ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 56, № 6, с. 927–932

УДК 546.47 + 547.466.33-318 + 547.553.1 + 547.642 + 547.592.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ-1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И *N*,*N*'-(1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(1-АРИЛМЕТАНИМИНАМИ)

© 2020 г. Е.А. Никифорова*, Д. В. Байбародских, Н. Ф. Кириллов, Л. А. Главатских

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», 614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15
**e-mail: vikro@ya.ru*

Поступила в редакцию 30 декабря 2019 г.
После доработки 20 марта 2020 г.
Принята к публикации 22 марта 2020 г.

Реактив Реформатского, образованный из метил-1-бромциклогексанкарбоксилата взаимодействует с *N*,*N*'-(1,4-фенилен)бис(1-арилметаниминами), образуя в результате последовательного нуклеофильного присоединения по двойным углерод-азотным связям субстрата и внутримолекулярной циклизации соответствующих интермедиатов 2,2'-(1,4-фенилен)бис[3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-оны]. Ступенчатое протекание реакции доказывается образованием 2-[4-(арилметилиденамино)фенил]-3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов в случае проведения синтеза при соотношении бис(азометин)–реактив Реформатского 1:1.

Ключевые слова: реакция Реформатского, алициклические реактивы Реформатского, фенилендиамин, основания Шиффа, спироазетидиноны, спиро-β-лактамы.

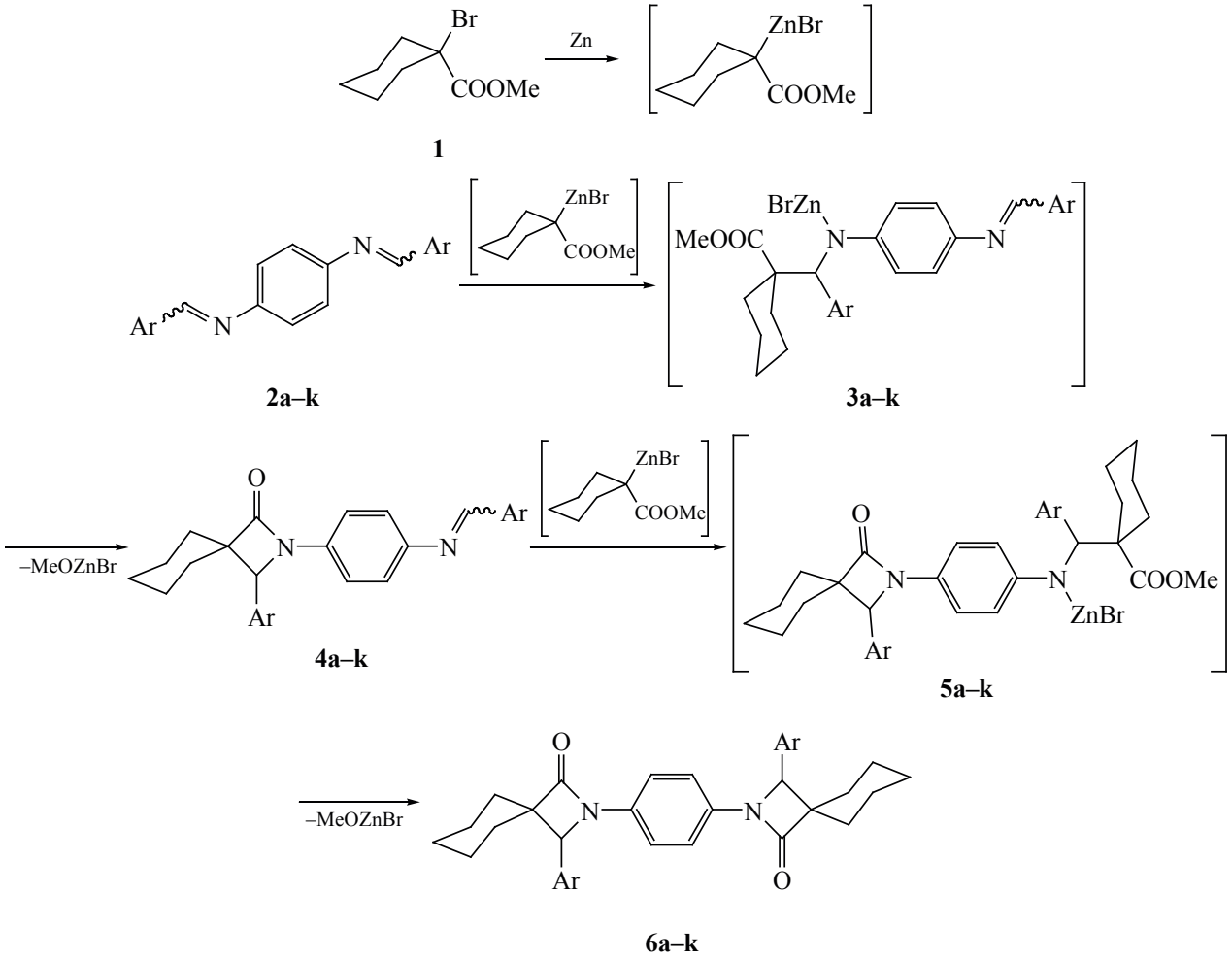
DOI: 10.31857/S0514749220060105

Реактивы Реформатского, полученные из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, присоединяются к двойной углерод-азотной связи оснований Шиффа с последующей циклизацией с образованием спироазетидинонов [1, 2]. Если исходное соединение содержит две двойные связи углерод–азот, возможно получение бис(спироазетидинонов) [3, 4]. Спироазетидин-2-оновый фрагмент входит в состав природных и синтезированных соединений, которые обладают разнообразными видами биологической активности [5]. Соединения с 2 спироазетидиноновыми циклами также обладают биологической активностью [6].

С целью получения новых биологически активных соединений нами было изучено взаимодействие метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты (**1**) с цинком и *N*,*N*'-(1,4-фенилен)-бис(1-арилметаниминами) **2a–k**.

Как показали наши исследования, реактив Реформатского, полученный из бромэфира **1**, присоединяется сначала к одной двойной углерод-азотной связи бис-азометинов **2** с образованием промежуточных соединений **3a–k**. Последние в условиях реакции циклизуются с выделением бромцинкметилата, что приводит к образованию 2-[4-(арилметилиденамино)фенил]-3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов **4a–k**. Далее происходит взаимодействие соединений **4** со второй молекулой цинкорганического реагента, что через промежуточные соединения **5a–k** приводит к образованию 2,2'-(1,4-фенилен)-бис[3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов] **6a–k** (схема 1).

Схема 1.



2–6, Ar = Ph (**a**), 4-$MeOC_6H_4$ (**b**), 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$ (**c**), 3,4-$(OCH_2O)C_6H_3$ (**d**), 4-$Me_2NC_6H_4$ (**e**), 4-$Et_2NC_6H_4$ (**f**), 4-FC_6H_4 (**g**), 4-ClC_6H_4 (**h**), 4-BrC_6H_4 (**i**), 3-ClC_6H_4 (**j**), 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**k**).

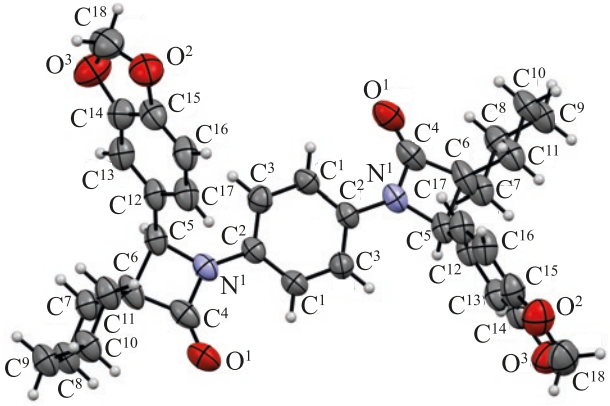
Доказательством ступенчатого протекания реакции служит тот факт, что при проведении взаимодействия с соотношением реагентов бромэфир **1**–бис(азометин) **2g**, **k**, 1:1, были выделены 2-[4-(арилметилиденамино)фенил]-3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-оны **4g**, **k**.

Состав и строение соединений **4g**, **k** и **6a–k** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. В ИК спектрах соединений **4g**, **k** присутствует полоса поглощения при 1744–1727 см$^{-1}$, принадлежащая карбонильной группе лактама. В спектрах ЯМР ^{1}H сигналы метинового протона азетидинонового цикла зафиксированы при 4.69–5.05 м.д. В ИК спектрах соединений **6** присутствуют полосы поглощения в области 1746–1700 см$^{-1}$, в спектрах ЯМР ^{1}H сигналы метиновых протонов азетидиноновых циклов зафиксированы в области 4.57–5.04 м.д.

Присутствие в спектрах ЯМР ^{1}H некоторых соединений **6** двух наборов сигналов говорит о выделении их в виде смеси двух диастереомеров. Для соединения **6d** удалось разделить эти диастереомеры (**A** и **B**). Строение диастереомера **A**, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), приведено на рисунке.

По данным РСА, (R*,R*)-диастереомер соединения **6d** (**A**) кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе ромбической сингонии в виде рацемата. Молекула расположена в частном положении: в независимой части эле-

ментарной ячейки находится ее половина. Вторая половина (на рисунке ее атомы имеют ту же нумерацию) получена действием оси симметрии второго порядка, проходящей через центральное фениленовое кольцо перпендикулярно его плоскости. Циклогексановое кольцо разупорядочено по двум позициям с заселенностью минорной компоненты 0.291(5), обе компоненты находятся в конформации *кресло*. Четырехчленный цикл – плоский в пределах 0.02 Å, диэдральный угол между ним и центральным бензольным циклом равен 7.9°. Специфические укороченные контакты в кристалле отсутствуют.



Общий вид молекулы соединения **6d** (**A**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений **4**, **6** были сняты на ИК-Фурье спектрофотометре Spectrum Two фирмы Perkin Elmer (США) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C этих соединений записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 (Швейцария) [рабочая частота 400 (^{1}H) и 100 (^{13}C) МГц] в $CDCl_3$ (в ДМСО-d_6 для соединения **6f**), внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube (Германия). Температуру плавления измеряли на приборе MP-70 фирмы Mettler Toledo (Швейцария).

РСА соединения **6d** (**A**) выполнен на монокристальном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent, США) с CCD-детектором по стандартной методике (MoK_α-излучение, 295(2) K, φ-сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [7]. Сингония кристалла ($C_{36}H_{36}N_2O_6$, *M* 592.67) ромбическая, пространственная группа *P*bcn, *a* 13.595(5) Å, *b* 14.536(6) Å, *c* 15.621(4) Å, *V* 3086.9(19) Å^3, *Z* 4, $d_{выч}$ 1.275 г/см^3; μ 0.087 мм$^{-1}$. Структура расшифрована с помощью программы Superflip [8] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [9] с графическим интерфейсом OLEX2 [10]. При уточнении атомов водорода использована модель *наездника*. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0683 [для 1565 отражений с $I > 2\sigma(I)$], wR_2 0.2344 (для всех 3742 независимых отражений), *S* 1.018. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1980269 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Исходный метиловый эфир 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты **1** синтезировали последовательным взаимодействием циклогексанкарбоновой кислоты с тионилхлоридом, бромом и метанолом по ранее описанным методикам [11]. *N*,*N*′-(1,4-фенилен)бис(1-арилметанимины) **2** получали взаимодействием *n*-фенилендиамина с соответствующими ароматическими альдегидами по известной методике [12]. Все исходные соединения были синтезированы из коммерчески доступных реагентов (Acros Organics, Alfa Aesar, Sigma Aldrich).

Соединения 4g, k, 6a–k (*общая методика*). Смесь 3 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 20 мл безводного толуола, 2 мл ГМФТА, 3.31 г (15 ммоль) метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты **1** [1.33 г, (6 ммоль) для синтеза соединений **4g**, **k**] и 6 ммоль *N*,*N*′-(1,4-фенилен)бис(1-арилметанимина) **2a–k** кипятили 4 ч, охлаждали, гидролизовали 5%-ной уксусной кислотой, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта безводным сульфатом натрия растворители отгоняли и продукт перекристаллизовывали из этилацетата.

2-{4-[(4-Фторфенил)метилиденамино]фенил}-3-(4-фторфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (4g). Выход 1.34 г (52%), т.пл. 233–235°C. ИК

спектр, ν, см$^{-1}$: 1727 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.04–2.06 м [10H, $(CH_2)_5$], 4.69 с (1H, CH), 7.03 т (2H$_{аром}$, *J* 8.8 Гц), 7.14–7.27 м (8H$_{аром}$), 7.92 д.д (2H$_{аром}$, *J* 8.8, 5.6 Гц), 8.48 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.29, 23.59, 25.34, 27.76, 33.58, 60.07 (C$_{циклогексан}$), 66.05 (CH$_{лактам}$), 115.71, 115.93, 116.00, 116.22, 118.00, 121.96, 122.48, 128.84, 128.92, 130.88, 130.92, 131.09, 131.13, 132.87, 132.90, 133.84, 150.02, 161.50, 163.96, 166.18 (C$_{аром}$), 158.24 (CH=), 170.97 (CO). Найдено, %: C 75.24; H 5.68; N 6.43. $C_{27}H_{24}F_2N_2O$. Вычислено, %: C 75.33; H 5.62; N 6.51.

2-{4-[(2,4-Дихлорфенил)метилиденамино]-фенил}-3-(2,4-дихлорфенил)-2-азаспиро[3.5]-нонан-1-он (4k). Выход 2.01 г (63%), т.пл. (разл.) 248–250°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1744 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.03–2.16 м [10H, $(CH_2)_5$], 5.05 с (1H, CH), 7.15–7.18 м (4H, 1,4-фенилен), 7.03–7.06 м [2H, 2 (2,4-ClC_6H_3)], 7.38 д.д.д [1H, 2 (2,4-ClC_6H_3), *J* 8.4, 1.6, 0.8 Гц], 7.46 д [1H, 2 (2,4-ClC_6H_3), *J* 1.6 Гц], 7.49 д [1H, 2 (2,4-ClC_6H_3), *J* 1.6 Гц], 7.87 д [1H, 2 (2,4-ClC_6H_3), *J* 8.4 Гц], 10.42 д (1H, CH=, *J* 0.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.89, 23.53, 25.47, 28.18, 33.62, 60.74 (C$_{циклогексан}$), 62.62 (CH$_{лактам}$), 117.99, 120.44, 127.43, 127.47, 128.14, 128.40, 129.20, 129.29, 130.01, 130.53, 130.66, 131.26, 131.95, 133.76, 133.92, 134.60 (C$_{аром}$), 170.97 (CO), 188.54 (CH=). Найдено, %: C 61.07; H 4.12; Cl 26.38; N 5.43. $C_{27}H_{22}Cl_4N_2O$. Вычислено, %: C 60.93; H 4.17; Cl 26.64; N 5.26.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис(3-фенил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он) (6a). Выход 2.21 г (73%), т.пл. 269–270°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1728, 1700 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.00–2.06 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.70 с (2H, CH), 7.17 с (4H, 1,4-фенилен), 7.22 д.д (4H, 2 Ph, *J* 7.6, 2.0 Гц), 7.28–7.35 м (6H, 2 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.28, 23.60, 25.40, 27.78, 33.66, 60.00 (C$_{циклогексан}$), 66.71 (C^3), 117.99, 127.30, 128.27, 128.70, 133.94, 135.36 (C$_{аром}$), 171.18 (CO). Найдено, %: C 81.04; H 7.11; N 5.67. $C_{34}H_{36}N_2O_2$. Вычислено, %: C 80.92; H 7.19; N 5.55.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-метоксифенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6b). Выход 2.68 г (79%), т.пл. 244–246°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1738, 1723 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.98–2.04 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 3.79 с (6H, 2 MeO), 4.66 с (2H, CH), 6.85 д [4H, 2 (4-$MeOC_6\underline{H}_4$), *J* 8.8 Гц], 7.13 д [4H, 2 (4-$MeOC_6\underline{H}_4$), *J* 8.8 Гц], 7.16 с (4H, 1,4-фенилен). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.28, 23.59, 25.40, 27.68, 33.54, 59.88 (C$_{циклогексан}$), 55.39 (MeO), 66.32 (C^3), 114.20, 117.99, 127.22, 128.45, 133.91, 159.65 (C$_{аром}$), 171.29 (CO). Найдено, %: C 76.76; H 7.04; N 5.08. $C_{36}H_{40}N_2O_4$. Вычислено, %: C 76.57; H 7.14; N 4.96.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(3,4-диметоксифенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6c). Выход 3.07 г (82%), т.пл. 276–278°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1728 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.03–2.13 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 3.78 с, 3.86 с (12H, 4 MeO), 4.65 с (2H, CH), 6.69 с {2H, 2 [3,4-$(MeO)_2C_6\underline{H}_3$]}, 6.78 д {2H, 2 [3,4-$(MeO)_2C_6\underline{H}_3$], *J* 8.0 Гц}, 6.82 д {2H, 2 [3,4-$(MeO)_2C_6\underline{H}_3$], *J* 8.0 Гц}, 7.18 с (4H, 1,4-фенилен). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.42, 23.64, 25.42, 27.73, 33.62, 60.01 (C$_{циклогексан}$), 56.09, 56.24 (MeO), 66.65 (C^3), 110.53, 111.53, 118.02, 119.95, 127.82, 133.99, 149.21, 149.37 (C$_{аром}$), 175.32 (CO). Найдено, %: C 72.91; H 7.18; N 4.57. $C_{38}H_{44}N_2O_6$. Вычислено, %: C 73.05; H 7.10; N 4.48.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис{3-(бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он} (6d). Выход 2.38 г (67%), т.пл. 238–240°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1724 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.06–2.04 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.59 с, 4.61 с (2H, CH, **A**:**B** = 1:3), 5.94 д.д [4H, 2 (OCH_2O), *J* 6.0, 1.6 Гц], 6.68 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 1.6 Гц], 6.72 д.д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0, 1.6 Гц], 6.76 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0 Гц], 7.17 с, 7.18 с (4H, 1,4-фенилен, **A**:**B** = 1:3). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.35, 23.55, 25.39, 27.62, 33.55, 60.00 (C$_{циклогексан}$), 66.51 (C^3), 101.37 (OCH_2O), 107.49, 108.52, 117.95, 120.83, 129.19, 133.86, 147.68, 148.13 (C$_{аром}$), 171.13 (CO). Найдено, %: C 73.18; H 6.04; N 4.91. $C_{36}H_{36}N_2O_6$. Вычислено, %: C 72.95; H 6.12; N 4.73.

Диастереомер A. Выделено 0.57 г, т.пл. 234–236°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1723 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.06–2.04 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.59 с (2H, CH), 5.95 д.д [4H, 2 (OCH_2O), *J* 4.0, 1.6 Гц], 6.68 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 1.6 Гц], 6.71 д.д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0, 1.6 Гц], 6.77 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0 Гц], 7.17 с (4H, 1,4-фенилен). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.37, 23.58, 25.40, 27.63, 33.58, 60.01 (C$_{циклогексан}$), 66.56 (C^3), 101.39 (OCH_2O), 107.53, 108.53, 117.95, 120.86, 129.24, 133.88, 147.68, 148.13 (C$_{аром}$), 171.11 (CO). Найдено, %: C 73.18; H 6.04; N 4.91. $C_{36}H_{36}N_2O_6$. Вычислено, %: C 72.95; H 6.12; N 4.73.

Диастереомер B. Выделено 1.71 г, т.пл. 270–272°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1732 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.06–2.04 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.62 с (2H, CH), 5.95 д [4H, 2 (OCH_2O), *J* 5.2 Гц], 6.68 с [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$)], 6.71 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0 Гц], 6.77 д [2H, 2 (3,4-$OCH_2OC_6\underline{H}_3$), *J* 8.0 Гц], 7.18 с (4H, 1,4-фенилен). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.38, 23.59, 25.42, 27.65, 33.59, 60.05 ($C_{циклогексан}$), 66.56 (C^3), 101.41 (OCH_2O), 107.54, 108.56, 118.01, 120.88, 129.24, 133.90, 147.73, 148.17 ($C_{аром}$), 171.20 (CO). Найдено, %: C 73.18; H 6.04; N 4.91. $C_{36}H_{36}N_2O_6$. Вычислено, %: C 72.95; H 6.12; N 4.73.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-диметиламинофенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6e). Выход 2.76 г (78%), т.пл. 248–250°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1745,1726 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.00–2.04 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 2.93 с (12H, 2 Me_2N), 4.57 с, 4.61 с (2H, CH, **A**:**B** = 9:1), 6.65 д [4H, 2 (4-$Me_2NC_6\underline{H}_4$), *J* 8.4 Гц], 7.05 д [4H, 2 (4-$Me_2NC_6\underline{H}_4$), *J* 8.4 Гц], 7.15 с, 7.18 с (4H, 1,4-фенилен, **A**:**B** = 9:1). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.29, 23.58, 25.44, 27.64, 33.50, 59.71 ($C_{циклогексан}$), 40.50 (Me_2N), 66.58 (C^3), 112.35, 117.94, 128.18, 133.94, 150.33 ($C_{аром}$), 171.46 (CO). Найдено, %: C 77.09; H 7.96; N 9.62. $C_{38}H_{46}N_4O_2$. Вычислено, %: C 77.25; H 7.85; N 9.48.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-диэтиламинофенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6f). Выход 2.25 г (58%), т.пл. 220–222°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1725 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.92–1.87 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 2.93 т [12H, 2 $(C\underline{H}_3CH_2)_2N$, *J* 6.8 Гц], 3.29 к [8H, 2 $(CH_3C\underline{H}_2)_2N$, *J* 6.8 Гц], 4.76 с, 4.77 с (2H, CH, **A**:**B** = 3:1), 6.61 д [4H, 2 (4-$Et_2NC_6\underline{H}_4$), *J* 8.4 Гц], 7.01 д [4H, 2 (4-$Et_2NC_6\underline{H}_4$), *J* 8.4 Гц], 7.12 с (4H, 1,4-фенилен). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.33 [$(\underline{C}H_3CH_2)_2N$], 21.50, 22.77, 24.66, 26.91, 34.47, 58.62 ($C_{циклогексан}$), 43.36 [$(CH_3\underline{C}H_2)_2N$], 64.88 ($C^3$), 111.05, 117.51, 120.55, 128.01, 133.13, 147.11 ($C_{аром}$), 170.35 (CO). Найдено, %: C 77.79; H 8.53; N 8.84. $C_{42}H_{54}N_4O_2$. Вычислено, %: C 77.98; H 8.41; N 8.66.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-фторфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6g). Выход 2.24 г (69%), т.пл. 269–271°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1726 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.00–2.08 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.69 с (2H, CH), 7.02 д.д [4H, 2 (4-FC_6H_4), *J* 8.8, 8.4 Гц], 7.16 с (4H, 1,4-фенилен), 7.34 д.д [4H, 2 (4-FC_6H_4), *J* 8.4, 5.2 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.60, 22.90, 24.66, 27.08, 32.89, 59.39 ($C_{циклогексан}$), 65.36 (C^3), 115.03, 115.24, 117.31, 128.15, 128.24, 130.41, 130.44, 133.15, 160.81, 163.27 ($C_{аром}$), 170.33 (CO). Найдено, %: C 75.62; H 6.41; N 5.07. $C_{34}H_{34}F_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 75.53; H 6.34; N 5.18.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-хлорфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6h). Выход 2.68 г (78%), т.пл. 280–281°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1737, 1729 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.06–2.06 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.67 с (2H, CH), 7.15 с (4H, 1,4-фенилен), 7.16 д [4H, 2 (4-ClC_6H_4), *J* 8.4 Гц], 7.34 д [4H, 2 (4-ClC_6H_4), *J* 8.4 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.33, 23.59, 25.32, 27.80, 33.60, 60.21 ($C_{циклогексан}$), 66.06 (C^3), 117.98, 128.59, 129.05, 133.82, 133.97, 134.24 ($C_{аром}$), 170.90 (CO). Найдено, %: C 71.37; H 6.06; Cl 12.23; N 4.80. $C_{34}H_{34}Cl_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 71.20; H 5.98; Cl 12.36; N 4.88.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(4-бромфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6i). Выход 3.22 г (81%), т.пл. 253–255°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1739, 1728 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.00–2.06 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.62 с, 4.65 с (2H, CH, **A**:**B** = 3:1), 7.08 д [4H, 2 (4-BrC_6H_4), *J* 8.4 Гц], 7.45 д [4H, 2 (4-BrC_6H_4), *J* 8.4 Гц], 7,12 с, 7.14 с (4H, 1,4-фенилен, **A**:**B** = 3:1). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.29, 23.53, 25.26, 27.74, 33.54, 60.09 ($C_{циклогексан}$), 66.00 (C^3), 117.89, 122.20, 128.91, 131.88, 133.69, 134.48 ($C_{аром}$), 170.72 (CO), [117.89, 122.23, 128.85, 131.92, 133.74, 134.45 ($C_{аром}$), 170.79 (CO)]. Найдено, %: C 61.39; H 5.04; Br 24.33; N 4.17. $C_{34}H_{34}Br_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 61.64; H 5.17; Br 24.12; N 4.23.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(3-хлорфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6j). Выход 2.20 г (64%), т.пл. 227–229°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1728 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.06–2.08 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 4.66 с (2H, CH), 7.16 с (4H, 1,4-фенилен), 7.09–7.28 м [8H, 2 (3-ClC_6H_4)]. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.39, 23.60, 25.34, 27.88, 33.67, 60.32 ($C_{циклогексан}$), 66.08 (C^3), 117.99, 125.40, 127.34, 128.61, 130.08, 133.83, 134.92, 137.71 ($C_{аром}$), 170.85 (CO). Найдено, %: C 70.97; H 5.94; Cl 12.48; N 4.96. $C_{34}H_{34}Cl_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 71.20; H 5.98; Cl 12.36; N 4.88.

2,2'-(1,4-Фенилен)бис[3-(2,4-дихлорфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он] (6k). Выход

2.81 г (73%), т.пл. 278–280°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1746, 1733 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.04–2.19 м [20H, 2 $(CH_2)_5$], 5.02 с, 5.04 с (2H, CH, **A**:**B** = 1:1), 7.03–7.46 м [6H, 2 (2,4-$Cl_2C_6H_3$)], 7.15 с, 7.16 с (4H, 1,4-фенилен, **A**:**B** = 1:1). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.87, 23.52, 25.45, 28.16, 33.60, 60.72 ($C_{циклогексан}$), 62.55 (C^3), [62.61 (C^3)], 117.96, 127.42, 129.32, 129.98, 131.94, 133.70, 133.93, 134.58 ($C_{аром}$), 170.88 (CO), [117.97, 127.46, 129.28, 129.98, 131.94, 133.75, 133.90, 134.58 ($C_{аром}$), 170.95 (CO)]. Найдено, %: C 63.79; H 4.92; Cl 22.24; N 4.22. $C_{34}H_{32}Cl_4N_2O_2$. Вычислено, %: C 63.57; H 5.02; Cl 22.07; N 4.36.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов Н.Ф., Щепин В.В. *ЖОХ*. **2005**, *75*, 629–631. [Kirillov N.F., Shchepin V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2005**, *75*, 590–592.] doi 10.1007/s11176-005-0277-z
2. Щепин В.В., Мелехин В.С., Кириллов Н.Ф. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 1637–1639. [Shchepin V.V., Melekhin V.S., Kirillov N.F. *Russ. J. Org. Chem*. **2007**, *43*, 1632–1634.] doi 10.1134/S1070428007110085
3. Kirillov N.F., Nikiforova E.A., Baibarodskikh D.V., Zakharova T.A., Govorushkin L.S. *J. Chem*. **2019**, Article ID 7496512. doi 10.1155/2019/7496512
4. Jarrahpour A., Ebrahimi E. *Molecules*. **2010**, *15*, 515–531. doi 10.3390/molecules15010515
5. Bari S.S., Bhalla A. *Heterocyclic Scaffolds I. Topics in Heterocyclic Chemistry*, Ed. B. Banik. Berlin, Heidelberg: Springer **2010**, *22*, 49–99. doi 10.1007/7081_2009_8
6. Jarrahpour A., Ebrahimi E., De Clereq E., Sinou V., Latour C., Bouktab L.D., Brunel J.M. *Tetrahedron*. **2011**, *67*, 8699–8704. doi 10.1016/j.tet.2011.09.041
7. *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
8. Palatinus L., Chapuis G. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790. doi 10.1107/S0021889807029238
9. Sheldrick G.M. *Acta Cryst. Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst*. **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726
11. *Beilst*. 4 Autl. Bd. 9. S. 9.
12. Sek D., Siwy M., Bijak K., Grucela-Zajac M., Malecki G., Smolarek K., Bujak L., Mackowski S., Schab-Balcerzak E. *J. Phys. Chem. A*. **2013**, *117*, 10320−10332. doi 10.1021/jp407623u

Interaction of Methyl 1-Bromocyclohexanecarboxylate with Zinc and *N*,*N*'-(1,4-Phenylene)bis(1-arylmethanimines)

E. A. Nikiforova*, D. V. Baibarodskikh, N. F. Kirillov, and L. A. Glavatskykh

Perm State National Research University,614990, Russia, Perm, ul. Bukireva 15
**e-mail: vikro@ya.ru*

Received December 30, 2019; revised March 20, 2020; accepted March 22, 2020

Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate, interacts with *N*,*N*'-(1,4-phenylene)-bis(1-arylmethanimines), with formation as a result of sequential nucleophilic addition at double carbon-nitrogen bonds of the substrate and intramolecular cyclization of the corresponding intermediates 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(3-aryl-2-azaspiro[3.5]nonan-1-ones). The stepwise course of the reaction is proved by the formation of 2-[4-(arylmethylidenamino)phenyl]-3-aryl-2-azaspiro[3.5]nonan-1-ones in the case of carrying out synthesis with the ratio of bis(azomethine)–Reformatsky reagent 1:1.

Keywords: Reformatsky reaction, alicyclic Reformatsky reagents, phenylenediamine, Schiff bases, spiroazetidinones, spiro-β-lactams