

DOI: 10.15643/swipc-2024-14

# Синтез N-замещенных спиросочлененных тетраоксазоканов терпенового ряда

И. Р. Ишмухаметова<sup>1</sup>, Л. А. Гарипова<sup>2</sup>,  
А. А. Хайруллина<sup>2</sup>, Н. Н. Махмудиярова<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32

\*Email: natali-mnn@mail.ru

Разработан эффективный метод синтеза  $\alpha,\omega$ -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканов реакцией рециклизации 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с  $\alpha,\omega$ -алкандиаминами с участием в качестве катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для оценки вероятности протекания реакций радикального и 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам предложены индексы реакционной способности – локальная кривизна углеродной поверхности и индекс поляризуемости.

**Ключевые слова:** азадипероксиды,  $\alpha,\omega$ -диаминоалканы, катализ, рециклизация, терпен-замещенный пентаоксаспироалкан

Гетероатомсодержащие пероксиды наиболее широко представлены азапероксидами [1]. Сведения о способах синтеза циклических N-пероксидных соединений долгое время были ограничены, что обусловлено легким разрывом O-O связи при взаимодействии пероксидов с аминами [2]. В литературе имеются данные по синтезу циклических трех- [3], четырех- [4], пяти- [5], шести- [6] и восьмичленных аминопероксидов [7], содержащих наряду с атомом азота моно- и дипероксидные группы. Азапероксиды находят применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации [8], добавок в топливо для повышения цетанового числа [9], взрывчатых веществ [10], а также препаратов с антималярийной активностью [11]. Наличие азотсодержащего пероксидного фрагмента -N-CH<sub>2</sub>-O-O- в противомаларийных препаратах («RKA182» и «OZ439», природных соединениях (verruculogen или dioxetanone) [12, 13] и обнаруженная у тетраоксазоканов цитотоксическая активность [14] делают

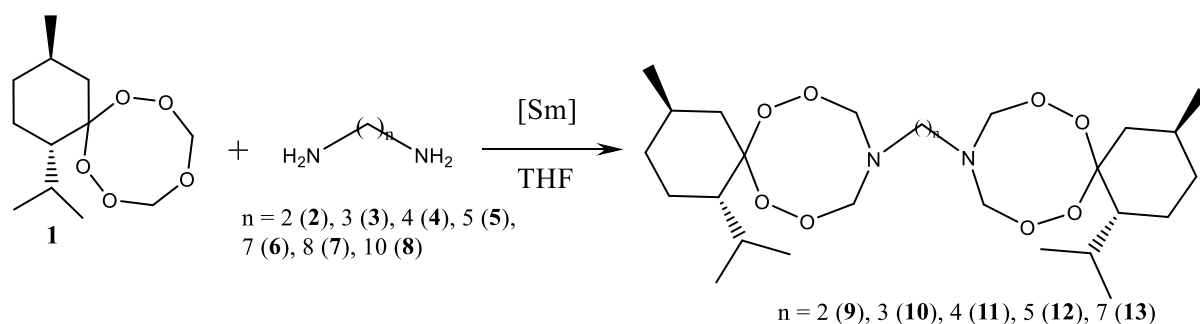
актуальными исследования в области синтеза новых азапероксидных соединений, перспективных в качестве уникальных предшественников препаратов.

В литературе имеются многочисленные примеры выделения устойчивых перекисных метаболитов из природных источников в нативном виде, среди которых обнаружены соединения, проявившие критически важные для человека виды фармакологической активности (противовирусная, противомикробная, противопаразитарная и др.) [15]. Относительно синтеза полусинтетических пероксидов на основе природных соединений имеются лишь разрозненные сведения [16]. Исключением являются только производные артемизинина и 1,2,4,5-тетраоксаны хелевых кислот, достаточно подробно описанные в [17].

Ранее нами был осуществлен синтез Ad- и терпензамещенных азапероксидов, проявляющих цитотоксичную активность [14, 18].

В продолжение проводимых [14, 19] исследований в области каталитического конструирования новых типов N-содержащих гетероциклов пероксидного ряда, а также с целью разработки способа получения ранее не описанных N-замещенных спиросочлененных тетраоксазоканов позволили вовлечь в данную реакцию  $\alpha,\omega$ -алкандиамины. В условиях (5 мол. %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20°C, 6ч, ТГФ) на примере реакции 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана **1** с этан-1,2-диамином **2** установили, что с участием в качестве катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5 мол. %) при температуре ~ 20 °C за 6 ч в THF образуется 1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))этан **9** с выходом 95 % (схема 2). В найденных условиях (5 мол. %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20 °C, 6ч, ТГФ)  $\alpha,\omega$ -диаминоалканы (пропан, бутан, пентан, гептан, октан, декан) **3-8** вступают в реакцию рециклизации с 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана **1** с образованием  $\alpha,\omega$ -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканов **10-13** с выходами 80–99 %.

Схема 1



Структуры синтезированных соединений были надежно установлены методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , Maldi tof tof спектрометрией. В растворе хлороформа диоксазокановый цикл в соединениях **9-13** находится преимущественно в конформации кресло-кресло, о чем свидетельствуют спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Конформационные исследования, проведенные нами для терпензамещенных ариламинодипероксидов [18] показали, что при комнатной температуре отдельно наблюдается конформер *кресло-кресло* А,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ЯМР сигналы

которого проявляются в относительно более слабом поле по сравнению с сигналами остальных конформеров (*твист-кресло Б* и *ванна-кресло В*), находящихся в равновесной смеси [18]. Аналогично в спектрах  $^1\text{H}$  наряду с сигналами большой интенсивности в области 5.0-5.6 м.д (д  $J = 15.0$ ), соответствующей метиленовой группе фрагмента  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ -тетраоксазоканового цикла, например, для 1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)этана **9**, существуют также мультиплеты со значительно меньшей интегральной интенсивностью (~10:1). Последним в спектре HSQC соответствуют сигналы атомов углерода при  $\delta_c = 84.9$  м.д. и  $\delta_c = 85.8$  м.д., которые являются более сильнополюсными относительно основного сигнала ( $\delta_c = 89.5$  м.д.) в этой области. Таким образом, преимущественная конформация *кресло-кресло* в растворе хлороформа реализуется для всего спиро-ментонового ряда соединений **10-13** поскольку химические сдвиги  $-\text{NCH}_2\text{O}-$  фрагмента находятся в узкой области 84-89 м.д. Следует отметить, что два одинаковых  $-\text{NCH}_2\text{O}-$  фрагмента в составе гетероцикла в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР проявляются как две пары дублетов, это свидетельствует о том, что метиленовые протоны являются диастереотопными вследствие устойчивости определенной конформации, а также магнитно неэквивалентными из-за близости асимметрических центров в составе оптически активного спиро-фрагмента. Из-за наличия двух циклических фрагментов в молекуле сигналы в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР уширяются и интерпретированы как мультиплеты.

Таким образом, разработан эффективный метод синтеза  $\alpha,\omega$ -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)алканов реакцией рециклизации 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с  $\alpha,\omega$ -алкандиаминами под действием катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что  $\alpha,\omega$ -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)алканы в растворе дейтерированного хлороформа находятся в конформации *кресло-кресло*.

### Экспериментальная часть

Одномерные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBSC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500.17 МГц для ядер  $^1\text{H}$ , 125.78 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{CDCl}_3$  по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – синапиновая кислота) записаны на масс-спектрометре Bruker AutoflexTM III Smartbeam. Подготовка проб для регистрации масс-спектров проведена по методике «сухая капля»: в отдельной пробирке смешивают растворы матричного и анализируемого веществ (50:1 – 100:1), после этого каплю раствора наносят на мишень и высушивают потоком тёплого воздуха. Пробу с мишени переводят в газовую фазу с помощью лазерных импульсов (200 импульсов с частотой 100 Гц). В качестве источника лазерного излучения применяют твёрдотельный УФ лазер с длиной волны излучения 355 нм. Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент –  $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{EtOAc}$ , 10:1, проявление парами  $\text{I}_2$ . Для колоночной хроматографии использовали силикагель КСК (100–200 мкм).

Реакция 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с  $\alpha,\omega$ -алкандиаминами в присутствии катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, загружали при  $\sim 20$  °С тетрагидрофуран (10 мл),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.05 ммоль), 1-

изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаокса Spiro[5.7]тридекан (20 ммоль) и соответствующий  $\alpha,\omega$ -алкандиамин (10.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 6 ч при  $\sim 20$  °C и выпаривали тетрагидрофуран. Добавляли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл), смесь промывали водой (4  $\times$  5 мл). органический слой сушили ( $\text{MgSO}_4$ ) и очищали колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$ , элюент ПЭ :  $\text{Et}_2\text{O} = 10 : 1$ , выделяя азопероксиды **9-15**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали с помощью ТСХ, элюент – гексан– $\text{EtOAc}$ , 5 : 1, проявляли парами  $\text{I}_2$ .

Синтез 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаокса Spiro[5.7]тридекана 1 осуществляли согласно описанной методике [18].

**1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)этан (9).**  
Выход 0.49 г (95 %), б/ц масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84-0.85 (м, 3H), 0.88-0.93 (м, 6H), 1.40-1.45 и 1.56-1.59 (м, 2H), 1.65-1.67 (м, 1H), 1.74-1.75 и 0.79-0.85 (м, 2H), 1.52-1.57 (м, 1H), 2.14-2.19 (м, 1H), 2.64-2.67 и 1.00-1.06 (м, 2H), 2.06–2.09 (м, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 5.65 и 5.57 (д,  $\text{CH}_a$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H), 5.41 и 5.40 (д,  $\text{CH}_b$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 28.4, 34.5, 39.3, 46.9, 51.8, 88.4, 113.3. MALDI TOF/TOF,  $m/z$ : 517  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**1,3-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)пропан (10).**  
Выход 0.42 г (80 %), б/ц масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84-0.85 (м, 3H), 0.88-0.92 (м, 6H), 1.37-1.46 и 1.56-1.60 (м, 4H), 1.62-1.65 (м, 1H), 1.74-1.75 и 0.79-0.85 (м, 2H), 1.51-1.54 (м, 1H), 2.14-2.19 (м, 1H), 2.64-2.67 и 1.00-1.06 (м, 4H), 5.62 и 5.58 (д,  $\text{CH}_a$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H), 5.41 и 5.40 (д,  $\text{CH}_b$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 28.4, 34.5, 39.2, 39.9, 46.8, 51.8, 88.8, 110.8. MALDI TOF/TOF,  $m/z$ : 531  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**1,4-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)бутан (11).**  
Выход 0.53 г (80 %), б/ц кристаллы,  $T_{\text{пл}} = 82-83$ °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.82-0.83 (м, 3H), 0.87-0.92 (м, 6H), 1.40-1.46 и 1.55-1.63 (м, 2H), 1.64-1.68 (м, 1H), 1.74-1.76 и 0.82-0.92 (м, 2H), 1.52-1.54 (м, 1H), 2.08–2.11 (м, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 2.16-2.18 (м, 1H), 2.63-2.66 и 1.00-1.10 (м, 2H), 2.97–3.24 (м, 4H,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 5.67 и 5.62 (д,  $\text{CH}_a$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H), 5.41 (д,  $\text{CH}_b$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 25.8, 28.4, 33.8, 39.2, 46.9, 51.8, 88.4, 106.0, 88.3, 110.4. MALDI TOF/TOF,  $m/z$ : 545  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**1,5-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)пентан (12).**  
Выход 0.47 г (86 %), б/ц масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.86-0.87 (м, 3H), 0.89-0.92 (м, 6H), 1.27–1.30 (м, 2H), 1.41-1.46 и 1.57-1.60 (м, 4H), 1.65-1.66 (м, 1H), 1.75-1.77 и 0.86-0.87 (м, 2H), 1.52-1.54 (м, 1H), 2.17-2.20 (м, 1H), 2.72-2.74 и 1.02-1.07 (м, 4H), 5.58 и 5.54 (д,  $\text{CH}_a$ ,  $J = 12.0$  Hz, 2H), 5.42 (д,  $\text{CH}_b$ ,  $J = 12.0$  Hz, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 25.1, 28.4, 28.9, 34.5, 39.3, 49.3, 51.8, 89.5, 113.9. MALDI TOF/TOF,  $m/z$ : 559  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**1,7-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)гептан (13).**  
Выход 0.52 г (91 %), б/ц масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.83-0.84 (м, 3H), 0.86-0.94 (м, 6H), 1.55-1.59 и 1.39-1.45 (м, 10H), 1.62-1.64 (м, 1H), 1.73-1.76 и 0.83-0.86 (м, 2H), 1.51-1.53 (м, 3H), 2.15-2.18 (м, 3H), 2.63-2.66 и 1.00-1.05 (м, 2H), 5.62 и 5.57 (д,  $\text{CH}_a$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H), 5.40 и 5.39 (д,  $\text{CH}_b$ ,  $J = 15.0$  Hz, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 26.9, 27.1, 27.2, 27.4, 28.3, 28.4, 29.3, 34.5, 39.2, 39.3, 51.8, 88.6, 114.0. MALDI TOF/TOF,  $m/z$ : 587  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0074 и FMRS-2022-0079).*

## Литература

1. Baeyer A., Villiger V. Über die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1900. Vol. 33. P. 2479–2487.
2. Oliveira R., Guedes R. C., Meireles P., Albuquerque I. S., Goncalves L. M., Pires E., Bronze M. R., Gut J., Rosenthal P. J., Prudencio M., Moreira R., O'Neill P. M., Lopes F. Tetraoxane–Pyrimidine Nitrile Hybrids as Dual Stage Antimalarials // *J. Med. Chem.* 2014. Vol. 57. P. 4916–4923.
3. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. Reactivity of nitroso oxides: effect of polar substituents and reaction mechanism // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1996. Vol.1. P. 127–132.
4. Wamser C. C., Herring J. W. Photooxidation of benzophenone oxime and derivatives // *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41. P. 1476–1477.
5. McCullough K. J., Mori M., Tabuchi T., Yamakoshi H., Kusabayashi S., Nojima M. [3 + 2] Cycloadditions of carbonyl oxides to imines: an alternative approach to the synthesis of 1,2,4-dioxazolidines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1995. Vol. 1. P. 41–48.
6. Schmitz E. Cyclische Peroxyde aus Hydrazinverbindungen // *Liebigs Ann.* 1960. Vol. 635. P. 73–82.
7. Satake S., Ushigoe Y., Nojima M., McCullough K. J. The synthesis of novel 3,4-dihydro-1,2,5,7,4-tetroxazocine derivatives via extended [3 + 3 + 2] cycloaddition reactions between a carbonyl oxide, a nitron and an aldehyde // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. Vol. 14. P. 1469–1470.
8. Ellis G. L., Amewu R., Sabbani S., Stocks P. A., Shone A., Stanford D., Gibbons P., Davies J., Vivas L., Charnand S., Bongard E., Hall C., Rimmer K., Lozanom S., Jesus M., Gargallo D., Ward S. A., O'Neill P. M. Two-Step Synthesis of Achiral Dispiro-1,2,4,5-tetraoxanes with Outstanding Antimalarial Activity, Low Toxicity, and High-Stability Profiles // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 2170–2177.
9. Rode A. B., Chung K., Kim Y. W., Hong I. S. Synthesis and Cetane-Improving Performance of 1,2,4,5-Tetraoxane and 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonane Derivatives // *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24, № 3. P. 1636–1639.
10. Coghi P., Yaremenko I. A., Prommana P., Radulov P. S., Syroeshkin M. A., Wu Y. J., Gao J. Y., Gordillo-Martinez F. M., Mok S., Kam-Wai Wong V., Uthaipibull C., Terent'ev A. O. Novel Peroxides as Promising Anticancer Agents with Unexpected Depressed Antimalarial Activity // *Chem. Med. Chem.* Vol. 13, № 9. P. 902–908.
11. Opsenica I., Opsenica D., Lanteri C. A., Anova L., Mithous W. K., Smith K. S., Šolaja B. A. New Chimeric Antimalarials with 4-Aminoquinoline Moiety Linked to a Tetraoxane Skeleton // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 6216–6219.
12. Zheng W., Wojtas L., Antilla J. C. Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Peroxidation of Imines // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 6589–6591.
13. Chung L. W., Hayashi S., Lundberg M., Nakatsu T., Kato H., Morokuma K. Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 12880–12881.
14. 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. Synthesis, molecular structure,

- conformation and biological activity of Ad-substituted N-aryl-tetraoxaspiroalkanes // *Tetrahedron*. 2018. Vol. 74. P. 1749–1758.
15. Dong-Ze L., Ji-Kai L. Peroxy natural products // *Nat. Prod. Bioprospect.* 2013. Vol. 3, № 5. P. 161–206.
16. Singh C., Singh A. S., Naikade N. K., Verma V. P., Hassam M., Gupta N., Pandey S. Hydrazinium Carbazate- $H_2O_2$ : An Ideal Combination for Diimide Reduction of Base-Sensitive Unsaturated Peroxides // *Synthesis*. 2010. Vol. 6. P. 1014–1022.
17. Salvador J. A. R., Carvalho J. F. S., Neves M. A. C., Silvestre S. M., Leitao A. J., Silva M. M. C., Melo M. L. S. Anticancer steroids: linking natural and semi-synthetic compounds // *Nat. Prod. Rep.* 2013. Vol. 30, №2. P. 324–374.
18. Махмудиярова Н. Н., Шангараев К. Р., Мещерякова Е. С., Тюмкина Т. В., Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М. Новый метод синтеза N-замещенных спиросочлененных терпеновых аза-дипероксидов // *Химия гетероциклических соединений*. 2019. Т. 55, № 11. С. 1111–1119.
19. Makhmudiyarova N. N., Ishmukhametova I. R., Tyumkina T. V., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis of N-aryl-hexaoxazadispiroalkanes using lanthanide catalysts // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. P. 3161–3164.

---

## Synthesis of N-substituted spirocompounded tetraoxazocanes of the terpene series

I. R. Ishmukhametova<sup>1</sup>, L. A. Garipova<sup>2</sup>,  
A. A. Khairullina<sup>2</sup>, N. N. Makhmudiyarova<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences  
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education  
"Ufa University of Science and Technology"  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

\*Email: natali-mnn@mail.ru

An effective method for the synthesis of  $\alpha,\omega$ -di((isopropyl-4-methyl-7,8,12,13-tetraoxa-10-azaspiro[5.7]tridecane-10-yl)) has been developed alkanes by the recycling reaction of 1-isopropyl-4-methyl-7,8,10,12,13-pentaoxaspiro[5.7]tridecane with  $\alpha,\omega$ -alkanediamines with  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  as a catalyst.

**Keywords:** azadiperoxides;  $\alpha,\omega$ -diaminoalkanes; catalysis; recyclization; terpene-substituted pentaoxaspiroalkane