

# РЕАКЦИЯ РЕЦИКЛИЗАЦИИ S-, N-СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

© 2023 г. Н. Н. Махмудиярова\*, И. Р. Ишмухаметова

Институт нефтехимии и катализа РАН – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141  
\*e-mail: natali-mnn@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 13.03.2022 г.

Изучена реакция рециклизации тетраоксатиа Spiroалканов и тетраоксатиаоканов с первичными аминами (*o,n*-фторанилины, *m,n*-хлоранилины, *o*-толуидин, *o,n*-анизидины, хлористый аммоний) с получением циклоазадипероксидов под действием кристаллогидрата нитрата самария в качестве катализатора. Показана возможность рециклизации *N*-(*трет*-бутил)гексаоксаазадиспироциклоалканов с ариламинами в соответствующие азатрипероксиды. Установлено, что скорость реакции рециклизации зависит от природы центрального гетероатома в гетероцикле ( $S > N > O$ ).

**Ключевые слова:** катализ, рециклизация, *N*-арилциклоазадипероксиды, первичные амины, циклоазадипероксиды

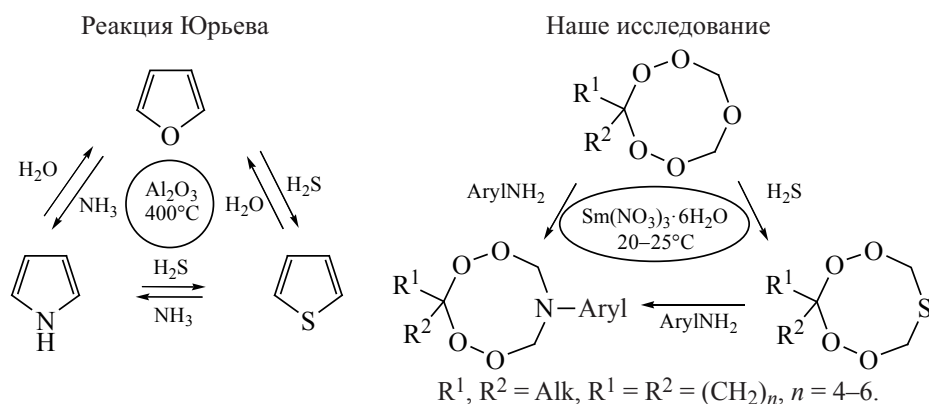
**DOI:** 10.31857/S0514749223010056, **EDN:** PFOVWX

## ВВЕДЕНИЕ

Реакции рециклизации гетероциклических соединений основаны на превращениях, которые протекают с перестройкой гетероциклического скелета при замене кольцевого гетероатома [1]. С теоретической точки зрения эти реакции – сложные преобразования, связанные с раскрытием циклов и циклообразованием. Тем не менее, препаративно они обычно являются одностадийными процессами [2–4]. Реакции рециклизации позволяют прийти к соединениям, труднодоступным при получении другими методами. Хорошо известными примерами реакции рециклизации могут служить именные реакции Юрьева, Цинке–Кенига, Гафнера, Корнфорта, Боултона–Катрицкого, Коста–Сагитуллина [1]. Трансформация цикла обнаружена у подавляющего большинства гетероциклов. С помощью каталитических реакций рециклизации [5–12] по типу реакции Юрьева

были синтезированы ранее неизвестные содержащие гетероатом циклические ди- и трипероксиды с противоопухолевой активностью [8, 7, 10, 11]. Пероксиды обладают широким спектром биологической активности, а именно противомаларийной [13, 14, 15–20], противогельминтной [14, 20–29], противораковой [29–35], противотуберкулезной [36–38], рострегуляторной [39–41] и фунгицидной [42–44]. Нами показана высокая цитотоксическая активность димерных диазагексапероксидов [8], S-содержащих ди- и трипероксидов [10], бензанелированных ди- и трипероксидов [44], а также тетраоксаспиродекандиаминов и тетраоксаазаспиробициклоалканов [45].

Наличие в гетероциклических пентаоксаканах, гептаоксадиспироалканах и азот(сера)содержащих пероксидах геминальных гетероатомов позволяет проводить в присутствии катализаторов на основе переходных или редкоземельных металлов и ну-



кислородных соединений реакцию рециклизации по схеме, сходной со схемой реакции Юрьева [46], при комнатной температуре.

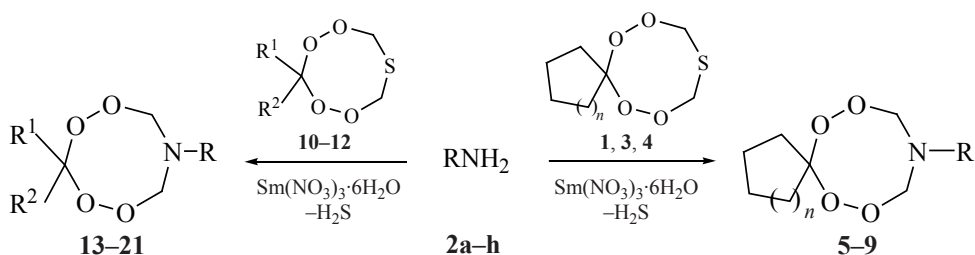
Показано, что азадипероксиды под действием  $\alpha, \omega$ -алкандитиолов и катализатора  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  превращаются с высокими выходами в *N*-арилзамещенные 1,5,3-дитиаазамакрогетероциклы [47]. Осуществленные превращения пентаоксаканов и гептаоксадиспироалканов с нуклеофильными соединениями с получением азот-, сера- и фосфорсодержащих пероксидов [5–12] позволили нам предположить, что циклические *S*-содержащие пероксиды также могут быть вовлечены в реакции с нуклеофильными реагентами, в частности с первичными аминами, с формированием биологически активных азапероксидов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

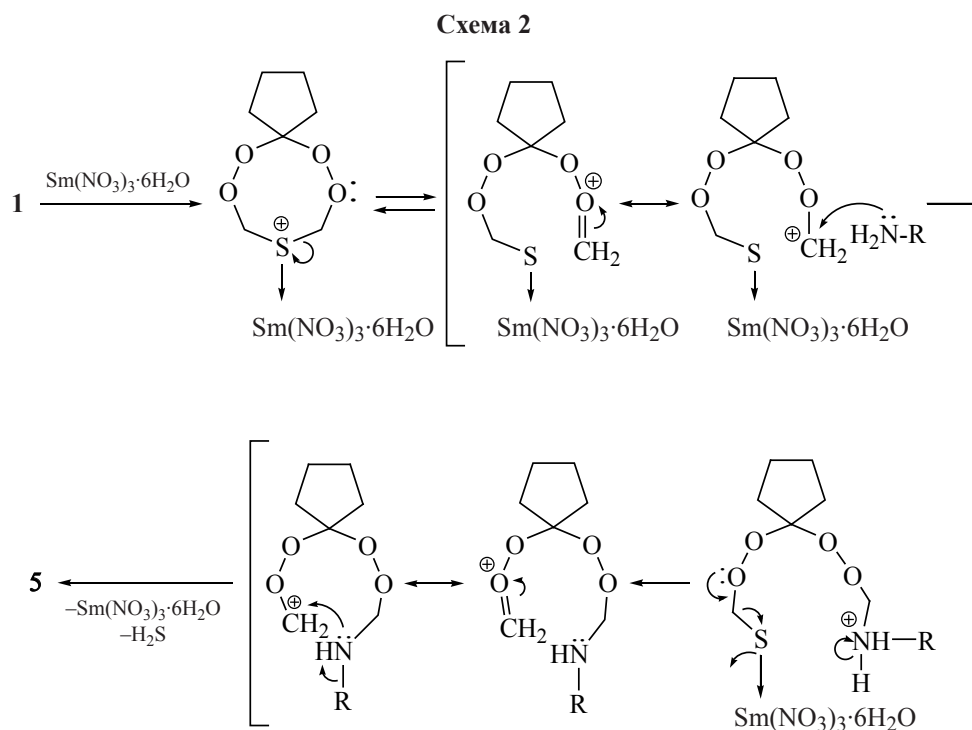
Для проверки нашего предположения мы попытались осуществить реакцию рециклизации тетраоксатиагетероциклов [10] с первичными

аминами в присутствии *Sm*-содержащих катализаторов по аналогии с ранее осуществленной нами каталитической реакцией рециклизации пентаоксаканов с ариламинами, приводящей к *N*-арилтетраоксаспироалканам [5]. Установили, что реакция рециклизации 6,7,11,12-тетраокса-9-тиаспиро[4.7]додекана **1** с *m*-хлоранилином **2a** под действием  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора за 6 ч при комнатной температуре в растворителе ТГФ приводит к целевому азадипероксиду **5** с выходом 92% (схема 1). В отсутствие катализатора не происходит образования целевого продукта. При проведении этой реакции в течение 1 ч наблюдалась практически полная конверсия 6,7,11,12-тетраокса-9-тиаспиро[4.7]додекана **1** (контроль методом ТСХ) с образованием 9-(3-хлорфенил)-6,7,11,12-тетраокса-9-азаспиро[4.7]додекана **5** с выходом 92%. Поэтому все последующие эксперименты проводили в течение 1 ч. В условиях данной реакции, наряду с азапероксидом, выделяется  $\text{H}_2\text{S}$  (зафиксировано по барботеру) (схема 1). Таким образом, приведенный выше при-

Схема 1



$n = 1$  (**1**):  $R = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**5**);  $n = 2$  (**3**):  $R = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**6**),  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**7**),  $\text{HCl}$  (**8**);  $n = 3$  (**4**):  $R = n\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**9**);  $R = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**2a**),  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**2b**),  $m\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**2c**),  $n\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**2d**),  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**2e**),  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**2f**),  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**2g**),  $\text{H}_2\text{Cl}$  (**2h**);  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Hex}$  (**10**):  $R = n\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**13**);  $R^1 = R^2 = \text{Bu}$  (**11**):  $R = n\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**14**);  $R^1 = R^2 = 2,2\text{-Adamantyl}$  (**12**):  $R = m\text{-ClC}_6\text{H}_5$  (**15**),  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**16**),  $o\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**17**),  $n\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**18**),  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**19**),  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**20**),  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**21**).



мер свидетельствует о том, что скорость реакции рециклизации зависит от природы гетероатома в гетероцикле ( $S > O$ ).

В условиях 5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  с использованием ТГФ в течение 1 ч в реакцию с тетраоксатиаспироалканами **3**, **4** вовлекали первичные амины **2a**, **b**, **d**, **h** с получением соответствующих тетраоксаазаспироциклоалканов **6–9** с выходами 86–93%. Реакция рециклизации тетраоксатиоканов **10–12** с первичными аминами **2** позволила осуществить синтез *N*-арилтетраоксазоканов **13–21** с выходами 76–90% (схема 1).

Можно предположить [48–50], что образование циклоазадипероксидов **5** происходит в результате раскрытия тетраоксатиоканового цикла **1** под действием катализатора, последующее нуклеофильное присоединение ариламина **2** к генерируемому в условиях реакции карбкатиону приводит к внутримолекулярной циклизации с формированием молекулы тетраоксаазаспироалкана **5** (схема 2).

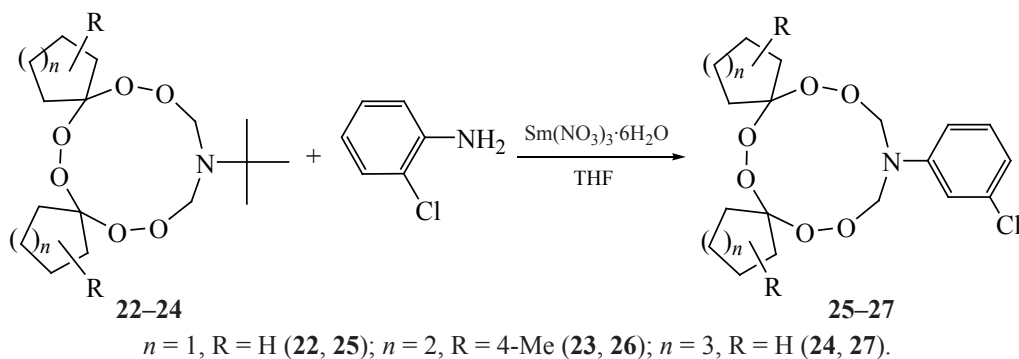
Для изучения влияния на скорость реакции рециклизации природы кольцевого гетероатома в гетероцикле нами изучена реакция 16-(*трет*-бутил)-6,7,13,14,18,19-гексаокса-16-азадиспиро[4.2.4<sup>8.75</sup>]нонадекана **22** с ароматическими аминами. На примере взаимодействия со-

единения **22** с *o*-хлоранилином установили, что в присутствии 5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  в течение 3 ч образуется 16-(*m*-хлорфенил)-6,7,13,14,18,19-гексаокса-16-азадиспиро[4.2.4<sup>8.75</sup>]нонадекан **25** с выходом 69% (схема 3). Подобным образом провели реакцию рециклизации 18-(*трет*-бутил)-3,12-диметил-7,8,15,16,20,21-гексаокса-18-азадиспиро[5.2.-5<sup>9.76</sup>]геникозана **23** и 20-(*трет*-бутил)-8,9,17,18,22,23-гексаокса-20-азадиспиро[6.2.6<sup>10.77</sup>]трикозана **24** с помощью *o*-хлоранилина под действием 5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , позволившую в мягких условиях ( $20^\circ\text{C}$ , 3 ч, ТГФ) осуществить синтез азатрипероксидов **26** и **27** с выходом 65 и 62% соответственно. Эти эксперименты показали, что скорость реакции рециклизации зависит от природы гетероатома в гетероцикле ( $S > N > O$ ). В реакции рециклизации ариламинам легче всего замещать алкиламины, так как у последних константа основности в 2 раза больше, поэтому ариламины легче всего будут отдавать протон.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные ( $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMBC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500 МГц для

Схема 3



ядер  $^1\text{H}$ , 126 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ , если не указано иначе) в  $\text{CDCl}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  по стандартным методикам фирмы Bruker (Германия), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – синапиновая кислота) записаны на масс-спектрометре Bruker Autoflex<sup>TM</sup> III Smartbeam (Германия). Подготовка проб для регистрации масс-спектров проведена по методике «сухой капли»: в отдельной пробирке смешивали растворы матричного и анализируемого веществ (50:1–100:1), после этого каплю раствора наносили на мишень и сушили потоком теплого воздуха. Пробу с мишени переводили в газовую фазу с помощью лазерных импульсов (200 импульсов с частотой 100 Гц). В качестве источника лазерного излучения применяли твердотельный УФ лазер с длиной волны излучения 355 нм. Элементный анализ выполнен на анализаторе фирмы Carlo Erba 1108 (Германия). Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент гексан–EtOAc, 10:1, проявление в парах  $\text{I}_2$ . Для колоночной хроматографии применяли силикагель КСК (100–200 мкм).

Исходные кетоны и анилины использовали фирмы Acros. Тетрагидрофуран, гексан, EtOAc, петролейный эфир,  $\text{Et}_2\text{O}$  (марки «ч») перегоняли перед использованием. Пероксид водорода марки «тех», концентрация 31.6%. Реагенты  $\text{I}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  марки «ч». Синтез *гем*-тетраоксатиоканов и тетраоксатиаспироалканов **1**, **3**, **4**, **10–12** осуществлен согласно описанной методике [10], а синтез *N*-(*трет*-бутил)гексаоксазадиспироциклоалканов **22–24** – согласно методике [6].

**Реакция рециклизации тетраоксатиоканов и тетраоксатиаспироалканов **1**, **3**, **4**, **10–12** с ароматическими аминами **2a–h** в присутствии**

катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, при  $\sim 20^\circ\text{C}$  загружали 10 мл ТГФ, 1.00 ммоль соответствующих тетраоксатиоканов или тетраоксатиаспироалканов, полученных по методике [10], и 0.05 ммоль  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , через 30 мин добавляли 1.00 ммоль соответствующего ариламина **2a–h**. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$  и выпаривали ТГФ. Добавляли 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , смесь промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (4×5 мл). Эфирный слой сушили над  $\text{MgSO}_4$  и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1. Выделяли *N*-содержащие пероксиды **9–15**, **19–21**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали методом ТСХ, элюент гексан–EtOAc, 5:1, проявляли в парах  $\text{I}_2$ .

**9-(3-Хлорфенил)-6,7,11,12-тетраокса-9-азаспиро[4.7]додекан (**5**)**. Выход 0.26 г (92%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [51]. Найдено, %: С 54.63; Н 5.62; Cl 12.40; N 4.88.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$ . Вычислено, %: С 54.65; Н 5.64; Cl 12.41; N 4.90.

**10-(3-Хлорфенил)-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан (**6**)**. Выход 0.27 г (90%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [51]. Найдено, %: С 56.08; Н 6.04; Cl 11.80; N 4.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNO}_4$ . Вычислено, %: С 56.10; Н 6.05; Cl 11.83; N 4.67.

**10-(4-Хлорфенил)-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан (**7**)**. Выход 0.26 г (86%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [51]. Найдено, %: С 56.09; Н 6.04; Cl 11.81; N 4.66.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNO}_4$ . Вычислено, %: С 56.10; Н 6.05; Cl 11.83; N 4.67.

**11-(4-Фторфенил)-8,9,13,14-тетраокса-11-азадиспиро[6.7]тетрадекан (9).** Выход 0.29 г (93%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [51]. Найдено, %: С 60.58; Н 6.76; F 6.37; N 4.70.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FNO}_4$ . Вычислено, %: С 60.60; Н 6.78; F 6.39; N 4.71.

**7-(4-Фторфенил)-3-гексил-3-метил-1,2,4,5,7-тетраоксазокан (13).** Выход 0.25 г (83%), желтое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.86–0.91 м (3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.24–1.35 м (11H,  $\text{H}_2\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.48–1.59 м (2H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 5.18–5.58 м (4H,  $\text{OH}_2\text{CN}$ ), 6.99–7.08 м (4H, HC). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.0, 18.2, 22.5, 24.0, 29.4, 31.6, 33.3, 86.4, 110.9, 115.6 д ( $J$  20.0 Гц), 119.4 д ( $J$  6.0 Гц), 143.3, 158.2 д ( $J$  191.0 Гц). Найдено, %: С 61.31; Н 7.70; F 6.05; N 4.45.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{FNO}_4$ . Вычислено, %: С 61.33; Н 7.72; F 6.06; N 4.47.

**3,3-Дибутил-7-(4-фторфенил)-1,2,4,5,7-тетраоксазокан (14).** Выход 0.26 г (80%), желтое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.86–0.96 м (6H,  $\text{H}_3\text{C}$ ), 1.25–1.45 м (8H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 1.68–1.73 м (4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 5.16–5.57 м (4H,  $\text{OH}_2\text{CN}$ ), 6.95–7.15 м (4H, HC). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.9, 22.8, 25.9, 29.4, 86.5, 112.9, 115.6 д ( $J$  18.0 Гц), 119.4 д ( $J$  6.0 Гц), 143.2, 158.2 д ( $J$  191.0 Гц). Найдено, %: С 62.36; Н 8.00; F 5.79; N 4.27.  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{FNO}_4$ . Вычислено, %: С 62.37; Н 8.00; F 5.80; N 4.28.

**7'-(3-Хлорфенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (15).** Выход 0.30 г (87%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 61.44; Н 6.28; Cl 10.06; N 3.96.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$ . Вычислено, %: С 61.45; Н 6.30; Cl 10.08; N 3.98.

**7'-(4-Хлорфенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (16).** Выход 0.31 г (90%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 61.43; Н 6.27; Cl 10.06; N 3.95.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$ . Вычислено, %: С 61.45; Н 6.30; Cl 10.08; N 3.98.

**7'-(2-Фторфенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (17).** Выход 0.28 г (83%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 64.44; Н 6.60; F 5.64; N 4.16.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FNO}_4$ . Вычислено, %: С 64.46; Н 6.61; F 5.66; N 4.18.

**7'-(4-Фторфенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (18).** Выход 0.29 г

(86%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 64.44; Н 6.59; F 5.65; N 4.16.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FNO}_4$ . Вычислено, %: С 64.46; Н 6.61; F 5.66; N 4.18.

**7'-(2-Метилфенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (19).** Выход 0.29 г (89%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 68.84; Н 7.58; N 4.20.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 68.86; Н 7.60; N 4.23.

**7'-(2-Метоксифенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (20).** Выход 0.29 г (84%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 65.68; Н 7.23; N 4.03.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ . Вычислено, %: С 65.69; Н 7.25; N 4.03.

**7'-(4-Метоксифенил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (21).** Выход 0.30 г (88%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [7]. Найдено, %: С 65.68; Н 7.24; N 4.02.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ . Вычислено, %: С 65.69; Н 7.25; N 4.03.

**Реакция рециклизации *N*-(трет-бутил)гексаоксазадиспироциклоалканов 22–24 с *o*-хлоранилином в присутствии катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .** В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, при  $\sim 20^\circ\text{C}$  загружали 10 мл ТГФ, 1.00 ммоль соответствующего *N*-(трет-бутил)гексаоксазадиспироциклоалкана, полученного по методике [6], и 0.05 ммоль  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , через 30 мин добавляли 1.00 ммоль, 0.12 г *o*-хлоранилина. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$  и выпаривали ТГФ. Добавляли 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , смесь промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (4 $\times$ 5 мл). Эфирный слой сушили над  $\text{MgSO}_4$  и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1. Выделяли *N*-содержащие трипероксиды 25–27, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали методом ТСХ, элюент гексан– $\text{EtOAc}$ , 5:1, проявляли в парах  $\text{I}_2$ .

**16-(2-Хлорфенил)-6,7,13,14,18,19-гексаокса-16-азадиспиро[4.2.4<sup>8</sup>.7<sup>5</sup>]нонадекан (25).** Выход 0.27 г (69%). Спектральные данные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [6]. Найдено, %: С 56.01; Н 6.25; Cl 9.18; N 3.61.

$C_{18}H_{24}ClNO_6$ . Вычислено, %: С 56.03; Н 6.27; Cl 9.19; N 3.63.

**18-(2-Хлорфенил)-3,12-диметил-7,8,15,-16,20,21-гексаокса-18-азадиспиро[5.2.5<sup>9</sup>.7<sup>6</sup>]геникозан (26).** Выход 0.29 г (65%). Спектральные данные ( $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [6]. Найдено, %: С 59.78; Н 7.28; Cl 8.01; N 3.15.  $C_{22}H_{32}ClNO_6$ . Вычислено, %: С 59.79; Н 7.30; Cl 8.02; N 3.17.

**20-(2-Хлорфенил)-8,9,17,18,22,23-гексаокса-20-азадиспиро[6.2.6<sup>10</sup>.7<sup>7</sup>]трикозан (27).** Выход 0.27 г (62%). Спектральные данные ( $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР) согласуются с описанными в литературе [6]. Найдено, %: С 59.77; Н 7.29; Cl 8.00; N 3.15.  $C_{22}H_{32}ClNO_6$ . Вычислено, %: С 59.79; Н 7.30; Cl 8.02; N 3.17.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный нами способ, основанный на реакции рециклизации тетраоксатиоканов с первичными аминами, выступает перспективным для направленного конструирования ранее труднодоступных и практически важных циклических азотсодержащих дипероксидов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН № FMRS-2022-0079.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Махмудиярова Наталия Наильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1952-4173>

Ишмухаметова Ирина Рустамовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7964-5175>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Litvinov V.P. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 39–53.
- Brown D.J. *Mechanisms of Molecular Migrations*. New York: John Wiley and Sons. **1968**, *1*, 209.
- Vardanyan R.S., Hruby V.J. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 557, 557–562. doi 10.1515/HSC.2011.025
- Babaev E.V. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 519, 519–526.
- Makhmudiyarova N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*. **2016**, *72*, 3277–3281. doi 10.1016/j.tet.2016.04.055
- Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Tyumkina T.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3161–3164. doi 10.1016/j.tetlet.2018.07.010
- Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhametov K.Sh., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*. **2018**, *74*, 1749–1758. doi 10.1016/j.tet.2018.01.045
- Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Dzhemileva L.U., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 18923–18929. doi 10.1039/c9ra02950h
- Махмудиярова Н.Н., Шангараев К.Р., Мещерякова Е.С., Тюмкина Т.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ХГС*. **2019**, *55*, 1111–1119. doi 10.1007/s10593-019-02586-3
- Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Molecules*. **2020**, *25*, 1874. doi 10.3390/molecules25081874
- Махмудиярова Н.Н., Ишмухаметова И.Р., Джемилева Л.У., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 746–752. doi 10.1134/s1070428020050115
- Махмудиярова Н.Н., Ишмухаметова И.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *Докл. Акад. наук*. **2020**, *491*, 93–100. doi 10.31857/S2686953520040044
- Efferth T. *Biotechnol. Adv.* **2018**, *36*, 1730–1737. doi 10.1016/j.biotechadv.2018.01.001
- Solaja B.A., Terzic N., Pocsfalvi G., Gerena L., Tinant B., Opsenica D., Milhous W. K. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3331–3336. doi 10.1021/jm020891g
- D'Alessandro S., Scaccabarozzi D., Signorini L., Perego F., Ilboudo D.P., Ferrante P., Delbue S. *Microorganisms*. **2020**, *8*, 1. doi 10.3390/microorganisms8010085
- Efferth T., Romero M.R., Wolf D.G., Stamminger T., Marin J.J.G., Marschall M. *Clin. Infect. Dis.* **2008**, *47*, 804–811. doi 10.1086/591195
- Frohlich T., Reiter C., Saeed M.E.M., Hutterer C., Hahn F., Leidenberger M., Friedrich O., Kappes B., Marschall M., Efferth T., Tsogoeva S.B. *ACS Med. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 534–539. doi 10.1021/acsmchemlett.7b00412
- Ghorai P., Dussault P.H., Hu C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2401–2404. doi 10.1021/ol800657m

19. Wang X., Dong Y., Wittlin S., Charman S.A., Chiu F.C.K., Chollet J., Katneni K., Mannila J., Morizzi J., Ryan E., Scheurer C., Steuten J., Santo T.J., Snyder C., Vennerstrom J.L. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 2547–2555. doi 10.1021/jm400004u
20. Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 8700–8711. doi 10.1021/jm3009184
21. Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Keiser J. *Biorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 5175–5181. doi 10.1016/j.bmc.2015.02.010
22. Brecht K., Kirchhofer C., Bouitbir J., Trapani F., Keiser J., Krahenbuhl S. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 4880. doi 10.3390/ijms20194880
23. Wu J.B., Wang X.F., Chiu F.C.K., Haberli C., Shackelford D.M., Ryan E., Kamaraj S., Bulbule V.J., Wallick A.I., Dong Y.X., White K.L., Davis P.H., Charman S.A., Keiser J., Vennerstrom J.L. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 3723–3736. doi 10.1021/acs.jmedchem.0c00069
24. Fisher L.C., Blackie M.A.L. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2014**, *14*, 123–135. doi 10.2174/1389557514666140123144942
25. Hao H.D., Wittlin S., Wu Y.K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 23, 7605–7619. doi 10.1002/chem.201300076
26. Jefford C.W. *Curr. Top. Med. Chem.* **2012**, *12*, 373–399. doi 10.2174/156802612799362940
27. Keiser J., Ingram K., Vargas M., Chollet J., Wang X.F., Dong Y.X., Vennerstrom J.L. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2012**, *56*, 1090–1092. doi 10.1128/AAC.05371-11
28. Kuster T., Kriegel N., Stadelmann B., Wang X.F., Dong Y.X., Vennerstrom J.L., Keiser J., Hemphill A. *Int. J. Antimicrob. Agents.* **2014**, *43*, 40–46.
29. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Plovaisky A.I., Terent'ev A.O. *Molecules.* **2017**, *22*, 1881. doi 10.3390/molecules22111881
30. Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P., Radulov P.S., Syroeshkin M.A., Wu Y.J., Gao J.Y., Gordillo F.M., Mok S., Wong V.K.W., Uthaiipull C., Terent'ev A.O. *Chem. Med. Chem.* **2018**, *13*, 902–908. doi 10.1002/cmdc.201700804
31. Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P., Qiu C.L., Radulov P.S., Qu Y.Q., Belyakova Y.Y., Zanforlin E., Kokorekin V.A., Wu Y.Y.J., Fleury F., Uthaiipull C., Wong V.K.W., Terent'ev A.O. *Chem. Med. Chem.* **2020**, *15*, 1118–1127.
32. Brautigam M., Teusch N., Schenk T., Sheikh M., Aricioglu R.Z., Borowski S.H., Neudorfl J.M., Baumann U., Griesbeck A.G., Pietsch M. *Chem. Med. Chem.* **2015**, *10*, 629–639. doi 10.1002/cmdc.201402553
33. Abrams R.P., Carroll W.L., Woerpel K.A. *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 1305–1312. doi 10.1021/acscchembio.5b00900
34. Chaudhari M.B., Moorthy S., Patil S., Bisht G.S., Mohamed H., Basu S., Gnanaprakasam B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1358–1368. doi 10.1021/acs.joc.7b02854
35. Dwivedi A., Mazumder A., du Plessis L., du Preez J.L., Haynes R.K., du Plessis J. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2015**, *11*, 2041–2050. doi 10.1016/j.nano.2015.07.010
36. Chaudhary S., Sharma V., Jaiswal P.K., Gaikwad A.N., Sinha S.K., Puri S.K., Sharon A., Maulik P.R., Chaturvedi V. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4948–4951. doi 10.1021/acs.orglett.5b02296
37. Miller M.J., Walz A.J., Zhu H., Wu C.R., Moraski G., Mollmann U., Tristani E.M., Crumbliss A.L., Ferdig M.T., Checkley L., Edwards R.L., Boshoff H.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2076–2079. doi 10.1021/ja109665t
38. Zhou F.W., Lei H.S., Fan L., Jiang L., Liu J., Peng X.M., Xu X.R., Chen L., Zhou C.H., Zou Y.Y., Liu C.P., He Z.Q., Yang D.C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 1912–1917. doi 10.1016/j.bmcl.2014.03.010
39. Cusati R.C., Barbosa L.C.A., Maltha C.R.A., Demuner A.J., Oliveros-Bastidas A., Silva A.A. *Pest Manage Sci.* **2015**, *71*, 1037–1048. doi 10.1002/ps.3891
40. Barbosa L.C.A., Maltha C.R.A., Cusati R.C., Teixeira R.R., Rodrigues F.F., Silva A.A., Drew M.G.B., Ismail F.M.D. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 10107–10115. doi 10.1021/jf902540z
41. Barbosa L.C.A., Pereira U.A., Teixeira R.R., Maltha C.R.A., Fernandes S.A., Forlani G. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 9434–9440. doi 10.1021/jf802077e
42. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4734–4751. doi 10.1002/chem.201904555
43. Yaremenko I.A., Syromyatnikov M.Y., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Fomenkov D.I., Popov V.N., Terent'ev A.O. *Molecules.* **2020**, *25*, 1924. doi 10.3390/molecules25081954
44. Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Shangaraev K.R., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G. *Dzhemilev U.M. New J. Chem.* **2021**, *45*, 2069–2077. doi 10.1039/d0nj05511e
45. Makhmudiyarova N.N., Shangaraev K.R., Dzhemileva L.U., Tuymkina T.V., Mescheryakova E.S., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29949–29958. doi 10.1039/c9ra06372b
46. Yur'ev Yu.K. *Ber. Deutsch. Chem. Ges. B.* **1936**, *69B*, 440–443.

47. Makhmudiyarova N.N., Shangaraev K.R., Ishmukhametova I.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 4235–4236. doi 10.1039/d0ra09758f
48. Kukushkin Yu.N. *The Reactivity of Coordination Compounds*. Leningrad: Khimiya **1987**, 228.
49. Pearson R.G. *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 1259–1282. doi 10.1021/ed055pA346.3
50. Denekamp C., Gottlieb L., Tamiri T., Tsoglin A., Shilav R., Karon M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2461–2464. doi 10.1021/ol050801c
51. Махмудиярова Н.Н., Рахимов Р.Ш., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 713–727. doi 10.1134/s1070428019050075

## Recyclization Reaction of *S*-, *N*-containing Cyclic Peroxides with Aromatic Amines

N. N. Makhmudiyarova\* and I. R. Ishmukhametova

*Institute of Petrochemistry and Catalysis UFIC RAS, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

*\*e-mail: natali-mnn@mail.ru*

Received March 5, 2022; revised March 10, 2022; accepted March 13, 2022

The recyclization reaction of tetraoxathiaspiroalkanes and tetraoxathiocanes with primary amines (*o,p*-fluoroanilines, *m,p*-chloroanilines, *o*-toluidine, *o,p*-anisidines, ammonium chloride) to obtain cycloazadiperoxides under the action of samarium nitrate crystal hydrate as a catalyst was studied. The possibility of recycling *N*-(*tert*-butyl)hexaooazadispirocycloalkanes with arylamines to the corresponding azatriperoxides was shown. It was found that the rate of the recyclization reaction depends on the nature of the central heteroatom in the heterocycle (S > N > O).

**Keywords:** catalysis, recycling, *N*-arylcycloazadiperoxides, primary amines, cyclothiadiperoxides