

К. А. Фролов^{1*}, В. В. Доценко¹, С. Г. Кривоколыско¹,
Р. И. Зубатюк², О. В. Шишкин²

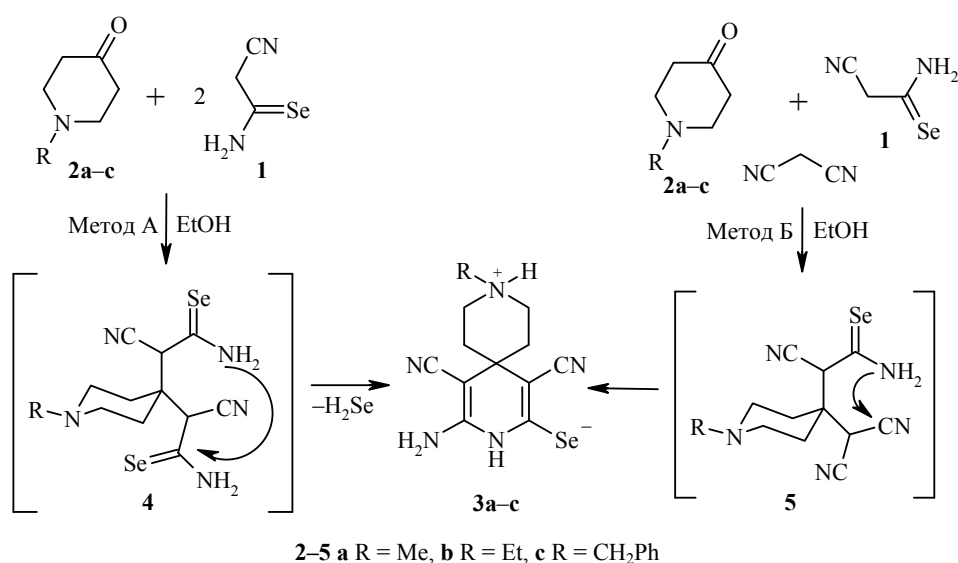
СИНТЕЗ И АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ
9-АЗА-3-АЗОНИАСПИРО[5,5]УНДЕКА-7,10-ДИЕН-8-СЕЛЕНОЛАТОВ

10-Амино-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспиро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолаты были получены взаимодействием *N*-алкилпиперидин-4-онов с 2 экв. цианоселеноацетамида или с малононитрилом и цианоселеноацетамидом. Аминометилирование полученных соединений протекает в мягких условиях и приводит к образованию 8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрилов. Строение 1-метил-5',11'-ди(4-метилфенил)-8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрила было изучено методом РСА.

Ключевые слова: аддукты Михаэля, *N*-алкилпиперидин-4-оны, малононитрил, пиперидин-2-селенолаты, цианоселеноацетамид, реакция Манниха, рентгеноструктурный анализ, циклоконденсация.

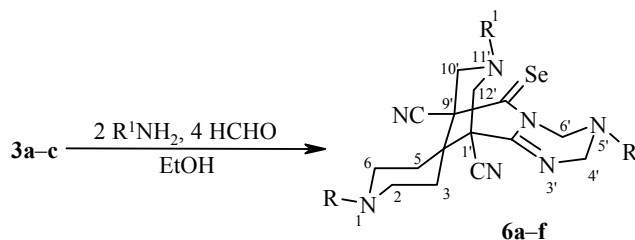
Благодаря уникальной реакционной способности и широкому набору практически важных свойств, гетероциклические соединения селена привлекают постоянное внимание исследователей (см. обзорные работы [1–6]). Одними из основных и наиболее доступных строительных блоков для получения Se- и N-содержащих гетероциклов являются селеноамиды [7–12]. В связи с нашим интересом к химии цианоселеноацетамида (**1**) [13–17], мы решили изучить его взаимодействие с *N*-алкилпиперидин-4-онами – перспективный путь к новым селенсодержащим производным пиридина.

Установлено, что при взаимодействии 2 экв. цианоселеноацетамида (**1**) с *N*-алкилпиперидин-4-онами **2a–c** образуются ранее неизвестные 10-амино-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспиро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолаты **3a–c** с выходами 71–95% (метод А).



Реакция носит автокаталитический характер за счёт основности пиперидонов **2** и, вероятно, протекает через образование аддукта Михаэля **4** с последующим элиминированием селеноводорода. При соотношении реагентов **1** и **2**, взятых в пропорции 1:1, образуются те же селенолаты **3**, но выходы ожидаемо не превышают 50%. Селенолаты **3** также могут быть получены с выходами 65–82% циклоконденсацией селеноамида **1**, пиперидинонов **2** и малононитрила (метод Б); вероятным интермедиатом процесса является аддукт Михаэля **5**. Меньшие в сравнении с методом А выходы в данном случае могут быть объяснены побочными процессами конденсации малононитрила и пиперидин-4-онов [18, 19]. В отличие от описанной ранее [18, 20] реакции пиперидонов **2** с малононитрилом и цианотиоацетамидом, конденсация по методу Б не требует добавления оснований в качестве катализаторов – по нашим наблюдениям, выход селенолатов **3** и скорость реакции не зависят существенным образом от наличия основания (*N*-метилморфолин) и его количества в реакционной смеси.

Ранее нами была открыта и изучена реакция аминотилирования производных 3-*X*-6-амино-5-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолатов (*X* = CN, CONHAr), приводящая к образованию производных 3,5,7,11-тетраазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец-2-ена [21–26]. Установлено, что селенолаты **3a–c** также вступают в реакцию Манниха в мягких условиях с образованием аналогичных продуктов – 8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрилов **6a–f**.



6 a R = Me, R¹ = 4-MeC₆H₄; **b** R = Et, R¹ = Me; **c** R = Et, R¹ = Ph; **d** R = Et, R¹ = 4-MeC₆H₄;
e R = CH₂Ph, R¹ = Me; **f** R = CH₂Ph, R¹ = 4-MeC₆H₄

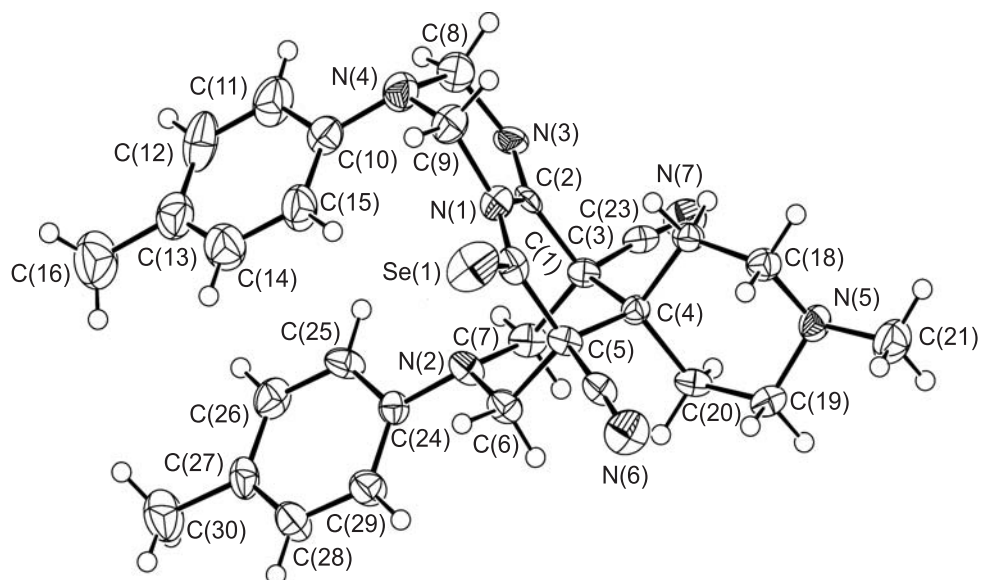
Строение полученных соединений **3a–c** и **6a–f** подтверждено результатами спектральных исследований и элементного анализа. Так, в ИК спектрах пиридин-2-селенолатов **3a–c** присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи N–H (3290–3435 см⁻¹), ярко выраженные полосы поглощения сопряжённых цианогрупп (2160–2195 см⁻¹) и интенсивные полосы в области 1635–1645 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям кратных связей C=C. В ИК спектрах соединений **6a–f** отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи N–H и сопряжённых цианогрупп, – вместо этого обнаруживаются малоинтенсивные полосы поглощения в области 2240–2250 см⁻¹, указывающие на присутствие несопряжённых групп C≡N, а также интенсивные полосы поглощения в области 1645–1665 см⁻¹ (C=N).

Спектры ЯМР ¹H соединений **3a–c** характеризуются сигналами протонов NH₂- и NH-групп в виде уширенных синглетов при 5.54–5.90 и 8.56–9.27 м. д. соответственно. Сигналы протонов NH⁺ (у соединения **3a** – и NH-протона) не проявляются вследствие дейтерообмена. В спектрах ЯМР ¹H соединений **6a–f** сигналы протонов 4'- и 6'-CH₂ тетрагидро-1,3,5-триазинового цикла разрешаются в виде пары дублетов в области 4.24–5.07 (²J = 16.6–17.2 Гц) и 4.96–

5.82 м. д. ($^2J = 13.0\text{--}13.4$ Гц) соответственно. Протоны $10'$ - и $1'$ - CH_2 резонируют при 2.83–3.89 м. д. и проявляются либо в виде двух пар дублетов с $\text{KCCB } ^2J = 11.1\text{--}13.2$ Гц, либо в виде мультиплетов в результате частичного наложения сигналов. Также в спектрах ЯМР ^1H соединений **6a–f** наблюдается удвоенный набор сигналов фрагмента R^1 первичного амина.

Для однозначного установления структуры синтезированных соединений, строение 1-метил-5',11'-ди(4-метилфенил)-8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро-[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрила (**6a**) было изучено методом РСА (рисунок).

Триазиновый цикл и пиридиновое кольцо, содержащее атом N(1), находятся в конформации "софа" с отклонением атомов N(4) и C(4) от плоскостей остальных атомов на $-0.624(3)$ и $0.809(3)$ Å соответственно. Пиперидиновые циклы, содержащие атомы N(2) и N(5), находятся в конформации "кресло" с отклонением атомов N(2), C(4) и N(5), C(4) от плоскостей остальных атомов циклов на $0.658(3)$, $-0.780(3)$ и $0.702(3)$, $-0.495(3)$ Å соответственно. Атомы азота N(2), N(4) и N(5) имеют тригонально-пирамидальную конфигурацию, суммы валентных углов центрированных на атомах составляют $346.1(6)$, $343.1(6)$ и $331.4(6)^\circ$ соответственно. Метильный заместитель при атоме N(5) имеет экваториальную ориентацию (торсионный угол $\text{C}(21)\text{--N}(5)\text{--C}(18)\text{--C}(17)$ $173.2(2)^\circ$). 4-Метилфенильный заместитель при атоме N(2) имеет экваториальную ориентацию, а при атоме N(4) – аксиальную (торсионные углы $\text{C}(24)\text{--N}(2)\text{--C}(6)\text{--C}(5)$ $-162.53(19)^\circ$ и $\text{C}(10)\text{--N}(4)\text{--C}(8)\text{--N}(3)$ $-84.7(3)^\circ$). В обоих заместителях ароматическое кольцо ориентировано немного не перпендикулярно неподелённой электронной паре (НЭП) атома азота (торсионные углы $\text{Lp}(\text{N}2)\text{--N}(2)\text{--C}(24)\text{--C}(25)$ 54° и $\text{Lp}(\text{N}4)\text{--N}(4)\text{--C}(10)\text{--C}(11)$ 61° , где Lp – идеализированное положение НЭП). Это обусловлено отталкиванием между метиленовыми группами, связанными с атомами азота, и атомами водорода в *орто*-положениях заместителя (укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}(6b)\cdots\text{H}(29)$ 2.23, $\text{H}(7a)\cdots\text{H}(25)$ 2.24, $\text{H}(8a)\cdots\text{H}(11)$ 2.17 и $\text{H}(9a)\cdots\text{H}(15)$ 2.13 Å при сумме вандерваальсовых радиусов 2.32 Å [27]).



Молекулярное строение соединения **6a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Также в молекуле соединения **6a** присутствуют укороченные внутри-молекулярные контакты с участием нитрильных групп Н(17a)···С(23) 2.44, Н(18b)···С(22) 2.79 и Н(19a)···С(22) 2.64 Å (сумма вандерваальсовых радиусов 2.87 Å [27]). Исходя из этого, можно сделать вывод, что наличие нитрильных групп приводит к стерическому напряжению в молекуле.

Таким образом, разработан способ получения 10-амино-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспириро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолатов реакцией *N*-алкилпиперидин-4-онов с цианоселеноацетамидом или малононитрилом и цианоселеноацетамидом. Изучено поведение полученных бетаинов в условиях реакции Манниха, строение синтезированных соединений подтверждено комплексом аналитических данных, включая РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н зарегистрированы на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на приборе Perkin Elmer CHN-analyzer. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявитель пары иода, УФ детектор. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Все синтезы проводили в атмосфере аргона. Цианоселеноацетамид (**1**) получен по известной методике [28]. *N*-алкилпиперидин-4-оны **2** являются коммерчески доступными реагентами (Acros).

10-Амино-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспириро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолаты 3a–c (общая методика). А. Смесь 13.6 ммоль соответствующего *N*-алкилпиперидин-4-она **2a–c**, 4.0 г (27.2 ммоль) свежеприготовленного цианоселеноацетамида (**1**) перемешивают в течение 0.5 ч в 30 мл EtOH до полного растворения и оставляют на 24 ч при ~20 °С в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодным EtOH, ацетоном и гексаном.

Б. К раствору 6.8 ммоль соответствующего *N*-алкилпиперидин-4-она **2a–c** в 30 мл EtOH при интенсивном перемешивании последовательно добавляют 0.45 г (6.8 ммоль) малононитрила и 1.0 г (6.8 ммоль) свежеприготовленного цианоселеноацетамида (**1**). Смесь перемешивают в течение 0.5 ч и оставляют на 24 ч при ~20 °С в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодным EtOH, ацетоном и гексаном.

10-Амино-3-метил-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспириро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолат (3a). Выход 3.98 г (95%, метод А), 1.69 г (81%, метод Б). Мелкие кристаллы кирпичного цвета. Т. разл. >160 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3405, 3330 (N–H), 2175 (C≡N), 1645 (C=C). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.86 (3H, с, CH₃); 1.92–2.07 (2H, м), 2.23–2.36 (2H, м), 2.64–2.70 (2H, м) и 2.74–2.95 (2H, м, (CH₂)₂N(CH₂)₂); 5.90 (2H, с, NH₂). Найдено, %: С 46.62; Н 4.95; N 22.59. C₁₂H₁₅N₅Se. Вычислено, %: С 46.76; Н 4.90; N 22.72.

10-Амино-7,11-дициано-3-этил-9-аза-3-азониаспириро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолат (3b). Выход 3.90 г (89%, метод А), 1.57 г (72%, метод Б). Т. пл. 168–170 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435, 3330 (N–H), 2195 (плечо), 2160 (C≡N), 1635 (C=C). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.20 (3H, т, ³*J* = 7.1, NCH₂CH₃); 1.84–1.88 (2H, м) и 1.95–1.98 (2H, м, 2CH₂); 2.86 (2H, к, ³*J* = 7.1, NCH₂CH₃); 3.09–3.13 (4H, м, CH₂NCH₂); 5.54 (2H, с, NH₂); 8.56 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 48.29; Н 5.39; N 21.57. C₁₃H₁₇N₅Se. Вычислено, %: С 48.45; Н 5.32; N 21.73.

10-Амино-3-бензил-7,11-дициано-9-аза-3-азониаспириро[5,5]ундека-7,10-диен-8-селенолат (3c). Выход 3.71 г (71%, метод А), 1.70 г (65%, метод Б). Т. пл. 142–144 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330, 3290 (N–H), 2170 (C≡N), 1635 (C=C). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.80–1.85 (4H, м, 2CH₂); 2.78–2.83 (2H, м, CH₂NCH₂); 3.44–3.63 (4H, м, CH₂NCH₂, NCH₂Ph); 5.71 (2H, с, NH₂); 7.20–7.35 (5H, м, H Ph); 9.27 (1H,

уш. с, NH). Найдено, %: С 56.06; Н 5.09; N 18.04. C₁₈H₁₉N₅Se. Вычислено, %: С 56.25; Н 4.98; N 18.22.

8'-Селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил 6a-f (общая методика). Смесь 1.2 ммоль селенолата **3a-c**, 2.5 ммоль соответствующего первичного амина и 1.5 мл (20 ммоль) 37% формалина перемешивают в течение 5 мин в 25 мл EtOH до полного растворения исходных реагентов. Смесь при интенсивном перемешивании кипятят в течение 1–2 мин, быстро фильтруют через бумажный фильтр в токе аргона и оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают EtOH и гексаном. Для получения аналитически чистых образцов полученные продукты перекристаллизовывают из ДМФА.

5',11'-Ди(4-метилфенил)-1-метил-8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6a). Выход 151 мг (22%). Мелкие оранжевые кристаллы. Т. пл. 212–214 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2250, 2240 (2C≡N), 1655 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.77–1.95 (2H, м), 2.31–2.36 (2H, м), 2.61–2.64 (2H, м) и 2.77–2.80 (2H, м, (CH₂)₂N(CH₂)₂); 2.10 (3H, с, NCH₃); 2.26 (3H, с, CH₃); 2.27 (3H, с, CH₃); 3.49–3.54 (2H, м) и 3.74–3.80 (2H, м, 10',12'-CH₂); 4.90 (1H, д, ²*J* = 17.1) и 5.00 (1H, д, ²*J* = 17.1, 4'-CH₂); 5.59 (1H, д, ²*J* = 13.0) и 5.79 (1H, д, ²*J* = 13.0, 6'-CH₂); 6.54 (2H, д, ³*J* = 8.6, H Ar); 6.92 (2H, д, ³*J* = 8.6, H Ar); 6.64 (2H, д, ³*J* = 8.3, H Ar); 6.67 (2H, д, ³*J* = 8.3, H Ar). Найдено, %: С 62.99; Н 5.89; N 17.04. C₃₀H₃₃N₇Se. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.83; N 17.18.

5',11'-Диметил-8'-селеноксо-1-этил-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6b). Выход 156 мг (30%). Мелкие оранжевые кристаллы. Т. пл. 204–206 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2250 (2C≡N), 1645 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.06 (3H, т, ³*J* = 7.1, NCH₂CH₃); 1.86–1.98 (2H, м) и 2.23–2.26 (2H, м, 3,5-CH₂); 2.34 (3H, с, CH₃); 2.49 (3H, с, CH₃); 2.46 (2H, к, ³*J* = 7.1, NCH₂CH₃); 2.70–2.73 (2H, м) и 2.80–2.85 (2H, м, 2,6-CH₂); 2.90 (1H, д, ²*J* = 11.3), 2.98 (1H, д, ²*J* = 11.2), 3.13 (1H, д, ²*J* = 11.3) и 3.02 (1H, д, ²*J* = 11.2, 10',12'-CH₂); 4.24 (1H, д, ²*J* = 16.6) и 4.44 (1H, д, ²*J* = 16.6, 4'-CH₂); 4.98 (1H, д, ²*J* = 13.0) и 5.42 (1H, д, ²*J* = 13.0, 6'-CH₂). Найдено, %: С 52.63; Н 6.35; N 22.51. C₁₉H₂₇N₇Se. Вычислено, %: С 52.77; Н 6.29; N 22.67.

8'-Селеноксо-5',11'-дифенил-1-этил-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6c). Выход 147 мг (22%). Мелкие оранжевые кристаллы. Т. пл. 222–224 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2250 (2C≡N), 1665 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.06 (3H, т, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₃); 1.77–1.93 (2H, м) и 2.24–2.38 (2H, м, 3,5-CH₂); 2.45 (2H, к, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₃); 2.61–2.70 (2H, м) и 2.81–2.91 (2H, м, 2,6-CH₂); 3.59 (1H, д, ²*J* = 12.5), 3.61 (1H, д, ²*J* = 12.0), 3.82 (1H, д, ²*J* = 12.5) и 3.89 (1H, д, ²*J* = 12.0, 10',12'-CH₂); 4.94 (1H, д, ²*J* = 17.1) и 5.07 (1H, д, ²*J* = 17.1, 4'-CH₂); 5.71 (2H, уш. с, 6'-CH₂); 6.70–7.17 (10H, м, H Ph). Найдено, %: С 62.46; Н 5.65; N 17.50. C₂₉H₃₁N₇Se. Вычислено, %: С 62.58; Н 5.61; N 17.62.

5',11'-Ди(4-метилфенил)-8'-селеноксо-1-этил-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6d). Выход 232 мг (33%). Мелкие оранжевые кристаллы. Т. пл. 214–216 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2242 (2C≡N), 1656 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.03 (3H, т, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₃); 1.80–1.84 (2H, м) и 2.27–2.33 (2H, м, 3,5-CH₂); 2.08 (3H, с, CH₃); 2.24 (3H, с, CH₃); 2.43 (2H, к, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₃); 2.62–2.66 (2H, м) и 2.78–2.83 (2H, м, 2,6-CH₂); 3.47 (1H, д, ²*J* = 12.3), 3.56 (1H, д, ²*J* = 12.0), 3.76 (1H, д, ²*J* = 12.0) и 3.79 (1H, д, ²*J* = 12.0, 10',12'-CH₂); 4.94 (1H, д, ²*J* = 17.0) и 5.02 (1H, д, ²*J* = 17.0, 4'-CH₂); 5.61 (1H, д, ²*J* = 13.4) и 5.82 (1H, д, ²*J* = 13.4, 6'-CH₂); 6.56 (2H, д, ³*J* = 8.6, H Ar); 6.64 (2H, д, ³*J* = 8.3, H Ar); 6.68 (2H, д, ³*J* = 8.3, H Ar); 6.95 (2H, д, ³*J* = 8.6, H Ar). Найдено, %: С 63.54; Н 6.11; N 16.64. C₃₁H₃₅N₇Se. Вычислено, %: С 63.69; Н 6.03; N 16.77.

1-Бензил-5',11'-диметил-8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6e). Выход 184 мг (31%). Мелкие оранжевые кристаллы. Т. пл. 205–207 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2244 (2C≡N), 1650 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.87–1.94 (2H, м) и 2.25–2.28 (2H, м,

3,5-CH₂); 2.34 (3H, с, CH₃); 2.47 (3H, с, CH₃); 2.71–2.74 (2H, м), 2.83–2.92 (3H, м), 2.97 (1H, д, ²J = 11.5), 3.03 (1H, д, ²J = 11.5) и 3.13 (1H, д, ²J = 11.1, 2,6,10',12'-CH₂); 3.56 (2H, уш. с, CH₂Ph); 4.24 (1H, д, ²J = 16.9) и 4.42 (1H, д, ²J = 16.9, 4'-CH₂); 4.96 (1H, д, ²J = 13.2) и 5.39 (1H, д, ²J = 13.2, 6'-CH₂); 7.16–7.31 (5H, м, H Ph). Найдено, %: C 58.19; H 6.02; N 19.69. C₂₄H₂₉N₇Se. Вычислено, %: C 58.29; H 5.91; N 19.83.

1-Бензил-5',11'-ди(4-метилфенил)-8'-селеноксо-3',5',7',11'-тетраазаспиро[пиперидин-4,13'-трицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец[2]ен]-1',9'-дикарбонитрил (6f). Выход 233 мг (30%). Мелкие бежевые кристаллы. Т. пл. 181–183 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2248 (2C≡N), 1650 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.87–1.93 (2H, м) и 2.26–2.31 (2H, м, 3,5-CH₂); 2.06 (3H, с, CH₃); 2.25 (3H, с, CH₃); 2.71–2.74 (2H, м) и 2.82–2.85 (2H, м, 2,6-CH₂); 3.50 (1H, д, ²J = 12.1), 3.53 (1H, д, ²J = 12.1), 3.74 (1H, д, ²J = 13.2) и 3.79 (1H, д, ²J = 13.2, 10',12'-CH₂); 3.55 (2H, уш. с, CH₂Ph); 4.90 (1H, д, ²J = 17.2) и 4.98 (1H, д, ²J = 17.2, 4'-CH₂); 5.55 (1H, д, ²J = 13.4) и 5.79 (1H, д, ²J = 13.4, 6'-CH₂); 6.53 (2H, д, ³J = 8.9, H Ar); 6.61 (2H, д, ³J = 7.8, H Ar); 6.65 (2H, д, ³J = 7.8, H Ar); 6.91 (2H, д, ³J = 8.9, H Ar); 7.17–7.30 (5H, м, H Ph). Найдено, %: C 66.68; H 5.86; N 15.01. C₃₆H₃₇N₇Se. Вычислено, %: C 66.86; H 5.77; N 15.16.

Рентгеноструктурное исследование соединения 6a. Кристаллы соединения **6a** триклинные, C₃₀H₃₃N₇Se, при 298 К: *a* 8.6727(5), *b* 11.4177(5), *c* 13.8108(9) Å; α 89.674(5), β 83.235(5), γ 83.898(5)°; *V* 1350.34(13) Å³; *M_r* 570.59; *Z* 2; пространственная группа *P* $\bar{1}$, *d*_{выч} 1.40 г/см³, μ(MoKα) 1.424 мм⁻¹, *F*(000) 592. Исследованный кристалл представляет собой псевдомороздрический двойник с двумя компонентами, повернутыми на 180° вдоль оси *c** относительными весами 0.605:0.305. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 17887 отражений измерены на автоматическом четырёхкружном диффрактометре Xcalibur 3 (MoKα, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω-сканирование, 2θ_{max} 55°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [29]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с *U*_{iso} = *nU*_{eq} несущего атома (*n* = 1.5 для метильных групп и *n* = 1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*₂ 0.116 по 17887 отражениям (*R*₁ 0.070 по 10195 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* 1.02). Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 905390).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *Успехи химии*, **66**, 1025 (1997).
2. D. R. Garud, M. Koketsu, H. Ishihara, *Molecules*, **12**, 504 (2007).
3. J. Młochowski, M. Giurg, *Top. Heterocycl. Chem.*, **19**, 288 (2009).
4. J. Młochowski, K. Kloc, R. Lisiak, P. Potaczek, H. Wójtowicz, *ARKIVOC*, vi, 14 (2007).
5. H. Heimgartner, Y. Zhou, P. K. Atanassov, G. L. Sommen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **183**, 840 (2008).
6. M. Ninomiya, D. R. Garud, M. Koketsu, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2968 (2011).
7. M. Ninomiya, D. R. Garud, M. Koketsu, *Heterocycles*, **81**, 2027 (2010).
8. T. Murai, *Top. Curr. Chem.*, **251**, 247 (2005).
9. T. Murai, S. Kato, *Top. Curr. Chem.*, **208**, 177 (2000).
10. A. Ogawa, N. Sonoda, in *Comprehensive Organic Synthesis*, E. Winterfeldt (Ed.), Pergamon, Oxford, 1991, vol. 6, p. 461.
11. C. P. Dell, in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, C. J. Moody (Ed.), Pergamon, Oxford, 1995, vol. 5, p. 565.
12. A. J. Moore, in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, R. Jones (Ed.), Pergamon, Oxford, 2005, vol. 5, p. 519.
13. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *XTC*, 471 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 442 (2012).]

14. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 1083 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1006 (2012).]
15. К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, В. В. Доценко, В. П. Литвинов, *XTC*, 313 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 255 (2009).]
16. К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 1104 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 909 (2011).]
17. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Изв. АН, Сер. хим.*, 364 (2012).
18. А. А. Шестопалов, Дис. канд. хим. наук, Москва, 2004.
19. A. M. Shestopalov, Yu. M. Emeliyanova, A. A. Shestopalov, L. A. Rodinovskaya, Z. I. Niazimbetova, D. H. Evans, *Tetrahedron*, **59**, 7491 (2003).
20. A. M. Shestopalov, A. A. Shestopalov, L. A. Rodinovskaya, A. V. Gromova, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **184**, 1100 (2009).
21. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2605 (2005).
22. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1014 (2007).
23. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, Э. Б. Русанов, *Докл. АН*, **413**, 345 (2007).
24. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *XTC*, 1709 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 1455 (2007).]
25. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, A. N. Chernega, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **138**, 35 (2007).
26. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 134 (2012).
27. Ю. В. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
28. V. P. Litvinov, V. Yu. Mortikov, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, *Synthesis*, 98 (1985).
29. G. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A*, **64**, 112 (2008).

¹ Лаборатория "ХимЭкс",
Восточноукраинский национальный
университет им. Владимира Даля,
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Поступило 12.10.2012

² НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
пр. Ленина, 60, Харьков 61178, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com