

А. П. Молчанов, А. А. Еремеева, Ю. Коф^а, Р. Р. Костиков

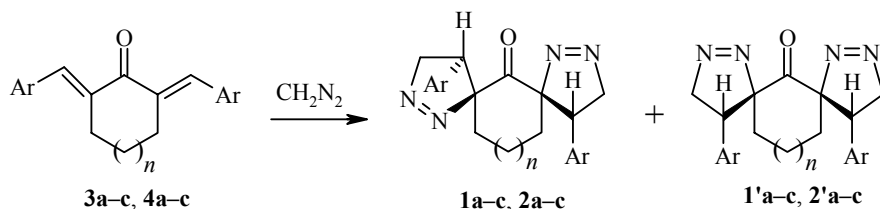
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ
1,2,8,9-ТЕТРААЗАДИСПИРО[4.1.4.3]ТЕТРАДЕКА-1,8-ДИЕН-6-ОНОВ
И 1,2,8,9-ТЕТРААЗАДИСПИРО[4.1.4.2]ТРИДЕКА-1,8-ДИЕН-6-ОНОВ
С ХЛОРОМ

При взаимодействии 4,11-диарил-1,2,8,9-тетраазадиспиرو[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-онов и -диспиرو[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-онов с хлором образуются замещенные диспирициклические соединения, содержащие 3-хлор-1-пиразолиновые фрагменты, которые при нагревании теряют азот с образованием спироциклических хлорциклопропанов.

Ключевые слова: диазометан, пиразолины, циклопропаны.

Ранее было показано, что при реакции би- и спироциклических 2-пиразолинов с галогенирующими реагентами образуются замещенные 3-галоген-1-пиразолины, которые при нагревании теряют азот, давая замещенные 1-галогенциклопропан-1-карбоксилаты [1–7]. Галогенирование спироциклических 1-пиразолинов, полученных из диазометана и имидов итаконовой кислоты, приводит к спироциклическим моно- и дигалогенциклопропанам [8], в то время как хлорирование 4'-арилспиро[1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,3'-(1'-пиразолин)]-1-онов дает соответствующие замещенные 3-хлор-1-пиразолины, которые при нагревании теряют азот с образованием спироциклических хлорциклопропанов [9].

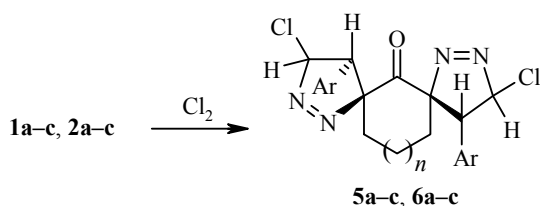
В данной работе изучены взаимодействие 4,11-диарил-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-онов **1a–c** и 4,11-диарил-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-онов **2a–c** с хлором и последующий термоллиз образующихся 3-хлор-1-пиразолинов. Пиразолины **1a–c** и **2a–c** получали реакцией диазометана с 2,6-бис[(*E*)-арилметилен]-1-циклогексанонами **3a–c** и 2,5-бис[(*E*)-арилметилен]-1-циклопентанонами **4a–c** соответственно. Методом спектроскопии ЯМР ¹H установлено, что в реакционной смеси диенов **3a–c** и **4a–c** с диазометаном присутствуют два диастереомерных соединения в соотношении 4:1 и 5:1 соответственно. Основные изомеры **1a–c** и **2a–c** выделены перекристаллизацией.



a Ar = Ph, b Ar = 4-ClC₆H₄, c Ar = 4-MeOC₆H₄, 1, 3 n = 1; 2, 4 n = 0

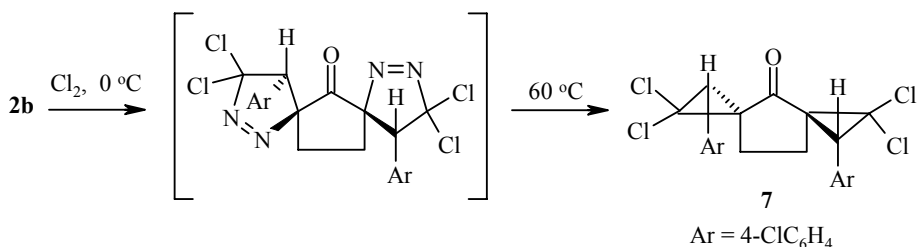
Строение пиразолинов **1a–c** и **2a–c** установлено на основании спектральных данных. Так, в спектре ЯМР ^1H пиразолина **1a** наблюдаются: сигнал протона метиновой группы пиразолинового кольца в виде дуплета дуплетов при 3.90 м. д. ($J = 9$ и $J = 3$ Гц), сигналы протонов группы CH_2 при 4.69 (д. д., $J = 18$ и $J = 9$ Гц) и 5.05 м. д. (д. д., $J = 18$ и $J = 3$ Гц), а также сигналы протонов ароматического и циклогексанового колец. Ранее было показано, что в продукте присоединения диазометана к близкой по структуре системе 2-бензилиден-1-тетралона арильная группа находится в *транс*-положении по отношению к карбонильной группе [9].

При взаимодействии спиропиразолинов **1a–c** и **2a–c** с избытком хлора в хлороформе при -10 °С с выходом 63–84% образуются замещенные 3,10-дихлор-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-оны **5a–c** и 3,10-дихлор-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-оны **6a–c**.



5, 6 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-ClC₆H₄, **c** Ar = 3-Cl-4-MeOC₆H₃; **5** $n = 1$, **6** $n = 0$

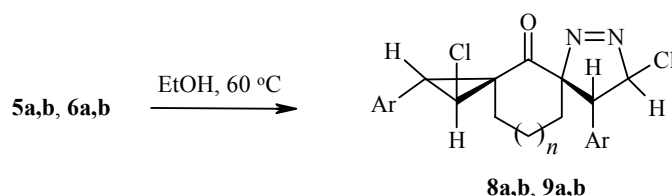
Состав и строение соединений установлены на основании спектральных данных и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей наблюдаются сигналы только одного из возможных диастереомеров: сигналы протонов циклогексанового кольца при 1.68–2.27 м. д., дублетные сигналы протонов групп Н-4 и Н-11 при 3.73–4.23 м. д. и сигналы протонов групп Н-3 и Н-10 при 6.28–6.37 м. д. (д, $J = 5$ Гц). В спектрах ЯМР ^{13}C имеются сигналы четвертичных атомов углерода пиразолиновых колец при 104.0–105.0, сигналы атомов С-3 и С-10 при 96.5–98.4, сигнал карбонильного атома углерода при 197–204 м. д. Следует отметить, что при хлорировании пиразолинов **1c** и **2c** с донорными заместителями в кольце наблюдается также хлорирование ароматического кольца. Хлорзамещенные пиразолины при комнатной температуре неустойчивы и медленно разлагаются, поэтому удовлетворительные данные элементного анализа получены не для всех соединений.



При хлорировании пиразолина **2b** при 0 °С образуется также тетра-

хлорзамещенный пиразолин, который при 60 °С выделяет азот с образованием 1,1,6,6-тетрахлор-2,7-бис(4-хлорфенил)диспиро[2.1.2.2]нонан-4-она (7).

При нагревании хлорпиразолинов **5a,b** и **6a,b** в этаноле в течение 0.5 ч с хорошим выходом получены продукты экструзии молекулы азота только из одного пиразолинового кольца – соединения **8a,b** и **9a,b**. По данным спектров ЯМР, в реакционных смесях присутствует только один стереоизомер.



8, 9 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-ClC₆H₄; **8** n = 1, **9** n = 0

Состав и строение соединений установлены на основании спектральных данных и элементного анализа. В ИК спектрах соединений присутствуют полосы валентных колебаний карбонильных групп при 1690–1710 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы протонов пиразолинового кольца при 3.73–4.00 и при 6.21–6.33 м. д., дублетные сигналы протонов циклопропанового кольца находятся в области 2.95–3.15 и 3.50–3.75 м. д. (*J* = 6 Гц). Основные взаимодействия между протонами получены из спектра ¹H – ¹H NOESY соединения **8b** (рис. 1), в котором присутствуют кросс-пики, соответствующие взаимодействию обоих протонов циклопропанового кольца с *орто*-протонами ароматического кольца, а также кросс-пики, соответствующие взаимодействию обоих протонов пиразолинового кольца с *орто*-протонами второго ароматического кольца. Следовательно, можно сделать вывод о *транс*-расположении атома хлора по отношению к арильному заместителю в пиразолиновом кольце.

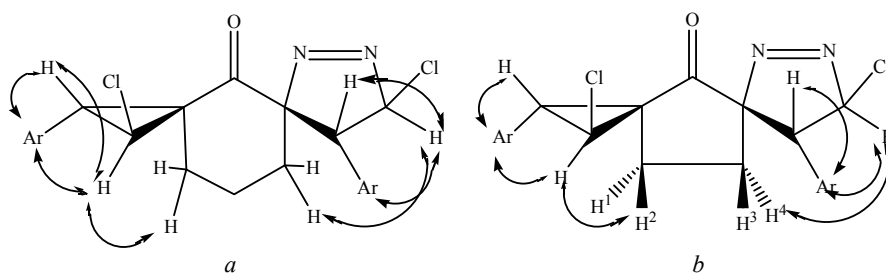


Рис. 1. Основные взаимодействия протонов, полученные из спектров ¹H–¹H NOESY соединений **8b** (a) и **9a** (b)

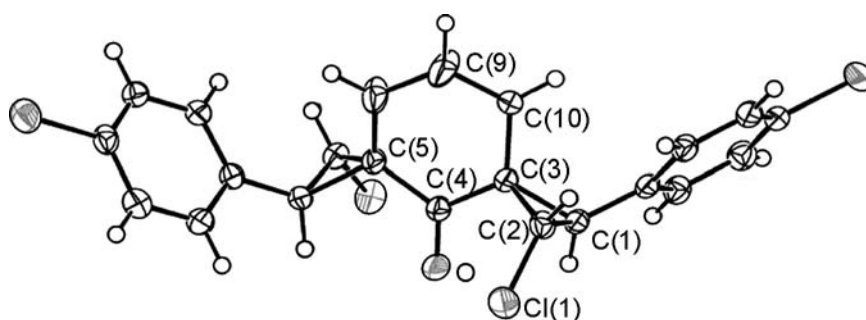
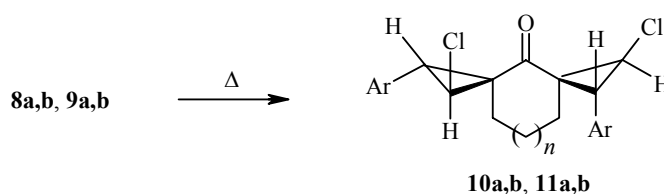


Рис. 2. Структура соединения **10b** по данным PCA

Из рассмотрения интенсивностей кросс-пиков в спектре ^1H - ^1H NOESY соединения **9a** можно сделать заключение, что протоны H-1 и H-2 принадлежат одному атому углерода, а протоны H-3 и H-4 другому атому углерода циклопентанового кольца, причем протон H-1 находится ближе к протону H-4, а протон H-2 – к протону H-3. Поскольку в сторону более слабого поля сдвигается атом водорода, находящийся ближе к арильному заместителю (в данном случае H-1 и H-3), можно сделать выбор в пользу структуры, приведенной на рисунке.

При дальнейшем нагревании соединений **8a,b** и **9a,b** с выходом 86–91% были получены замещенные 1,6-дихлордиспиро[2.1.2.3]декан-4-оны **10a,b** и 1,6-дихлордиспиро[2.1.2.2]нонан-4-оны **11a,b**. В спектрах реакционных смесей присутствуют сигналы только одного изомера.



10, 11 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-ClC₆H₄; **10** n = 1, **11** n = 0

Состав и строение соединений установлены на основании спектральных данных и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H видны сигналы протонов трехчленного цикла: групп CHCl при 3.26–3.31, протонов групп CHAr при 3.70–3.75 м. д.; сигналы ароматических протонов и протонов циклогексанового кольца или циклопентанового кольца. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **10a,b** наблюдаются сигналы атомов углерода циклогексанового кольца при 20.2–20.3 и 26.7–26.8 м. д., групп CH циклопропанового кольца при 37.5–38.2 и 44.3–44.4 м. д., четвертичных атомов углерода (41 м. д.), а также сигналы атомов ароматического кольца и карбонильной

группы (199 м. д.). Сигналы атомов углерода циклопропанового кольца сдвинуты в более сильное поле по сравнению с сигналами атомов

углерода пиразолинового кольца. В ИК спектре соединения **10b** присутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы при 1675 см^{-1} .

Структура соединения **10b** подтверждена методом РСА (рис. 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие диазометана с 2,6-бис(арилметилен)циклогексанолами и 2,5-бис(арилметилен)циклопентанолами протекает региоселективно с преимущественным образованием стереоизомера, получающегося при *син,анти*-подходе двух молекул диазометана. Хлорирование образующихся пиразолинов и последующая экструзия азота протекают регио- и стереоселективно с образованием системы хлорциклопропан–спироциклоалкан–спирохлорциклопропан с (*RS,RS*)-конфигурацией спироатомов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений получали на спектрофотометре Specord 75 IR в КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборе Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно) для растворов соединений в DMSO-d_6 или CDCl_3 (соединения **1**, **2**, **5–7**, **9–11**). Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов протонов дейтерохлороформа или DMSO-d_6 (7.26 и 2.50 м. д. для ЯМР ^1H соответственно). Проверку чистоты препаратов и анализ реакционных смесей проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Элементный анализ для соединений **1a–c**, **2a–c**, **5a–c**, **6b**, **7** и **9b** сделать не представлялось возможным, поскольку они являются термически нестабильными.

Получение пиразолинов 1a–c и 2a–c (общая методика). Эфирный раствор диазометана, полученного из 10 г (0.1 моль) N-нитрозометилмочевины, добавляют к холодному раствору 4 ммоль соответствующего диена **3a–c**, **4a–c** в 15 мл хлоро-форма. Реакционную смесь оставляют на ночь. Растворитель испаряют, остаток перекристаллизовывают из этилового спирта.

4,11-Дифенил-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (1a). Выход 80%, т. пл. 114–115 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.77 (2H, м, CH_2), 1.88 (2H, м, CH_2); 2.19 (2H, м, CH_2); 3.90 (2H, д. д., *J* = 8.7, *J* = 2.9, H-3(10)); 4.69 (2H, д. д., *J* = 18.2, *J* = 8.7, H-10(3)); 5.05 (2H, д. д., *J* = 18.2, *J* = 2.9, H-4(11)); 7.01 (4H, д., *J* = 6.5, ArH); 7.20–7.38 (6H, м, ArH). ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.9 (CH_2), 31.8 (CH_2), 43.4 (CH), 84.5 (CH_2), 104.2 (C), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 138.3 (C), 198.7 (CO).

4,11-Бис(4-хлорфенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (1b). Выход 82%, т. пл. 137–138 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.77 (2H, м, CH_2); 1.88 (2H, м, CH_2); 2.20 (2H, м, CH_2); 3.87 (2H, д. д., *J* = 8.3, *J* = 3.0, H-3(10)); 4.68 (2H, д. д., *J* = 18.1, *J* = 8.4, H-10(3)); 4.98 (2H, д. д., *J* = 18.1, *J* = 3.0, H-4(11)); 6.94 (4H, д., *J* = 8.2, ArH); 7.29 (4H, д., *J* = 8.2, ArH). ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 42.7 (CH), 84.3 (CH_2), 104.1 (C), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 133.9 (C), 136.6 (C), 198.3 (CO).

4,11-Бис(4-метоксифенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (1c). Выход 79%, т. пл. 143–145 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76 (2H, м, CH_2); 1.88 (2H, м, CH_2); 2.19 (2H, м, CH_2); 3.80 (6H, с, OCH_3); 3.84 (2H, д. д., *J* = 8.4, *J* = 3.0, H-3(10)); 4.65 (2H, д. д., *J* = 18.0, *J* = 8.4, H-10(3)); 4.98 (2H, д. д., *J* = 18.0, *J* = 3.0, H-4(11)); 6.82 (4H, д., *J* = 7.5, ArH); 6.92 (4H, д., *J* = 7.5, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.7 (CH_2), 31.5 (CH_2), 42.4 (CH), 55.4 (CH_3), 84.2 (CH_2), 103.9 (C), 114.1 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (C), 158.9 (C), 198.5 (CO).

4,11-Дифенил-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-он (2a). Выход 85 %, т. пл. 117–119 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (4H,

м, CH₂CH₂); 3.49 (2H, д. д, $J = 8.4, J = 3.4$, H-3(10)); 4.99 (2H, д. д, $J = 18.1, J = 8.4$, H-10(3)); 5.13 (2H, д. д, $J = 18.1, J = 3.4$, H-4(11)); 6.91 (4H, д, $J = 7.5$, ArH); 7.22–7.31 (6H, м, ArH). ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.4 (CH₂), 44.0 (CH), 85.8 (CH₂), 105.5 (C), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 138.8 (C), 206.3 (CO).

4,11-Бис(4-хлорфенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-он (2b). Выход 81%, т. пл. 126–128 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.19 (4H, м, CH₂CH₂); 3.46 (2H, д. д, $J = 8.2, J = 3.4$, H-3(10)); 4.95 (2H, д. д, $J = 18.1, J = 8.4$, H-10(3)); 5.06 (2H, д. д, $J = 18.1, J = 3.4$, H-4(11)); 6.83 (4H, д, $J = 8.5$, ArH); 7.24 (4H, д, $J = 8.5$, ArH). ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.9 (CH₂), 43.8 (CH), 86.3 (CH₂), 105.9 (C), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 134.0 (C), 137.8 (C), 206.2 (CO).

4,11-Бис(4-метоксифенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-он (2c). Выход 76 %, т. пл. 129–132 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.19 (4H, м, CH₂CH₂); 3.45 (2H, д. д, $J = 8.2, J = 3.5$, H-3(10)); 4.99 (2H, д. д, $J = 18.0, J = 8.2$, H-10(3)); 5.06 (2H, д. д, $J = 18.0, J = 3.5$, H-4(11)); 6.75–6.87 (8H, м, ArH).

Получение хлорпиразолинов 5a–с, 6a–с (общая методика). Раствор 5 ммоль пиразолина **1a–с** или **2a–с** в 20 мл хлороформа охлаждают до –10 °С и пропускают ток хлора (контроль по ТСХ до исчезновения исходного пиразолина). Смесь нагревают до комнатной температуры и отделяют от примесей на колонке (элюент смесь гексана и этилацетата (6:1)). Растворитель испаряют, осадок перекристал-лизуют из спирта.

4,11-Дифенил-3,10-дихлор-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (5a). Выход 84%, т. пл. 115–117 °С (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 835 с, 1090 с, 1190, 1320, 1360, 1505 с, 1685, 1700, 2950. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.68 (2H, м, CH₂); 1.82 (2H, м, CH₂); 2.15 (2H, м, CH₂); 4.23 (2H, д, $J = 5.0$, H-4(11)); 6.37 (2H, д, $J = 5.0$, CHCl); 7.12 (4H, д, $J = 7.7$, ArH); 7.30–7.45 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 18.3 (CH₂), 33.5 (2CH₂), 51.3 (CH), 96.5 (CH), 104.3 (C), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 134.5 (C), 197.8 (CO).

3,10-Дихлор-4,11-бис(4-хлорфенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (5b). Выход 84%, т. пл. 123–125 °С (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 825 с, 1010, 1090 с, 1490 с, 1710 с, 2960. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.70 (2H, м, CH₂); 1.82 (2H, м, CH₂); 2.15 (2H, м, CH₂); 4.18 (2H, д, $J = 5.1$, H-4(11)); 6.31 (2H, д, $J = 5.1$, CHCl); 7.07 (4H, д, $J = 7.8$, ArH); 7.35 (4H, д, $J = 7.8$, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.9 (CH₂), 33.0 (2CH₂), 50.4 (CH), 95.9 (CH), 103.7 (C), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 132.4 (C), 134.4 (C), 197.1 (CO).

4,11-Бис(4-метокси-3-хлорфенил)-3,10-дихлор-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.3]тетрадека-1,8-диен-6-он (5c). Выход 75%, т. пл. 133–135 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.72 (2H, м, CH₂); 1.85 (2H, м, CH₂); 2.19 (2H, м, CH₂); 3.91 (6H, с, OCH₃); 4.14 (2H, д, $J = 5.1$, H-4(11)); 6.28 (2H, д, $J = 5.1$, CHCl); 6.91 (2H, д, $J = 8.7$, ArH); 7.00 (2H, д. д, $J = 8.7, J = 2.2$, ArH); 7.12 (2H, д, $J = 2.2$, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 18.0 (CH₂), 33.1 (2CH₂), 50.1 (CH), 56.2 (CH₃), 95.9 (CH), 103.6 (C), 112.4 (CH), 123.1 (C), 126.7 (C), 128.4 (CH), 130.0 (CH), 155.9 (C), 197.2 (CO).

4,11-Дифенил-3,10-дихлор-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-он (6a). Выход 78%, т. пл. 129–131 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.95 (2H, м, CH₂); 2.18 (2H, м, CH₂); 3.76 (2H, д, $J = 6.2$, H-4(11)); 6.38 (2H, д, $J = 6.2$, CHCl); 7.00 (4H, д. д, $J = 7.6, J = 1.7$, ArH); 7.29–7.34 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.9 (CH₂), 52.7 (CH), 98.0 (CH), 104.5 (C), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 134.4 (C), 203.2 (CO). Найдено %: С 61.04; Н 4.36; N 13.45. C₂₁H₁₈Cl₂N₄O. Вычислено %: С 61.04; Н 4.39; N 13.56.

3,10-Дихлор-4,11-бис(4-хлорфенил)-1,2,8,9-тетраазадиспиро[4.1.4.2]тридека-1,8-диен-6-он (6b). Выход 72%, т. пл. 135–137 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.

(*J*, Гц): 1.95 (2H, м, CH₂); 2.19 (2H, м, CH₂); 3.73 (2H, д, *J* = 6.2, H-4(11)); 6.32 (2H, д, *J* = 6.2, CHCl); 6.95 (4H, д, *J* = 8.5, ArH); 7.37 (4H, д, *J* = 8.5, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.8 (CH₂), 52.1 (CH), 97.7 (CH), 104.1 (C), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.0 (C), 134.5 (C), 202.8 (CO).

1,1,6,6-Тетрахлор-2,7-бис(4-хлорфенил)диспиро[2.1.2.2]нонан-4-он (7). Через раствор 5 ммоль пиразолина **2b** в 20 мл хлороформа при 0 °С пропускают ток хлора (контроль по ТСХ до исчезновения исходного пиразолина). Смесь нагревают до комнатной температуры, хлороформ испаряют и продукт **7** выделяют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан–этилацетат, 6 : 1). Выход 12%, т. пл. 151–153 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.41 (4H, с, CH₂CH₂), 3.56 (2H, с, H-2(7)), 7.23 (4H, д, *J* = 8.1, ArH), 7.38 (4H, д, *J* = 8.1, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 26.5 (2CH₂), 41.7 (CH), 48.0 (C), 67.1 (C), 128.9 (CH), 129.9 (C), 131.0 (CH), 134.2 (C), 200.6 (CO).

Получение соединений 8a,b и 9a,b (общая методика). Раствор 4 ммоль соответствующего хлорпиразолина в 60 мл этилового спирта нагревают при кипении в течение 30 мин (контроль по ТСХ). Растворитель частично отгоняют, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают.

1,9-Дифенил-2,8-дихлор-6,7-диазадиспиро[2.1.4.3]додекан-4-он (8a). Выход 92%, т. пл. 135–136 °С (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 930, 1085 с, 1250, 1290, 1440, 1490, 1710 с, 2965. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.32 (1H, м, CH₂); 1.68 (1H, м, CH₂); 1.72 (1H, м, CH₂); 1.78 (1H, м, CH₂); 1.96 (1H, м, CH₂); 2.10 (1H, м, CH₂); 3.65 (2H, с, CHAr, CHCl); 4.00 (1H, д, *J* = 6.6, CHAr); 6.33 (1H, д, *J* = 6.6, CHCl); 7.14 (2H, д, *J* = 6.0, ArH); 7.24–7.39 (8H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.69 (1H, м, CH₂); 0.98 (1H, м, CH₂); 1.32 (1H, м, CH₂); 1.46 (1H, м, CH₂); 1.67 (2H, м, CH₂); 3.14 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 3.73 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 4.36 (1H, д, *J* = 7.5, CH); 6.09 (1H, д, *J* = 7.5, CHCl); 6.85 (2H, м, ArH); 6.96 (2H, м, ArH); 7.11 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 18.5 (CH₂), 27.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 37.6 (CH), 40.7 (C), 44.4 (CH), 51.2 (CH), 96.8 (CH), 101.7 (C), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 133.4 (C), 133.9 (C), 197.5 (CO). Найдено, %: C 65.65; H 5.19; N 6.92. C₂₂H₂₀Cl₂N₂O. Вычислено, %: C 65.84; H 5.53; N 6.98.

1,8-Дихлор-2,9-бис(4-хлорфенил)-6,7-диазадиспиро[2.1.4.3]додекан-4-он (8b). Выход 89%, т. пл. 139–140 °С (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 820, 1010 с, 1230, 1375, 1480 с, 1690 с, 2950. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.25 (1H, м, CH₂); 1.39 (1H, м, CH₂); 1.71 (2H, м, CH₂); 2.00 (2H, м, CH₂); 3.57 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 3.59 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 4.00 (1H, д, *J* = 7.3, CH); 6.25 (1H, д, *J* = 7.3, CHCl); 7.08 (2H, д, *J* = 7.8, ArH); 7.19 (2H, д, *J* = 7.8, ArH); 7.30–7.40 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.59 (1H, м, CH₂); 0.93 (2H, м, CH₂); 1.35 (2H, м, CH₂); 1.71 (1H, м, CH₂); 2.95 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 3.50 (1H, д, *J* = 5.8, CH); 4.24 (1H, д, *J* = 8.0, CH); 5.87 (1H, д, *J* = 8.0, CHCl); 6.52 (2H, д, *J* = 8.7, ArH); 6.65 (2H, д, *J* = 8.7, ArH); 7.05–7.13 (4H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 18.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 29.3 (CH₂), 37.0 (CH), 40.3 (C), 44.1 (CH), 50.5 (CH), 96.0 (CH), 101.5 (C), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.7 (C), 131.8 (C), 133.4 (C), 134.0 (C), 197.1 (CO). Найдено, %: C 56.12; H 4.09; N 5.82. C₂₂H₁₈Cl₄N₂O. Вычислено, %: C 56.19; H 4.29; N 5.96.

1,9-Дифенил-2,8-дихлор-6,7-диазадиспиро[2.1.4.2]ундекан-4-он (9a). Выход 94%, т. пл. 143–144 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.60 (1H, м, CH₂); 1.77 (1H, м, CH₂); 1.96 (1H, м, CH₂); 2.33 (1H, м, CH₂); 3.37 (1H, д, *J* = 5.6, CH); 3.75 (1H, д, *J* = 5.6, CH); 3.78 (1H, д, *J* = 7.5, CH); 6.28 (1H, д, *J* = 7.5, CHCl); 7.03 (2H, д, *J* = 7.5, ArH); 7.19 (2H, д, *J* = 7.5, ArH); 7.29–7.35 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 26.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 41.4 (CH), 42.1 (C), 45.8 (CH), 52.2 (CH), 96.8 (CH), 105.2 (C), 127.8 (2CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 133.5 (C), 134.1 (C), 203.6 (CO). Найдено, %: C 65.40; H 4.81; N 7.22.

C₂₁H₁₈Cl₂N₄O. Вычислено, %: С 65.46; Н 4.71; N 7.27.

1,8-Дихлор-2,9-ди(4-хлорфенил)-6,7-диазадиспиро[2.1.4.2]ундекан-4-он (9b). Выход 91 %, т. пл. 157–159 °С (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 825, 850, 1010 с, 1090, 1220, 1490 с, 1730 с, 2950. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.61 (1H, м, CH₂); 1.76 (1H, м, CH₂); 1.94 (1H, м, CH₂); 2.33 (1H, м, CH₂), 3.33 (1H, д, *J* = 5.6, CH); 3.73 (2H, м, CH); 6.21 (1H, д, *J* = 7.5, CHCl); 6.97 (2H, д, *J* = 7.5, ArH); 7.14 (2H, д, *J* = 7.5, ArH); 7.24–7.41 (4H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 26.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 40.6 (CH), 42.0 (C), 45.7 (CH), 51.7 (CH), 96.6 (CH), 104.9 (C), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (2CH), 131.9 (C), 132.3 (C), 133.8 (C), 134.3 (C), 203.2 (CO).

Получение соединений 10a,b и 11a,b (общая методика). Раствор 4 ммоль соединения **8a,b**, **9a,b** в 60 мл этилового спирта кипятят около 40 мин (контроль по ТСХ), растворитель частично упаривают и отфильтровывают осадок.

1,6-Дифенил-2,7-дихлордиспиро[2.1.2.3]декан-4-он (10a). Выход 85%, т. пл. 213–214 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.33 (2H, м, CH₂); 1.71–1.76 (4H, м, CH₂); 3.61 (4H, с, CHCHCl); 7.22–7.39 (10H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 19.8 (CH₂), 26.3 (CH₂), 37.7 (CH), 41.1 (C), 43.9 (CH), 127.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 134.3 (C), 199.1 (CO). Найдено, %: С 70.60; Н 5.47. C₂₂H₂₀Cl₂O. Вычислено, %: С 71.17; Н 5.43.

1,6-Дихлор-2,7-ди(4-хлорфенил)диспиро[2.1.2.3]декан-4-он (10b). Выход 87%, т. пл. 223–225 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 820, 1010, 1075 с, 1175, 1315, 1375, 1490 с, 1675 с, 2960. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (2H, м, CH₂); 1.70–1.80 (4H, м, CH₂); 3.56 (4H, с, CHCHCl); 7.16 (4H, д, *J* = 8.4, ArH); 7.33 (4H, д, *J* = 8.4, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 19.8 (CH₂), 26.3 (CH₂), 37.1 (CH), 41.2 (C), 43.9 (CH), 128.8 (CH), 130.1 (CH), 132.9 (C), 133.4 (C), 199.2 (CO). Найдено, %: С 60.14; Н 4.21. C₂₂H₁₈Cl₄O. Вычислено, %: С 60.03; Н 4.12.

2,7-Дифенил-1,6-дихлордиспиро[2.1.2.2]нонан-4-он (11a). Выход 91 %, т. пл. 210–212 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76 (2H, м, CH₂); 2.07 (2H, м, CH₂); 3.31 (2H, д, *J* = 5.8, CHCl); 3.75 (2H, д, *J* = 5.8, CH); 7.16 (4H, д, *J* = 8.2, ArH); 7.27–7.40 (6H, м, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 26.8 (CH₂), 39.1 (CH), 43.5 (C), 44.9 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 134.2 (C), 203.5 (CO). Найдено, %: С 70.09; Н 5.48. C₂₁H₁₈Cl₂O. Вычислено, %: С 70.60; Н 5.08.

1,6-Дихлор-2,7-бис(4-хлорфенил)диспиро[2.1.2.2]нонан-4-он (11b). Выход 86%, т. пл. 219–221 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.75 (2H, м, CH₂); 2.05 (2H, м, CH₂); 3.26 (2H, д, *J* = 5.7, CHCl); 3.70 (2H, д, *J* = 5.7, CH); 7.09 (4H, д, *J* = 8.4, ArH); 7.33 (4H, д, *J* = 8.4, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 26.9 (CH₂), 38.3 (CH), 43.5 (C), 44.7 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 132.7 (C), 133.5 (C), 202.9 (CO). Найдено, %: С 70.09; Н 5.48. C₂₁H₁₈Cl₂O. Вычислено, %: С 70.60; Н 5.08.

Рентгеноструктурный анализ соединения 10b. C₂₂H₁₈Cl₄O, *M* 437.14, моноклинная: пространственная группа *C2/c* (no. 15); *a* 19.9398(18), *b* 11.4991(11), *c* 9.5915(9) Å, β 116.44(0)°, *V* 1969.16(30) Å³, *Z* 4, *d*_c 1.474 г/см⁻³, *R*_{all} 0.047, источник излучения MoK α , λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор. Избранные длины связей: C(1)–C(2) 1.762(2), O–C(4) 1.222(3), C(1)–C(2) 1.478(3), C(1)–C(3) 1.550(3), C(2)–C(3) 1.518(3), C(3)–C(4) 1.502(2), C(1)–C(10) 1.522(3) Å. Избранные валентные углы: C(4)–C(3)–C(2) 116.83(16), C(1)–C(3)–C(2) 57.60(12), C(2)–C(4)–C(3) 60.12(12), C(1)–C(2)–C(3) 62.29(12)°. Полные кристаллографические параметры соединения **10b** помещены в базу данных Кембриджского кристаллографического центра (депонент CCDC 657427).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. P. Molchanov, A. V. Stepakov, R. R. Kostikov, M. S. Baird, *Synlett*, 219 (2000).
2. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **37**, 137 (2001).
3. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **38**, 286 (2002).
4. A. P. Molchanov, A. V. Stepakov, V. M. Voitsov, R. R. Kostikov, *J. Fluorine Chem.*, **114**, 35 (2002).
5. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, В. М. Бойцов, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **38**, 1723 (2002).
6. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, В. М. Бойцов, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **38**, 1857 (2002).
7. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, В. М. Бойцов, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **39**, 118 (2003).
8. А. П. Молчанов, А. В. Степаков, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **41**, 98 (2005).
9. А. П. Молчанов, В. С. Коротков, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **42**, 1168 (2006).

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: s.lab@pobox.spbu.ru

Поступило 12.10.2007

^aInstitut für Anorganische Chemie,
Hamburg, D-20146, Germany
e-mail: kopf@xray.chemie.uni-hamburg.de
