфир 4-азидо-4-фенил-2-[2-(*n*-толил)-2-оксоэтил]-2-цианобутановой кислоты (2.7c)**




К охлаждённой суспензии гидрида натрия (0.09 г, 2.25 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл) добавили по каплям раствор азида **2.1a** (0.50 г, 2.05 ммоль) в ТГФ (5 мл). Полученную смесь перемешивали 40–45 мин до прекращения выделения водорода. Затем к суспензии медленно добавили раствор 4-метилфенацилбромида (0.44 г, 2.05 ммоль) в сухом ДМФА (3 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, вылили в разбавленный раствор HCl (40 мл) и экстрагировали $CH_2Cl_2$ (3×40 мл). Объединённые органические фракции промыли водой (5×40 мл) и водным раствором NaCl, высушили над $Na_2SO_4$ и сконцентрировали при пониженном давлении. Продукт **2.7c** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выход 0.65 г (84%); dr **A**:**B** 41:59

[(2*RS*,4*RS*)-**2.7c**:(2*RS*,4*SR*)-**2.7c**]; белые кристаллы; т. пл. 126–127 °C. $R_f$ = 0.67 (петролейный эфир – этилацетат 3:1).

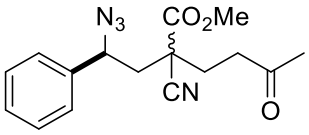
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.24 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 2.9 Гц, 1H, $C^3H_2$, **B**), 2.39–2.44 (м, 3H+3H+2H, 2×$CH_3$, $C^3H_2$,**A**, **B**), 2.46 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 10.5 Гц, 1H, $C^3H_2$, **B**), 3.48 (д, $^2J$ = 17.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.61 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.75 (д, $^2J$ = 17.8 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.80 (д, $^2J$ = 17.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.89 (д, $^2J$ = 17.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.96 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 4.86–4.89 (м, 1H, CH, **A**), 4.96 (дд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 2.7 Гц, 1H, CH, **B**), 7.25–7.27 (м, 2H, Ar, **B**), 7.28–7.30 (м, 2H, Ar, **A**), 7.35–7.38 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.38–7.41 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.42–7.45 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.77–7.79 (м, 2H, Ar, **B**), 7.84–7.86 (м, 2H, Ar, **A**).

29.9 (2×$CH_3$), 31.7 ($CH_2$), 31.9 ($CH_2$), 38.8 (2×$CH_2$), 42.5 ($CH_2$), 43.2 ($CH_2$), 46.5 (C), 47.5 (C), 53.4 ($CH_3O$), 53.7 ($CH_3O$), 63.0 (CH), 63.2 (CH), 117.9 (2×CN), 126.8 (2×CH), 127.4 (2×CH), 128.9 (2×CH), 129.01 (CH), 129.04 (CH), 129.1 (2×CH), 137.1 (C), 137.8 (C), 168.0 (*C*$O_2$Me), 168.7 (*C*$O_2$Me), 205.2 (C=O), 205.3 (C=O).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.7 (2×$CH_3$), 41.8 ($CH_2$), 43.6 ($CH_2$), 43.8 (2×C), 45.8 ($CH_2$), 46.4 ($CH_2$), 53.7 ($CH_3O$), 53.9 ($CH_3O$), 62.6 (CH), 62.9 (CH), 118.2 (CN), 118.5 (CN), 126.7 (2×CH), 127.2 (2×CH), 128.1 (2×CH), 128.2 (2×CH), 129.0 (CH), 129.41 129.1 (2×CH), 129.2 (CH), 129.4 (2×CH), 132.5 (C), 132.6 (C), 137.4 (C), 138.3 (C), 145.08 (C), 145.11 (C), 168.6 (*C*$O_2$Me), 168.9 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 377.1612 $[M + H]^+$ (377.1608 вычислено для $C_{21}H_{21}N_4O_3^+$).

**Метиловый эфир 2-(2-азидо-2-фенилэтил)-5-оксо-2-цианогексановой кислоты (2.7d)**




К раствору азида **2.1a** (0.80 г, 3.27 ммоль) и метилвинилкетона (0.55 мл, 6.54 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили $NaB(OMe)_4$ [123] (16 мг, 0.10 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч и сконцентрировали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выход 0.99 г (96%); dr **A**:**B** 48:52 [(2*RS*,4*RS*)-**2.7d**:(2*RS*,4*SR*)-**2.7d**]; желтое масло; $R_f$ = 0.40 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.01 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 3.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.08 (дд, $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.8, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.17 (с, 3H, $CH_3$), 2.17–2.27 (м, 3H, $CH_2$), 2.28 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.39 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47–2.53 (м, 2H, $CH_2$) 2.54 (дд, $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 11.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.68–2.76 (м, 2H, $CH_2$), 3.48 (с, 3H, $CH_3O$), 3.89 (с, 3H, $CH_3O$), 4.69–4.72 (м, 1H, CH), 4.82 (дд, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 3.2 Гц, 1H, CH), 7.32–7.35 (м, 4H, Ph), 7.35–7.43 (м, 6H, Ph).

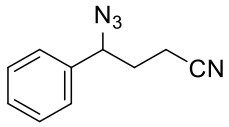
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.9 (2×$CH_3$), 31.7 ($CH_2$), 31.9 ($CH_2$), 38.8 (2×$CH_2$), 42.5 ($CH_2$), 43.2 ($CH_2$), 46.5 (C), 47.5 (C), 53.4 ($CH_3O$), 53.7 ($CH_3O$), 63.0 (CH), 63.2 (CH), 117.9 (2×CN), 126.8 (2×CH), 127.4 (2×CH), 128.9 (2×CH), 129.01 (CH), 129.04 (CH), 129.1 (2×CH), 137.1 (C), 137.8 (C), 168.0 ($CO_2$Me), 168.7 ($CO_2$Me), 205.2 (C=O), 205.3 (C=O).

HRMS (ESI) *m/z*: 315.1459 $[M + H]^+$ (315.1452 вычислено для $C_{16}H_{19}N_4O_3^+$).

### 3.2.5. Синтез азидов 2.8a,b (общая методика)

Смесь азида **2.1** (1.0 ммоль), LiCl (255 мг, 6.0 ммоль), воды (6.0 ммоль, 0.108 мл) в ДМФА (0.5 М) кипятили в течение 5 ч. Раствор вылили в $CH_2Cl_2$ (50 мл), органический слой промыли водой, полунасыщенным раствором NaCl и сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 8:1).

**4-Азидо-4-фенилбутиронитрил (2.8a)**



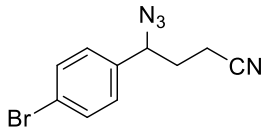

**2.8a** был получен из азида **2.1a** (1.14 г, 4.7 ммоль). Выход 0.36 г (41%); светло-желтое масло; $R_f$ 0.56 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.03 (дддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.10 (дддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 7.4, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.37 (ддд, $^2J$ = 17.1, $^3J$ = 7.5, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47 (ддд, $^2J$ = 17.1, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 4.64 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, CH), 7.32–7.34 (м, 2H, Ph), 7.37–7.40 (м, 1H, Ph), 7.42–7.45 (м, 2H, Ph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 14.1 ($CH_2$), 31.8 ($CH_2$), 64.2 (CH), 118.6 (CN), 126.7 (2×CH), 128.8 (CH), 129.0 (2×CH), 137.6 (C).

HRMS (ESI) *m/z*: 187.0971 $[M + H]^+$ (187.0978 вычислено для $C_{10}H_{11}N_4^+$).

**4-Азидо-4-(4-бромфенил)-бутиронитрил (2.8b)**



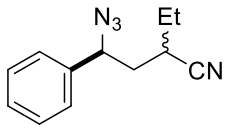

**2.8b** был получен из азида **2.1f** (0.34 г, 1.1 ммоль). Выход 72 мг (26%); светло-желтое масло; $R_f$ 0.68 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.99 (дддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 7.1, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.07 (дддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 7.2, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.38 (ддд, $^2J$ = 17.1, $^3J$ = 7.1, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.50 (ддд, $^2J$ = 17.1, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $CH_2$), 4.61 (дд, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, CH), 7.20–7.23 (м, 2H, Ar), 7.55–7.57 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 14.2 ($CH_2$), 31.9 ($CH_2$), 63.6 (CH), 118.5 (CN), 122.3 (C), 128.4 (2×CH), 132.3 (2×CH), 136.8 (C).

HRMS (ESI) *m/z*: 265.0082 $[M + H]^+$ (265.0083 вычислено для $C_{10}H_{10}BrN_4^+$).

**4-Азидо-4-фенил-2-этил-бутиронитрил (2.8c)**




К охлаждённому раствору **2.1a** (1.47 г, 6.0 ммоль) в сухом ДМФА (6 мл) в аргоновой атмосфере был добавлен гидрида натрия (0.27 г, 6.6 ммоль, 60% суспензия в масле). После 20 мин. перемешивания раствор отогрели до комнатной температуры. Раствор этилбромида (0.49 мл, 6.6 ммоль) в сухом ДМФА (6 мл) добавили по каплям к реакционной смеси и оставили на 3 ч при перемешивании. Затем $NH_4Cl$ (0.10 г, 1.9 ммоль), LiCl (0.70 г, 16.5 ммоль) и вода (0.7–0.8 мл) были добавлены. Полученную смесь перемешивали в течение 8 ч при 135 °C, затем охладили, разбавили водой и экстрагировали этилацетатом (3×40 мл). Органический слой промыли водой, полунасыщенным раствором NaCl и сушили над безводным $Na_2SO_4$. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 8:1). **2.8b** был получен в виде светло-желтого масла. Выход 0.76 г (59%); $R_f$ 0.74 (петролейный эфир – этилацетат 4:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.06 (т, $^3J$ = 7.5 Гц, 3H, $CH_3$, **B**), 1.12 (т, $^3J$ = 7.5 Гц, 3H, $CH_3$, **A**), 1.62–1.70 (м, 4H), 1.88–1.95 (м, 3H), 2.19 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 9.8, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.27–2.32 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.85 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 6.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 4.67 (м, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 6.6, Гц, 1H, CH, **B**), 4.74–4.76 (м, 1H, CH, **A**), 7.34–7.45 (м, 10H, Ph).

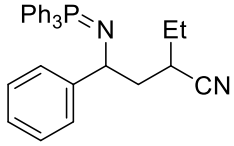
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 11.2 ($CH_3$), 11.4 ($CH_3$), 25.2 ($CH_2$), 25.6 ($CH_2$), 30.1 (CH), 30.7 (CH), 38.0 ($CH_2$), 39.0 ($CH_2$), 63.6 (CH), 64.0 (CH), 121.0 (CN), 121.1 (CN), 126.7 (2×CH), 127.0 (2×CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (2×CH), 129.2 (2×CH), 137.6 (C), 138.5 (C).

HRMS (ESI) *m/z*: 215.1294 $[M + H]^+$ (215.1291 вычислено для $C_{12}H_{15}N_4^+$).

### 3.3. Реакция Штаудингера – *аза*-реакция Виттига с участием азидонитрилов 2.2

#### 3.3.1. Синтез фосфазенов 2.10a, 2.17

**Метиловый эфир 4-фенил-4-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-2-цианобутановой кислоты (2.10a)**



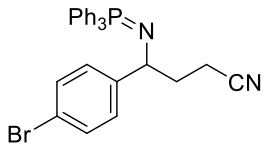

Интермедиат **2.10a** был получен в ампуле для ЯМР из азида **2.1a** (0.040 г, 0.16 ммоль) и $PPh_3$ (0.047 г, 0.18 ммоль) в $CDCl_3$ (640 мкл) за 30 мин

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.21–2.27 (м, 1H, $CH_2$), 2.41–2.49 (м, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$), 4.30 (ддд, $^3J_{PH}$ = 17.4, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, C$^4$H), 4.34–4.43 (м, 1H, C$^2$H), 7.07–7.11 (м, 1H, Ar), 7.12–7.15 (м, 2H, Ar), 7.25–7.27 (м, 2H, Ar), 7.35–7.40 (м, 6H, $PPh_3$), 7.45–7.49 (м, 3H, $PPh_3$), 7.53–7.58 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.4 ($C^2H$), 42.4 ($^3J_{CP}$ = 22 Гц, $CH_2$), 52.8 ($CH_3O$), 57.3 ($C^4H$), 117.8 (CN), 126.3 (CH), 126.8 (2×CH), 127.9 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.9 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.2 (3×CH), 132.5 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.1 (C), 167.9 ($CO_2Me$).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 11.6.

**4-(4-Бромфенил)-4-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]бутиронитрил (2.17a)**




К 0.5 М раствору азида **2.8b** (0.070 г, 0.26 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (0.5 мл) при охлаждении был добавлен $PPh_3$ (0.073 г, 0.28 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, этил ацетат – метанол 10:1). Выход 0.115 г (87%); жёлтое масло; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

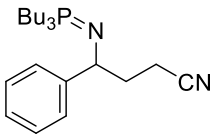
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.87–1.93 (м, 1H, $C^3H_2$), 1.98-2.05 (м, 1H, $C^3H_2$), 2.31 (ддд, $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.8 Гц, 1H, $C^2H_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $C^2H_2$), 4.21 (ддд, $^3J_{HP}$ = 19.7, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $C^4H$), 7.16–7.18 (м, 2H, Ar), 7.26–7.28 (м, 2H, Ar), 7.38–7.41 (м, 6H, $PPh_3$), 7.47–7.50 (м, 3H, $PPh_3$), 7.54–7.58 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.9 ($CH_2$), 37.8 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^3H_2$), 57.3 (CH), 119.5 (C), 120.6 (C), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.6 (2×CH), 130.8 (2×CH), 131.2 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.5 ($^1J_{CP}$ = 97 Гц, 3×C), 132.3 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 146.9 ($^3J_{CP}$ = 6 Гц, C).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 9.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 499.0922 $[M + H]^+$ (499.0933 вычислено для $C_{28}H_{25}BrN_2P^+$).

**4-Фенил-4-[(трибутил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]бутиронитрил (2.17b)**




К 0.2 М раствору азида **2.8a** (0.150 г, 0.81 ммоль) в ТГФ (4 мл) при охлаждении в аргоновой атмосфере был добавлен $PBu_3$ (0.189 г, 233 мкл, 0.94 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, этил ацетат – метанол 10:1). Выход 0.034 г (12%); жёлтое масло; $R_f$ 0.16 (этилацетат – метанол 10:1).

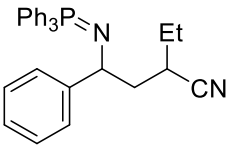
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.87–0.90 (м, 9H, $CH_3$, $PBu_3$), 1.31–1.38 (м, 6H, $CH_2$, $PBu_3$), 1.38–1.46 (м, 6H, $CH_2$, $PBu_3$), 1.95–2.04 (м, 6H, $CH_2$, $PBu_3$), 2.06–2.12 (м, 1H, $C^3H_2$), 2.38 (ддд, $^2J$ = 17.5, $^3J$ = 5.3, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.53–2.59 (м, 1H, $C^2H_2$), 3.03 (ддд, $^2J$ = 17.4, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^2H_2$), 4.07–4.13 (м, 1H, CH), 7.31–7.34 (м, 1H, Ph), 7.37–7.41 (м, 2H, Ph), 7.58–7.61 (м, 2H, Ph).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.3 (3×$CH_3$), 15.0 ($CH_2$), 21.8 ($^1J_{CP}$ = 58 Гц, 3×$CH_2$), 23.0 ($^2J_{CP}$ = 4 Гц, 3×$CH_2$), 23.7 ($^3J_{CP}$ = 16 Гц, 3×$CH_2$), 33.3 ($^3J_{CP}$ = 11 Гц, $CH_2$), 56.0 (CH), 119.5 (CN), 126.8 (2×CH), 128.6 (CH), 129.3 (2×CH), 142.4 (C).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 56.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 361.2770 $[M + H]^+$ (361.2767 вычислено для $C_{22}H_{38}N_2P^+$).

**4-фенил-2-этил-4-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]бутиронитрил (2.17c)**




К 0.5 М раствору азида **2.8c** (0.110 г, 0.51 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (1 мл) при охлаждении был добавлен $PPh_3$ (0.130 г, 0.51 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Выход >95% (по спектру ЯМР $^1H$); dr **A**:**B** 54:46; бесцветное масло.

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.90 (т, $^3J$ = 7.5 Гц, 3H, $CH_3$, **B**), 1.07 (т, $^3J$ = 7.5 Гц, 3H, $CH_3$, **A**), 1.29–1.39 (м, 2H, $CH_2$, **B**), 1.57–1.70 (м, 2H, $CH_2$, **A**), 1.87–1.94 (м, 1H+1H, $C^3H_2$, **A**, **B**), 2.02 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^3H_2$, **A**), 2.17 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $C^3H_2$, **B**), 2.44–2.49 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 3.19 (дддд, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 5.2, $^3J$ = 4.1 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 4.20 (ддд, $^3J_{PH}$ = 20.7, $^3J$ = 7.3, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 4.31 (ддд, $^3J_{PH}$ = 18.2, $^3J$ = 10.7, $^3J$ = 3.2 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 7.07–7.10 (м, 1H, Ph, **A**), 7.11–7.16 (м, 2H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.19–7.21 (м, 2H, Ph, **B**), 7.27–7.28 (м, 2H, Ph, **A**), 7.33–7.35 (м, 2H, Ph, **B**), 7.36–7.40 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.44–7.48 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.57–7.61 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 11.2 ($CH_3$), 11.5 ($CH_3$), 24.5 ($CH_2$), 25.8 ($CH_2$), 30.0 ($C^2H$), 30.9 ($C^2H$), 44.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, $C^3H_2$), 44.2 ($^3J_{CP}$ = 22 Гц, $C^3H_2$), 57.0 ($^2J_{CP}$ = 2 Гц, $C^4H$), 57.6 ($^2J_{CP}$ = 2 Гц, $C^4H$), 122.7 (CN), 122.8 (CN), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.6 (2×CH), 126.8 (2×CH), 127.7 (2×CH), 127.9 (2×CH), 128.0 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 130.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.0 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.53 ($^1J_{CP}$ = 96 Гц, 3×C), 131.54 ($^1J_{CP}$ = 96 Гц, 3×C), 132.3 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 132.4 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.8 ($^3J_{CP}$ = 6 Гц, C), 148.5 ($^3J_{CP}$ = 3 Гц, C).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 9.8, 10.4.

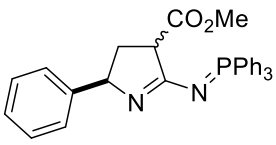
HRMS (ESI) *m/z*: 449.2147 $[M + H]^+$ (449.2141 вычислено для $C_{30}H_{30}N_2P^+$).

### 3.3.2. Синтез иминофосфазенов 2.11 (общая методика)

К 1 М раствору азида **2.1** (2.05 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (2 мл) был добавлен $PPh_3$ (0.56 г, 2.15 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом

колоночной хроматографии ($SiO_2$, этил ацетат – метанол). Вещество получается в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1.

**Метиловый эфир 2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11a)**



**2.11a** был получен из азида **2.1a** (0.500 г, 2.05 ммоль). Выход 0.840 г (86%); dr **A**:**B** 54:46; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.51 (этилацетат – метанол 10:1).

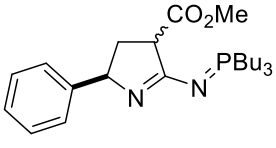
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.96 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.0, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.03 (ддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 8.6 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.65 (дддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 7.1, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.79 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.2, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.81-3.84 (м, 1H, C$^4$H, **B**), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.91 (дддд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 2.2, $^4J$ = 1.5 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 4.86-4.89 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.11 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.86–6.89 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.09–7.14 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.44–7.48 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.53–7.57 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.84–7.88 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.6 ($^1J_{CH}$ = 133 Гц, $CH_2$), 39.1 ($^1J_{CH}$ = 133 Гц, $CH_2$), 51.7 ($^1J_{CH}$ = 147 Гц, $CH_3O$), 51.8 ($^1J_{CH}$ = 147 Гц, $CH_3O$), 54.8 ($^1J_{CH}$ = 135, $^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.7 ($^1J_{CH}$ = 135, $^3J_{CP}$ 21 Гц, C$^4$H), 70.2 ($^1J_{CH}$ = 137 Гц, C$^2$H), 70.3 ($^1J_{CH}$ = 141 Гц, C$^2$H), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (2×CH), 126.3 (2×CH), 127.7 (4×CH), 128.32 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.69 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.72 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.0 (C), 147.1 (C), 168.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.8 (*C*$O_2$Me), 174.0 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.4, 15.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 479.1882 $[M + H]^+$ (479.1883 вычислено для $C_{30}H_{28}N_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-фенил-5-[(трибутил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11ac)**



**2.11ac** был получен из азида **2.1a** (0.200 г, 0.82 ммоль). Выход 0.07 г (21%); dr **A**:**B** 55:45; жёлтое масло; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

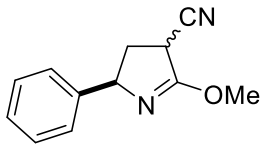
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.92 (т, $^3J$ = 7.3 Гц, 9H, $CH_3$, **B**), 0.93 (т, $^3J$ = 7.3 Гц, 9H, $CH_3$, **A**), 1.37–1.57 (м, 7H+7H, $CH_2$, **A**, **B**), 1.86–2.09 (м, 7H+7H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.61 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 7.6, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **B**), 2.69 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 6.8, $^3J$ = 5.0, $^5J$ = 1.7 Гц, 1H, C$^3$H$_2$, **A**), 3.65–3.68 (м, 1H+1H, C$^4$H, **A**, **B**), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.70 (с, 3H, $CH_3O$, **A**),

4.83–4.86 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 5.08–5.10 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 7.15–7.19 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.22–7.28 (м, 4H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.31–7.33 (м, 2H, Ph, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.5 (6×$CH_3$), 23.4 ($^1J_{CP}$ = 60 Гц, $CH_2$), 23.7 ($^1J_{CP}$ = 61 Гц, $CH_2$), 23.8 ($^2J_{CP}$ = 4 Гц, $CH_2$), 23.9 ($^2J_{CP}$ = 4 Гц, $CH_2$), 24.09 ($^3J_{CP}$ = 15 Гц, $CH_2$), 24.14 ($^3J_{CP}$ = 15 Гц, $CH_2$), 38.5 (2×$C^3H_2$), 51.49 ($CH_3O$), 51.53 ($CH_3O$), 54.8 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, $C^4H$), 55.5 ($^3J_{CP}$ = 17 Гц, $C^4H$), 70.6 (2×$C^2H$), 126.0 (4×CH), 126.5 (2×CH), 127.89 (2×CH), 127.93 (2×CH), 147.6 (2×C), 170.6 (2×C), 173.7 ($CO_2Me$), 173.8 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 419.2822 $[M + H]^+$ (419.2822 вычислено для $C_{24}H_{40}N_2O_2P^+$).

**5-Метокси-2-фенил-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбонитрил (2.12a)**




**2.12a** был получен из азида **2.1a** (0.500 г, 2.05 ммоль) в качестве побочного продукта при кипячении реакции в MeCN за 4 ч; Выход 0.028 г (6%); dr **A**:**B** 57:43; бесцветное масло; $R_f$ = 0.33 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

**A:** ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.25 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$), 3.01 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 7.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.82 (дд, $^3J$ = 10.4, $^3J$ = 9.2 Гц, 1H, $C^4H$), 4.01 (с, 3H, $CH_3O$), 4.95 (дд, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 7.1 Гц, 1H, $C^2H$), 7.27–7.31 (м, 3H, Ar), 7.34–7.39 (м, 2H, Ar).

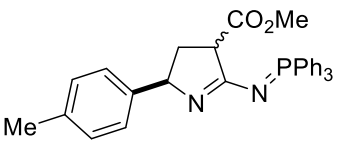
$^{13}C$ NMR ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.7 ($C^4H$), 39.1 ($CH_2$), 57.0 ($CH_3O$), 68.5 ($C^2H$), 117.0 (CN), 126.0 (2×CH), 127.6 (CH), 128.68 (2×CH), 142.5 (C), 165.3 (C=N).

**B:** ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.37 (ддд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 9.9, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.89 (ддд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 5.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.79 (дд, $^3J$ = 9.9, $^3J$ = 5.9 Гц, 1H, $C^4H$), 4.02 (с, 3H, $CH_3O$), 5.23 (дд, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, $C^2H$), 7.21–7.23 (м, 2H, Ar), 7.27–7.31 (м, 1H, Ar), 7.34–7.39 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.1 ($C^4H$), 38.6 ($CH_2$), 57.1 ($CH_3O$), 68.5 ($C^2H$), 117.1 (CN), 125.8 (2×CH), 127.5 (CH), 128.67 (2×CH), 142.4 (C), 165.5 (C=N).

HRMS (ESI) *m/z*: 201.1023 $[M + H]^+$ (201.1022 вычислено для $C_{12}H_{13}N_2O^+$).

**Метиловый эфир 2-(*пара*-толил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11b)**




**2.11b** был получен из азида **2.1b** (1.64 г, 6.33 ммоль). Выход 2.88 г (93%); dr **A**:**B** 53:47; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.97 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 5.0, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.05 (ддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 8.7 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.29 (с, 3H, $CH_3$, **B**), 2.31 (с, 3H,

$CH_3$, **A**), 2.66 (дддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 7.0, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.79 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.3, $^5J$ = 1.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.81–3.88 (м, 1H, $C^4H$, **B**), 3.82 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.84 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.93 (дддд, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 2.1, $^4J$ = 1.4 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 4.83–4.87 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 5.10 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.79–6.82 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 6.95–6.97 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.45–7.49 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.57 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.86–7.90 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 20.87 ($CH_3$), 20.91 ($CH_3$), 38.7 ($CH_2$), 39.3 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 51.7 ($CH_3O$), 54.7 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 55.6 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 69.9 ($C^2H$), 70.0 ($C^2H$), 125.8 (2×CH), 126.1 (2×CH), 128.24 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.28 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.28 (4×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.06 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.13 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 135.0 (C), 135.1 (C), 143.9 (C), 144.1 (C), 168.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 168.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.8 ($CO_2Me$), 173.9 ($CO_2Me$).

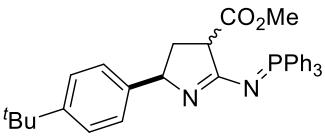
ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.3, 15.7.

ИК (плёнка, $см^{-1}$) 3056, 2938, 1731, 1724, 1562, 1437, 1357, 1331, 1249, 1155, 1111.

HRMS (ESI) *m/z*: 493.2039 $[M + H]^+$ (493.2039 вычислено для $C_{31}H_{30}N_2O_2P^+$).

Вычислено (%) для $C_{31}H_{29}N_2O_2P$: C 75.59 H 5.93 N 5.69. Найдено: C 75.42, H 5.91, N 5.71.

**Метиловый эфир 2-(4-*трет*-бутилфенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11c)**




**2.11c** был получен из азида **2.1c** (0.182 г, 6.23 ммоль). Выход 0.262 г (81%); dr **A**:**B** 55:45; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.34 (с, 9H, $CH_3$, **A**), 1.35 (с, 9H, $CH_3$, **B**), 2.02 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.4, $^3J$ =5.4, $^5J$ = 1.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.12 (ддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.68 (дддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 6.9, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.82 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ =8.1, $^3J$ =5.8, $^5J$ = 1.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.85 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.85 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.90 (дддд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.8, $^4J$ = 1.8, $^4J$ = 0.9 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 3.96 (дддд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 2.2, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 4.89 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ =6.9 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 5.15 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.90–6.93 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.20–7.22 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.46–7.49 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.58 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.89–7.94 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

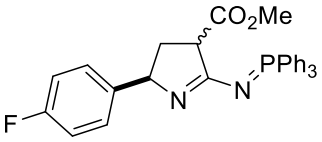
ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 31.26 (3×$CH_3$), 31.28 (3×$CH_3$), 34.1 (2×C), 38.5 ($CH_2$), 39.1 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 51.6 ($CH_3O$), 54.8 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 55.6 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 69.9 ($C^2H$), 70.0 ($C^2H$), 124.4 (4×CH), 125.5 (2×CH), 125.8 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 12×CH),

129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 6×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 143.9 (C), 144.0 (C), 148.2 (2×C), 168.6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 168.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.7 (*C*$O_2$Me), 173.9 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.3, 15.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 535.2509 $[M + H]^+$ (535.2509 вычислено для $C_{34}H_{36}N_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(4-фторфенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11d)**




**2.11d** был получен из азида **2.1d** (0.570 г, 2.17 ммоль). Выход 0.780 г (72%); dr **A**:**B** 56:44; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

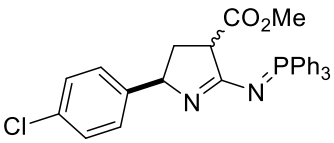
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.92 (дддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 5.1, $^5J$ = 1.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.00 (ддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.65 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 7.6, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.78 (дддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 6.2, $^5J$ = 1.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.81 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.82–3.84 (м, 1H, C$^4$H, **B**), 3.84 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.91-3.95 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 4.84–4.87 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.09 (дд, $^3J$ = 7.9, $^3J$ = 5.3 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.77–6.94 (м, 4H+4H, Ar, **A**, **B**), 7.43–7.47 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.52–7.55 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.84–7.89 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.6 ($CH_2$), 39.0 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 51.7 ($CH_3O$), 54.8 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.7 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 69.5 (C$^2$H), 69.7 (C$^2$H), 114.1 ($^2J_{CF}$ = 21 Гц, 2×CH), 114.2 ($^2J_{CF}$ = 21 Гц, 2×CH), 127.2 ($^3J_{CF}$ = 8 Гц, 2×CH), 127.6 ($^3J_{CF}$ = 8 Гц, 2×CH), 128.25 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.27 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.07 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 129.12 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.64 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.67 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 142.7 ($^4J_{CF}$ = 3 Гц, C), 142.9 ($^4J_{CF}$ = 3 Гц, C), 169.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 161.1 ($^1J_{CF}$ = 243 Гц, C), 161.2 ($^1J_{CF}$ = 243 Гц, C), 173.7 (*C*$O_2$Me), 173.8 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.4, 15.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 497.1785 $[M + H]^+$ (497.1789 вычислено для $C_{30}H_{27}FN_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(4-хлорфенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11e)**




**2.11e** был получен из азида **2.1e** (0.557 г, 2.00 ммоль). Выход 0.940 г (92%); dr **A**:**B** 55:45; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

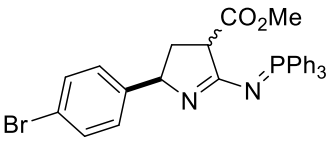
ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.90 (дддд, $^{2}J$ = 13.0, $^{3}J$ = 9.4, $^{3}J$ = 5.1, $^{5}J$ = 1.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.98 (ддд, $^{2}J$ = 12.6, $^{3}J$ = 9.9, $^{3}J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.64 (дддд, $^{2}J$ = 12.6, $^{3}J$ = 9.0, $^{3}J$ = 7.4, $^{5}J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.78 (дддд, $^{2}J$ = 13.0, $^{3}J$ = 8.0, $^{3}J$ = 6.5, $^{5}J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.81–3.83 (м, 1H, C$^{4}$H, **B**), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.90–3.94 (м, 1H, C$^{4}$H, **A**), 4.82–4.85 (м, 1H, C$^{2}$H, **A**), 5.08 (дд, $^{3}J$ = 8.0, $^{3}J$ = 5.1 Гц, 1H, C$^{2}$H, **B**), 6.76–6.80 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.05–7.08 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.42–7.46 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.51–7.54 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.83–7.88 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.4 ($CH_2$), 38.8 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 51.7 ($CH_3O$), 54.8 ($^{3}J_{CP}$ = 20 Гц, C$^{4}$H), 55.6 ($^{3}J_{CP}$ = 20 Гц, C$^{4}$H), 69.5 (C$^{2}$H), 69.6 (C$^{2}$H), 127.2 (2×CH), 127.5 (4×CH), 127.6 (2×CH), 128.22 ($^{2}J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.24 ($^{2}J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.99 ($^{1}J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.03 ($^{1}J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.08 (C), 131.11 (C), 131.6 ($^{4}J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.7 ($^{4}J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 132.95 ($^{3}J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.00 ($^{3}J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.6 (C), 145.7 (C), 169.1 ($^{2}J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.3 ($^{2}J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.5 (*C*$O_2$Me), 173.6 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.4, 15.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 513.1491 $[M + H]^+$ (513.1493 вычислено для $C_{30}H_{27}ClN_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(4-бромфенил)-5-[(трифенил-λ$^{5}$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11f)**




**2.11f** был получен из азида **2.1f** (2.01 г, 6.23 ммоль). Выход 3.12 г (90%); dr **A**:**B** 56:44; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.1 (этилацетат – метанол 10:1).

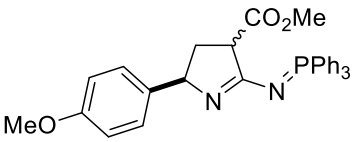
ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.88 (дддд, $^{2}J$ = 12.8, $^{3}J$ = 9.4, $^{3}J$ = 5.0, $^{5}J$ = 1.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.96 (ддд, $^{2}J$ = 12.4, $^{3}J$ = 10.0, $^{3}J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.64 (дддд, $^{2}J$ = 12.4, $^{3}J$ = 8.8, $^{3}J$ = 7.2, $^{5}J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.76 (дддд, $^{2}J$ = 12.8, $^{3}J$ = 8.1, $^{3}J$ = 6.4, $^{5}J$ = 1.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.76–3.79 (м, 1H, C$^{4}$H, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.83 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.88-3.91 (м, 1H, C$^{4}$H, **A**), 4.79–4.83 (м, 1H, C$^{2}$H, **A**), 5.04 (дд, $^{3}J$ = 8.0, $^{3}J$ = 5.0 Гц, 1H, C$^{2}$H, **B**), 6.68–6.71 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.19–7.21 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.44–7.47 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.56 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.81–7.85 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.4 ($CH_2$), 38.9 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.9 ($^{3}J_{CP}$ = 20 Гц, C$^{4}$H), 55.7 ($^{3}J_{CP}$ = 20 Гц, C$^{4}$H), 69.6 (C$^{2}$H), 70.8 (C$^{2}$H), 119.3 (C), 119.4 (C), 127.8 (2×CH), 128.1 (2×CH), 128.3 ($^{2}J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.4 ($^{2}J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 129.07 ($^{1}J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.14 ($^{1}J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 130.6 (4×CH), 131.78 ($^{4}J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.82 ($^{4}J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^{3}J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 133.2 ($^{3}J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 146.2 (C), 146.4 (C), 169.3 ($^{2}J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.5 ($^{2}J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.7 (*C*$O_2$Me), 173.8 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5, 15.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 557.1001 $[M + H]^+$ (557.0988 вычислено для $C_{30}H_{27}BrN_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(4-метоксифенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11g)**




**2.11g** был получен из азида **2.1g** (1.50 г, 5.47 ммоль). Выход 2.12 г (76%); dr **A**:**B** 54:46; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

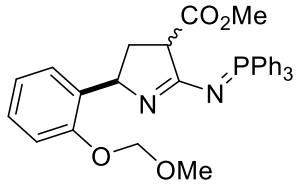
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.91 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 4.9, $^5J$ = 1.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.99 (ддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 8.5 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.61 (дддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.9, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.74 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.3, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.75 (с, 3H, $OCH_3$, **B**), 3.76 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.79–3.81 (м, 1H, $C^4H$, **B**), 3.80 (с, 3H, $OCH_3$, **A**), 3.82 (с, 1H, $OCH_3$, **B**), 3.89 (дддд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 8.8, $^4J$ = 2.3, $^4J$ = 1.5 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 4.78–4.82 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 5.05 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.64–6.67 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 6.76–6.80 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.43–7.46 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.52–7.55 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.82–7.86 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.9 ($CH_2$), 39.5 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 55.0 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 55.2 (2×$CH_3$), 55.9 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 69.8 (2× $C^2H$), 113.1 (2×CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.3 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 139.4 (2×C), 157.7 (C), 157.8 (C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 168.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.0 (*C*$O_2$Me), 174.2 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2, 15.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 509.1990 $[M + H]^+$ (509.1989 вычислено для $C_{31}H_{30}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир 2-(2-метоксиметоксифенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11h)**




**2.11h** был получен из азида **2.1h** (0.32 г, 1.06 ммоль). Выход 0.29 г (50%); dr **A**:**B** 51:49; светло-жёлтое масло; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

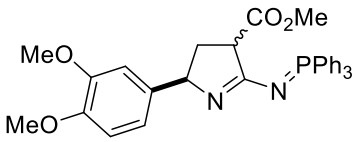
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.91–1.97 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.82–2.91 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 3.45 (с, 3H+3H, $OCH_3$, **A**, **B**), 3.77–3.80 (м, 1H, $C^4H$), 3.79 (с, 3H, $OCH_3$), 3.85 (с, 3H, $OCH_3$), 3.92–3.96 (м, 1H, $C^4H$), 5.159 (с, 2H, $CH_2$), 5.161 (с, 2H, $CH_2$), 5.17–5.21 (м, 1H, $C^2H$), 5.36 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $C^2H$), 6.46–6.50 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 6.61–6.66 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 6.95–6.98 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.04–7.07 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.45–7.49 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.53–7.57 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.86–7.90 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 37.1 ($CH_2$), 37.7 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 51.7 ($CH_3O$), 54.6 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.6 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.8 (2×$CH_3$), 64.8 (C$^2$H), 65.5 (C$^2$H), 94.0 ($OCH_2O$), 94.1 ($OCH_2O$), 112.75 (CH), 112.84 (CH), 120.8 (CH), 121.2 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.31 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.32 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.29 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.33 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 135.8 (C), 136.1 (C), 153.6 (C), 153.8 (C), 168.6 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 169.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.9 (*C*$O_2$Me), 174.2 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.3, 15.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 539.2089 $[M + H]^+$ (539.2094 вычислено для $C_{32}H_{22}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир 2-(3,4-диметоксифенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11i)**




**2.11i** был получен из азида **2.1i** (1.51 г, 4.96 ммоль). Выход 2.26 г (85%); dr **A**:**B** 51:49; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

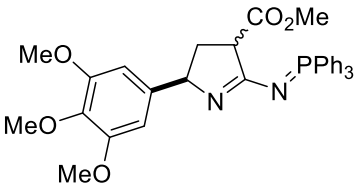
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.94 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 2.05 (ддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.63 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 2.74 (дддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.1, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.63 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.65 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.81 (с, 6H+6H, $CH_3O$, **A**, **B**), 3.84-3.90 (м, 1H+1H, C$^4$H, **A**, **B**), 4.76–4.80 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.04 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.48 (дд, $^3J$ = 8.2, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, Ar, **B**), 6.51 (дд, $^3J$ = 8.1, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, Ar, **A**), 6.54 (д, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, Ar, **B**), 6.64–6.67 (м, 2H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.40–7.45 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.49–7.53 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.81–7.85 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.7 ($CH_2$), 39.1 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3$), 51.7 ($CH_3$), 54.8 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, 2× C$^4$H), 55.5 ($CH_3O$), 55.6 ($CH_3O$), 55.7 ($CH_3O$), 55.8 ($CH_3O$), 69.9 (C$^2$H), 70.1 (C$^2$H), 109.2 (CH), 109.8 (CH), 110.5 (CH), 110.6 (CH), 117.8 (CH), 118.1 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.8 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 6×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 6×CH), 133.04 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.11 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 139.7 (C), 139.8 (C), 147.0 (C), 147.1 (C), 148.4 (2×C), 168.5 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.8 (2×*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.7, 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 539.2099 $[M + H]^+$ (539.2094 вычислено для $C_{32}H_{22}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир 2-(3,4,5-триметоксифенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11j)**



**2.11j** был получен из азида **2.1j** (1.50 г, 4.49 ммоль). Выход 2.16 г (85%); dr **A**:**B** 50:50; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.1 (этилацетат – метанол 10:1).

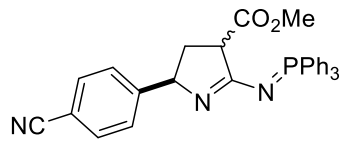
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.95 (ддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 5.3 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.09 (ддд, $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 10.3, $^3J$ = 8.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.64 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 2.74 (дддд, $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.8, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.64 (с, 6H, $CH_3O$), 3.65 (с, 6H, $CH_3O$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$), 3.82 (с, 3H, $CH_3O$), 3.86–3.89 (м, 1H+1H, C$^4$H, **A**, **B**), 4.73–4.76 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.01 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 5.3 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.26 (с, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 6.36 (с, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.40–7.44 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.49–7.53 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.80–7.84 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.7 ($CH_2$), 39.0 ($CH_2$), 51.7 (2×$CH_3O$), 54.9 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, C$^4$H), 55.8 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, C$^4$H), 55.86 (2×$CH_3O$), 55.93 (2×$CH_3O$), 60.7 (2×$CH_3O$), 70.5 (C$^2$H), 70.9 (C$^2$H), 102.8 (2×CH), 103.3 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 6×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 6×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 136.0 (2×C), 142.3 (2×C), 152.7 (2×C), 152.8 (2×C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 169.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.9 (2×*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.5, 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 569.2202 $[M + H]^+$ (569.2200 вычислено для $C_{33}H_{34}N_2O_5P^+$).

**Метиловый эфир 2-(4-цианофенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11k)**



**2.11k** был получен из азида **2.1k** (0.84 г, 3.10 ммоль). Выход 1.16 г (74%); dr **A**:**B** 58:42; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.14 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.86 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.3, $^5J$ = 0.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 1.95 (ддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.67 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 7.4, $^5J$ 2.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.79 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 5.8, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.75-3.78 (м, 1H, C$^4$H, **B**), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.84 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.90-3.94 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 4.90 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 5.11 (дд, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 5.3 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.87–6.89 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.34–7.36 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.44–7.48 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.58 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.80–7.85 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

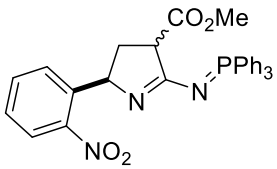
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.1 ($CH_2$), 38.4 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.9 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, C$^4$H), 55.6 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 69.9 (C$^2$H), 70.1 (C$^2$H), 109.3 (2×C), 119.3 (CN),

119.4 (CN), 126.7 (2×CH), 127.0 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.9 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 (4×CH), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 6×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 152.3 (C), 153.0 (C), 169.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 170.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.6 (2×*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.7, 16.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 504.1840 $[M + H]^+$ (504.1835 вычислено для $C_{31}H_{27}N_3O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(2-нитрофенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11l)**




**2.11l** был получен из азида **2.1** (0.10 г, 0.35 ммоль). Выход 0.12 г (66%); dr **A**:**B** 63:37; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.24 (этилацетат – метанол 10:1).

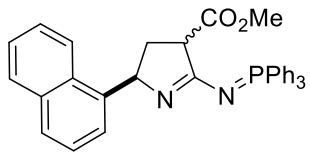
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.92–1.99 (м, 1H+1H, $CH_2$, **A**, **B**), 2.38 (дддд, $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 7.4, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.03 (дддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 6.5, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.76-3.79 (м, 1H, C$^4$H, **B**), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.84 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.93–3.96 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 5.36–5.39 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.56 (дд, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.70–6.72 (м, 1H, Ar, **B**), 6.73–6.75 (м, 1H, Ar, **A**), 7.13–7.16 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.18–7.22 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.45–7.49 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.58 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.79–7.81 (м, 1H, Ar, **A**), 7.82–7.86 (м, 6H+7H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 37.7 ($CH_2$), 39.4 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.7 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, C$^4$H), 55.5 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 66.6 (C$^2$H), 67.1 (C$^2$H), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 128.3 (CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 12×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 6×C), 129.4 (CH), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 6×CH), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 142.5 (C), 142.6 (C), 147.7 (2×C), 169.9 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 170.6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.6 (*C*$O_2$Me), 173.8 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.6 (**A**), 17.1 (**B**).

HRMS (ESI) *m/z*: 524.1736 $[M + H]^+$ (524.1734 вычислено для $C_{30}H_{27}N_3O_4P^+$).

**Метиловый эфир 2-(1-нафтил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11m)**




**2.11m** был получен из азида **2.1m** (1.32 г, 4.49 ммоль). Выход 2.02 г (85%); dr **A**:**B** 44:56; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.05 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 4.5, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.07 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.37 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.1, $^3J$ =

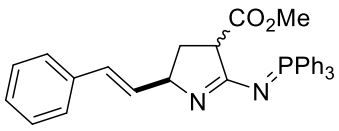
7.3, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.04 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 6.8, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.82 (дддд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 6.8, $^4J$ = 2.0, $^4J$ = 1.0 Гц, 1H, $C^4H$, **B**), 3.88 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 4.03 (дддд, $^3J$ = 9.6, $^3J$ = 9.1, $^4J$ = 2.2, $^4J$ = 1.3 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 5.63 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 5.82 (дд, $^3J$ = 8.6, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.63 (д, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, Ar, **A**), 6.68 (д, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, Ar, **A**), 7.08 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, Ar, **B**), 7.10 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, Ar, **A**), 7.41–7.47 (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 7.47–7.50 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.56–7.59 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.59–7.62 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.79–7.81 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.89–7.93 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.97–8.01 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 37.6 ($CH_2$), 38.3 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.7 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 55.8 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 67.0 (CH), 67.2 (CH), 122.2 (CH), 123.1 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (2×CH), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.4 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 12×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 6×C), 130.7 (2×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.3 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.5 (C), 133.6 (C), 142.6 (C), 142.3 (C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.8 (*C*$O_2$Me), 174.1 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.4, 15.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 529.2046 $[M + H]^+$ (529.2039 вычислено для $C_{34}H_{30}N_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир (*E*)-2-стирил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11n)**




**2.11n** был получен из азида **2.1n** (1.51 г, 5.59 ммоль). Выход 2.33 г (83%); dr **A**:**B** 45:55; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.99 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 5.5, $^5J$ = 1.7 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.04 (ддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 7.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.48 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 7.3, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.60 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 8.5, $^3J$ = 7.4, $^5J$ = 0.9 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.79–3.82 (м, 1H, $C^4H$, **B**), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.84–3.87 (м, 1H, $C^4H$, **A**), 4.43–4.47 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 4.63–4.66 (м, 1H, $C^2H$, **B**), 6.01 (дд, $^3J$ = 15.8, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, CH, **B**), 6.13–6.17 (м, 2H+1H, CH, **A**, **B**), 7.14–7.18 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.20–7.22 (м, 1H+1H, Ph, **A**, **B**), 7.24–7.27 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.44–7.48 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.51–7.56 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.81–7.86 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

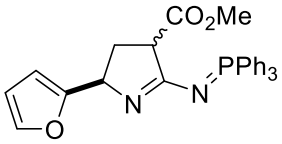
ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.7 ($CH_2$), 36.2 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.2 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, $C^4H$), 55.3 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, $C^4H$), 68.1 ($C^2H$), 68.7 ($C^2H$), 126.1 (2×CH), 126.2 (2×CH), 126.56 (CH), 126.59 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (2×CH), 128.3 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц,

3×C), 131.79 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.84 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 134.6 (CH), 135.0 (CH), 138.0 (C), 138.1 (C), 168.4 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.0 (*C*$O_2$Me), 174.2 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.9, 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 505.2042 $[M + H]^+$ (505.2039 вычислено для $C_{32}H_{30}N_2O_2P^+$).

**Метиловый эфир 2-(2-фурил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11o)**




**2.11o** был получен из азида **2.1o** (0.48 г, 2.04 ммоль). Выход 0.66 г (69%); dr **A**:**B** 63:37; жёлтое масло; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

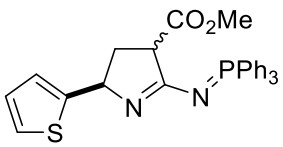
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.24 (дддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 3.2, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.29 (ддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.60 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 7.4, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.68 (дддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 8.3, $^5J$ = 0.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.82 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.86–3.91 (м, 1H+1H, C$^4$H, **A**, **B**), 4.89 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 5.05 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 3.2 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 5.54–5.55 (м, 1H, Ar, **A**), 5.58–5.59 (м, 1H, Ar, **B**), 6.13 (дд, $^3J$ = 3.2, $^3J$ = 1.9 Гц, 1H, Ar, **A**), 6.16 (дд, $^3J$ = 3.2, $^3J$ = 1.9 Гц, 1H, Ar, **B**), 7.22–7.23 (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**), 7.41–7.44 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.49–7.52 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.80–7.85 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 34.9 ($CH_2$), 35.2 ($CH_2$), 51.55 ($CH_3O$), 51.63 ($CH_3O$), 54.2 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.1 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 64.5 (C$^2$H), 64.6 (C$^2$H), 103.5 (CH), 103.7 (CH), 109.5 (CH), 109.7 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.9 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.59 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.64 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 140.2 (CH), 140.5 (CH), 159.0 (C), 159.6 (C), 168.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.4 (*C*$O_2$Me), 173.8 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.4, 15.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 469.1672 $[M + H]^+$ (469.1676 вычислено для $C_{28}H_{26}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир 2-(2-тиенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11p)**




**2.11p** был получен из азида **2.1p** (1.50 г, 6.00 ммоль). Выход 2.49 г (86%); dr **A**:**B** 45:55; светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 160–161 °C; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.13 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 4.3, $^5J$ = 1.4 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.23 (ддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.67 (дддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 8.8, $^3J$ =

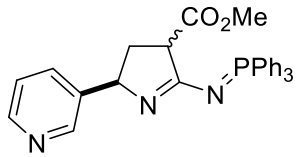
7.0, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.77 (дддд, $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 7.0, $^5J$ = 1.1 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.81 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.86–3.91 (м, 1H+1H, $C^4H$, **A**, **B**), 5.05 (дд, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $C^2H$, **A**), 5.27 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.56 (дд, $^3J$ = 3.4, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar, **B**), 6.60 (дд, $^3J$ = 3.4, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar, **A**), 6.81 (дд, $^3J$ = 5.0, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, Ar, **B**), 6.82 (дд, $^3J$ = 5.0, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, Ar, **A**), 7.01 (дд, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar, **B**), 7.02 (дд, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar, **A**), 7.42–7.48 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.51–7.56 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.81–7.84 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.8 ($CH_2$), 39.1 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 54.8 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, $C^4H$), 55.9 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, $C^4H$), 66.3 ($C^2H$), 66.7 ($C^2H$), 121.6 (CH), 121.7 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.78 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.83 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.3 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 152.0 (C), 152.1 (C), 169,0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.6 ($CO_2Me$), 173.9 ($CO_2Me$).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.3, 15.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 485.1445 $[M + H]^+$ (485.1447 вычислено для $C_{28}H_{26}N_2O_2PS^+$).

**Метиловый эфир 2-(3-пиридил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11q)**




**2.11q** был получен из азида **2.1q** (0.36 г, 1.47 ммоль). Выход 0.51 г (72%); dr **A**:**B** 57:43; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.92 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.4, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.00 (ддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.9, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.67 (дддд, $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 7.2, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.79 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 5.9, $^5J$ = 1.5 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$, **A**), 3.79–3.82 (м, 1H, $C^4H$, **B**), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$, **B**), 3.92 (дддд, $^3J$ = 10.1, $^3J$ = 9.0, $^4J$ = 2.3, $^4J$ = 1.4 Гц, 1H, $C^4H$, **A**), 4.85–4.89 (м, 1H, $C^2H$, **A**), 5.10 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 5.4 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 6.97–7.00 (м, 1H+1H, Py, **A**, **B**), 7.03–7.06 (м, 1H+1H, Py, **A**, **B**), 7.44–7.48 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.54–7.57 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.80–7.84 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 8.18–8.19 (м, 1H, Py, **B**), 8.19–8.20 (м, 1H, Py, **A**), 8.34 (дд, $^3J$ = 4.7, $^4J$ = 1.7 Гц, 1H, $C^2H$, **B**), 8.35 (дд, $^3J$ = 4.7, $^4J$ = 1.7 Гц, 1H, $C^2H$, **A**).

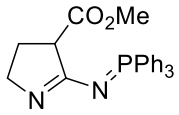
ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.2 ($CH_2$), 38.6 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 51.9 ($CH_3O$), 55.0 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 55.8 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, $C^4H$), 68.0 ($C^2H$), 68.2 ($C^2H$), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 128.41 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.44 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.9 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.88 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 131.91 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.07 ($^3J_{CP}$ =

10 Гц, 6×CH), 133.13 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 142.1 (C), 142.3 (C), 147.3 (CH), 147.4 (CH), 148.1 (CH), 148.2 (CH), 169,6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 169.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 173.6 (2×*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.6, 16.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 480.1834 $[M + H]^+$ (480.1835 вычислено для $C_{29}H_{27}N_3O_2P^+$).

**Метиловый эфир 5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11r)**




**2.11r** был получен из азида **2.1r** (0.078 г, 0.46 ммоль). Выход 0.157 г (84%); светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 2:1).

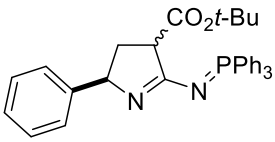
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.10–2.11 (м, 1H, $CH_2$), 2.20–2.27 (м, 1H, $CH_2$), 3.46–3.52 (м, 1H, $CH_2$), 3.62 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 4.2, Гц, 1H, $CH_2$) 3.69–3.75 (м, 1H, CH), 3.73 (с, 3H, $CH_3O$), 7.37–7.40 (м, 6H, $PPh_3$), 7.45–7.48 (м, 3H, $PPh_3$), 7.72–7.76 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.8 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 54.7 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 55.7 ($CH_2$), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 132.7 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 168.0 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 174.0 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 403.1573 $[M + H]^+$ (403.1570 вычислено для $C_{24}H_{24}N_2O_2P^+$).

***трет*-Бутиловый эфир 2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.11s)**




**2.11s** был получен из азида **2.1s** (0.275 г, 0.96 ммоль). Время реакции 90 ч. Выход 0.401 г (80%); dr **A**:**B** 54:46; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

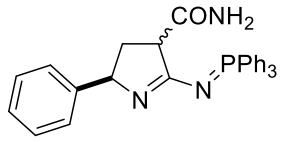
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.49 (с, 9H, $CH_3$, **A**), 1.56 (с, 9H, $CH_3$, **B**), 1.89–1.95 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 1.98–2.05 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 2.64–2.71 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 2.76–2.81 (м, 1H, $CH_2$, **B**), 3.72 (дд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 5.7 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 3.77–3.81 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 4.86–4.89 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.11–5.14 (м, 1H, C$^2$H, **B**), 6.90–6.95 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.09–7.15 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.44–7.50 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.53–7.57 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.88–7.93 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.0 ($CH_3$), 28.1 ($CH_3$), 38.6 ($CH_2$), 39.3 ($CH_2$), 56.3 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C$^4$H), 57.2 ($^1J_{CH}$ = 135, $^3J_{CP}$ 21 Гц, C$^4$H), 70.4 (C$^2$H), 70.5 (C$^2$H), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (2×CH), 126.3 (2×CH), 127.5 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.4 (C), 147.6 (C), 169.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, 2×C), 172.6 (*C*$O_2$Me), 172.7 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.9, 15.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 521.2358 $[M + H]^+$ (521.2352 вычислено для $C_{33}H_{34}N_2O_2P^+$).

**2-Фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (2.11t)**



**2.11t** был получен из азида **2.1t** (0.229 г, 1.00 ммоль). Выход 0.397 г (86%); dr **A**:**B** 44:56; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат – метанол 10:1).

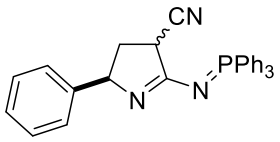
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.91 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.03 (ддд, $^2J$ =13.0, $^3J$ =9.7, $^3J$ =8.3 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 2.81 (дддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 1.8 Гц, 1H, $CH_2$, **A**), 3.03 (дддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.9, $^3J$ = 5.0, $^5J$ = 1.6 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 3.75 (дд, $^3J$ = 10.2, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 3.81 (дд, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 9.5 Гц, 1H, C$^4$H, **A**), 4.79 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, C$^2$H, **A**), 4.94 (дд, $^3J$ = 7.9, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.18 (ушир.с, 1H, $NH_2$, **A**), 6.22 (ушир.с, 1H, $NH_2$, **B**), 6.82-6.84 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.08–7.13 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.46–7.50 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.56–7.60 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.81–7.85 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 8.56 (ушир.с, 1H, $NH_2$, **B**), 9.18 (ушир.с, 1H, $NH_2$, **A**).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 35.9 ($CH_2$), 36.6 ($CH_2$), 53.8 ($^3J_{CP}$ = 17 Гц, C$^4$H), 54.2 ($^3J_{CP}$ = 17 Гц, C$^4$H), 67.5 (C$^2$H), 69.1 (C$^2$H), 125.6 (2×CH), 125.87 (2×CH), 125.89 (2×CH), 127.57 (2×CH), 127.62 (2×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 12×CH), 128.6 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 6×C), 132.0 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 6×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 12×CH), 147.1 (C), 147.3 (C), 168.4 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, C), 168.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.0 (*C*$O_2$Me), 174.6 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 18.7, 19.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 464.1886 $[M + H]^+$ (464.1886 вычислено для $C_{29}H_{27}N_3OP^+$).

**2-Фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбонитрил (2.11u)**



**2.11u** был получен из азида **2.1u** (0.106 г, 0.50 ммоль). Время реакции 4 ч. Выход 0.200 г (89%); dr **A**:**B** 55:45; светло-жёлтое пенообразное вещество; $R_f$ 0.26 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.91–1.99 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 2.12 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 5.2, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.77 (дддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 6.6, $^5J$ = 1.2 Гц, 1H, $CH_2$, **B**), 2.81–2.88 (м, 1H, $CH_2$, **A**), 3.81 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, C$^4$H, **B**), 3.88–3.93 (м, 1H, C$^4$H, **A**), 4.88–4.92 (м, 1H, C$^2$H, **A**), 5.13 (дд, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, C$^2$H, **B**), 6.87–6.93 (м, 2H+2H, Ph, **A**, **B**), 7.16–7.20 (м, 3H+3H, Ph, **A**, **B**), 7.48–7.51 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.57–7.60 (м, 3H+3H, $PPh_3$, **A**, **B**), 7.92–7.96 (м, 6H+6H, $PPh_3$, **A**, **B**).

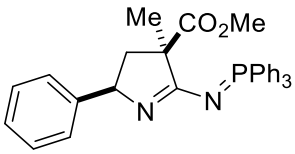
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 38.00 ($CH_2$), 38.01 ($^3J_{CP}$ = 22 Гц, C$^4$H), 39.6 ($CH_2$), 39.8 ($^3J_{CP}$ = 21 Гц, C$^4$H), 69.8 (C$^2$H), 70.0 (C$^2$H), 120.3 (CN), 120.4 (CN), 125.7 (2×CH), 125.8 (2×CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.7 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.30 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 6×C), 128.35 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 12×CH), 131.88 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.93 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.2 (C), 145.7 (C), 165.2 ($^2J_{CP}$ = 6 Гц, C), 165.5 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.9, 17.4.

HRMS (ESI) *m/z*: 446.1782 $[M + H]^+$ (446.1781 вычислено для $C_{29}H_{25}N_3P^+$).

**Метиловый эфир 4-метил-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.15a)**

**2.15a** был получен из азида **2.7a** (0.258 г, 1.00 ммоль). Выход 0.376 г (76%); dr *цис:транс* 43:57; Диастереомеры были разделены методом колоночной хроматографии.

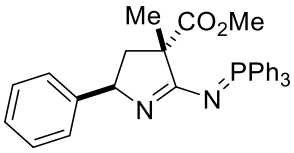



*цис*-**2.15a** бесцветное пенообразное вещество; $R_f$ 0.23 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.62 (с, 3H, $CH_3$), 2.27 (дд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33 (ддд, $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 7.1, $^5J$ = 2.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$), 4.92 (дд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 7.1 Гц, 1H, CH), 6.90–6.92 (м, 2H, Ph), 7.11–7.15 (м, 3H, Ph), 7.45–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 20.3 ($CH_3$), 47.4 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 59.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.8 (CH), 125.6 (CH), 126.3 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.7 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.4 (C), 173.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 175.9 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.2.




*транс*-**2.15a** бесцветное пенообразное вещество; $R_f$ 0.11 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.49 (с, 3H, $CH_3$), 1.58 (ддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 6.7, $^5J$ = 0.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.93 (ддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 8.0, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$), 5.00 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.7 Гц, 1H, CH), 6.84–6.86 (м, 2H, Ph), 7.08–7.12 (м, 3H, Ph), 7.44–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

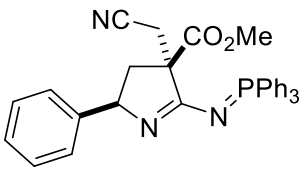
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.7 ($CH_3$), 47.4 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 58.9 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.3 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.7 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 148.0 (C), 172.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 176.0 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 446.1782 $[M + H]^+$ (446.1781 вычислено для $C_{29}H_{25}N_3P^+$).

**Метиловый эфир -2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-4-цианометил-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.15b)**

**2.15b** был получен из азида **2.7b** (0.142 г, 0.50 ммоль). Выход 0.195 г (75%); dr *цис:транс* 44:56; Диастереомеры были разделены методом колоночной хроматографии.

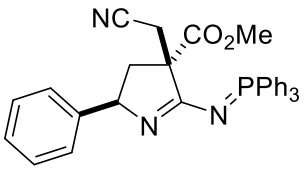



*цис*-**2.15b** бесцветные кристаллы; т. пл. 143–144 °C; $R_f$ 0.42 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.36 (дд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.68 (ддд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.01 (д, $^2J$ = 16.6 Гц, 1H, $CH_2$), 3.20 (д, $^2J$ = 16.6 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 3H, $CH_3O$), 5.07 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, CH), 6.86–6.89 (м, 2H, Ph), 7.12–7.15 (м, 3H, Ph), 7.46–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.59 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 23.4 ($CH_2$), 43.7 ($CH_2$), 52.3 ($CH_3O$), 61.0 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C), 69.3 (CH), 118.6 (CN), 125.9 (CH), 126.2 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.8 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.6 (C), 168.7 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 173.0 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.4.




*транс*-**2.15b** бесцветное пенообразное вещество; $R_f$ 0.28 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.87 (дд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.96 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 7.4, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.03 (д, $^2J$ = 16.7 Гц, 1H, $CH_2$), 3.17 (д, $^2J$ = 16.7 Гц, 1H, $CH_2$), 3.83 (с, 3H, $CH_3O$), 5.10 (дд, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, CH), 6.90–6.94 (м, 2H, Ph), 7.13–7.18 (м, 3H, Ph), 7.47–7.51 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.83–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

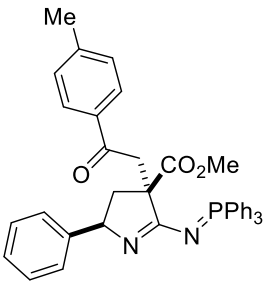
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 24.4 ($CH_2$), 44.3 ($CH_2$), 52.5 ($CH_3O$), 60.4 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C), 68.7 (CH), 118.5 (CN), 126.0 (CH), 126.1 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.8 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.6 (C), 168.0 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 172.8 (*C*$O_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 17.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 518.1993 $[M + H]^+$ (518.1992 вычислено для $C_{32}H_{29}N_3O_2P^+$).

**Метиловый эфир 4-(2-(*п*-толил) 2-оксоэтил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*Н*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.15c)**

**2.15c** был получен из азида **2.7c** (0.300 г, 0.80 ммоль). Выход 0.430 г (89%); dr *цис:транс* 41:59; Диастереомеры были разделены методом колоночной хроматографии

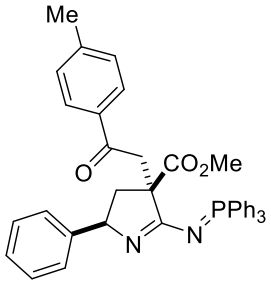



*цис*-**2.15c** бесцветное пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.43 (с, 3H, $CH_3O$), 2.67 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 8.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.71 (ддд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.3, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.34 (д, $^2J$ = 17.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$), 4.25 (д, $^2J$ = 17.8 Гц, 1H, $CH_2$), 4.89 (дд, $^3J$ = 8.1, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, CH), 6.87–6.90 (м, 2H, Ar), 7.11–7.15 (м, 3H, Ph), 7.25–7.28 (м, 2H, Ph), 7.47–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.86–7.90 (м, 6H, $PPh_3$) 7.98–8.00 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.5 ($CH_3$), 42.1 ($CH_2$), 44.0 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 61.3 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 68.7 (CH), 125.5 (CH), 126.2 (2×CH), 127.5 (2×CH), 128.2 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.0 (2×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 134.8 (C), 143.4 (C), 147.2 (C), 171.0 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 173.9 (*C*$O_2$Me), 198.0 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.




*транс*-**2.15c** бесцветное пенообразное вещество; $R_f$ 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.63 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.40 (с, 3H, $CH_3$), 3.06 (д, $^2J$ = 18.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.45 (ддд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$), 4.46 (д, $^2J$ = 18.1 Гц, 1H, $CH_2$), 5.13 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, CH), 6.95–6.98 (м, 2H, Ar), 7.06–7.09 (м, 1H, Ar), 7.10–7.14 (м, 2H, Ar), 7.21–7.24 (м, 2H, Ar), 7.46–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.59 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.90 (м, 6H+2H, $PPh_3$, Ar).

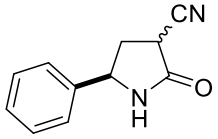
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.6 ($CH_3$), 45.8 ($CH_2$), 45.9 ($CH_2$), 52.0 ($CH_3O$), 60.9 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 69.0 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.2 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.1 (2×CH), 129.6 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 134.9 (C), 143.4 (C), 148.1 (C), 169.7 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, C), 174.1 (*C*$O_2$Me), 198.2 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 611.2460 $[M + H]^+$ (611.2458 вычислено для $C_{39}H_{36}N_2O_3P^+$).

### 3.3.2. Синтез пирролидинов 2.13 и дигидропиррола 2.19

**2-Оксо-5-фенилпирролидин-3-карбонитрил (2.13a)**



К 1 М раствору азида **2.1a'** (0.178 г, 0.77 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (1.5 мл) при охлаждении был добавлен $PPh_3$ (0.212 г, 0.81 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, этил ацетат – метанол 10:1). Выход 0.052 г (36%); dr **A**:**B** 70:30; бесцветное масло; $R_f$ 0.79 (этилацетат).

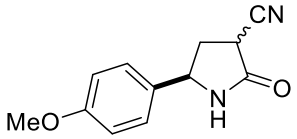
**A:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.28 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.35 (дддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 8.9, $^3J$ = 6.7, $^5J$ = 0.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.64 (дд, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 8.9 Гц, 1H, C$^3$H), 4.75 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.7 Гц, 1H, C$^5$H), 6.89 (ушир.с, 1H, NH), 7.31–7.33 (м, 2H, Ar), 7.35–7.38 (м, 1H, Ar), 7.40–7.43 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.9 (C$^3$H), 36.1 ($CH_2$), 56.7 (C$^5$H), 116.5 (CN), 125.9 (2×CH), 128.8 (CH), 129.2 (2×CH), 139.4 (C), 169.0 (C=O).

**B:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.40 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.89 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.60 (ддд, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 7.5, $^4J$ = 0.6 Гц, 1H, C$^3$H), 4.93 (дд, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, C$^5$H), 7.04 (ушир.с, 1H, NH), 7.24–7.26 (м, 2H, Ar), 7.32–7.35 (м, 1H, Ar), 7.39–7.42 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 32.4 (C$^3$H), 35.6 ($CH_2$), 56.1 (C$^5$H), 116.6 (CN), 125.3 (2×CH), 128.6 (CH), 129.2 (2×CH), 139.9 (C), 169.2 (C=O).

**2-Оксо-5-(4-метоксифенил)пирролидин-3-карбонитрил (2.13b)**



Смесь азида **2.1g** (0.300 г, 1.09 ммоль) и 10%-ного Pd/C (0.044 г) в $CH_3OH$ (11 мл) перемешивали в закрытом реакторе с монометром под давлением $H_2$ равной 2 атм [124]. После 12 ч перемешивания при комнатной температуре раствор отфильтровали от катализатора, растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, этилацетат – метанол 10:1). Выход 0.137 г (58%); dr **A**:**B** 61:39; белые кристаллы; т. пл. 164–165 °C; $R_f$ 0.64 (этилацетат).

**A:** ЯМР $^1$H ($CD_2Cl_2$, 600 МГц) $\delta$ = 2.23 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 9.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.30 (дддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 6.5, $^5J$ = 0.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.63 (дд, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, C$^3$H), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$), 4.68 (дд, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, C$^5$H), 6.58 (ушир.с, 1H, NH), 6.91–6.94 (м, 2H, Ar), 7.25–7.27 (м, 2H, Ar).

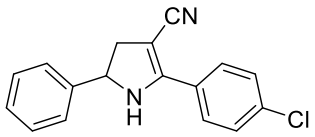
ЯМР $^{13}$C ($CD_2Cl_2$, 150 МГц) $\delta$ = 34.6 ($C^3H$), 37.0 ($CH_2$), 55.9 ($CH_3O$), 56.7 ($C^5H$), 114.9 (2×CH), 117.45 (CN), 127.9 (2×CH), 132.0 (C), 160.5 (C), 169.3 (C=O).

**B:** ЯМР $^1$H ($CD_2Cl_2$, 600 МГц) $\delta$ = 2.36 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 9.2, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.84 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 3.61 (ддд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 7.3, $^4J$ = 0.5 Гц, 1H, $C^3H$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 4.88 (дд, $^3J$ = 7.8, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $C^5H$), 6.69 (ушир.с, 1H, NH), 6.90–6.93 (м, 2H, Ar), 7.17–7.20 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CD_2Cl_2$, 150 МГц) $\delta$ = 33.1 ($C^3H$), 36.2 ($CH_2$), 55.9 ($CH_3O$), 56.2 ($C^5H$), 115.0 (2×CH), 117.54 (CN), 127.3 (2×CH), 132.7 (C), 160.3 (C), 169.5 (C=O).

HRMS (ESI) *m/z*: 217.0970 $[M + H]^+$ (217.0972 вычислено для $C_{12}H_{13}N_2O_2^+$).

**2-(4-Хлорфенил)-5-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-карбонитрил (2.19)**




К 0.5 М раствору азида **2.1v** (0.200 г, 0.62 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (1.2 мл) при охлаждении был добавлен $PPh_3$ (0.63 ммоль) одной порцией. После 3 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат 4:1). Выход 0.145 г (84%); белые кристаллы; т. пл. 141–142 °C; $R_f$ 0.71 (петролейный эфир – этилацетат 2:1).

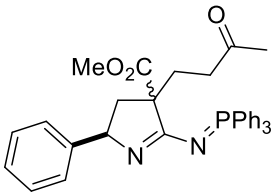
ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.68 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 9.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.39 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 11.7 Гц, 1H, $CH_2$), 5.06 (ддд, $^3J$ = 11.7, $^3J$ = 9.0, $^3J$ = 1.6 Гц, 1H, CH), 7.29–7.32 (м, 1H, Ar), 7.37–7.40 (м, 4H, Ar), 7.57 (д, $^3J$ = 1.6 Гц, 1H, NH), 7.61–7.63 (м, 2H, Ar), 7.80–7.83 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 39.6 ($CH_2$), 60.8 (CH), 70.2 (C), 120.5 (CN), 126.1 (2×CH), 127.4 (CH), 128.2 (C), 128.6 (2×CH), 128.7 (2×CH), 128.9 (2×CH), 135.2 (C), 143.7 (C), 160.0 (C).

HRMS (ESI) *m/z*: 281.0844 $[M + H]^+$ (281.0840 вычислено для $C_{17}H_{14}ClN_2^+$).

### 3.4. Синтез *цис*- и *транс*-иминофосфазенов 26

**Метиловый эфир 4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (2.16a)**



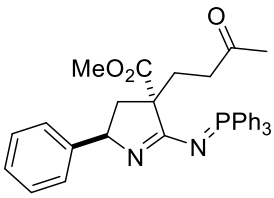
К раствору азида **2.7d** (0.24 г, 0.76 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (2 мл) был добавлен $PPh_3$ (0.21 г, 0.80 ммоль). Полученную смесь перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, этил ацетат – метанол). Выход 0.303 г (72%); *цис*:*транс* 46:54; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

### 3.4.1. Общие методики синтеза *транс*- и *цис*-иминофосфазенов 2.16

***транс*-2.16 (OM1):** К раствору азида **2.1** (2.00 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (8 мл) был добавлен $PPh_3$ (0.524 г, 2.00 ммоль) одной порцией. После 30 мин перемешивания при комнатной температуре метилвинилкетон (3.00 ммоль, 250 мкл) был добавлен одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 12–16 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат → этилацетат – метанол).

***цис*-2.16 (OM2):** К раствору азида **2.1** (2.00 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (8 мл) был добавлен $PPh_3$ (0.524 г, 2.00 ммоль) одной порцией. После 48 ч перемешивания при комнатной температуре метилвинилкетон (4.00 ммоль, 330 мкл) был добавлен одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 24–48 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат → этилацетат – метанол).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16a)**



*транс*-**2.16a** был получен из азида **2.1a** (0.733 г, 3.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 1.300 г (79%); *транс*:*цис* 91:9; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.48 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.12 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27 (ддд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.39 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.51 (ддд, $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.1 Гц,

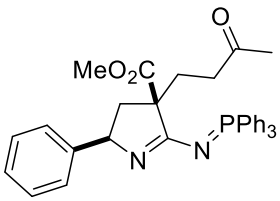
1H, $CH_2$), 3.77 (с, 3H, $CH_3O$), 4.97–5.00 (м, 1H, CH), 6.84–6.87 (м, 2H, Ar), 7.08–7.13 (м, 3H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.0 ($CH_3$), 29.7 ($CH_2$), 40.0 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 68.4 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.5 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.7 (C), 170.6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.9 ($CO_2Me$), 209.0 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 549.2314 $[M + H]^+$ (549.2302 вычислено для $C_{34}H_{34}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16a)**




*цис*-**2.16a** был получен из азида **2.1a** (0.244 г, 1.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.438 г (80%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

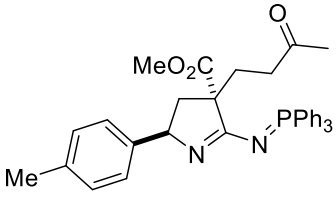
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.12 (с, 3H, $CH_3$), 2.24 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33–2.38 (м, 2H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.65 (с, 3H, $CH_3O$), 4.86–4.89 (м, 1H, CH), 6.88–6.90 (м, 2H, Ar), 7.09–7.14 (м, 3H, Ar), 7.43–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.8 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.4 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.4 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.2 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.4 (C), 171.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.1 ($CO_2Me$), 209.1 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 549.2308 $[M + H]^+$ (549.2302 вычислено для $C_{30}H_{28}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-(*n*-толил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16b)**




*транс*-**2.16b** был получен из азида **2.1b** (0.517 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.856 г (76%); *транс*:*цис* 9:91; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.51 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.05 (с, 3H, $CH_3$), 2.16–2.21 (м, 1H, $CH_2$), 2.29–2.34 (м, 1H, $CH_2$), 2.31 (с, 3H, $CH_3$), 2.42–2.47 (м, 1H, $CH_2$), 2.53–2.59 (м, 1H, $CH_2$), 2.84 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.6, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H,

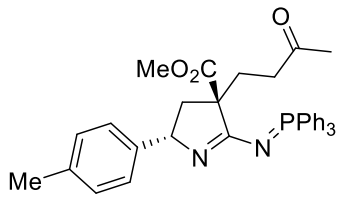
$CH_2$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 5.00–5.03 (м, 1H, CH), 6.79–6.82 (м, 2H, Ar), 6.97–6.99 (м, 2H, Ar), 7.45–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.86–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 20.8 ($CH_3$), 28.8 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.0 (CH), 125.8 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.3 (2×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 134.9 (C), 144.6 (C), 170.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 ($CO_2Me$), 208.8 (C=O).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

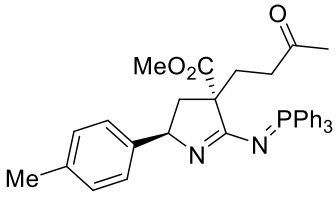
HRMS (ESI) *m/z*: 563.2466 $[M + H]^+$ (563.2458 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*S*,4*R*)-4-(3-оксобутил)-2-(*пара*-толил)-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-*S*,*R*-2.16b)**



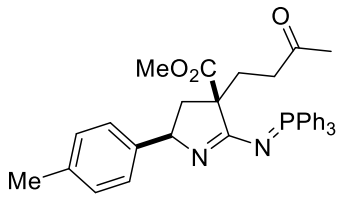

*транс*-*S*,*R*-**2.16b** был получен из *S*-**2.1b** (0.390 г, 1.51 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.632 г (74%); *транс*:*цис* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат). $[\alpha]_D^{25}$ -71.3 (с 2.00, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*R*,4*S*)-4-(3-оксобутил)-2-(*пара*-толил)-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-*R*,*S*-2.16b)**




*транс*-*R*,*S*-**2.16b** был получен из *R*-**2.1b** (0.380 г, 1.47 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.567 г (68%); *цис*:*транс* 3:97; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат). $[\alpha]_D^{25}$ +71.3 (с 2.00 EtOAc).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-(*п*-толил)-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16b)**




*цис*-**2.16b** был получен из азида **2.1b** (0.564 г, 2.18 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.970 г (79%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.19–2.29 (м, 2H, $CH_2$), 2.29 ($CH_3$), 2.31–2.36 (м, 2H, $CH_2$), 2.49–2.56 (м, 1H, $CH_2$), 2.76–2.82 (м, 1H, $CH_2$), 3.65 (с, 3H, $CH_3O$), 4.81–4.85 (м, 1H, CH), 6.78–6.80 (м, 2H, Ar), 6.93–6.95 (м, 2H, Ar), 7.44–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

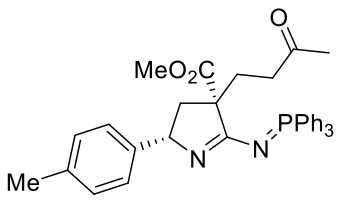
ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.0 ($CH_3$), 27.8 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.7 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.0 (CH), 126.2 (2×CH), 128.27 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH),

128.33 (2×CH), 129.5 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.2 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 135.1 (C), 144.5 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.1 (*C*$O_2$Me), 209.1 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.4.

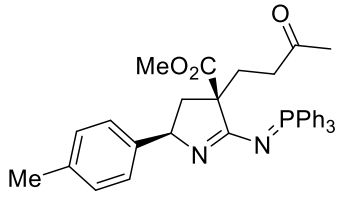
HRMS (ESI) *m/z*: 563.2446 $[M + H]^+$ (563.2458 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*S*,4*S*)-4-(3-оксобутил)-2-(*пара*-толил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-*S*,*S*-2.16b)**



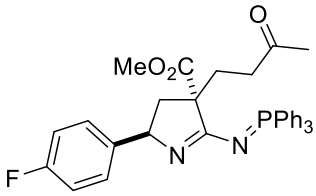

*цис*-*S*,*S*-**2.16b** был получен из *S*-**2.1b** (0.258 г, 1.00 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.440 г (78%); *цис*:*транс* 98:2; белые кристаллы; т. пл. 60–62 °C. $R_f$ = 0.10 (этилацетат). $[\alpha]_D^{25}$ -143.4 (с 1.97, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*R*,4*R*)-4-(3-оксобутил)-2-(*пара*-толил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-*R*,*R*-2.16b)**




*цис*-*R*,*R*-**2.16b** был получен из *R*-**2.1b** (0.258 г, 1.00 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.398 г (71%); *цис*:*транс* 97:3; белые кристаллы; т. пл. 60–62 °C. $R_f$ = 0.10 (этилацетат). $[\alpha]_D^{25}$ +144.7 (с 1.33, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-фторфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16c)**




*транс*-**2.16c** был получен из азида **2.1d** (0.524 г, 2.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.907 г (74%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

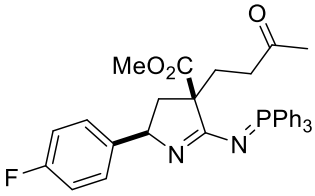
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.43 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.08–2.15 (м, 1H, $CH_2$), 2.22–2.31 (м, 1H, $CH_2$), 2.37–2.45 (м, 1H, $CH_2$), 2.49–2.57 (м, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 4.96–4.99 (м, 1H, CH), 6.74–6.81 (м, 4H, Ar), 7.43–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.87 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.8 ($CH_2$), 29.5 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.0 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.5 (CH), 114.2 ($^2J_{CF}$ = 21 Гц, 2×CH), 127.2 ($^3J_{CF}$ = 8 Гц, 2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 143.3 ($^4J_{CF}$ = 3 Гц, C), 161.0 ($^1J_{CF}$ = 243 Гц, C), 170.6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.6 (*C*$O_2$Me), 208.6 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 567.2200 $[M + H]^+$ (567.2207 вычислено для $C_{34}H_{33}FN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-фторфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16c)**




*цис*-**2.16c** был получен из азида **2.1d** (0.524 г, 2.00 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.837 г (78%); *цис*:*транс* 98:2; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

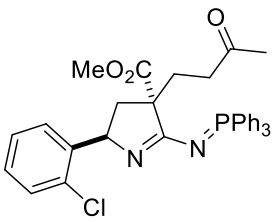
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.20 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.26–2.31 (м, 1H, $CH_2$), 2.34–2.41 (м, 2H, $CH_2$), 2.52–2.58 (м, 1H, $CH_2$), 2.79–2.85 (м, 1H, $CH_2$), 3.64 (с, 3H, $CH_3O$), 4.85–4.88 (м, 1H, CH), 6.76–6.83 (м, 4H, Ar), 7.42–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.51–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.0 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.4 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.6 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.5 (CH), 114.2 ($^2J_{CF}$ = 21 Гц, 2×CH), 127.7 ($^3J_{CF}$ = 8 Гц, 2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 143.1 (C), 163.1 ($^1J_{CF}$ = 243 Гц, C), 171.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 175.0 ($CO_2$Me), 209.9 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 567.2206 $[M + H]^+$ (567.2207 вычислено для $C_{34}H_{33}FN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(2-хлорфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16d)**




*транс*-**2.16d** был получен из азида **2.1x** (0.557 г, 2.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.798 г (68%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.17 (этилацетат).

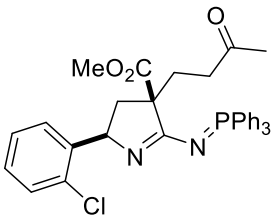
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.41 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.07–2.12 (м, 1H, $CH_2$), 2.23–2.29 (м, 1H, $CH_2$), 2.34–2.39 (м, 1H, $CH_2$), 2.47–2.53 (м, 1H, $CH_2$), 3.08 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.1, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$), 5.28–5.31 (м, 1H, CH), 6.48 (дд, $^3J$ = 7.7, $^4J$ = 1.7 Гц, 1H, Ar), 6.85–6.89 (м, 1H, Ar), 7.00–7.03 (м, 1H, Ar), 7.20 (дд, $^3J$ = 7.9, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.46–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 41.8 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 61.9 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 66.0 (CH), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.6 (CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 132.1 (C), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.0 (C), 171.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 ($CO_2$Me), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 583.1910 $[M + H]^+$ (583.1912 вычислено для $C_{34}H_{33}ClN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(2-хлорфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16d)**



*цис*-**2.16d** был получен из азида **2.1x** (0.557 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.920 г (79%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

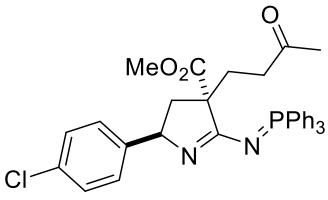
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 2.09 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.13 (с, 3H, $CH_3$), 2.26–2.43 (м, 2H, $CH_2$), 2.48–2.61 (м, 2H, $CH_2$), 2.75–2.84 (м, 1H, $CH_2$), 3.60 (с, 3H, $CH_3O$), 5.16–5.21 (м, 1H, CH), 6.48 (дд, $^3J$ = 7.8, $^4J$ = 1.7 Гц, 1H, Ar), 6.83–6.87 (м, 1H, Ar), 6.99–7.03 (м, 1H, Ar), 7.20 (дд, $^3J$ = 8.0, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.45–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.87 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.2 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 42.1 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 66.4 (CH), 126.0 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.9 (C), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 144.7 (C), 171.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.9 (*C*$O_2$Me), 209.0 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 583.1910 $[M + H]^+$ (583.1912 вычислено для $C_{34}H_{33}ClN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-хлорфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16e)**



*транс*-**2.16e** был получен из азида **2.1e** (0.557 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.868 г (74%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

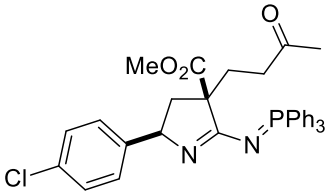
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.43 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.11 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27 (ддд, $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.40 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.52 (ддд, $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.82 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 4.95–4.98 (м, 1H, CH), 6.73–6.76 (м, 2H, Ar), 7.06–7.08 (м, 2H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.6 (CH), 127.3 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.2 (C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.1 (C), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.2 (C), 170.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.7 (*C*$O_2$Me), 208.8 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 583.1914 $[M + H]^+$ (583.1912 вычислено для $C_{34}H_{33}ClN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-хлорфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16e)**



*цис*-**2.16e** был получен из азида **2.1e** (0.557 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.856 г (73%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

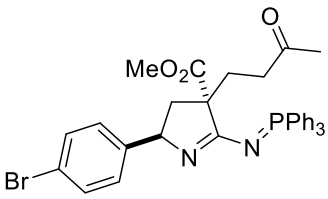
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.19 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.34–2.40 (м, 2H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.6 (с, 3H, $CH_3O$), 4.84–4.87 (м, 1H, CH), 6.76–6.80 (м, 2H, Ar), 7.05–7.08 (м, 2H, Ar), 7.43–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.4 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.4 (CH), 127.5 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.1 (CH), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.9 (C), 171.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.7 (*C*$O_2$Me), 208.7 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 583.1912 $[M + H]^+$ (583.1912 вычислено для $C_{34}H_{33}ClN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-бромфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16f)**



*транс*-**2.16f** был получен из азида **2.1f** (0.646 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 1.004 г (80%); *транс*:*цис* 95:5; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

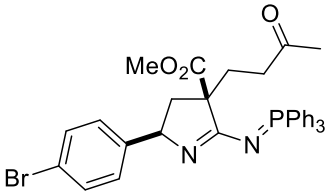
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.43 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.12 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27 (ддд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.41 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.51 (ддд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.82 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.77 (с, 3H, $CH_3O$), 4.93–4.96 (м, 1H, CH), 6.89–6.72 (м, 2H, Ar), 7.21–7.23 (м, 2H, Ar), 7.44–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.8 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 43.8 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.6 (CH), 119.2 (C), 127.7 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 130.6 (2×CH), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 146.8 (C), 170.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.5 (*C*$O_2$Me), 208.6 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 627.1403 $[M + H]^+$ (627.1407 вычислено для $C_{34}H_{33}BrN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-бромфенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16f)**



*цис*-**2.16f** был получен из азида **2.1f** (0.717 г, 2.22 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 1.060 г (76%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

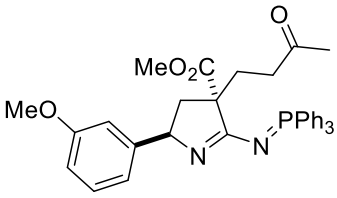
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.10 (с, 3H, $CH_3$), 2.18 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.35 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.38 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.62 (с, 3H, $CH_3O$), 4.82–4.85 (м, 1H, CH), 6.71–6.73 (м, 2H, Ar), 7.20–7.22 (м, 2H, Ar), 7.42–7.45 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.54 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.7 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.3 (CH), 119.1 (C), 127.9 (2×CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 130.3 (2×CH), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.8 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.3 (C), 171.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.6 (*C*$O_2$Me), 208.6 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 627.1405 $[M + H]^+$ (627.1407 вычислено для $C_{34}H_{33}BrN_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(3-метоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16g)**



*транс*-**2.16g** был получен из азида **2.1y** (0.548 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.826 г (71%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

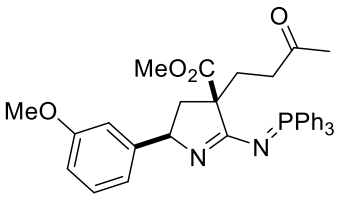
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.50 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.10–2.17 (м, 1H, $CH_2$), 2.25–2.33 (м, 1H, $CH_2$), 2.38–2.45 (м, 1H, $CH_2$), 2.51–2.59 (м, 1H, $CH_2$), 2.79 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$), 3.75 (с, 3H, $CH_3O$), 4.95–4.99 (м, 1H, CH), 6.45–6.48 (м, 1H, Ar), 6.56–6.59 (м, 1H, Ar), 6.65–6.67 (м, 1H, Ar), 7.03–7.07 (м, 1H, Ar), 7.43–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 40.0 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 55.0 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.4 (CH), 111.40 (CH), 111.44 (CH), 118.4 (CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.7 (CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 149.4 (C), 159.4 (C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 (*C*$O_2$Me), 209.0 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 579.2412 $[M + H]^+$ (579.2407 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(3-метоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16g)**




*цис*-**2.16g** был получен из азида **2.1y** (0.548 г, 2.00 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.986 г (83%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

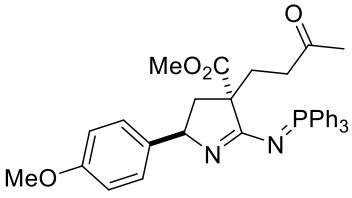
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.09 (с, 3H, $CH_3$), 2.28–2.33 (м, 2H, $CH_2$), 2.35–2.40 (м, 2H, $CH_2$), 2.52 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 6H, 2×$CH_3O$), 4.85–4.88 (м, 1H, CH), 6.55–6.58 (м, 1H, Ar), 6.66–6.70 (м, 2H, Ar), 7.05–7.08 (м, 1H, Ar), 7.42–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.53 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.6 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.5 ($CH_2$), 44.0 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 54.7 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.1 (CH), 111.3 (CH), 111.6 (CH), 118.5 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.4 (CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.8 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 148.8 (C), 159.1 (C), 171.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.8 (*C*$O_2$Me), 208.7 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 579.2408 $[M + H]^+$ (579.2407 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-метоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16h)**




*транс*-**2.16h** был получен из азида **2.1g** (0.548 г, 2.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.809 г (70%); *транс*:*цис* 87:13; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

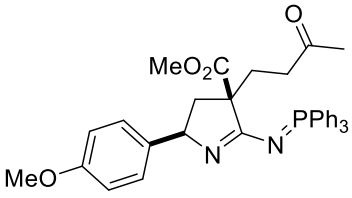
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.47 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.15 (ддд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.29 (ддд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.41 (ддд, $^2J$ = 13.6, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.74 (с, 3H, $CH_3O$), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$), 4.94–4.97 (м, 1H, CH), 6.67–6.69 (м, 2H, Ar), 6.78–6.80 (м, 2H, Ar), 7.43–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.83–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.2 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 55.1 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.7 (CH), 113.1 (2×CH), 126.8 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 139.9 (C), 157.7 (C), 170.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 (*C*$O_2$Me), 208.8 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 579.2404 $[M + H]^+$ (579.2407 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-метоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16h)**




*цис*-**2.16h** был получен из азида **2.1g** (0.548 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 1.013 г (88%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.12 (с, 3H, $CH_3$), 2.23 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.36 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$),

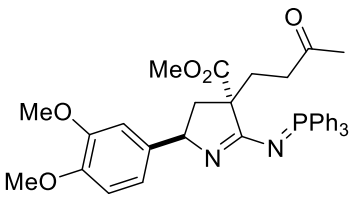
3.66 (с, 3H, $CH_3O$), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$), 4.82–4.85 (м, 1H, CH), 6.67–6.70 (м, 2H, Ar), 6.81–6.84 (м, 2H, Ar), 7.44–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.8 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 44.6 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 55.1 ($CH_3O$), 62.4 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.6 (CH), 113.0 (2×CH), 127.2 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 139.6 (C), 157.7 (C), 170.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.0 (*C*$O_2$Me), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 579.2403 $[M + H]^+$ (579.2407 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(3,4-диметоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16i)**




*транс*-**2.16i** был получен из азида **2.1i** (0.608 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.956 г (78%); *транс*:*цис* 89:11; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

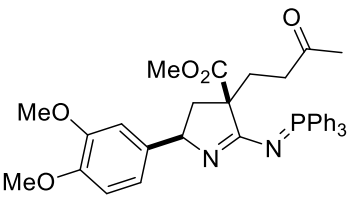
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.49 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.15 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.32 (ддд, $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.44 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.59 (ддд, $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.78 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J_{HP}$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.66 (с, 3H, $CH_3O$), 3.72 (с, 3H, $CH_3O$) 3.80 (с, 3H, $CH_3O$), 4.93 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, CH), 6.47 (дд, $^3J$ = 8.2, $^4J$ = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.57 (д, $^4J$ = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.65 (д, $^3J$ = 8.2 Гц, 1H, Ar), 7.41–7.44 (м, 6H, $PPh_3$), 7.49–7.53 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.84 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 44.0 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 55.6 ($CH_3O$), 55.7 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.0 (CH), 109.3 (CH), 110.7 (CH), 117.8 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 (3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 140.3 (C), 147.0 (C), 148.5 (C), 170.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.6 ($CO_2$Me), 208.7 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 609.2514 $[M + H]^+$ (609.2513 вычислено для $C_{36}H_{38}N_2O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(3,4-диметоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16i)**




*цис*-**2.16i** был получен из азида **2.1i** (0.860 г, 2.83 ммоль) согласно **OM2**. Выход 1.333 г (77%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

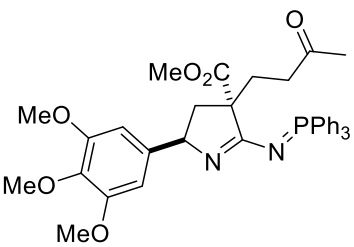
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (с, 3H, $CH_3$), 2.22–2.28 (м, 2H, $CH_2$), 2.29–2.35 (м, 2H, $CH_2$), 2.46 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.74 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 6H, $CH_3O$), 3.80 (с, 3H, $CH_3O$), 4.77–4.79 (м, 1H, CH), 6.50 (дд, $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.9 Гц, 1H, Ar), 6.65 (д, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, Ar), 6.68 (д, $^4J$ = 1.9 Гц, 1H, Ar), 7.40–7.44 (м, 6H, $PPh_3$), 7.48–7.52 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.82 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.6 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 44.2 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 55.5 ($CH_3O$), 55.7 ($CH_3O$), 62.4 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.0 (CH), 109.7 (CH), 110.5 (CH), 118.1 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 140.0 (C), 147.0 (C), 148.4 (C), 170.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 175.0 ($CO_2$Me), 208.8 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 609.2514 $[M + H]^+$ (609.2513 вычислено для $C_{36}H_{38}N_2O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16j)**




*транс*-**2.16j** был получен из азида **2.1j** (0.668 г, 2.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 1.016 г (79%); *транс*:*цис* 91:9; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.49 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.15 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.35 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.62 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.78 (ддд,

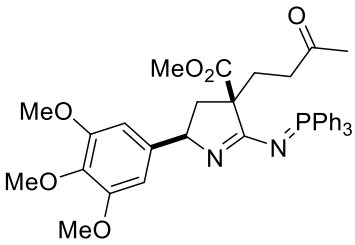
$^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J_{HP}$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.64 (с, 6H, $CH_3O$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$) 3.75 (с, 3H, $CH_3O$), 4.90 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, CH), 6.28 (с, , 2H, Ar), 7.37–7.41 (м, 6H, $PPh_3$), 7.45–7.48 (м, 3H, $PPh_3$), 7.77–7.81 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.5 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 55.7 ($CH_3O$), 60.4 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.5 (CH), 102.7 (2×CH), 128.0 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.8 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 135.8 (C), 143.2 (C), 152.6 (2×C), 170.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.4 ($CO_2Me$), 208.5 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.4.

HRMS (ESI) *m/z*: 639.2618 $[M + H]^+$ (639.2618 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_6P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16j)**




*цис*-**2.16j** был получен из азида **2.1j** (0.992 г, 2.97 ммоль) согласно **OM2**. Выход 1.555 г (82%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое crystals; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

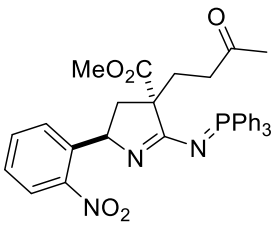
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (с, 3H, $CH_3$), 2.23 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27–2.32 (м, 2H, $CH_2$), 2.34 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5, $^5J_{HP}$= 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.42 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.72 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 6H, $CH_3O$), 3.71 (с, 3H, $CH_3O$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 4.73–4.76 (м, 1H, CH), 6.37 (ушир. с, 2H, Ar), 7.40–7.44 (м, 6H, $PPh_3$), 7.49–7.53 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.82 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.7 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 44.2 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 55.9 (2×$CH_3O$), 60.7 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.5 (CH), 103.2 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 136.0 (C), 143.2 (C), 152.7 (2×C), 171.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 175.1 ($CO_2Me$), 209.0 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 13.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 639.2616 $[M + H]^+$ (639.2618 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_6P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(2-нитрофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16k)**




*транс*-**2.16k** был получен из азида **2.1l** (0.271 г, 0.94 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.414 г (67%); *транс*:*цис* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.14 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.48 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 7.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.05 (с, 3H, $CH_3$), 2.01–2.06 (м, 1H, $CH_2$), 2.29 (ддд, $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 11.4, $^3J$ = 4.4 Гц,

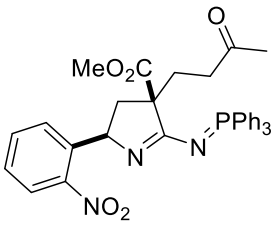
1H, $CH_2$), 2.39–2.44 (м, 1H, $CH_2$), 2.60–2.66 (м, 1H, $CH_2$), 3.13 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 7.9, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 5.43–5.46 (м, 1H, CH), 6.73 (дд, $^3J$ = 7.7, $^4J$ = 1.7 Гц, 1H, Ar), 7.16–7.22 (м, 2H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.80 (м, 1H, Ar), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.1 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 40.0 ($CH_2$), 43.2 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 61.9 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 65.2 (CH), 123.7 (CH), 126.6 (CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.7 (CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.7 (CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 142.9 (C), 147.9 (C), 171.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.5 ($CO_2$Me), 208.8 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.3.

HRMS (ESI) *m/z*: 594.2140 $[M + H]^+$ (594.2152 вычислено для $C_{34}H_{33}N_3O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(2-нитрофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16k);**



*цис*-**2.16k** был получен из азида **2.1l** (0.271 г, 0.94 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.421 г (80%); *цис*:*транс* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

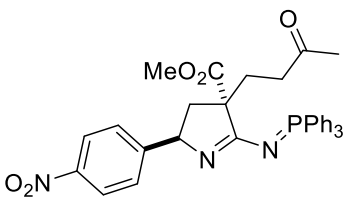
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.18 (дд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28–2.33 (м, 1H, $CH_2$), 2.38–2.43 (м, 1H, $CH_2$), 2.45–2.51 (м, 1H, $CH_2$), 2.65 (ддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 8.0, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.73–2.78 (м, 1H, $CH_2$), 3.61 (с, 3H, $CH_3O$), 5.35–5.37 (м, 1H, CH), 6.78 (дд, $^3J$ = 7.7, $^4J$ = 1.6 Гц, 1H, Ar), 7.15–7.21 (м, 2H, Ar), 7.45–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.80 (м, 1H, Ar), 7.80–7.84 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.2 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 42.8 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 65.5 (CH), 123.5 (CH), 126.4 (CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 129.4 (CH), 131.8 (3×CH), 132.5 (CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 142.8 (C), 147.7 (C), 172.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.8 ($CO_2$Me), 208.6 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 594.2144 $[M + H]^+$ (594.2152 вычислено для $C_{34}H_{33}N_3O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-нитрофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16l)**



*транс*-**2.16l** был получен из азида **2.1ae** (0.289 г, 1.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.444 г (75%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.11 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.43 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц,

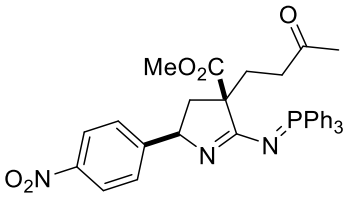
1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.09 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.28 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.42 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.53 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.87 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.9, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 5.05–5.07 (м, 1H, CH), 6.93–6.96 (м, 2H, Ar), 7.44–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$), 7.93–7.95 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.4 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.7 (CH), 123.0 (2×CH), 126.6 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.1 (C), 155.6 (C), 171.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.3 ($CO_2$Me), 208.4 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 594.2139 $[M + H]^+$ (594.2152 вычислено для $C_{34}H_{33}N_3O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-нитрофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16l)**




*цис*-**2.16l** был получен из азида **2.1ae** (0.289 г, 1.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.491 г (83%); *цис*:*транс* 97:3 жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

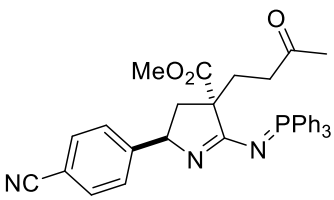
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.12 (с, 3H, $CH_3$), 2.17 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.23–2.28 (м, 1H, $CH_2$), 2.36–2.42 (м, 2H, $CH_2$), 2.51–2.56 (м, 1H, $CH_2$), 2.81 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.62 (с, 3H, $CH_3O$), 4.94–4.97 (м, 1H, CH), 6.91–6.93 (м, 2H, Ar), 7.45–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.59 (м, 3H, $PPh_3$), 7.79–7.84 (м, 6H, $PPh_3$), 7.91–7.94 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.9 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.5 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.5 (CH), 122.9 (2×CH), 126.9 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.1 (C), 155.4 (C), 172.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.5 ($CO_2$Me), 208.7 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 594.2139 $[M + H]^+$ (594.2152 вычислено для $C_{34}H_{33}N_3O_5P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(4-цианофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16m)**




*транс*-**2.16m** был получен из азида **2.1k** (0.538 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.767 г (67%); *транс*:*цис* 91:9; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.41 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H,

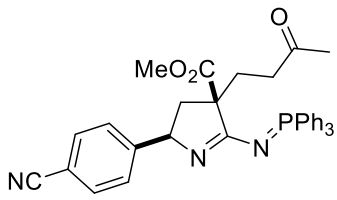
$CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.07 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.26 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.42 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.53 (ддд, $^2J$ = 16.6, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.84 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.8, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 5.00–5.02 (м, 1H, CH), 6.86–6.89 (м, 2H, Ar), 7.36–7.39 (м, 2H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.84 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.5 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 67.9 (CH), 109.3 (C), 119.2 (CN), 126.6 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.6 (CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 131.8 (2×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 153.4 (C), 171.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.3 ($CO_2Me$), 208.6 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 574.2260 $[M + H]^+$ (574.2254 вычислено для $C_{35}H_{33}N_3O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(4-цианофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16m)**




*цис*-**2.16m** был получен из азида **2.1k** (0.538 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.833 г (73%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

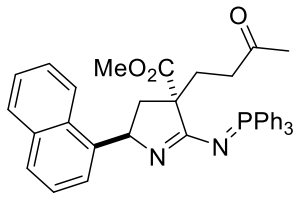
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.12 (с, 3H, $CH_3$), 2.15 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.22–2.27 (м, 1H, $CH_2$), 2.35–2.40 (м, 2H, $CH_2$), 2.53 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.61 (с, 3H, $CH_3O$), 4.89–4.91 (м, 1H, CH), 6.86–6.89 (м, 2H, Ar), 7.34–7.36 (м, 2H, Ar), 7.44–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.82 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.9 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.6 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.6 (CH), 109.2 (C), 119.4 (CN), 126.9 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.1 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 (2×CH), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 153.1 (C), 172.2 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, C), 174.6 ($CO_2Me$), 208.8 (CO).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 574.2253 $[M + H]^+$ (574.2254 вычислено для $C_{35}H_{33}N_3O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(1-нафтил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16n)**




*транс*-**2.16n** был получен из азида **2.1m** (0.589 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.914 г (76%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.57 (дд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 6.8 Гц, 1H,

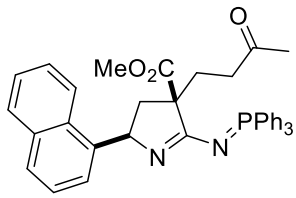
$CH_2$), 1.98 (с, 3H, $CH_3$), 2.10–2.17 (м, 1H, $CH_2$), 2.20–2.27 (м, 1H, $CH_2$), 2.34–2.47 (м, 2H, $CH_2$), 3.18 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 8.2, $^5J$ = 1.8 Гц, 1H, $CH_2$), 3.86 (с, 3H, $CH_3O$), 5.74–5.78 (м, 1H, CH), 6.64–6.68 (м, 1H, Ar), 7.10–7.14 (м, 1H, Ar), 7.41–7.46 (м, 2H, Ar), 7.47–7.53 (м, 6H, $PPh_3$), 7.57–7.61 (м, 3H, $PPh_3$), 7.61–7.64 (м, 1H, Ar), 7.79–7.82 (м, 1H, Ar), 7.89–7.94 (м, 6H, $PPh_3$), 7.98–8.01 (м, 1H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.8 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 43.0 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 65.4 (CH), 122.4 (CH), 123.6 (CH), 124.9 (CH), 125.25 (CH),125.31 (CH), 126.1 (CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.5 (CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 130.6 (C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.5 (C), 143.4 (C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.0 ($CO_2$Me), 208.8 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 599.2457 $[M + H]^+$ (599.2458 вычислено для $C_{38}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(1-нафтил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16n)**




*цис*-**2.16n** был получен из азида **2.1m** (0.589 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.832 г (70%); *цис*:*транс* 99:1; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

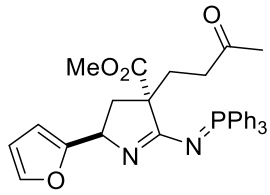
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.18 (с, 3H, $CH_3$), 2.31 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.43 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.51 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.65 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.69 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.9, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.93 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.61 (с, 3H, $CH_3O$), 5.66–5.68 (м, 1H, CH), 6.76 (д, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, Ar), 7.15 (дд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 7.3 Гц, 1H, Ar), 7.43 (ддд, $^3J$ = 8.0, $^3J$ = 6.8, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.47 (ддд, $^3J$ = 8.3, $^3J$ = 6.8, $^4J$ = 1.5 Гц, 1H, Ar), 7.50–7.54 (м, 6H, $PPh_3$), 7.58–7.61 (м, 3H, $PPh_3$), 7.65 (д, $^3J$ = 8.0 Гц, 1H, Ar), 7.83 (дд, $^3J$ = 8.0, $^4J$ = 1.5 Гц, 1H, Ar), 7.91–7.95 (м, 6H, $PPh_3$) 8.00 (дд, $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.2 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.4 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 65.6 (CH), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.4 (CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 130.5 (C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 133.3 (C), 142.9 (C), 171.0 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 ($CO_2$Me), 209.0 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 599.2457 $[M + H]^+$ (599.2458 вычислено для $C_{38}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-(2-фурил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16o)**




*транс*-**2.16o** был получен из азида **2.1o** (0.207 г, 0.88 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.326 г (68%); *транс*:*цис* 94:6; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

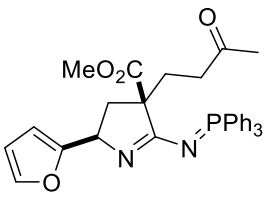
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.78 (дд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.01 (с, 3H, $CH_3$), 2.12–2.19 (м, 1H, $CH_2$), 2.22–2.38 (м, 2H, $CH_2$), 2.47–2.56 (м, 1H, $CH_2$), 2.75 (ддд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 8.2, $^5J$ = 1.7 Гц, 1H, $CH_2$), 3.73 (с, 3H, $CH_3O$), 4.99 (дд, $^3J$ = 8.2, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, CH), 5.52–5.54 (м, 1H, Ar), 6.13–6.16 (м, 1H, Ar), 7.21–7.23 (м, 1H, Ar), 7.41–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.77–7.84 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.5 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.73 ($CH_2$), 39.78 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 61.9 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 63.1 (CH), 103.6 (CH), 109.6 (CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 140.4 (CH), 159.9 (C), 170.8 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.7 ($CO_2$Me), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 539.2095 $[M + H]^+$ (539.2094 вычислено для $C_{32}H_{32}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(2-фурил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16o)**




*цис*-**2.16o** был получен из азида **2.1o** (0.207 г, 0.88 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.288 г (60%); *цис*:*транс* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

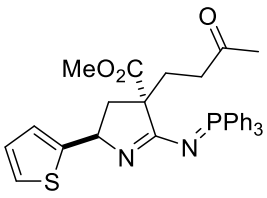
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (с, 3H, $CH_3$), 2.22 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.26 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.44 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.71(ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.61 (с, 3H, $CH_3O$), 4.86 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, CH), 5.50–5.53 (м, 1H, Ar), 6.13–6.15 (м, 1H, Ar), 7.21–7.23 (м, 1H, Ar), 7.42–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.54 (м, 3H, $PPh_3$), 7.78–7.82 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.2 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.7 ($CH_2$), 40.5 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.8 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 63.4 (CH), 103.6 (CH), 109.7 (CH), 128.22 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 140.2 (CH), 159.8 (C), 171.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.7 ($CO_2$Me), 208.7 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 539.2103 $[M + H]^+$ (539.2094 вычислено для $C_{32}H_{32}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-(2-тиенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16р)**



*транс*-**2.16р** был получен из азида **2.1р** (0.400 г, 1.60 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.511 г (58%); *транс*:*цис* 91:9; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

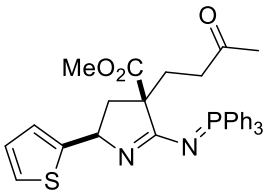
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.70 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.20–2.24 (м, 1H, $CH_2$), 2.29–2.42 (м, 2H, $CH_2$), 2.50–2.56 (м, 1H, $CH_2$), 2.84 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.74 (с, 3H, $CH_3O$), 5.21 (ддд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.2, $^4J$ = 0.8 Гц, 1H, CH), 6.62 (ддд, $^3J$ = 3.4, $^4J$ = 1.2, $^4J$ = 0.8 Гц, 1H, Ar), 6.84 (дд, $^3J$ = 5.0, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, Ar), 7.03 (дд, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.6 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 43.7 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 64.8 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 126.2 (CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 152.8 (C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.6 ($CO_2$Me), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 555.1854 $[M + H]^+$ (555.1866 вычислено для $C_{32}H_{32}N_2O_3PS^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-(2-тиенил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16р)**



*цис*-**2.16р** был получен из азида **2.1р** (0.487 г, 1.95 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.806 г (75%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

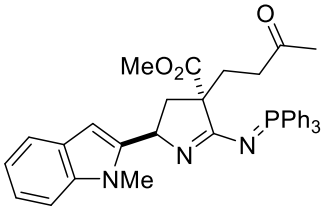
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.08 (с, 3H, $CH_3$), 2.25 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.34 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.39 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.5, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.43–2.49 (м, 2H, $CH_2$), 2.74 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 3H, $CH_3O$), 5.08–5.11 (м, 1H, CH), 6.62 (ддд, $^3J$ = 3.4, $^4J$ = 1.2, $^4J$ = 0.8 Гц, 1H, Ar), 6.83 (дд, $^3J$ = 5.0, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, Ar), 7.03 (дд, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.42–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.51–7.54 (м, 3H, $PPh_3$), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.7 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 62.4 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 65.1 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 125.9 (CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 152.1 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.6 ($CO_2$Me), 208.6 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 555.1870 $[M + H]^+$ (555.1866 вычислено для $C_{32}H_{32}N_2O_3PS^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-[2-(1-метил-1*H*-индолил)]-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16q)**




*транс*-**2.16q** был получен из азида **2.1ac** (0.297 г, 1.00 ммоль) согласно **ОМ1.** Время реакции 120 ч. Выход 0.313 г (52%); *транс*:*цис* 85:15; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.85 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.24–2.32 (м, 1H, $CH_2$), 2.34–2.40 (м, 1H, $CH_2$), 2.41–2.48 (м, 1H, $CH_2$), 2.52–2.59 (м, 1H, $CH_2$), 2.90 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.9, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 3.57 (с, 3H, $CH_3$), 3.82 (с, 3H, $CH_3O$), 5.17–5.20 (м, 1H, CH),

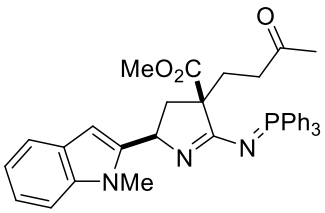
5.75 (с, 1H, Ar), 7.04–7.08 (м, 1H, Ar), 7.13–7.17 (м, 1H, Ar), 7.22-7.26 (м, 1H, Ar), 7.45–7.51 (м, 7H, Ar + $PPh_3$), 7.56–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.5 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 29.7 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 40.3 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.0 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 62.1 (CH), 97.3 (CH), 108.3 (CH), 118.6 (CH), 119.7 (CH), 120.10 (CH), 127.5 (C), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 (3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 137.6 (C), 145.4 (C), 170.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.6 ($CO_2$Me), 208.7 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 602.2559 $[M + H]^+$ (602.2567 вычислено для $C_{37}H_{37}N_3O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-[2-(1-метил-1*H*-индолил)]-4-(3-оксобутил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16q)**




*цис*-**2.16q** был получен из азида **2.1ac** (0.500 г, 1.68 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.729 г (72%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.14 (с, 3H, $CH_3$), 2.29 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.37 (ддд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 7.4, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.40 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.55 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.62 (дд, $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.85 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.53 (с, 3H, $CH_3$), 3.69 (с, 3H, $CH_3$), 5.05 (дд, $^3J$ = 7.7, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, CH), 5.88 (с, 1H,

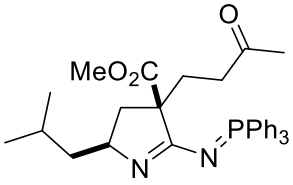
Ar), 7.04–7.07 (м, 1H, Ar), 7.13–7.15 (м, 1H, Ar), 7.21-7.23 (м, 1H, Ar), 7.43–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.47–7.49 (м, 1H, Ar), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.0 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 29.9 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 41.1 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.1 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 62.8 (CH), 98.1 (CH), 108.4 (CH), 118.7 (CH), 119.8 (CH), 120.2 (CH), 127.6 (C), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 137.7 (C), 144.5 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 ($CO_2Me$), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 602.2560 $[M + H]^+$ (602.2567 вычислено для $C_{37}H_{37}N_3O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-изобутил-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16r)**



*цис*-**2.16r** был получен из азида **2.1ad** (0.050 г, 0.22 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.030 г (25%); *цис*:*транс* 95:5; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

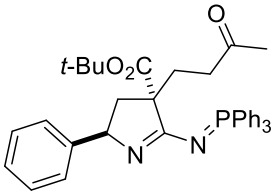
ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.76 (д, $^3J$ = 6.7 Гц, 3H, $CH_3$), 0.81 (д, $^3J$ = 6.7 Гц, 3H, $CH_3$), 1.03–1.09 (м, 1H, $CH_2$), 1.47–1.54 (м, 1H, CH), 1.95–2.03 (м, 2H, $CH_2$), 2.05 (с, 3H, $CH_3$), 2.13–2.24 (м, 3H, $CH_2$), 2.33–2.39 (м, 1H, $CH_2$), 2.57–2.63 (м, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 3H, $CH_3O$), 2.68–2.77 (м, 1H, CH), 7.41–7.46 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.75–7.79 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 22.7 ($CH_3$), 22.9 ($CH_3$), 25.6 (CH), 28.4 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 41.5 ($CH_2$), 47.4 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 61.6 (C), 66.4 (CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 168.7 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.1 ($CO_2Me$), 209.0 (C=O). Из-за уширения сигнал атома C фрагмента $PPh_3$ не наблюдался.

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 529.2626 $[M + H]^+$ (529.2615 вычислено для $C_{32}H_{38}N_2O_3P^+$).

***трет*-Бутиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-$\lambda^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16s)**



*транс*-**2.16s** был получен из азида **2.1s** (0.286 г, 1.00 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.380 г (64%); *транс*:*цис* 94:6; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.43 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 1.47 (с, 9H, $CH_3$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.04–2.09 (м, 1H, $CH_2$), 2.25 (ддд, $^2J$ = 16.1, $^3J$ =

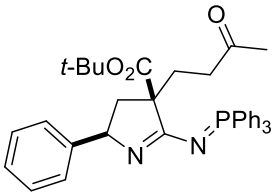
11.5, $^3J$ = 4.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.32–2.37 (м, 1H, $CH_2$), 2.45–2.51 (м, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.8, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 4.99–5.01 (м, 1H, CH), 6.83–6.85 (м, 2H, Ar), 7.07–7.12 (м, 3H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.0 (3×$CH_3$), 29.0 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 40.10 ($CH_2$), 44.0 ($CH_2$), 62.9 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.6 (CH), 80.10 (C), 125.6 (CH), 125.9 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.5 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 148.0 (C), 170.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 173.5 ($CO_2$R), 209.2 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 591.2769 $[M + H]^+$ (591.2771 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_3P^+$).

**_трет_-Бутиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16s)**




*цис*-**2.16s** был получен из азида **2.1s** (0.333 г, 1.16 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.490 г (72%); *цис*:*транс* 99:1; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

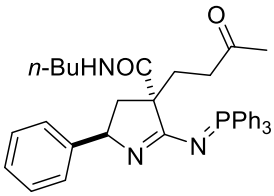
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.37 (с, 9H, $CH_3$), 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.26 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27–2.34 (м, 2H, $CH_2$), 2.35 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.49–2.55 (м, 1H, $CH_2$), 2.77–2.82 (м, 1H, $CH_2$), 4.84–4.86 (м, 1H, CH), 7.01–7.04 (м, 2H, Ar), 7.11–7.17 (м, 3H, Ar), 7.43–7.47 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.86–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.8 (3×$CH_3$), 28.2 ($CH_2$), 29.6 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 44.6 ($CH_2$), 63.0 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.6 (CH), 79.7 (C), 125.6 (CH), 126.4 (2×CH), 127.5 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.8 (C), 171.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 173.8 ($CO_2$R), 209.1 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 13.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 591.2766 $[M + H]^+$ (591.2771 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_3P^+$).

**(2*RS*,4*SR*)-*N*-Бутил-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*транс*-2.16v)**




*транс*-**2.16v** был получен из азида **2.9a** (0.377 г, 1.32 ммоль) согласно **OM1**. Выход 0.630 г (77%); *транс*:*цис* 41:59; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.79 (т, $^3J$ = 7.4 Гц, 3H, $CH_3$), 1.22–1.28 (м, 2H, $CH_2$), 1.36 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 1.39–1.43 (м, 2H, $CH_2$), 1.93–1.99 (м, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.32–2.39 (м, 1H, $CH_2$), 2.44–2.49 (м, 2H, $CH_2$), 3.22–3.28 (м,

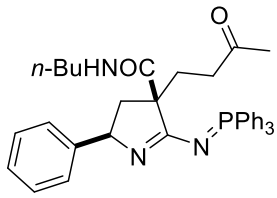
1H, $CH_2$), 3.30–3.35 (м, 2H, $CH_2$), 4.76–4.78 (м, 1H, CH), 6.80–6.82 (м, 2H, Ar), 7.06–7.11 (м, 3H, Ar), 7.46–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.59 (м, 3H, $PPh_3$), 7.81–7.85 (м, 6H, $PPh_3$), 8.54–8.57 (м, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.5 ($CH_3$), 19.9 ($CH_2$), 29.8 ($CH_2$), 31.3 ($CH_3$), 33.1 ($CH_2$), 38.8 ($CH_2$), 39.9 ($CH_2$), 42.0 ($CH_2$), 61.7 ($^3J_{CP}$ = 16 Гц, C), 66.7 (CH), 125.5 (CH), 125.8 (2×CH), 127.5 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.7 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.7 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 172.9 (*C*ONH), 208.5 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 18.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 590.2934 $[M + H]^+$ (590.2931 вычислено для $C_{37}H_{41}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*RS*)-*N*-Бутил-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*цис*-2.16v)**




*цис*-**2.16v** был получен из азида **2.9a** (0.285 г, 1.00 ммоль) согласно **OM2**. Выход 0.444 г (75%); *цис*:*транс* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

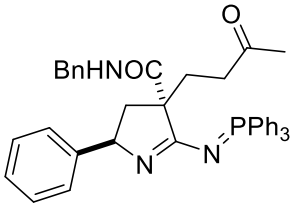
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 0.77 (т, $^3J$ = 7.4 Гц, 3H, $CH_3$), 1.20–1.26 (м, 2H, $CH_2$), 1.36 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 1.34–1.39 (м, 2H, $CH_2$), 2.06 (с, 3H, $CH_3$), 2.18 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.22 (дд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 7.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.36 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.44 (ддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.51 (ддд, $^2J$ = 17.4, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.70 (ддд, $^2J$ = 17.4, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.19–3.27 (м, 2H, $CH_2$), 4.70–4.73 (м, 1H, CH), 6.78–6.81 (м, 2H, Ar), 7.00–7.06 (м, 3H, Ar), 7.42–7.45 (м, 6H, $PPh_3$), 7.51–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.77–7.81 (м, 6H, $PPh_3$), 9.46–9.49 (м, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.4 ($CH_3$) 19.8 ($CH_2$), 29.7 ($CH_2$), 31.1 ($CH_2$), 31.7 ($CH_3$), 38.4 ($CH_2$), 39.4 ($CH_2$), 42.0 ($CH_2$), 60.6 ($^3J_{CP}$ = 15 Гц, C), 65.5 (CH), 125.3 (CH), 125.6 (2×CH), 127.3 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.3 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.8 (3×CH), 132.6 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.7 (C), 171.0 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 173.8 (*C*ONH), 208.2 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 19.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 590.2921 $[M + H]^+$ (590.2931 вычислено для $C_{37}H_{41}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*SR*)-*N*-Бензил-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*транс*-2.16w)**




*транс*-**2.16w** был получен из азида **2.9b** (0.160 г, 0.50 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.211 г (68%); *транс*:*цис* 46:54; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

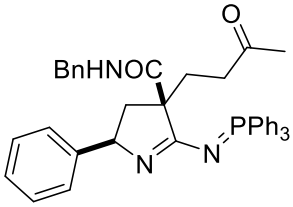
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.38–1.43 (м, 1H, $CH_2$), 1.92–1.98 (м, 1H, $CH_2$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.31–2.37 (м, 1H, $CH_2$), 2.42–2.50 (м, 2H, $CH_2$), 3.33 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.8, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 4.40 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 4.8, 1H, $CH_2$), 4.50 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 5.6 Гц, 1H, $CH_2$), 4.76–4.80 (м, 1H, CH), 6.80–6.83 (м, 2H, Ar), 7.07–7.11 (м, 3H, Ar), 7.13–7.17 (м, 3H, Ar), 7.20–7.23 (м, 2H, Ar), 7.38–7.43 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.65–7.71 (м, 6H, $PPh_3$), 8.91–8.97 (м, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 30.0 ($CH_3$), 33.4 ($CH_2$), 40.0 ($CH_2$), 41.8 ($CH_2$), 43.7 ($CH_2$), 61.8 ($^3J_{CP}$ = 14 Гц, C), 66.9 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (2×CH), 127.1 (CH), 127.7 (4×CH), 128.5 (2×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.7 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.9 (3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 138.4 (C), 147.8 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 173.1 (*C*ONH), 208.7 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 19.1.

HRMS (ESI) *m/z*: 624.2782 $[M + H]^+$ (624.2774 вычислено для $C_{40}H_{38}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*RS*)-*N*-Бензил-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*цис*-2.16w)**




*цис*-**2.16w** был получен из азида **2.9b** (0.160 г, 0.50 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.209 г (67%); *цис*:*транс* 95:5; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

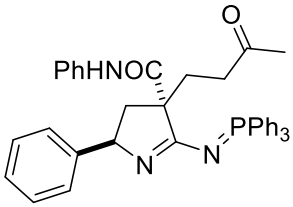
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.20 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.24–2.29 (м, 1H, $CH_2$), 2.41 (ддд, $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47 (ддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 17.4, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.71 (ддд, $^2J$ = 17.4, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 4.39 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 5.1, 1H, $CH_2$), 4.45 (дд, $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 5.9 Гц, 1H, $CH_2$), 4.71–4.75 (м, 1H, CH), 6.78–6.81 (м, 2H, Ar), 7.07–7.10 (м, 3H, Ar), 7.17–7.23 (м, 5H, Ar), 7.38–7.42 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.63–7.68 (м, 6H, $PPh_3$), 9.84–9.92 (м, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 30.0 ($CH_3$), 31.9 ($CH_2$), 39.7 ($CH_2$), 42.1 ($CH_2$), 43.3 ($CH_2$), 61.0 ($^3J_{CP}$ = 15 Гц, C), 65.9 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (2×CH), 126.9 (CH), 127.6 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.4 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.5 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.9 (3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 138.8 (C), 146.9 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 173.9 (*C*ONH), 208.5 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 19.8.

HRMS (ESI) *m/z*: 624.2774 $[M + H]^+$ (624.2774 вычислено для $C_{40}H_{38}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*SR*)-4-(3-Оксобутил)-*N*,2-дифенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*транс*-2.16x)**




*транс*-**2.16x** был получен из азида **2.9f** (0.150 г, 0.49 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.246 г (82%); *транс*:*цис* 45:55; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.23 (этилацетат).

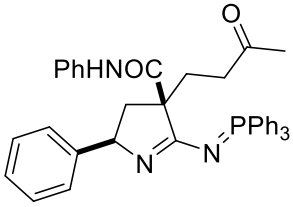
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.42–1.49 (м, 1H, $CH_2$), 2.03–2.07 (м, 1H, $CH_2$), 2.04 (с, 3H, $CH_3$), 2.40 (ддд, $^2J$ = 17.7, $^3J$ = 11.5, $^3J$ = 4.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.47–2.53 (м, 1H, $CH_2$), 2.57 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.6, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.37–3.42 (м, 1H, $CH_2$), 4.76–4.83 (м, 1H, CH), 6.84–6.87 (м, 2H, Ar), 7.03–7.06 (м, 1H, Ar), 7.10–7.15 (м, 3H, Ar), 7.24–7.27 (м, 2H, Ar), 7.42–7.45 (м, 2H, Ar), 7.49–7.53 (м, 6H, $PPh_3$), 7.60–7.63 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.89 (м, 6H, $PPh_3$), 10.98 (ушир. с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.9 ($CH_2$), 33.4 ($CH_3$), 39.9 ($CH_2$), 41.4 ($CH_2$), 62.7 ($^3J_{CP}$ = 16 Гц, C), 67.0 (CH), 119.2 (2×CH), 123.4 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.7 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.6 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 128.9 (2×CH), 132.2 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 138.8 (C), 147.5 (C), 170.4 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 171.3 (*C*ONH), 208.3 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 19.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 610.2618 $[M + H]^+$ (610.2618 вычислено для $C_{39}H_{37}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*RS*)-4-(3-Оксобутил)-*N*,2-дифенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*цис*-2.16x)**




*цис*-**2.16x** был получен из азида **2.9f** (0.089 г, 0.29 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.137 г (77%); *цис*:*транс* 99:1; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.19 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.13 (с, 3H, $CH_3$), 2.28–2.33 (м, 2H, $CH_2$), 2.48 (ддд, $^2J$ = 13.8, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.53 (ддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 7.6, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.63 (ддд, $^2J$ = 17.5, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.76 (ддд, $^2J$ = 17.5, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 4.79–4.83 (м, 1H, CH), 6.80–6.82 (м, 2H, Ar), 7.01–7.04 (м, 1H, Ar), 7.08–7.11 (м, 3H, Ar), 7.19–7.23 (м, 2H, Ar), 7.34–7.36 (м, 2H, Ar), 7.50–7.54 (м, 6H, $PPh_3$), 7.62–7.65 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.89 (м, 6H, $PPh_3$), 11.97 (ушир. с, 1H, NH).

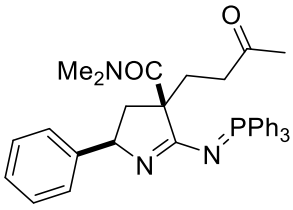
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 30.0 ($CH_2$), 31.9 ($CH_3$), 39.6 ($CH_2$), 41.8 ($CH_2$), 61.6 ($^3J_{CP}$ = 15 Гц, C), 65.5 (CH), 119.0 (2×CH), 123.1 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.3

($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 128.65 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.7 (2×CH), 132.2 (3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 138.7 (C), 146.6 (C), 170.6 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 173.2 (*C*ONH), 208.3 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 21.2.

HRMS (ESI) *m/z*: $[M + H]^+$ ( вычислено для $C_{39}H_{37}N_3O_2P^+$ 610.2618) 610.2617.

**(2*RS*,4*RS*)-*N*,*N*-Диметил-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоксамид (*цис*-2.16y)**




*цис*-**2.16y** был получен из азида **2.9e** (0.075 г, 0.29 ммоль) согласно **ОМ1** и **ОМ2**. Выход **ОМ1:** 0.044 г (27%); **ОМ2**: 0.057 г (35%); *цис*:*транс* 99:1; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

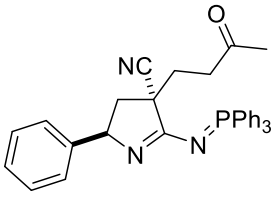
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.06 (с, 3H, $CH_3$), 2.18–2.24 (м, 1H, $CH_2$), 2.38–2.48 (м, 2H, $CH_2$), 2.61 (дд, $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.70 (ддд, $^2J$ = 17.7, $^3J$ = 9.8, $^3J$ = 5.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.82 (с, 6H, $CH_3$), 2.84–2.89 (м, 1H, $CH_2$), 5.26–5.29 (м, 1H, CH), 6.97–7.00 (м, 2H, Ar), 7.14–7.17 (м, 1H, Ar), 7.18–7.21 (м, 2H, Ar), 7.56–7.60 (м, 6H, $PPh_3$), 7.68–7.65 (м, 3H, $PPh_3$), 7.87–7.91 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.9 ($CH_2$), 29.9 ($CH_3$), 37.5 (2×$CH_3$), 39.4 ($CH_2$), 40.10 ($CH_2$), 59.8 ($^3J_{CP}$ = 14 Гц, C), 61.7 (CH), 125.5 (2×CH), 127.1 (CH), 128.4 (2×CH), 129.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.9 (3×CH), 133.3 ($^3J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 141.6 (C), 170.8 (*C*ON), 172.7 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 208.0 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 18.4.

HRMS (ESI) *m/z*: 562.2619 $[M + H]^+$ (562.2618 вычислено для $C_{35}H_{37}N_3O_2P^+$).

**(2*RS*,4*SR*)-4-(3-Оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбонитрил (*транс*-2.16u)**




*транс*-**2.16u** был получен из азида **2.1u** (0.085 г, 0.40 ммоль) согласно **ОМ1**. Время реакции 5 ч. Выход 0.160 г (77%); *транс*:*цис* 39:61; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.63 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.60 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.8 Гц, 1H, $CH_2$), 1.94–2.00 (м, 1H, $CH_2$), 2.12 (с, 3H, $CH_3$), 2.51–2.58 (м, 2H, $CH_2$), 2.91 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.3, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.93–2.98 (м, 1H, $CH_2$), 4.95–4.98 (м, 1H, CH), 6.84–6.87 (м, 2H, Ar), 7.13–7.16 (м, 3H, Ar), 7.46–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.57–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.88 (м, 6H, $PPh_3$).

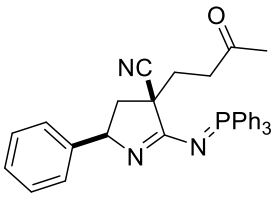
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.9 ($CH_3$), 30.8 ($CH_2$), 40.10 ($CH_2$), 45.9 ($CH_2$), 50.3 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C), 67.5 (CH), 122.2 (CN), 125.8 (2×CH), 126.2 (CH), 127.9 (2×CH), 128.5 ($^2J_{CP}$ = 12

Гц, 6×CH), 128 6 ($^1J_{CP}$ = 97 Гц, 3×C), 132.0 (3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.0 (C), 167.6 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, N=C-N), 207.3 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 17.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 516.2203 $[M + H]^+$ (516.2199 вычислено для $C_{33}H_{31}N_3OP^+$).

**(2*RS*,4*RS*)-4-(3-Оксобутил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбонитрил (*цис*-2.16u)**



*цис*-**2.16u** был получен из азида **2.1u** (0.245 г, 1.16 ммоль) согласно **ОМ2**. Время реакции 5 ч. Выход 0.540 г (90%); *цис*:*транс* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.32 (этилацетат).

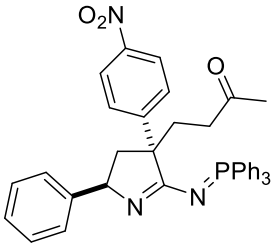
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.15–2.20 (м, 2H, $CH_2$), 2.18 (с, 3H, $CH_3$), 2.50 (ддд, $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.55 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.1, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 2.76 (ддд, $^2J$ = 17.8, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.07 (ддд, $^2J$ = 17.8, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.0 Гц, 1H, $CH_2$), 4.88–4.91 (м, 1H, CH), 6.85–6.88 (м, 2H, Ar), 7.13–7.17 (м, 3H, Ar), 7.46–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.88–7.92 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.85 ($CH_2$), 29.91 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 45.5 ($CH_2$), 50.7 ($^3J_{CP}$ = 20 Гц, C), 68.3 (CH), 122.3 (CN), 125.8 (2×CH), 126.1 (CH), 127.8 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.6 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.9 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.6 (C), 168.2 ($^2J_{CP}$ = 7 Гц, N=C-N), 207.1 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.7.

HRMS (ESI) *m/z*: $[M + H]^+$ ( вычислено для $C_{33}H_{31}N_3OP^+$ 516.2199) 516.2199.

**4-{(2*RS*,4*SR*)-4-(4-нитрофенил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4}бутанон-2 (*транс*-2.16t)**



*транс*-**2.16t** был получен из азида **2.1w** (0.409 г, 1.33 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.560 г (62%); *транс*:*цис* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.78 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 9.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.03 (с, 3H, $CH_3$), 2.38–2.48 (м, 3H, $CH_2$), 2.60–2.67 (м, 1H, $CH_2$), 2.69 (ддд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 6.6, $^5J$ = 2.5 Гц, 1H, $CH_2$), 4.69 (дд, $^3J$ = 9.1, $^3J$ = 6.6 Гц, 1H, CH), 6.90–6.92 (м, 2H, Ar), 7.13–7.18 (м, 3H, Ar), 7.46–7.50 (м, 6H, $PPh_3$), 7.57–7.61 (м, 3H, $PPh_3$), 7.74–7.77 (м, 2H, Ar), 7.82–7.86 (м, 6H, $PPh_3$), 8.16–8.18 (м, 2H, Ar).

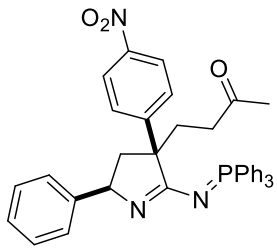
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.8 ($CH_3$), 32.1 ($CH_2$), 40.10 ($CH_2$), 48.1 ($CH_2$), 59.3 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 66.3 (CH), 123.2 (2×CH), 125.8 (CH), 126.0 (2×CH), 127.6 (2×CH), 127.8 (2×CH),

128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.8 (3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.1 (C), 147.2 (C), 153.3 (C), 173.8 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 208.7 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.3.

HRMS (ESI) *m/z*: 612.2406 $[M + H]^+$ (612.2411 вычислено для $C_{38}H_{35}N_3O_3P^+$).

**4-{(2*RS*,4*RS*)-4-(4-нитрофенил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4}бутанон-2 (*цис*-2.16t)**



*цис*-**2.16t** был получен из азида **2.1w** (0.367 г, 1.19 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.320 г (44%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

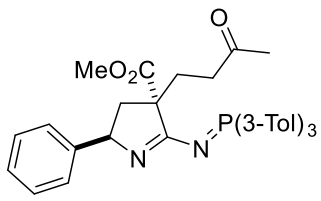
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.05 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.07 (с, 3H, $CH_3$), 2.41–2.58 (м, 3H, $CH_2$), 2.63–2.69 (м, 1H, $CH_2$), 2.70 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.0, $^5J$ = 2.0 Гц, 1H, $CH_2$), 4.93–4.96 (м, 1H, CH), 6.85–6.88 (м, 2H, Ar), 7.10–7.14 (м, 3H, Ar), 7.45–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.55–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.67–7.69 (м, 2H, Ar), 7.78–7.82 (м, 6H, $PPh_3$), 8.06–8.09 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.9 ($CH_3$), 31.8 ($CH_2$), 39.6 ($CH_2$), 48.2 ($CH_2$), 58.9 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 67.2 (CH), 122.7 (2×CH), 125.7 (CH), 125.9 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.1 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.7 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 145.6 (C), 147.3 (C), 154.6 (C), 173.4 ($^2J_{CP}$ = 9 Гц, N=C-N), 208.6 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.9.

HRMS (ESI) *m/z*: 612.2420 $[M + H]^+$ (612.2411 вычислено для $C_{38}H_{35}N_3O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(три(*м*-толил)-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16aa)**



*транс*-**2.16aa** был получен из азида **2.1a** (0.122 г, 0.50 ммоль) и три(*м*-толил)фосфина (0.152 г, 0.50 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.188 г (64%); *транс*:*цис* 89:11; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.48 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.14–2.19 (м, 1H, $CH_2$), 2.26–2.35 (м, 1H, $CH_2$), 2.37 (с, 9H, $CH_3$) 2.48–2.53 (м, 1H, $CH_2$), 2.79 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 4.99–5.01 (м, 1H, CH), 6.85–6.88 (м, 2H, Ph), 7.08–7.13 (м, 3H, Ph), 7.31–7.36 (м, 6H, $PAr_3$), 7.53–7.58 (м, 3H, $PAr_3$), 7.69–7.72 (м, 3H, $PAr_3$).

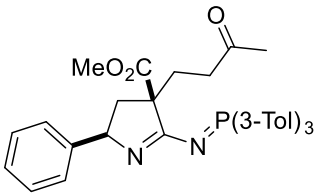
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.5 (3×$CH_3$), 28.8 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 40.0 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.4 (CH), 125.7 (CH), 126.0 (2×CH), 127.7 (2×CH),

128.1 ($^3J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 130.2 ($^2J_{CP}$ = 10 Гц, 3×CH), 132.5 (3×CH), 133.6 ($^2J_{CP}$ = 10 Гц, 3×CH), 138.1 ($^3J_{CP}$ = 12 Гц, 3×C), 147.9 (C), 170.6 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.0 (*C*$O_2$Me), 209.1 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 591.2766 $[M + H]^+$ (591.2771 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(трис(*м*-толил)-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16aa)**




*цис*-**2.16aa** был получен из азида **2.1a** (0.244 г, 1.00 ммоль) и три(*м*-толил)фосфина (0.304 г, 1.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Выход 0.395 г (67%); *цис*:*транс* 98:2; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

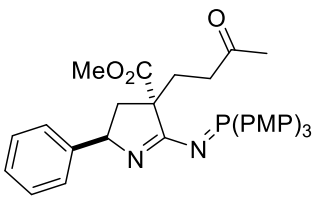
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.15 (с, 3H, $CH_3$), 2.26 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.36–2.41 (м, 2H, $CH_2$), 2.38 (с, 9H, $CH_3$), 2.59 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 2.84 (ддд, $^2J$ = 17.0, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3O$), 4.89–4.91 (м, 1H, CH), 6.92–6.94 (м, 2H, Ph), 7.11–7.15 (м, 3H, Ph), 7.34–7.38 (м, 6H, $PAr_3$), 7.58–7.62 (м, 3H, $PAr_3$), 7.69–7.73 (м, 3H, $PAr_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 21.4 (3×$CH_3$), 27.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 39.8 ($CH_2$), 44.3 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 62.5 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.3 (CH), 125.5 (CH), 126.2 (2×CH), 127.5 (2×CH), 128.0 ($^3J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 130.0 ($^2J_{CP}$ = 10 Гц, 3×CH), 132.3 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.3 ($^2J_{CP}$ = 10 Гц, 3×CH), 137.9 ($^3J_{CP}$ = 12 Гц, 3×C), 147.5 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.9 (*C*$O_2$Me), 208.9 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.6.

HRMS (ESI) *m/z*: 591.2763 $[M + H]^+$ (591.2771 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(три(4-метоксифенил)-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16ab)**




*транс*-**2.16ab** был получен из азида **2.1a** (0.366 г, 1.50 ммоль) и три(4-метоксифенил)фосфина (0.528 г, 1.50 ммоль) согласно **ОМ1**. Выход 0.178 г (19%); *транс*:*цис* 69:31; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.46 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.02 (с, 3H, $CH_3$), 2.12 (ддд, $^2J$ = 13.5, $^3J$ = 11.3, $^3J$ = 4.0 Гц, 1H, $CH_2$), 2.24–2.29 (м, 1H, $CH_2$), 2.33–2.38 (м, 1H, $CH_2$), 2.46–2.51 (м, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 3.77 (с, 3H,

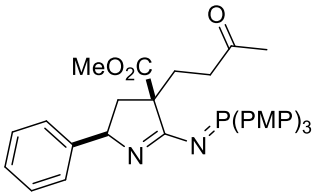
$CH_3O$), 3.85 (с, 3H, $CH_3O$), 4.98–5.01 (м, 1H, CH), 6.85–6.89 (м, 2H, Ar), 7.08–7.14 (м, 3H, Ph), 7.32–7.36 (м, 6H, $PAr_3$), 7.53–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.68–7.75 (м, 3H, $PAr_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 40.0 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.4 (CH), 113.8 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 128.6 (CH), 121.1 ($^1J_{CP}$ = 106 Гц, 3×C), 125.6 (CH), 126.1 (2×CH), 127.6 (2×CH), 134.8 ($^3J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 148.0 (C), 162.2 (3×C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.0 ($CO_2Me$), 209.1 (C=O).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 639.2610 $[M + H]^+$ (639.2618 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_6P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксобутил)-2-фенил-5-[(три(4-метоксифенил)-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16ab)**




*цис*-**2.16ab** был получен из азида **2.1a** (0.490 г, 2.00 ммоль) и три(4-метоксифенил)фосфина (0.705 г, 2.00 ммоль) согласно **ОМ2**. Время реакции 15 ч. Выход 0.838 г (69%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

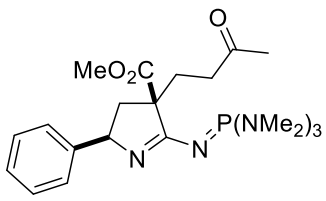
ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.13 (с, 3H, $CH_3$), 2.21 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.24 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.30–2.35 (м, 2H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.80 (ддд, $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.63 (с, 3H, $CH_3O$), 3.85 (с, 9H, $CH_3O$), 4.85–4.87 (м, 1H, CH), 6.89–6.91 (м, 2H, Ph), 6.93–6.96 (м, 6H, $PAr_3$), 7.08–7.13 (м, 3H, Ph), 7.70–7.75 (м, 6H, $PAr_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.0 ($CH_2$), 29.8 ($CH_3$), 40.0 ($CH_2$), 44.3 ($CH_2$), 51.6 ($CH_3O$), 55.3 (3×$CH_3O$), 62.6 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.2 (CH), 113.8 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 128.6 (CH), 121.1 ($^1J_{CP}$ = 106 Гц, 3×C), 125.7 (CH), 126.4 (2×CH), 127.5 (2×CH), 134.8 ($^3J_{CP}$ = 11 Гц, 6×CH), 148.0 (C), 147.6 (C), 162.2 ($^4J_{CP}$ = 3 Гц, 3×C),171.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.2 ($CO_2Me$), 209.3 (C=O).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 13.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 639.2618 $[M + H]^+$ (639.2618 вычислено для $C_{37}H_{40}N_2O_6P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-(2-chlorофенил)-4-(3-оксобутил)-5-[(трис(диметиламино)-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16ad)**




К раствору азида **2.1a** (0.244 г, 1.00 ммоль) в толуоле (15 мл) был добавлен $(NMe_2)_3$ (182 мкл, 1.00 ммоль). После кипячения 7 ч и охлаждения до комнатной температуре к реакционной смеси был добавлен метилвинилкетон (2.00 ммоль, 163 мкл)

одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат → этилацетат – метанол). Выход 0.136 г (30%); коричневое масло; *цис*:*транс* > 99:1; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

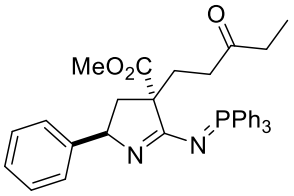
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.07 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.11 (с, 3H, $CH_3$), 2.19 (ддд, $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 11.0, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.31 (ддд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 7.8, $^5J$ = 1.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.33 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.45–2.51 (м, 1H, $CH_2$), 2.63 (д, $^3J_{HP}$ = 10.0 Гц, 18H, $CH_3$), 2.69 (ддд, $^2J$ = 17.2, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.58 (с, 3H, $CH_3O$), 4.98–5.00 (м, 1H, CH), 7.09–7.12 (м, 1H, Ph), 7.19–7.22 (м, 2H, Ph), 7.25–7.28 (м, 2H, Ph).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 27.7 ($CH_2$), 29.7 ($CH_3$), 36.7 ($^2J_{CP}$ = 4 Гц, 6×$CH_3$) 39.1 ($CH_2$), 41.1 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 60.8 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 64.8 (CH), 126.4 (2×CH), 126.6 (CH), 128.0 (2×CH), 144.1 (C), 169.0 ($^2J_{CP}$ = 2 Гц, N=C-N), 173.5 (*C*$O_2$Me), 207.8 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 29.3.

HRMS (ESI) *m/z*: 450.2634 $[M + H]^+$ (450.2629 вычислено для $C_{22}H_{37}N_5O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксопентил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16ae)**




*транс*-**2.16ae** был получен из азида **2.1a** (0.122 г, 0.50 ммоль) и этилвинилкетона (75 мкл, 0.75 ммоль) согласно **ОМ1**. Время реакции 14 ч. Выход 0.206 г (73%); *транс*:*цис* 89:11; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

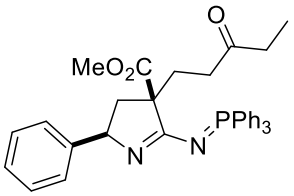
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 0.98 (т, $^3J$ = 7.3 Гц, 3H, $CH_3$), 1.52 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.14–2.24 (м, 1H, $CH_2$), 2.25–2.38 (м, 3H, $CH_2$), 2.41–2.55 (м, 2H, $CH_2$), 2.85 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 5.02–5.06 (м, 1H, CH), 6.86–6.90 (м, 2H, Ar), 7.11–7.17 (м, 3H, Ar), 7.44–7.49 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.58 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100 МГц) $\delta$ = 7.7 ($CH_3$), 28.9 ($CH_2$), 35.6 ($CH_2$), 38.4 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.7 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 68.2 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (2×CH), 127.6 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.5 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.6 (C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 (*C*$O_2$Me), 211.5 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 563.2465 $[M + H]^+$ (563.2458 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксопентил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16ae)**



*цис*-**2.16ae** был получен из азида **2.1a** (0.594 г, 2.43 ммоль) этилвинилкетона (484 мкл, 4.86 ммоль) согласно **OM2**. Время реакции 30 ч. Выход 1.00 г (85%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

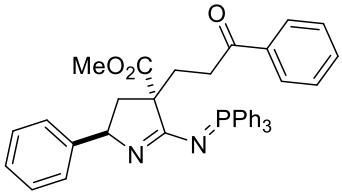
$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.05 (т, $^3J$ = 7.4 Гц, 3H, $CH_3$), 2.30 (дд, $^2J$ = 12.9, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.34 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.39–2.44 (м, 2H, $CH_2$), 2.44 (kv, $^3J$ = 7.4 Гц, 2H, $CH_2$), 2.56 (ддд, $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 11.1, $^3J$ = 4.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.82 (ддд, $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 11.2, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, $CH_2$), 3.66 (с, 3H, $CH_3O$), 4.91–4.93 (м, 1H, CH), 6.93–6.96 (м, 2H, Ar), 7.10–7.16 (м, 3H, Ar), 7.43–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.52–7.55 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.89 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 7.7 ($CH_3$), 27.8 ($CH_2$), 35.5 ($CH_2$), 38.2 ($CH_2$), 44.2 ($CH_2$), 51.4 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.0 (CH), 125.5 (CH), 126.1 (2×CH), 127.4 (2×CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.2 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.8 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.2 (C), 171.1 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 (*C*$O_2$Me), 211.4 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.4.

HRMS (ESI) *m/z*: 563.2446 $[M + H]^+$ (563.2458 вычислено для $C_{35}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-оксо-3-фенилпропил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16af)**



*транс*-**2.16af** был получен из азида **2.1a** (0.244 г, 1.00 ммоль) и фенилвинилкетона (0.264 г, 2.00 ммоль) согласно **OM1**. Время реакции 14 ч. Выход 0.483 г (79%); *транс*:*цис* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.70 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 7.2, 1H, $CH_2$), 2.44 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.7, $^3J$ = 4.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.54 (ддд, $^2J$ = 13.9, $^3J$ = 11.8, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.89 (ддд, $^2J$ = 16.2, $^3J$ = 11.7, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.94–2.99 (м, 2H, $CH_2$), 3.84 (с, 3H, $CH_3O$), 5.11–5.13 (м, 1H, CH), 6.91–6.93 (м, 2H, Ar), 7.12–7.18 (м, 3H, Ar), 7.31–7.35 (м, 2H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.52 (м, 1H, Ar), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.86–7.88 (м, 2H, Ar), 7.89–7.92 (м, 6H, $PPh_3$).

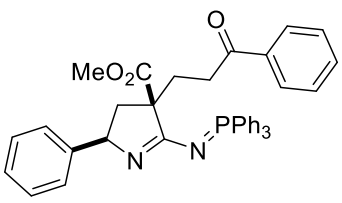
ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 29.3 ($CH_2$), 35.0 ($CH_2$), 43.8 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.3 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.0 (2×CH), 128.2 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 129.3 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.5 (CH),

133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 136.7 (C), 147.6 (C), 170.5 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 175.0 (*C*$O_2$Me), 200.3 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5.

HRMS (ESI) *m/z*: 611.2463 $[M + H]^+$ (611.2458 вычислено для $C_{39}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-оксо-3-фенилпропил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16af)**




*цис*-**2.16af** был получен из азида **2.1a** (0.285 г, 1.17 ммоль) и фенилвинилкетона (0.309 г, 2.35 ммоль) согласно **OM2**. Время реакции 19 ч. Выход 0.544 г (76%); *цис*:*транс* 98:2; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

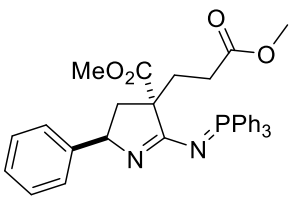
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.42 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, $CH_2$), 2.57 (ддд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.5, $^5J$ = 2.1 Гц, 1H, $CH_2$), 2.61–2.66 (м, 2H, $CH_2$), 3.23–3.28 (м, 1H, $CH_2$), 3.40–3.45 (м, 1H, $CH_2$), 3.70 (с, 3H, $CH_3O$), 5.04–5.06 (м, 1H, CH), 7.02–7.05 (м, 2H, Ar), 7.15–7.18 (м, 1H, Ar), 7.19–7.22 (м, 2H, Ar), 7.36–7.40 (м, 2H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.50–7.52 (м, 1H, Ar), 7.53–7.56 (м, 3H, $PPh_3$), 7.92–7.96 (м, 6H, $PPh_3$), 8.02–8.05 (м, 2H, Ar).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.6 ($CH_2$), 34.7 ($CH_2$), 44.4 ($CH_2$), 51.3 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.1 (CH), 125.4 (CH), 126.0 (2×CH), 127.4 (2×CH), 127.8 (2×CH), 128.0 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 128.1 (2×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.4 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.4 (CH), 132.7 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 136.5 (C), 147.1 (C), 170.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.8 (*C*$O_2$Me), 200.10 (C=O).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 243 МГц) $\delta$ = 15.3.

HRMS (ESI) *m/z*: 611.2466 $[M + H]^+$ (611.2458 вычислено для $C_{39}H_{36}N_2O_3P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-4-(3-метокси-3-оксопропил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16ag)**




*транс*-**2.16ag** был получен из азида **2.1a** (0.950 г, 3.89 ммоль) и метилакрилата (704 мкл, 7.78 ммоль) согласно **OM1**. Время реакции 14 ч. Выход 1.714 г (78%); *транс:цис* 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

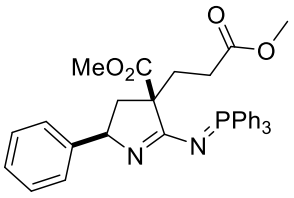
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.55 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.21–2.30 (м, 2H, $CH_2$), 2.42–2.48 (м, 1H, $CH_2$), 2.51–2.56 (м, 1H, $CH_2$), 2.85 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 2.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.62 (с, 3H, $CH_3O$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 5.01–5.04 (м, 1H, CH), 6.87–6.90 (м, 2H, Ar), 7.10–7.16 (м, 3H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.54–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.85–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 30.10 ($CH_2$), 30.3 ($CH_2$), 43.9 ($CH_2$), 51.3 ($CH_3O$), 51.8 ($CH_3O$), 62.2 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 68.3 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.2 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 99 Гц, 3×C), 131.6 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.1 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.6 (C), 170.3 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.2 ($CO_2$Me), 174.6 ($CO_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.2.

HRMS (ESI) *m/z*: 565.2261 $[M + H]^+$ (565.2251 вычислено для $C_{34}H_{34}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-4-(3-метокси-3-оксопропил)-2-фенил-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16ag)**



*цис*-**2.16ag** был получен из азида **2.1a** (0.286 г, 1.17 ммоль) и метилакрилата (212 мкл, 2.35 ммоль) в MeCN при кипячении согласно **OM2**. Время реакции 12 ч. Выход 0.404 г (61%); *цис*:*транс* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

Также *цис*-**2.16ag** был получен из азида **2.1a** (0.286 г, 1.17 ммоль) и метилакрилата (212 мкл, 2.35 ммоль) в MeOH согласно **OM2**. Время реакции 48 ч. Выход 0.437 г (66%); *цис*:*транс* 93:7; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

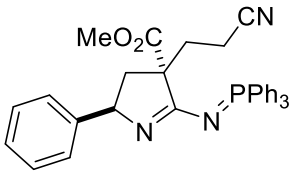
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.31 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.40–2.46 (м, 2H, $CH_2$), 2.48–2.58 (м, 2H, $CH_2$), 2.74–2.79 (м, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 6H, $CH_3O$), 4.92–4.94 (м, 1H, CH), 6.92–6.95 (м, 2H, Ar), 7.11–7.17 (м, 3H, Ar), 7.44–7.48 (м, 6H, $PPh_3$), 7.53–7.57 (м, 3H, $PPh_3$), 7.86–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 28.9 ($CH_2$), 30.10 ($CH_2$), 44.1 ($CH_2$), 51.2 ($CH_3O$), 51.4 ($CH_3O$), 62.3 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.0 (CH), 125.5 (CH), 126.1 (2×CH), 127.4 (2×CH), 128.1 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.4 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.5 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 147.2 (C), 170.9 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.1 ($CO_2$Me), 174.6 ($CO_2$Me).

ЯМР $^{31}$P ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 14.7.

HRMS (ESI) *m/z*: 565.2256 $[M + H]^+$ (565.2251 вычислено для $C_{34}H_{34}N_2O_4P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*SR*)-2-фенил-4-(2-цианоэтил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*транс*-2.16ah)**



*транс*-**2.16ah** был получен из азида **2.1a** (0.244 г, 1.00 ммоль) и акрилонитрила (263 мкл, 4.00 ммоль) в этилацетате согласно **OM1**. Время реакции 96 ч. Выход 0.358 г (67%); *транс:цис* 82:18; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 1.55 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.4 Гц, 1H, $CH_2$), 2.27–2.35 (м, 2H, $CH_2$), 2.48–2.58 (м, 2H, $CH_2$), 2.89 (ддд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 7.7, $^5J$ = 1.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.82 (с, 3H,

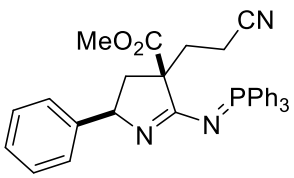
$CH_3O$), 5.05–5.09 (м, 1H, CH), 6.85–6.89 (м, 2H, Ar), 7.14–7.18 (м, 3H, Ar), 7.48–7.52 (м, 6H, $PPh_3$), 7.57–7.61 (м, 3H, $PPh_3$), 7.84–7.90 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.2 ($CH_2$), 31.1 ($CH_2$), 43.8 ($CH_2$), 51.9 ($CH_3O$), 61.7 ($^3J_{CP}$ = 18 Гц, C), 68.3 (CH), 120.2 (CN), 125.7 (2×CH), 125.8 (CH), 127.8 (2×CH), 128.3 ($^2J_{CP}$ = 13 Гц, 6×CH), 128.9 ($^1J_{CP}$ = 97 Гц, 3×C), 131.8 (3×CH), 132.9 ($^3J_{CP}$ = 9 Гц, 6×CH), 147.0 (C), 169.4 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 173.9 ($CO_2Me$).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 16.0.

HRMS (ESI) *m/z*: 532.2157 $[M + H]^+$ (532.2148 вычислено для $C_{33}H_{31}N_3O_2P^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,4*RS*)-2-фенил-4-(2-цианоэтил)-5-[(трифенил-λ$^5$-фосфанилиден)амино]-3,4-дигидро-2*H*-пиррол-4-карбоновой кислоты (*цис*-2.16ah)**




*цис*-**2.16ah** был получен из азида **2.1a** (0.279 г, 1.14 ммоль) и акрилонитрила (132 мкл, 2.00 ммоль) в MeOH согласно **ОМ2**. Время реакции 30 ч. Выход 0.334 г (55%); *цис*:*транс* 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.10 (этилацетат).

ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.28 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.7 Гц, 1H, $CH_2$), 2.39–2.44 (м, 3H, $CH_2$), 2.56–2.65 (м, 1H, $CH_2$), 2.78–2.83 (м, 1H, $CH_2$), 3.66 (с, 3H, $CH_3O$), 4.88–4.91 (м, 1H, CH), 6.87–6.90 (м, 2H, Ar), 7.12–7.16 (м, 3H, Ar), 7.47–7.51 (м, 6H, $PPh_3$), 7.56–7.60 (м, 3H, $PPh_3$), 7.80–7.84 (м, 6H, $PPh_3$).

ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 13.4 ($CH_2$), 30.2 ($CH_2$), 44.6 ($CH_2$), 51.8 ($CH_3O$), 62.0 ($^3J_{CP}$ = 19 Гц, C), 69.1 (CH), 120.5 (CN) 125.9 (CH), 126.2 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.4 ($^2J_{CP}$ = 12 Гц, 6×CH), 129.0 ($^1J_{CP}$ = 100 Гц, 3×C), 131.8 ($^4J_{CP}$ = 2 Гц, 3×CH), 133.0 ($^3J_{CP}$ = 10 Гц, 6×CH), 146.8 (C), 170.10 ($^2J_{CP}$ = 8 Гц, N=C-N), 174.2 ($CO_2Me$).

ЯМР $^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 МГц) $\delta$ = 15.5.

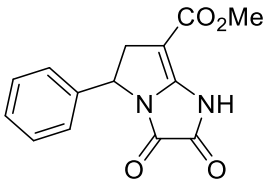
HRMS (ESI) *m/z*: 532.2150 $[M + H]^+$ (532.2148 вычислено для $C_{33}H_{31}N_3O_2P^+$).

### 3.5. Синтез *аза*-гетероциклов 2.20, 2.21, 2.26

#### 3.4.1. Синтез пирроло[1,2-a]имидазолов 2.20 (общая методика)

К 9 мл раствору электрофильного агента - оксаллилхлорида (1.95 ммоль) при охлаждении, по каплям был добавлен раствор иминофосфазена **2.11** (1.77 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (9 мл). Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры и кипятили в течение 30 мин. Раствор охладили до комнатной температуры и оставили на 48 ч для полного выпадения осадка. Осадок отфильтровали на стеклянном пористом фильтре при пониженном давлении.

**Метиловый эфир 2,3-диоксо-5-фенил-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-7-карбоновой кислоты (2.20a)**



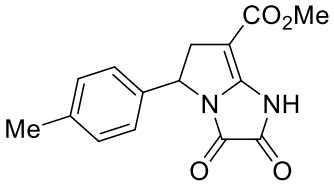
**2.20a** был получен из иминофосфазена **2.1a** (2.00 г, 4.18 ммоль). Выход 0.737 г (65%); белое твердое вещество; т. пл. 245–246 °C (с разложением).

ЯМР $^{1}$H (DMSO-d$_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.66 (дд, $^{2}J$ = 15.4, $^{3}J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.52 (дд, $^{2}J$ = 15.4, $^{3}J$ = 9.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.67 (с, 3H, $OCH_3$), 5.38 (дд, $^{3}J$ = 4.9, $^{3}J$ = 9.5 Гц, 1H, CH), 7.29–7.31 (м, 1H, Ph), 7.33–7.37 (м, 4H, Ph), 12.46 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-d$_6$, 150 МГц) $\delta$ = 40.3 ($^{1}J_{CH}$ = 137 Гц, $CH_2$), 51.4 ($^{1}J_{CH}$ = 147 Гц, $OCH_3$), 57.7 ($^{1}J_{CH}$ = 149 Гц, CH), 89.2 ($C^7$), 126.3 ($^{1}J_{CH}$ = 159 Гц, 2×CH, Ph**)**, 128.2 ($^{1}J_{CH}$ = 161 Гц, CH, Ph), 129.0 ($^{1}J_{CH}$ = 161 Гц, 2×CH, Ph), 139.4 (C, Ph), 144.1 ($C^8$), 153.2 (CO), 161.7 (CO), 163.9 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 273.0871 $[M + H]^+$ (273.0870 вычислено для $C_{14}H_{13}N_2O_4^+$).

**Метиловый эфир 2,3-диоксо-5-(*пара*-толил)-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-7-карбоновой кислоты (2.20b)**



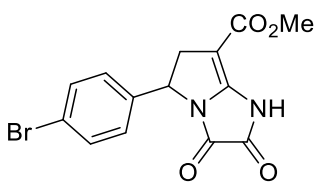
**2.20b** был получен из иминофосфазена **2.11b** (0.820 г, 1.66 ммоль). Выход 0.276 г (58%); белое твердое вещество; т. пл. 220–221 °C (с разложением).

ЯМР $^{1}$H (DMSO-d$_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.29 (с, 3H, $CH_3$), 2.65 (дд, $^{2}J$ = 15.4, $^{3}J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.49 (дд, $^{2}J$ = 15.4, $^{3}J$ = 9.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $OCH_3$), 5.34 (дд, $^{3}J$ = 9.5, $^{3}J$ = 4.9 Гц, 1H, CH), 7.17 (д, $^{3}J$ = 8.1 Гц, 2H, Ar), 7.24 (д, $^{3}J$ = 8.1 Гц, 2H, Ar), 12.41 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-d$_6$, 150 МГц) $\delta$ = 20.7 ($^{1}J_{CH}$ = 127 Гц, $CH_3$), 40.1 ($^{1}J_{CH}$ = 140 Гц, $CH_2$), 51.1 ($^{1}J_{CH}$ = 147 Гц, $OCH_3$), 57.4 ($^{1}J_{CH}$ = 148 Гц, CH), 88.8 ($C^7$), 126.1 ($^{1}J_{CH}$ = 159 Гц, 2×CH**)**, 129.3 ($^{1}J_{CH}$ = 158 Гц, 2×CH), 136.3 (C), 137.3 (C), 144.0 ($C^8$), 152.3 (CO), 161.5 (CO), 163.6 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 287.1026 $[M + H]^+$ (287.1026 вычислено для $C_{15}H_{15}N_2O_4^+$).

**Метиловый эфир 2,3-диоксо-5-(4-бромфенил)-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-7-карбоновой кислоты (2.20c)**



**2.20c** был получен из иминофосфазена **2.11f** (0.962 г, 1.72 ммоль). Выход 0.473 г (78%); белое твердое вещество; т. пл. 250–251 °C (с разложением).

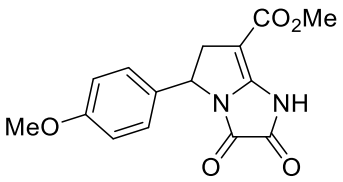
ЯМР $^{1}$H (DMSO-d$_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.66 (дд, $^{2}J$ = 15.4, $^{3}J$ = 5.1 Гц,

1H, $CH_2$), 3.50 (дд, $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 9.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $OCH_3$), 5.38 (дд, $^3J$ = 9.5, $^3J$ = 5.1 Гц, 1H, CH), 7.36 (д, $^3J$ = 8.4 Гц, 2H, Ar), 7.56 (д, $^3J$ = 8.4 Гц, 2H, Ar), 12.41 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 39.9 ($^1J_{CH}$ = 138 Гц, $CH_2$), 51.1 ($^1J_{CH}$ = 147 Гц, $CH_3$), 56.9 ($^1J_{CH}$ = 150 Гц, CH), 88.6 ($C^7$), 121.1 (C), 128.5 ($^1J_{CH}$ = 161 Гц, 2×CH**)**, 131.6 ($^1J_{CH}$ = 166 Гц, 2×CH), 138.6 (C), 144.0 ($C^8$), 153.0 (CO), 161.4 (CO), 163.5 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 350.9955 $[M + H]^+$ (350.9975 вычислено для $C_{14}H_{12}BrN_2O_4^+$).

**Метиловый эфир 2,3-диоксо-5-(4-метоксифенил)-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-7-карбоновой кислоты (2.20d)**



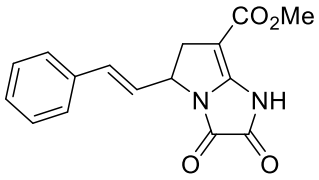

**2.20d** был получен из иминофосфазена **2.11g** (0.900 г, 1.77 ммоль). Выход 0.339 г (63%); белое твердое вещество; т. пл. 210–211 °C (с разложением).

ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.66 (дд, $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.46 (дд, $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 9.4 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $OCH_3$), 3.74 (с, 3H, $OCH_3$), 5.33 (дд, $^3J$ = 9.4, $^3J$ = 4.9 Гц, 1H, CH), 6.91 (д, $^3J$ = 8.8 Гц, 2H, Ar), 7.29 (д, $^3J$ = 8.8 Гц, 2H, CH), 12.39 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 40.1 ($CH_2$), 51.0 ($OCH_3$), 55.1 ($OCH_3$), 57.1 (CH), 88.8 ($C^7$), 114.1 (2×CH**)**, 127.5 (2×CH), 131.1 (C), 143.9 ($C^8$), 152.3 (CO), 159.0 (C), 161.5 (CO), 163.6 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 303.0976 $[M + H]^+$ (303.0975 вычислено для $C_{15}H_{15}N_2O_5^+$).

**Метиловый эфир (*E*)-2,3-диоксо-5-стирил-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-7-карбоновой кислоты (2.20e)**



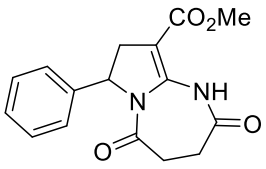

**2.20e** был получен из иминофосфазена **2.11n** (0.900 г, 1.78 ммоль). Выход 0.112 г (21%); белое твердое вещество; т. пл. 181–182 °C (с разложением).

ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.74 (дд, $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.30 (дд, $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 9.3 Гц, 1H, $CH_2$), 3.68 (с, 3H, $CH_3$), 5.01 (ддд, $^3J$ = 9.3, $^3J$ = 7.6, $^3J$ = 4.5 Гц, 1H, $C^5$H), 6.36 (дд, $^3J$ = 15.9, $^3J$ = 7.6 Гц, 1H, CH), 6.70 (д, $^3J$ = 15.9 Гц, 1H, CH), 7.25–7.28 (м, 1H, Ph), 7.33–7.35 (м, 2H, Ph), 7.45–7.46 (м, 2H, Ph), 12.33 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 37.1 ($CH_2$), 51.0 ($OCH_3$), 56.4 (CH), 89.0 ($C^7$), 126.3 (CH), 126.6 (2×CH, Ph**)**, 128.0 (CH, Ph), 128.6 (2×CH, Ph), 131.8 (CH), 135.8 (C, Ph), 143.8 ($C^8$), 153.2 (CO), 161.5 (CO), 163.6 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 299.1027 $[M + H]^+$ (299.1026 вычислено для $C_{16}H_{15}N_2O_4^+$).

**Метиловый эфир 2,5-диоксо-7-фенил -2,3,4,5,7,8-гексагидро-1*H*-пиррол[1,2-*a*][1,3]диазепин-9-карбоновой кислоты (2.21a)**



К 5 мл раствору электрофильного агента - сукцинилхлорида (0.177 г, 1.26 ммоль) в ДХЭ при охлаждении, по каплям был добавлен раствор иминофосфазена **2.11a** (0.500 г, 1.05 ммоль) в ДХЭ (5 мл). Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры и кипятили в течение 3.5 ч. Раствор охладили до комнатной температуры растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 1:1). Выход 0.114 г (36%); бесцветные кристаллы; $R_f$ 0.44 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H (DMSO-$d_6$, 600 МГц) $\delta$ = 2.35 (дд, $^2J$ = 14.8, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, $CH_2$), 2.63–2.71 (м, 2H, $CH_2$), 2.38–3.07 (м, 2H, $CH_2$), 3.26 (дд, $^2J$ = 14.8, $^3J$ = 10.9 Гц, 1H, $CH_2$), 3.66 (с, 3H, $CH_3O$), 5.55 (дд, $^3J$ = 10.9, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, CH), 7.24–7.27 (м, 1H, Ar), 7.30–7.35 (м, 4H, Ar), 10.53 (с, 1H, NH).

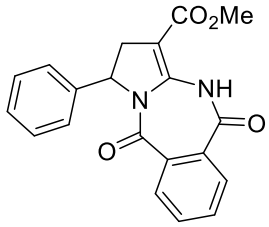
ЯМР $^{13}$C (DMSO-$d_6$, 150 МГц) $\delta$ = 30.4 ($CH_2$), 30.8 ($CH_2$), 33.3 ($CH_2$), 51.3 ($CH_3O$), 59.9 (CH), 86.7 ($C^7$), 125.0 (2×CH), 127.3 (CH), 128.7 (2×CH), 142.7 (C), 145.7 ($C^8$), 167.5 (CO), 169.0 (CO), 170.4 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 301.1188 $[M + H]^+$ (301.1183 вычислено для $C_{16}H_{17}N_2O_4^+$).

### 3.5.2. Синтез пиррол[1,2-*b*][2,4]бензодиазепинов 2.21b–d (общая методика)

К раствору иминофосфазена **2.11** (1.77 ммоль) в 3 мл $CH_2Cl_2$ при охлаждении, по каплям был добавлен раствор электрофильного агента – дихлорида *о*-фталевой кислоты (1.95 ммоль) в 1.5 мл $CH_2Cl_2$. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Раствор охладили до комнатной температуры растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этил ацетат 1:1).

**Метиловый эфир 1-фенил-5,10-диоксо-2,4,5,10-тетрагидро-1*H*-пиррол[1,2-*b*][2,4]бензодиазепин-3-карбоновой кислоты (2.21b)**



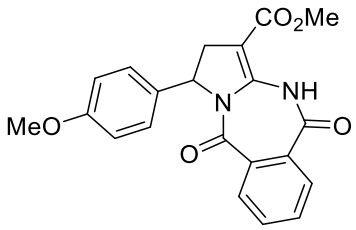
**2.21b** был получен из иминофосфазена **2.11a** (1.00 г, 2.09 ммоль). Выход 0.229 г (31%); желтое твердое вещество, т. пл. 208–209 °C (с разложением); $R_f$ 0.73 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 2.70 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.36 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 10.6 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 5.78 (дд, $^3J$ = 10.6, $^3J$ = 3.5 Гц, 1H, CH), 7.26–7.29 (м, 1H, Ph), 7.34–7.36 (м, 4H, Ph), 7.64–7.69 (м, 2H, Ar), 8.31–8.34 (м, 1H, Ar), 8.43–8.46 (м, 1H, Ar), 11.27 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100 МГц) $\delta$ = 33.0 ($CH_2$), 51.4 ($CH_3O$), 63.6 (CH), 87.8 ($C^7$), 125.3 (2×CH), 127.8 (CH), 128.2 (C), 128.8 (2×CH), 129.4 (C), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (CH), 133.5 (CH), 141.8 (C), 143.8 ($C^8$), 161.7 (CO), 162.2 (CO), 167.7 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 349.1178 $[M + H]^+$ (349.1183 вычислено для $C_{20}H_{17}N_2O_4^+$).

**Метиловый эфир 1-(4-метоксифенил)-5,10-диоксо-2,4,5,10-тетрагидро-1*H*-пиррол[1,2-*b*][2,4]бензодиазепин-3-карбоновой кислоты (2.21c)**



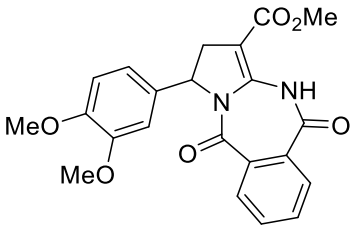

**2.21c** был получен из иминофосфазена **2.11g** (0.800 г, 1.573 ммоль). Выход 0.190 г (32%); желтое твердое вещество, т. пл. 132 °C (с разложением); $R_f$ 0.46 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400 МГц) $\delta$ = 2.70 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, $CH_2$), 3.33 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 10.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 3.79 (с, 3H, $CH_3O$), 5.74 (дд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 3.4 Гц, 1H, CH), 6.85–6.89 (м, 2H, Ar), 7.28–7.32 (м, 2H, CH), 7.63–7.70 (м, 2H, CH), 8.31–8.35 (м, 1H, CH), 8.41–8.46 (м, 1H, CH), 11.26 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100 МГц) $\delta$ = 33.1 ($CH_2$), 51.5 ($CH_3O$), 55.2 ($CH_3O$), 63.2 (CH), 87.9 ($C^7$), 114.2 (2×CH), 126.9 (2×CH), 128.2 (C), 129.5 (C), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (CH), 133.5 (CH), 134.0 (C), 143.8 ($C^8$), 159.2 (C), 161.7 (CO), 162.2 (CO), 167.8 (CO).

HRMS (ESI) *m/z*: 379.1297 $[M + H]^+$ (379.1288 вычислено для $C_{21}H_{19}N_2O_5^+$).

**Метиловый эфир 1-(3,4-диметоксифенил)-5,10-диоксо-2,4,5,10-тетрагидро-1*H*-пиррол[1,2-*b*][2,4]бензодиазепин-3-карбоновой кислоты (2.21d)**




**2.21d** был получен из иминофосфазена **2.11i** (0.200 г, 0.371 ммоль). Выход 0.044 г (29%); желтое твердое вещество, т. пл. 204 °C (с разложением); $R_f$ 0.63 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.70 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 3.6 Гц, 1H, $CH_2$), 3.34 (дд, $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 10.6 Гц, 1H, $CH_2$), 3.78 (с, 3H, $CH_3O$), 3.84 (с, 3H, $CH_3O$), 3.87 (с, 3H, $CH_3O$), 5.73 (дд, $^3J$ = 10.5, $^3J$ = 3.6 Гц, 1H, CH), 6.81 (д, $^3J$ = 8.3 Гц, 1H, Ar), 6.87 (д, $^4J$ = 1.9 Гц, 1H, CH), 6.89 (дд, $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.9 Гц, 1H, CH), 7.64–7.69 (м, 2H, CH), 8.32–8.34 (м, 1H, CH), 8.43–8.44 (м, 1H, CH), 11.26 (с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 33.1 ($CH_2$), 51.4 ($CH_3O$), 55.8 ($CH_3O$), 55.9 ($CH_3O$), 63.4 (CH), 87.8 ($C^7$), 109.1 (CH), 111.3 (CH), 117.4 (CH), 128.2 (C), 129.5 (C), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (CH), 133.5 (CH), 134.5 (C), 143.8 ($C^8$), 148.7 (C), 149.2 (C), 161.8 (CO), 162.2 (CO), 167.8 (CO).

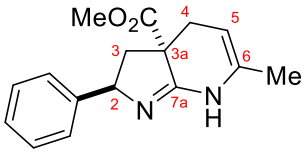
HRMS (ESI) *m/z*: 409.1396 $[M + H]^+$ (409.1394 вычислено для $C_{22}H_{21}N_2O_6^+$).

### 3.5.3. Синтез *транс*- и *цис*-тетрагидро-7-*аза*-индолов 2.26

***транс*-26 (ОМ3):** Раствор иминофосфазена *транс*-**2.16** (1.00 ммоль) в толуоле (10 мл) кипятили в течение 6 ч. Раствор охладили до комнатной температуры, упарили при пониженном давлении. Полученную смесь растворили в этаноле (10 мл) и охладили до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровали и высушили при пониженном давлении.

***цис*-9 (ОМ4):** Раствор иминофосфазена *цис*-**2.16** (1.00 ммоль) в *о*-ксилоле (10 мл) кипятили в течение 6 ч. Раствор охладили до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровали и высушили при пониженном давлении.

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*SR*)-6-метил-2-фенил-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*транс*-2.26a)**



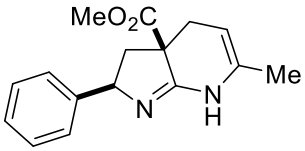

*транс*-**2.26a** был получен из *транс*-**2.16a** (0.450 г, 0.82 ммоль) согласно **ОМ3**. Выход 0.159 г (72%); *транс*:*цис* > 99:1; белое твердое вещество; т. пл. 142–144 °С.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.20 (ушир. с, 3H, $CH_3$), 1.75 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 9.6 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.13–2.17 (м, 1H, $C^4H_2$), 2.78 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.92 (дд, $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $C^4H_2$), 3.77 (с, 3H, $CH_3O$), 4.34–4.36 (м, 1H, $C^5H$), 4.98 (дд, $^3J$ = 9.6 $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^2H$), 7.21–7.24 (м, 1H, Ph), 7.29–7.33 (м, 4H, Ph), 9.55 (ушир. с, 1H, NH).

ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 18.3 ($^1J_{CH}$ = 128 Гц, $CH_3$), 31.6 ($^1J_{CH}$ = 132 Гц, $C^4H_2$), 47.9 ($^1J_{CH}$ = 133 Гц, $C^3H_2$), 52.5 ($^1J_{CH}$ = 148 Гц, $CH_3O$), 55.0 ($C^{3a}$), 68.4 ($^1J_{CH}$ = 141 Гц, $C^2H$), 94.7 ($^1J_{CH}$ = 166 Гц, $C^5H$), 126.7 ($^1J_{CH}$ = 158 Гц, 2×CH, Ph), 126.9 ($^1J_{CH}$ = 161 Гц, CH, Ph), 128.3 ($^1J_{CH}$ = 160 Гц, 2×CH, Ph), 135.8 ($C^6$), 144.9 (C, Ph), 163.8 ($C^{7a}$), 173.1 ($CO_2Me$).

HRMS (ESI) *m/z*: 271.1447 $[M + H]^+$ (271.1441 вычислено для $C_{16}H_{19}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*RS*)-6-метил-2-фенил-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*цис*-2.26a)**



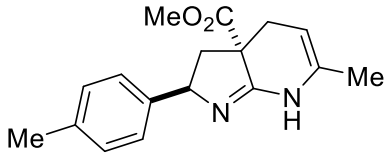

*цис*-**2.26a** был получен из *цис*-**2.16a** (0.830 г, 1.51 ммоль) согласно **ОМ4**. Выход 0.251 г (61%); *цис*:*транс* изолированного вещества > 99:1; белое твердое вещество; т. пл. 195–197 °С (с разложением).

$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.69–1.72 (м, 3H, $CH_3$), 2.23–2.27 (м, 1H, $C^4H_2$), 2.47 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 2.3 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.51 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.7 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.84 (дд, $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $C^4H_2$), 3.41 (с, 3H, $CH_3O$), 4.47–4.49 (м, 1H, $C^5H$), 5.17 (дд, $^3J$ = 8.7, $^3J$ = 2.3 Гц, 1H, $C^2H$), 7.17–7.20 (м, 1H, Ph), 7.26–7.29 (м, 4H, Ph). Сигнал NH протона не наблюдался.

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 19.3 ($CH_3$), 32.5 ($C^4H_2$), 44.0 ($C^3H_2$), 52.1 ($CH_3O$), 53.6 ($C^{3a}$), 67.5 ($C^2H$), 95.3 ($C^5H$), 126.36 (CH), 126.42 (2×CH), 127.9 (2×CH), 136.2 ($C^6$), 144.4 (C), 163.6 ($C^{7a}$), 173.7 ($CO_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 271.1446 $[M + H]^+$ (271,1441 вычислено для $C_{16}H_{19}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*SR*)-16-метил-2-(4-метилфенил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*транс*-2.26b)**



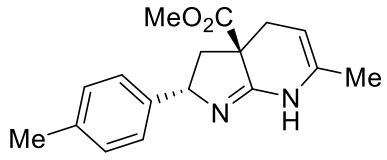

*транс*-**2.26b** был получен из *транс*-**2.16b** (0.700 г, 1.24 ммоль) согласно **ОМ3**. Выход 0.213 г (60%); *транс*:*цис* изолированного вещества > 99:1; бесцветные кристаллы; т. пл. 196–198 °C.

$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.23–1.25 (м, 3H, $CH_3$), 1.74 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 9.6 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.12–2.17 (м, 1H, $C^4H_2$), 2.33 (с, 3H, $CH_3$), 2.76 (дд, $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^3H_2$), 2.92 (дд, $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 6.4 Гц, 1H, $C^4H_2$), 3.77 (с, 3H, $CH_3O$), 4.35–4.37 (м, 1H, $C^5H$), 4.94 (дд, $^3J$ = 9.6 $^3J$ = 6.2 Гц, 1H, $C^2H$), 7.10–7.13 (м, 2H, Ar) 7.20–7.22 (м, 2H, Ar), 8.36–9.60 (ушир. с, 1H, NH).

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 18.4 ($CH_3$), 21.0 ($CH_3$), 31.6 ($C^4H_2$), 47.9 ($C^3H_2$), 52.5 ($CH_3O$), 54.9 ($C^{3a}$), 68.0 ($C^2H$), 94.7 ($C^5H$), 126.6 (2×CH), 128.9 (2×CH), 128.3 ($^1J_{CH}$ = 160 Гц, 2×CH, Ph), 136.0 ($C^6$), 136.4 (C), 141.8 (C), 163.7 ($C^{7a}$), 173.2 ($CO_2$Me).

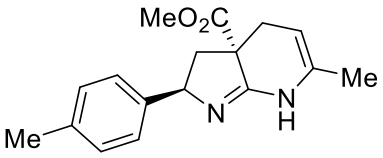
HRMS (ESI) *m/z*: 285.1602 $[M + H]^+$ (285.1597 вычислено для $C_{17}H_{21}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (2*S*,3a*R*)-6-метил-2-(*пара*-толил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*транс*-*S*,*R*-2.26b)**




*транс*-*S*,*R*-**2.26b** был получен из *транс*-*S*,*R*-**2.16b** (0.632 г, 1.12 ммоль) согласно **ОМ3**. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.211 г (66%); *транс*:*цис* 97:3; er 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.34 (этилацетат – метанол 10:1). $[\alpha]_D^{20}$ +189.3 (с 0.78, EtOAc).

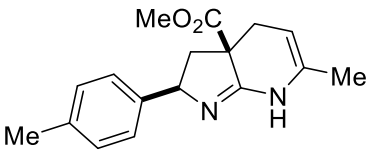
**Метиловый эфир (2*R*,3a*S*)-6-метил-2-(*пара*-толил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*транс*-*R*,*S*-2.26b)**




*транс*-*R*,*S*-**2.26b** был получен из *транс*-*R*,*S*-**2.16b** (0.567 г, 1.01 ммоль) согласно **ОМ3**. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом

колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.167 г (58%); *транс*:*цис* 97:3; er 96:4; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.38 (этилацетат – метанол 10:1). $[\alpha]_D^{20}$ -171.2 (c 0.86, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*RS*)-6-метил-2-(4-метилфенил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*цис*-2.26b)**



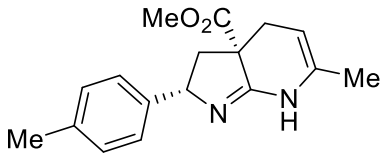

*цис*-**2.26b** был получен из *цис*-**2.16b** (0.250 г, 0.44 ммоль) согласно **ОМ4**. Выход 0.082 г (65%); *цис*:*транс* изолированного вещества > 99:1; белое твердое вещество; т. пл. 233–234 °C (с разложением).

$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.70–1.72 (м, 3H, $CH_3$), 2.23–2.27 (м, 1H, $CH_2$), 2.31 (с, 3H, $CH_3$), 2.44 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 2.2 Гц, 1H, $CH_2$), 2.49 (дд, $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 8.8 Гц, 1H, $CH_2$), 2.83 (дд, $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 6.5 Гц, 1H, $CH_2$), 3.44 (с, 3H, $CH_3O$), 4.46–4.48 (м, 1H, CH), 5.17 (дд, $^3J$ = 8.8, $^3J$ = 2.2 Гц, 1H, CH), 7.07–7.10 (м, 2H, Ar), 7.15–7.17 (м, 2H, Ar). Сигнал NH протона не наблюдался.

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 19.5 ($CH_3$), 21.0 ($CH_3$), 32.6 ($C^4H_2$), 44.0 ($C^3H_2$), 52.1 ($CH_3O$), 53.5 ($C^{3a}$), 67.1 ($C^2H$), 95.5 ($C^5H$), 126.3 (2×CH), 126.7 (2×CH), 135.8 (C), 136.4 ($C^6$), 141.3 (C), 163.6 ($C^{7a}$), 173.7 ($CO_2Me$).

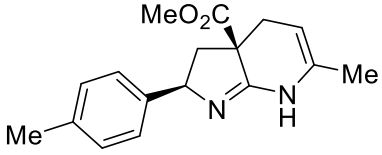
HRMS (ESI) *m/z*: 285.1601 $[M + H]^+$ (285.1597 вычислено для $C_{17}H_{21}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (2*S*,3a*S*)-6-метил-2-(*пара*-толил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*цис*-*S*,*S*-2.26b)**



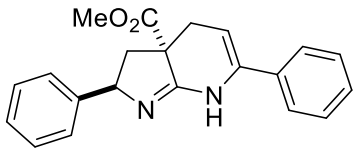

*цис*-*S*,*S*-**2.26b** был получен из *цис*-*S*,*S*-**2.16b** (0.478 г, 0.85 ммоль) согласно **ОМ4**. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.140 г (58%); *цис*:*транс* 98:2; er 99:1; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.32 (этилацетат – метанол 10:1). $[\alpha]_D^{20}$ -37.2 (c 0.16, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*R*,3a*R*)-6-метил-2-(*пара*-толил)-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*цис*-*R*,*R*-2.26b)**




*цис*-*R*,*R*-**2.26b** был получен из *цис*-*R*,*R*-**2.16b** (0.398 г, 0.71 ммоль) согласно **ОМ4**. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.120 г (60%); *цис*:*транс* 97:3; er 97:3; жёлтоватое масло; $R_f$ = 0.27 (этилацетат – метанол 10:1). $[\alpha]_D^{20}$ +38.4 (c 0.32, EtOAc).

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*SR*)-2,6-дифенил-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*транс*-2.26z)**



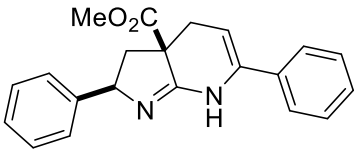
*транс*-**2.26z** был получен из *транс*-**2.16af** (0.176 г, 0.29 ммоль) согласно **ОМ3**. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.055 г (58%); *транс*:*цис* изолированного вещества > 99:1; жёлтое масло; $R_f$ = 0.68 (этилацетат).

$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 1.91 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 9.7 Гц, 1H, C$^3$H$_2$), 2.37 (дд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 2.5 Гц, 1H, C$^4$H$_2$), 2.87 (дд, $^2J$ = 13.0, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, C$^3$H$_2$), 3.20 (дд, $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 7.0 Гц, 1H, C$^4$H$_2$), 3.76 (с, 3H, $CH_3O$), 4.97 (дд, $^3J$ = 9.7, $^3J$ = 6.1 Гц, 1H, C$^2$H), 5.26 (дд, $^3J$ = 7.0 $^3J$ = 2.5, Гц 1H, C$^5$H), 7.23–7.31 (м, 8H, Ph), 7.48–7.50 (м, 2H, Ph). Сигнал NH протона не наблюдался.

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 31.9 (C$^4$H$_2$), 47.2 (C$^3$H$_2$), 52.7 ($CH_3O$), 53.7 (C$^{3a}$), 65.6 (C$^2$H), 98.6 (C$^5$H), 125.3 (2×CH, Ph), 126.2 (2×CH, Ph), 127.1 (CH, Ph), 128.0 (CH, Ph), 128.3 (2×CH, Ph), 128.4 (2×CH, Ph), 136.8 (C$^6$), 141.1 (C, Ph), 143.5 (C, Ph), 163.6 (C$^{7a}$), 172.7 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 333.1597 $[M + H]^+$ (333,1598 вычислено для $C_{21}H_{21}N_2O_2^+$).

**Метиловый эфир (2*RS*,3a*RS*)-2,6-дифенил-2,3,4,7-тетрагидро-3a*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридин-3a-карбоновой кислоты (*цис*-2.26z)**



*цис*-**2.26z** был получен из *цис*-**2.16af** (0.166 г, 0.27 ммоль). Растворитель отогнали при пониженном давлении. Очистку проводили методом колоночной хроматографии ($SiO_2$, петролейный эфир – этилацетат). Выход 0.059 г (65%); *цис*:*транс* изолированного вещества > 99:1; жёлтое масло; $R_f$ = 0.10 (петролейный эфир – этилацетат 1:1).

$^1$H ЯМР ($CDCl_3$, 600 МГц) $\delta$ = 2.41 (дд, $^2J$ = 16.2, $^3J$ = 2.5 Гц, 1H, C$^4$H$_2$), 2.48 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 2.5 Гц, 1H, C$^3$H$_2$), 2.52 (дд, $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 8.4 Гц, 1H, C$^3$H$_2$), 3.02 (дд, $^2J$ = 16.2, $^3J$ = 6.9 Гц, 1H, C$^4$H$_2$), 3.37 (с, 3H, $CH_3O$), 4.93 (дд, $^3J$ = 8.4, $^3J$ = 2.5 Гц, 1H, C$^2$H), 5.09 (дд, $^3J$ = 6.9 $^3J$ = 2.5, Гц 1H, C$^5$H), 7.09–7.12 (м, 2H, Ph), 7.17–7.21 (м, 2H, Ph) 7.25–7.30 (м, 4H, Ph), 7.42–7.44 (м, 2H, Ph). Сигнал NH протона не наблюдался.

$^{13}$C ЯМР ($CDCl_3$, 150 МГц) $\delta$ = 32.8 (C$^4$H$_2$), 44.0 (C$^3$H$_2$), 52.0 ($CH_3O$), 52.8 (C$^{3a}$), 65.7 (C$^2$H), 97.3 (C$^6$H), 125.5 (2×CH, Ph), 126.28 (2×CH, Ph), 126.32 (CH, Ph), 127.8 (2×CH, Ph), 128.0 (CH, Ph), 128.2 (2×CH, Ph), 136.7 (C$^6$), 141.7 (C, Ph), 144.1 (C, Ph), 164.9 (C$^{7a}$), 173.5 (*C*$O_2$Me).

HRMS (ESI) *m/z*: 333.1601 $[M + H]^+$ (333,1598 вычислено для $C_{21}H_{21}N_2O_2^+$).

# ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

**1.** Разработан эффективный однореакторный процесс, основанный на: 1) конденсации Кнёвенагеля, 2) реакции Кори-Чайковского и 3) нуклеофильном раскрытии донорно-акцепторных циклопропанов азид-ионом – и позволяющий получать $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутираты – функционализированные строительные блоки для синтеза *N*-гетероциклов – исходя из коммерчески доступных альдегидов и эфиров цианоуксусной кислоты.

**2.** Разработана каскадная трансформация $\gamma$-азидо-$\alpha$-цианобутиратов и их аналогов в пирролинофосфазены, основанная на реакции Штаудингера и внутримолекулярной *аза*-реакции Виттига между фосфазеновым и нитрильным фрагментами. Синтетические возможности, надёжность и воспроизводимость метода продемонстрированы с использованием представительной серии исходных $\gamma$-азидобутиронитрилов, содержащих арильные, гетарильные, алкенильные заместители в $\gamma$-положении и сложноэфирные, амидные, нитрильные заместители в $\alpha$-положении к нитрильной группе. Выявлены ограничения разработанного метода: 1) при введении в каскад $\gamma$-азидобутиронитрилов, содержащих кето-группу в $\alpha$-положении к нитрильной группе, *аза*-реакция Виттига протекает как взаимодействие фосфазена с карбонильной группой, нитрильная группа не конкурирует в этом процессе; 2) при отсутствии активирующего акцепторного заместителя в $\alpha$-положении к нитрильной группе *аза*-реакция Виттига не протекает.

**3.** Синтетический потенциал полученных пирролинофосфазенов как новых *N*,*N*-бинуклеофилов продемонстрирован с помощью их превращения в полициклические азотсодержащие системы – пирролоимидазолы и пирролодиазепины.

**4.** Разработана стереодивергентная стратегия, основанная на реакциях Штаудингера, Михаэля и *аза*-реакции Виттига и позволяющая трансформировать $\gamma$-азидобутиронитрилы в функционализированные пирролинофосфазены в виде *транс*- или *цис*-изомеров с высокой диастереоселективностью. Установлено, что стереодивергентность достигается при использовании одних и тех же исходных соединений простым варьированием времени добавления одного из реагентов и не требует принципиального изменения условий синтеза. Воспроизводимость метода доказана с помощью синтеза широкой серии пирролинофосфазенов, содержащих карбонильную группу в боковой цепи, что открывает перспективы для формирования аннелированной полициклической системы. Предложена стереохимическая модель, объясняющая наблюдаемую диастереоселективность изученных процессов.

**5.** Предложен метод получения функционализированных тетрагидро-7-*аза*-индолов в виде индивидуальных *транс*- и *цис*- изомеров на основе внутримолекулярной *аза*-реакции Виттига с участием синтезированных пирролинофосфазенов.

**6.** Разработан стереодивергентный метод синтеза полного набора стереоизомеров функционализированных тетрагидро-7-*аза*-индолов исходя из оптически активных донорно-акцепторных циклопропанов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Tukhtaev H.B. Acetylenes and nitriles as unconventional reactants for aza-Wittig reactions / Tukhtaev H.B., Sorokin I.D., Melnikov M.Y., Budynina E.M. // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30 – № 6 – P. 687–696.

2. Тухтаев Х.Б. Реакция *аза*-Виттига как ключевая стадия в синтезе новых N,N-бинуклеофилов из цианоактивированных донорно-акцепторных циклопропанов: дипломная работа / Тухтаев Х.Б. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018. – 90 с.

3. Staudinger H. Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine / Staudinger H., Meyer J. // Helv. Chim. Acta – 1919. – V. 2 – № 1 – P. 635–646.

4. Wamhoff H. Iminophosphoranes: versatile tools in heterocyclic synthesis / Wamhoff H., Richardt G., Stölben S. // Adv. Heterocycl. Chem. – 1995. – V. 64 – P. 159–249.

5. Weitkamp R.F. Phosphorus-containing superbases: recent progress in the chemistry of electron-abundant phosphines and phosphazenes / Weitkamp R.F., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. // Chem. – A Eur. J. – 2021. – V. 27 – № 42 – P. 10807–10825.

6. Palacios F. The aza-Wittig reaction: an efficient tool for the construction of carbon–nitrogen double bonds / Palacios F., Alonso C., Aparicio D., Rubiales G., los Santos J.M. de // Tetrahedron – 2007. – V. 63 – № 3 – P. 523–575.

7. Staudinger H. Über neue organische Phosphorverbindungen IV Phosphinimine / Staudinger H., Hauser E. // Helv. Chim. Acta – 1921. – V. 4 – № 1 – P. 861–886.

8. Barluenga J. Synthesis of reactivity of $\lambda^5$ - phosphazenes. uses as synthetic intermediates / Barluenga J., Palacios F. // Org. Prep. Proced. Int. – 1991. – V. 23 – № 1 – P. 1–65.

9. Lao Z. Catalytic Wittig and aza-Wittig reactions / Lao Z., Toy P.H. // Beilstein J. Org. Chem. – 2016. – V. 12 – № 1 – P. 2577–2587.

10. Xiong J. New facile synthesis of 2-alkylthiopyrimidin-4(3H)-ones by tandem aza-Wittig reaction starting from the Baylis–Hillman adducts / Xiong J., Wei X., Ding M.-W. // Synlett – 2017. – V. 28 – № 09 – P. 1075–1078.

11. Xiong J. One-pot and regioselective synthesis of 3,4-dihydroquinazolines by Sequential Ugi/Staudinger/aza-Wittig reaction starting from functionalized isocyanides / Xiong J., Wei X., Yan Y.-M., Ding M.-W. // Tetrahedron – 2017. – V. 73 – № 38 – P. 5720–5724.

12. Savva A.C. Preparation of blatter radicals via aza-Wittig chemistry: The reaction of N -aryliminophosphoranes with 1-(het)aroyl-2-aryldiazenes / Savva A.C., Mirallai S.I., Zissimou G.A., Berezin A.A., Demetriades M., Kourtellaris A., Constantinides C.P., Nicolaides C., Trypiniotis T., Koutentis P.A. // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82 – № 14 – P. 7564–7575.

13. Subota A.I. Approach to 5-substituted 6,7,8,9-tetrahydro-5H-pyrido[3,2-c]azepines / Subota A.I., Artamonov O.S., Gorlova A., Volochnyuk D.M., Grygorenko O.O. // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58 – № 20 – P. 1989–1991.

14. Xie H. Synthesis of fluorescent trisubstituted oxazoles via a facile tandem Staudinger/aza-Wittig/isomerization reaction / Xie H., Rao Y., Ding M.-W. // Dyes Pigm. – 2017. – V. 139 – P. 440–447.

15. Omran O.A. Iminophosphoranes in Heterocyclic synthesis: a facile synthesis of pyrido[4,3-D]pyrimidine and pyrido[4,3-D][1,3]oxazine derivatives via intermolecular aza-Wittig reactions / Omran O.A., Sayed S.M., Raslan M.A. // J. Heterocycl. Chem. – 2017. – V. 54 – № 2 – P. 1103–1108.

16. Bagryanskaya I. A nitroxide diradical containing a ferrocen-1,1′-diyl-substituted 1,3-diazetidine-2,4-diimine coupler / Bagryanskaya I., Fedin M., Gorbunov D., Gritsan N., Gurskaya L., Kazantsev M., Polienko Y., Stass D., Tretyakov E. // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58 – № 5 – P. 478–481.

17. Akaev A.A. 3-(2-Azidoethyl)oxindoles: Advanced building blocks for one-pot assembly of spiro[pyrrolidine-3,3′-oxindoles] / Akaev A.A., Villemson E. V., Vorobyeva N.S., Majouga A.G., Budynina E.M., Melnikov M.Y. // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82 – № 11 – P. 5689–5701.

18. Lu W.C. Theoretical study of the aza-Wittig reaction $X_3P=NH + O=CHCOOH \rightarrow X_3P=O + HN=CHCOOH$ for X=Cl, H and $CH_3$ / Lu W.C., Sun C.C., Zang Q.J., Liu C.B. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 311 – № 6 – P. 491–498.

19. Xue Y. Theoretical study of the aza-Wittig reactions of $X_3PNH$ (X=H and Cl) with formaldehyde in gas phase and in solution / Xue Y., Xie D., Yan G. // J. Phys. Chem. A – 2002. – V. 106 – № 39 – P. 9053–9058.

20. Lu W.C. Theoretical prediction on efficient formation of imino acid via an aza-Wittig reaction / Lu W.C., Zhang R.Q., Zang Q.J., Wong N.B. // J. Phys. Chem. B – 2003. – V. 107 – № 9 – P. 2061–2067.

21. Cossío F.P. Mechanism and stereoselectivity of the aza-Wittig reaction between phosphazenes and aldehydes / Cossío F.P., Alonso C., Lecea B., Ayerbe M., Rubiales G., Palacios F. // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71 – № 7 – P. 2839–2847.

22. Liao H.-Y. Computational study of the substitution effect on the mechanism for the aza- and arsa-Wittig reactions / Liao H.-Y. // J. Chinese Chem. Soc. – 2011. – V. 58 – № 5 – P. 645–652.

23. Sánchez-González Á. N, P, and As ylides and aza- and arsa-Wittig reactions from topological analyses of electron density / Sánchez-González Á., Melchor S., Dobado J.A., Silvi

B., Andrés J. // J. Phys. Chem. A – 2011. – V. 115 – № 29 – P. 8316–8326.

24. Jarwal N. Theoretical study of the Wittig, aza-Wittig and arsa-Wittig reactions of $Me_3P$=XH ylide (X = CH, N and As) with cyclic ketones in the gas phase and solution phase / Jarwal N., Thankachan P.P. // Comput. Theor. Chem. – 2017. – V. 1114 – P. 65–76.

25. Molina P. Iminophosphoranes: useful building blocks for the preparation of nitrogen-containing heterocycles / Molina P., Vilaplana M.J. // Synthesis – 1994. – V. 1994 – № Spec. Iss. – P. 1197–1218.

26. Shah S. 'Phospha-variations' on the themes of Staudinger and Wittig: phosphorus analogs of Wittig reagents / Shah S., Protasiewicz J.D. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 210 – № 1 – P. 181–201.

27. Fresneda P.M. Application of iminophosphorane-based methodologies for the synthesis of natural products / Fresneda P.M., Molina P. // Synlett – 2004. – V. 2004 – № 1 – P. 1–17.

28. Eguchi S. Recent progress in the synthesis of heterocyclic natural products by the Staudinger/intramolecular aza-Wittig reaction / Eguchi S. // Arkivoc – 2005. – V. 2005 – № 2 – P. 98–119.

29. Palacios F. N-Vinylic phosphazenes. a useful tool for the synthesis of acyclic and heterocyclic compounds / Palacios F., Aparicio D., Rubiales G., Alonso C., los Santos J. de // Curr. Org. Chem. – 2006. – V. 10 – № 18 – P. 2371–2392.

30. Hajos G. Ring closure reactions in heterocyclic systems with implementation of wittig and aza-Wittig reactions / Hajos G., Nagy I. // Curr. Org. Chem. – 2008. – V. 12 – № 1 – P. 39–58.

31. Palacios F. Synthetic applications of intramolecular aza-Wittig reaction for the preparation of heterocyclic compounds / Palacios F., Aparicio D., Rubiales G., Alonso C., los Santos J. de // Curr. Org. Chem. – 2009. – V. 13 – № 8 – P. 810–828.

32. Schwesinger R. No Title / Schwesinger R. // Chimia (Aarau). – 1985. – V. 39 – P. 269.

33. Schwesinger R. Peralkylated polyaminophosphazenes— extremely strong, neutral nitrogen bases / Schwesinger R., Schlemper H. // Angew. Chemie Int. Ed. – 1987. – V. 26 – № 11 – P. 1167–1169.

34. Schwesinger R. How Strong and how hindered can uncharged phosphazene bases be? / Schwesinger R., Hasenfratz C., Schlemper H., Walz L., Peters E. -M, Peters K., Schnering H.G. von // Angew. Chemie Int. Ed. – 1993. – V. 32 – № 9 – P. 1361–1363.

35. Schwesinger R. Novel, very strong, uncharged auxiliary bases; design and synthesis of monomeric and polymer-bound triaminoiminophosphorane bases of broadly varied steric demand / Schwesinger R., Willaredt J., Schlemper H., Keller M., Schmitt D., Fritz H. // Chem. Ber. – 1994. – V. 127 – № 12 – P. 2435–2454.

36. Núñez M.G. Bifunctional iminophosphorane organocatalysts for enantioselective synthesis: Application to the ketimine nitro-Mannich reaction / Núñez M.G., Farley A.J.M., Dixon D.J. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135 – № 44 – P. 16348–16351.

37. Solladié-Cavallo A. The hydroxypinanone as chiral auxiliary in michael additions: an inversion of diastereoselectivity at low concentration of enolate, a substrate-directed approach / Solladié-Cavallo A., Koessler J.-L., Isarno T., Roche D., Andriamiadanarivo R. // Synlett – 1997. – V. 1997 – № 2 – P. 217–218.

38. Solladié-Cavallo A. Two-step synthesis oftrans-2-arylcyclopropane carboxylates with 98-100 % ee by the use of a phosphazene base / Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., Isarno T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – V. 37 – № 12 – P. 1689–1691.

39. Costa A. Synthetic applications of o- and p-halobenzyl sulfones as zwitterionic synthons: preparation of ortho- substituted cinnamates and biarylacetic acids / Costa A., Nájera C., Sansano J.M. // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67 – № 15 – P. 5216–5225.

40. Richter H. Polymer bound 3-hydroxy-2-methylidenepropionic acids. a template for multiple core structure libraries / Richter H., Walk T., Holtzel A., Jung G., Höltzel A., Jung G. // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64 – № 4 – P. 1362–1365.

41. Bensa D. Highly efficient phosphazene base-catalyzed michael addition of β-ketoesters in water / Bensa D., Brunel J.-M., Buono G., Rodriguez J. // Synlett – 2001. – V. 2001 – № 05 – P. 0715–0717.

42. Bensa D. Utilization of nonionic bases in water as a highly efficient organocatalytic system for Michael addition of β-ketoesters / Bensa D., Rodriguez J. // Synth. Commun. – 2004. – V. 34 – № 8 – P. 1515–1533.

43. Bensa D. P-BEMP: A new efficient and commercially available user-friendly and recyclable heterogeneous organocatalyst for the michael addition of 1,3-dicarbonyl compounds / Bensa D., Constantieux T., Rodriguez J. // Synthesis – 2004. – № 6 – P. 923–927.

44. Allais C. Cooperative heterogeneous organocatalysis and homogeneous metal catalysis for the one-pot regioselective synthesis of 2-pyridones / Allais C., Baslé O., Grassot J.-M., Fontaine M., Anguille S., Rodriguez J., Constantieux T. // Adv. Synth. Catal. – 2012. – V. 354 – № 11–12 – P. 2084–2088.

45. Allais C. Metal-free michael-addition-initiated three-component reaction for the regioselective synthesis of highly functionalized pyridines: scope, mechanistic investigations and applications / Allais C., Liéby-Muller F., Rodriguez J., Constantieux T. // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013 – № 19 – P. 4131–4145.

46. Benmaati A. From simple cyclic 1,3-ketoamides to complex spirolactams by supported heterogeneous organocatalysis with PS-BEMP / Benmaati A., Zahmani H.H., Hacini S.,

Menéndez J.C., Bugaut X., Rodriguez J., Constantieux T. // Synth. – 2016. – V. 48 – № 19 – P. 3217–3231.

47. Ballini R. Polystyryl-BEMP as an efficient recyclable catalyst for the nucleophilic addition of nitroalkanes to α,β-unsaturated carbonyl compounds under solvent-free conditions / Ballini R., Barboni L., Castrica L., Fringuelli F., Lanari D., Pizzo F., Vaccaro L. // Adv. Synth. Catal. – 2008. – V. 350 – № 9 – P. 1218–1224.

48. Bonollo S. E-factor minimized protocols for the polystyryl-BEMP catalyzed conjugate additions of various nucleophiles to α,β-unsaturated carbonyl compounds / Bonollo S., Lanari D., Longo J.M., Vaccaro L. // Green Chem. – 2012. – V. 14 – № 1 – P. 164–169.

49. Strappaveccia G. PS-BEMP as a basic catalyst for the phospha-Michael addition to electron-poor alkenes / Strappaveccia G., Bianchi L., Ziarelli S., Santoro S., Lanari D., Pizzo F., Vaccaro L. // Org. Biomol. Chem. – 2016. – V. 14 – № 14 – P. 3521–3525.

50. Pilling A.W.W. Site-isolated base- and acid-mediated michael-initiated cyclization cascades / Pilling A.W.W., Boehmer J., Dixon D.J.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46 – № 28 – P. 5428–5430.

51. Pilling A.W. Site isolated base and acid catalyzed azaspirocyclization cascades / Pilling A.W., Böhmer J., Dixon D.J. // Chem. Commun. – 2008. – № 7 – P. 832.

52. Horwitz M.A. Phosphazene-catalyzed desymmetrization of cyclohexadienones by dithiane addition / Horwitz M.A., Massolo E., Johnson J.S. // Beilstein J. Org. Chem. – 2017. – V. 13 – P. 762–767.

53. Mulet C. Dual role of vinyl sulfonamides as N-nucleophiles and michael acceptors in the enantioselective synthesis of bicyclic δ-sultams / Mulet C., Escolano M., Llopis S., Sanz S., Ramírez de Arellano C., Sánchez-Roselló M., Fustero S., Pozo C. del // Adv. Synth. Catal. – 2018. – V. 360 – № 15 – P. 2885–2893.

54. Kondoh A. Development of chiral ureates as chiral strong brønsted base catalysts / Kondoh A., Ishikawa S., Terada M. // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V. 142 – № 8 – P. 3724–3728.

55. Kondoh A. Brønsted Base-catalyzed formal reductive [3+2] annulation of 4,4,4-trifluorocrotonate and α-iminoketones / Kondoh A., Terada M. // Chem. – A Eur. J. – 2021. – V. 27 – № 2 – P. 585–588.

56. Ivanov K.L. Phosphazenomalonates as catalysts and reactants in (4+3) annulation to acrolein / Ivanov K.L., Melnikov M.Y., Budynina E.M. // Org. Lett. – 2019. – V. 21 – № 12 – P. 4464–4468.

57. Ivanov K.L. Domino Michael/aza-Wittig reaction in the diastereoselective construction of spiro[azepane-4,3′-oxindoles] / Ivanov K.L., Kravtsova A.A., Kirillova E.A., Melnikov M.Y.,

Budynina E.M. // Tetrahedron Lett. – 2019. – V. 60 – № 30 – P. 1952–1955.

58. O'Donnell M.J. Enantioselective solution- and solid-phase synthesis of glutamic acid derivatives via Michael addition reactions / O'Donnell M.J., Delgado F., Domínguez E., Blas J. De, Scott W.L., Domínguez E., Blas J. De, Scott W.L. // Tetrahedron: Asymmetry – 2001. – V. 12 – № 6 – P. 821–828.

59. Lee Y.-J. Highly enantioselective synthesis of (2S)-α-(hydroxymethyl)-glutamic acid by the catalytic michael addition of 2-naphthalen-1-yl-2-oxazoline-4-carboxylic acid tert - butyl ester / Lee Y.-J., Lee J., Kim M.-J., Jeong B.-S., Lee J.-H., Kim T.-S., Lee J., Ku J.-M., Jew S., Park H. // Org. Lett. – 2005. – V. 7 – № 15 – P. 3207–3209.

60. Muratore M.E. Exploiting a novel size exclusion phenomenon for enantioselective acid/base cascade catalysis / Muratore M.E., Shi L., Pilling A.W., Storer R.I., Dixon D.J. // Chem. Commun. – 2012. – V. 48 – № 51 – P. 6351.

61. Goldys A.M. Creation through immobilization: a new family of high performance heterogeneous Bifunctional Iminophosphorane (BIMP) superbase organocatalysts / Goldys A.M., Núñez M.G., Dixon D.J. // Org. Lett. – 2014. – V. 16 – № 24 – P. 6294–6297.

62. Farley A.J.M. Bifunctional iminophosphorane superbases: Potent organocatalysts for enantio- and diastereoselective Michael addition reactions / Farley A.J.M., Jakubec P., Goldys A.M., Dixon D.J. // Tetrahedron – 2018. – V. 74 – № 38 – P. 5206–5212.

63. Farley A.J.M. Bifunctional iminophosphorane catalyzed enantioselective sulfa-michael addition to unactivated α-substituted acrylate esters / Farley A.J.M., Sandford C., Dixon D.J. // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137 – № 51 – P. 15992–15995.

64. Yang J. Enantioselective bifunctional iminophosphorane catalyzed sulfa-Michael addition of alkyl thiols to unactivated β-substituted-α,β-unsaturated esters / Yang J., Farley A.J.M., Dixon D.J. // Chem. Sci. – 2017. – V. 8 – № 1 – P. 606–610.

65. Formica M. Bifunctional iminophosphorane catalysed enantioselective sulfa-Michael addition of alkyl thiols to alkenyl benzimidazoles / Formica M., Sorin G., Farley A.J.M., Díaz J., Paton R.S., Dixon D.J. // Chem. Sci. – 2018. – V. 9 – № 34 – P. 6969–6974.

66. Rozsar D. Bifunctional iminophosphorane-catalyzed enantioselective sulfa-michael addition to unactivated α,β-unsaturated amides / Rozsar D., Formica M., Yamazaki K., Hamlin T.A., Dixon D.J. // J. Am. Chem. Soc. – 2022. – V. 144 – № 2 – P. 1006–1015.

67. Su G. A bifunctional iminophosphorane squaramide catalyzed enantioselective synthesis of hydroquinazolines via intramolecular aza-Michael reaction to α,β-unsaturated esters / Su G., Thomson C.J., Yamazaki K., Rozsar D., Christensen K.E., Hamlin T.A., Dixon D.J. // Chem. Sci. – 2021. – V. 12 – № 17 – P. 6064–6072.

68. Fulton J.L. Asymmetric organocatalytic sulfa-Michael addition to enone diesters /

Fulton J.L., Horwitz M.A., Bruske E.L., Johnson J.S. // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83 – № 6 – P. 3385–3391.

69. Horwitz M.A. Enantio- and diastereoselective organocatalytic conjugate additions of nitroalkanes to enone diesters / Horwitz M.A., Fulton J.L., Johnson J.S. // Org. Lett. – 2017. – V. 19 – № 21 – P. 5783–5785.

70. Liu J.-Y.Y. Quaternary carbon center forming formal [3+3] cycloaddition reaction via bifunctional catalysis: asymmetric synthesis of spirocyclohexene pyrazolones / Liu J.-Y.Y., Zhao J., Zhang J.-L.L., Xu P.-F.F. // Org. Lett. – 2017. – V. 19 – № 7 – P. 1846–1849.

71. Uraguchi D. Chiral tetraaminophosphonium salt-mediated asymmetric direct Henry reaction. / Uraguchi D., Sakaki S., Ooi T. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129 – № 41 – P. 12392–3.

72. Uraguchi D. Chiral organic ion pair catalysts assembled through a hydrogen-bonding network / Uraguchi D., Ueki Y., Ooi T. // Science (80-. ). – 2009. – V. 326 – № 5949 – P. 120–123.

73. Uraguchi D. Controlled assembly of chiral tetraaminophosphonium aryloxide-arylhydroxide(s) in solution / Uraguchi D., Ueki Y., Ooi T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50 – № 16 – P. 3681–3683.

74. Uraguchi D. Highly stereoselective catalytic conjugate addition of acyl anion equivalent to nitroolefins / Uraguchi D., Ueki Y., Ooi T. // Chem. Sci. – 2012. – V. 3 – № 3 – P. 842–845.

75. Uraguchi D. Enantioselective formal α-allylation of nitroalkanes through a chiral iminophosphorane-catalyzed Michael reaction–Julia–Kocienski olefination sequence / Uraguchi D., Nakamura S., Sasaki H., Konakade Y., Ooi T. // Chem. Commun. – 2014. – V. 50 – № 26 – P. 3491–3493.

76. Uraguchi D. Highly stereoselective Michael addition of azlactones to electron-deficient triple bonds under P-spiro chiral iminophosphorane catalysis: Importance of protonation pathway / Uraguchi D., Ueki Y., Sugiyama A., Ooi T. // Chem. Sci. – 2013. – V. 4 – № 3 – P. 1308–1311.

77. Uraguchi D. Highly E-selective and enantioselective michael addition to electron-deficient internal alkynes under chiral iminophosphorane catalysis / Uraguchi D., Yamada K., Ooi T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54 – № 34 – P. 9954–9957.

78. Simón L. Phosphazene catalyzed addition to electron-deficient alkynes: the importance of nonlinear allenyl intermediates upon stereoselectivity / Simón L., Paton R.S. // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82 – № 7 – P. 3855–3863.

79. Uraguchi D. Allenedicarboxylate as a stereochemically labile electrophile for chiral

organic base-catalyzed stereoselective Michael addition / Uraguchi D., Kawai Y., Sasaki H., Yamada K., Ooi T. // Chem. Lett. – 2018. – V. 47 – № 4 – P. 594–597.

80. Uraguchi D. Highly regio-, diastereo-, and enantioselective 1,6- and 1,8-additions of azlactones to di- and trienyl N-acylpyrroles / Uraguchi D., Yoshioka K., Ueki Y., Ooi T. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134 – № 47 – P. 19370–19373.

81. Yamanaka M. Origin of high regio-, diastereo-, and enantioselectivities in 1,6-addition of azlactones to dienyl n -acylpyrroles: a computational study / Yamanaka M., Sakata K., Yoshioka K., Uraguchi D., Ooi T. // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82 – № 1 – P. 541–548.

82. Uraguchi D. Complete diastereodivergence in asymmetric 1,6-addition reactions enabled by minimal modification of a chiral catalyst / Uraguchi D., Yoshioka K., Ooi T. // Nat. Commun. – 2017. – V. 8 – № 1 – P. 14793.

83. Yoshioka K. Unique site-selectivity control in asymmetric Michael addition of azlactone to alkenyl dienyl ketones enabled by P-spiro chiral iminophosphorane catalysis / Yoshioka K., Yamada K., Uraguchi D., Ooi T. // Chem. Commun. – 2017. – V. 53 – № 40 – P. 5495–5498.

84. Uraguchi D. Catalyst-enabled site-divergent stereoselective michael reactions: overriding intrinsic reactivity of enynyl carbonyl acceptors / Uraguchi D., Shibazaki R., Tanaka N., Yamada K., Yoshioka K., Ooi T. // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2018. – V. 57 – № 17 – P. 4732–4736.

85. Takeda T. Development of a chiral bis(guanidino)iminophosphorane as an uncharged organosuperbase for the enantioselective amination of ketones / Takeda T., Terada M. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135 – № 41 – P. 15306–15309.

86. Takeda T. synthesis of bulky aryl group-substituted chiral bis(guanidino)iminophosphoranes as uncharged chiral organosuperbase catalysts / Takeda T., Terada M. // Aust. J. Chem. – 2014. – V. 67 – № 7 – P. 1124.

87. Das S. Enantioselective protonation: hydrophosphinylation of 1,1-vinyl azaheterocycle N-oxides catalyzed by chiral bis(guanidino)iminophosphorane organosuperbase / Das S., Hu Q., Kondoh A., Terada M. // Angew. Chemie – 2021. – V. 133 – № 3 – P. 1437–1442.

88. Gatzenmeier T. The catalytic asymmetric Mukaiyama–Michael reaction of silyl ketene acetals with α,β-unsaturated methyl esters / Gatzenmeier T., Kaib P.S.J.J., Lingnau J.B., Goddard R., List B. // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2018. – V. 57 – № 9 – P. 2464–2468.

89. Naka H. Chiral bisphosphazides as dual basic enantioselective catalysts / Naka H., Kanase N., Ueno M., Kondo Y. // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14 – № 17 – P. 5267–5274.

90. Ueno M. Phosphazene base-promoted halogen–zinc exchange reaction of aryl iodides using diethylzinc / Ueno M., Wheatley A.E.H., Kondo Y. // Chem. Commun. – 2006. – V. 4 – №

33 – P. 3549–3550.

91. Ivanov K.L. Ring opening of donor-acceptor cyclopropanes with the azide ion: a tool for construction of n-heterocycles / Ivanov K.L., Villemson E. V., Budynina E.M., Ivanova O.A., Trushkov I. V., Melnikov M.Y. // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21 – № 13 – P. 4975–4987.

92. Pavlova A.S. Domino Staudinger/aza-Wittig/Mannich Reaction: an approach to diversity of di- and tetrahydropyrrole scaffolds / Pavlova A.S., Ivanova O.A., Chagarovskiy A.O., Stebunov N.S., Orlov N. V., Shumsky A.N., Budynina E.M., Rybakov V.B., Trushkov I. V. // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22 – № 50 – P. 17967–17971.

93. Cornut D. Acid–base modulation of a versatile heteroditopic calix[6]arene based receptor / Cornut D., Marrot J., Wouters J., Jabin I. // Org. Biomol. Chem. – 2011. – V. 9 – № 18 – P. 6373.

94. Tukhtaev H.B. aza-Wittig reaction with nitriles: how carbonyl function switches from reacting to activating / Tukhtaev H.B., Ivanov K.L., Bezzubov S.I., Cheshkov D.A., Melnikov M.Y., Budynina E.M. // Org. Lett. – 2019. – V. 21 – № 4 – P. 1087–1092.

95. Lavoisier T. Practical large scale preparation of activated cyclopropanes / Lavoisier T., Rodriguez J. // Synth. Commun. – 1996. – V. 26 – № 3 – P. 525–530.

96. Gopinath P. Synthesis of functionalized dihydrothiophenes from doubly activated cyclopropanes using tetrathiomolybdate as the sulfur transfer reagent / Gopinath P., Chandrasekaran S. // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76 – № 2 – P. 700–703.

97. Chagarovsky A.O. Reaction of corey ylide with α,β-unsaturated ketones: tuning of chemoselectivity toward dihydrofuran synthesis / Chagarovsky A.O., Budynina E.M., Ivanova O.A., Villemson E. V., Rybakov V.B., Trushkov I. V., Melnikov M.Y. // Org. Lett. – 2014. – V. 16 – № 11 – P. 2830–2833.

98. Pohlhaus P.D. Scope and mechanism for lewis acid-catalyzed cycloadditions of aldehydes and donor−acceptor cyclopropanes: evidence for a stereospecific intimate ion pair pathway / Pohlhaus P.D., Sanders S.D., Parsons A.T., Li W., Johnson J.S. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130 – № 27 – P. 8642–8650.

99. Иванов К.Л. Нуклеофильное раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов азид-ионом в синтезе N-гетероциклов: Дисс. канд. хим. наук / Иванов К.Л. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. – 175 с.

100. Ivanov K.L. One-pot synthesis of γ-azidobutyronitriles and their intramolecular cycloadditions / Ivanov K.L., Tukhtaev H.B., Tukhtaeva F.O., Bezzubov S.I., Melnikov M.Y., Budynina E.M. // Synthesis – 2020. – V. 52 – № 22 – P. 3356–3373.

101. Villemson E. V. Concise approach to pyrrolizino[1,2-b]indoles from indole-derived donor–acceptor cyclopropanes / Villemson E. V., Budynina E.M., Ivanova O.A., Skvortsov

D.A., Trushkov I. V., Melnikov M.Y. // RSC Adv. – 2016. – V. 6 – № 66 – P. 62014–62018.

102. Жмурова И.Н. Инфракрасные спектры мономерных и димерных трихлорфосфазоарилов и фенилдихлорфрсфазоарилов / Жмурова И.Н., Кисиленко А.А., Кирсанов А.В. // Журнал Общей Химии – 1962. – V. 32 – № 8 – P. 2580–2585.

103. Tukhtaev H.B. Time-dependent diastereodivergent michael addition enabled by phosphazenes acting as catalysts and reactants / Tukhtaev H.B., Bezzubov S.I., Tarasenko E.A., Melnikov M.Y., Ivanov K.L., Budynina E.M. // Adv. Synth. Catal. – 2021. – V. 363 – № 22 – P. 5106–5115.

104. Alexandrova A. V. Synthesis of electron-rich sterically hindered P1 phosphazene bases by the staudinger reaction / Alexandrova A. V., Mašek T., Polyakova S.M., Císařová I., Saame J., Leito I., Lyapkalo I.M. // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013 – № 9 – P. 1811–1823.

105. Du H. Organocatalytic enantio- and diastereoselective conjugate addition to nitroolefins: when β-ketoamides surpass β-ketoesters / Du H., Rodriguez J., Bugaut X., Constantieux T. // Chem. – A Eur. J. – 2014. – V. 20 – № 27 – P. 8458–8466.

106. Quintard A. Origin of the enantioselectivity in organocatalytic Michael additions of β-ketoamides to α,β-unsaturated carbonyls: a combined experimental, spectroscopic and theoretical study / Quintard A., Cheshmedzhieva D., Sanchez Duque M.D.M., Gaudel-Siri A., Naubron J.V., Génisson Y., Plaquevent J.C., Bugaut X., Rodriguez J., Constantieux T. // Chem. – A Eur. J. – 2015. – V. 21 – № 2 – P. 778–790.

107. Беккер Х.Органикум / Х. Беккер, В. Бергер – Москва: Мир, 2008. Вып. 4– 488р.

108. Corey E.J. Dimethyloxosulfonium methylide ($(CH_3)_2SOCH_2$) and dimethylsulfonium methylide ($(CH_3)_2SCH_2$). Formation and application to organic synthesis / Corey E.J., Chaykovsky M. // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87 – № 6 – P. 1353–1364.

109. Fraser W. Latent inhibitors. Part 7. Inhibition of dihydro-orotate dehydrogenase by spirocyclopropanobarbiturates / Fraser W., Suckling C.J., Wood H.C.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 – 1990. – № 11 – P. 3137–3144.

110. Sörgel S. Rhodium/chiral diene-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to arylmethylene cyanoacetates / Sörgel S., Tokunaga N., Sasaki K., Okamoto K., Hayashi T. // Org. Lett. – 2008. – V. 10 – № 4 – P. 589–592.

111. Maurya H.K. A convenient synthesis of pyrimidinone and pyrimidine containing bisheteroarenes and analogs / Maurya H.K., Gupta A. // RSC Adv. – 2014. – V. 4 – № 42 – P. 22106–22114.

112. Kharas G.B. Novel copolymers of trisubstituted ethylenes with styrene. II. Halogen ring-substituted methyl 2-cyano-3-phenyl-2-propenoates / Kharas G.B., Wheeler T.S., Eaker J.M., Armatys S.A., Fehringer J.A., Gehant R.M., Glaser E.C., Johnson K.A., Moy P.S.,

Quinting G.R. // J. Macromol. Sci. Part A – 1995. – V. 32 – № sup4 – P. 405–414.

113. Green G.D. The synthesis of polyesters containing a nonrandomly placed highly polar repeating unit / Green G.D., Weinschenk J.I., Mulvaney J.E., Hall H.K. // Macromolecules – 1987. – V. 20 – № 4 – P. 722–726.

114. Yang X. Synthetic and mechanistic studies of metal-free transfer hydrogenations applying polarized olefins as hydrogen acceptors and amine borane adducts as hydrogen donors / Yang X., Fox T., Berke H. // Org. Biomol. Chem. – 2012. – V. 10 – № 4 – P. 852–860.

115. Zhou L. Facile and efficient synthesis of 2-aminoquinoline-3-carboxylic acid derivatives via reductive cyclization of nitro and cyano groups induced by low-valent titanium / Zhou L., Tu S., Shi D., Dai G. // J. Chem. Res. – 1998. – V. 0 – № 7 – P. 398–399.

116. Zhou Y. Synthesis of ethyl 5-cyano-6-hydroxy-2-methyl-4-(1-naphthyl)-nicotinate / Zhou Y., Kijima T., Kuwahara S., Watanabe M., Izumi T. // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49 – № 23 – P. 3757–3761.

117. Motokura K. An acidic layered clay is combined with a basic layered clay for one-pot sequential reactions / Motokura K., Fujita N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127 – № 27 – P. 9674–9675.

118. Texier-Boullet F. Knoevenagel condensation catalysed by aluminium oxide / Texier-Boullet F., Foucaud A. // Tetrahedron Lett. – 1982. – V. 23 – № 47 – P. 4927–4928.

119. Balalaie S. Novel, efficient, and green procedure for the Knoevenagel condensation catalyzed by diammonium hydrogen phosphate in water / Balalaie S., Bararjanian M., Hekmat S., Salehi P. // Synth. Commun. – 2006. – V. 36 – № 17 – P. 2549–2557.

120. Blanco-Ania D. Synthesis of dihydrouracils spiro-fused to pyrrolidines: druglike molecules based on the 2-arylethyl amine scaffold / Blanco-Ania D., Valderas-Cortina C., Hermkens P.H.H., Sliedregt L.A.J.M., Scheeren H.W., Rutjes F.P.J.T., Blanco-Ania D., Valderas-Cortina C., Hermkens P.H.H., Sliedregt L.A.J.M., Scheeren H.W., Rutjes F.P.J.T. // Molecules – 2010. – V. 15 – № 4 – P. 2269–2301.

121. Jacoby D. Regiospecific synthesis of dihydropyrroles / Jacoby D., Celerier J.P., Haviari G., Petit H., Lhommet G. // Synthesis – 1992. – V. 1992 – № 09 – P. 884–887.

122. Yoshimura A. Hypoiodite-mediated cyclopropanation of alkenes / Yoshimura A., Koski S.R., Kastern B.J., Fuchs J.M., Jones T.N., Yusubova R.Y., Nemykin V.N., Zhdankin V. V. // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20 – № 20 – P. 5895–5898.

123. Campaña A.G. Sodium tetramethoxyborate: an efficient catalyst for michael additions of stabilized carbon nucleophiles / Campaña A.G., Fuentes N., Gómez-Bengoa E., Mateo C., Oltra J.E., Echavarren A.M., Cuerva J.M. // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72 – № 21 – P. 8127–8130.

124. Schwarz J.B. Novel cyclopropyl β-amino acid analogues of pregabalin and gabapentin that target the $\alpha_2$-δ protein / Schwarz J.B., Gibbons S.E., Graham S.R., Colbry N.L., Guzzo P.R., Le V.-D., Vartanian M.G., Kinsora J.J., Lotarski S.M., Li Z., Dickerson M.R., Su T.-Z., Weber M.L., El-Kattan A., Thorpe A.J., Donevan S.D., Taylor C.P., Wustrow D.J. // J. Med. Chem. – 2005. – V. 48 – № 8 – P. 3026–3035.

125. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98 – № 7 – P. 5648–5652.

126. Stephens P.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields / Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98 – № 45 – P. 11623–11627.

127. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V. 7 – № 18 – P. 3297.

128. Neese F. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange / Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. // Chem. Phys. – 2009. – V. 356 – № 1–3 – P. 98–109.

129. Neese F. The ORCA program system / Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2 – № 1 – P. 73–78.