

А. В. Мартынов¹, Н. А. Махаева¹, С. В. Амосова^{1*}

***N*-(ОРГАНИЛМЕТИЛИДЕН)БИС(ХЛОРМЕТИЛИДЕН)-
ТИОМОРФОЛИН-4-АМИНЫ И -СЕЛЕНОМОРФОЛИН-4-АМИНЫ**

Реакцией (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амина и -селеноморфолин-4-амина с пропиональдегидом, бензальдегидом и 4-пиридинкарбальдегидом в бензоле в присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты получены соответствующие гидразоны – *N*-(органилметилен)-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амины и -селеноморфолин-4-амины в виде *транс*-изомеров. Строение гидразонов подтверждено спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C и экспериментами 2D ¹H-¹H NOESY.

Ключевые слова: альдегиды, гидразоны, селеноморфолин-4-амин, тиоморфолин-4-амин.

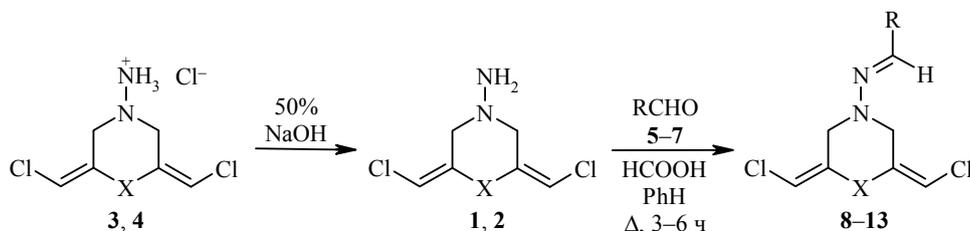
Гидразоны являются одними из наиболее изученных производных гидразинов, так как среди них обнаружены соединения с антимикробной, антитуберкулёзной, антималярийной и противоопухолевой активностью, с жаропонижающим, анальгетическим и антитромбоцитарным действием [1–3], а также гербициды, нематоциды и регуляторы роста растений [1]. Гидразоны играют важную роль в неорганической химии, так как они легко образуют стабильные комплексы с большинством переходных металлов [1]. В последнее время гидразоны находят применение в нанотехнологии и супрамолекулярной химии в качестве молекулярных пинцетов [4, 5], переключателей [6–9], фолдамеров [10]. Таким образом, получение новых типов гидразонов, способных к дальнейшей функционализации, по-прежнему остаётся важной задачей химии гидразинов.

Ранее мы сообщали о двустадийном синтезе (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)-тиоморфолин-4-аминов и -селеноморфолин-4-аминов **1**, **2**, включающем стерео- и региоселективное электрофильное присоединение дихлоридов серы и селена к пропаргилбромиду с образованием (*E,E*)-бис(3-бром-1-хлор-1-пропен-2-ил)сульфида и -селенида и последующее хемоселективное нуклеофильное замещение атомов брома в бромметильных фрагментах гидразингидратом [11]. Полученные гетероциклы являются удобными объектами для дальнейшей функционализации, так как помимо гидразиновой группы у них есть атомы хлора при экзоциклической двойной связи.

Очистка морфолинаминов **1**, **2** в работе [11] осуществлялась с помощью колоночной хроматографии. В настоящей работе для выделения продуктов **1**, **2** был использован альтернативный метод отделения от примесей в виде соответствующих солянокислых солей **3**, **4**, из которых затем действием 50% водного раствора NaOH регенерировали чистые гетероциклы **1**, **2**, спектральные характеристики которых идентичны представленным в работе [11]. Соли **3**, **4** охарактеризованы данными спектров ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N. В спектрах ЯМР ¹H, записанных в D₂O, сигналы метиленовых и винильных протонов сдвинуты в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами в спектрах исходных гетероциклов **1**, **2** [11]. Аналогичная тенденция наблюдается для сигналов углеродов =CH в спектрах ЯМР ¹³C, в то время как для сигналов углеро-

дов групп CH_2 и $=\text{CS}$ наблюдается небольшой сдвиг в сильное поле по сравнению с соответствующими сигналами в спектрах исходных продуктов **1**, **2** [11].

С целью функционализации тио- и селеноморфолинаминов **1**, **2** проведена реакция с пропиональдегидом (**5**), бензальдегидом (**6**) и 4-пиридинкарбальдегидом (**7**). Кипячение эквимольных количеств морфолинаминов и альдегидов в бензоле в присутствии муравьиной кислоты в течение 3–6 ч приводит к образованию бис(хлорметилиден)содержащих гидразонов **8–13** с выходами 68–95%.



5, **8**, **11** R = Et; **6**, **9**, **12** R = Ph, **7**, **10**, **13** R = 4-Py; **1**, **3**, **8**, **9**, **10** X = S; **2**, **4**, **11**, **12**, **13** X = Se

Гидразоны **10**, **13** представляют собой неизвестные ранее гетероциклы, содержащие в своей структуре как халькогенморфолиновые, так и пиридиновый фрагменты, связанные между собой азометиновой связью.

Строение полученных гидразонов **8–13** доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N . Спектры ЯМР ^1H характеризуются, помимо сигналов, отвечающих пиридиновому, бензольному и этильному фрагментам молекул, дублетными сигналами протонов CH_2 -групп морфолинового кольца в диапазоне 4.25–4.57 м. д., триплетными сигналами протонов $=\text{CHCl}$ в диапазоне 6.14–6.25 м. д., сигналами протонов $\text{N}=\text{CH}$ в диапазоне 6.82–7.41 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C фиксируются триплет-мультиплетные сигналы углеродов CH_2 -групп в диапазоне 51.7–52.6 м. д., дублет-триплетные сигналы $=\text{CHCl}$ -групп в диапазоне 113.7–115.3 м. д. и дублетные сигналы $\text{N}=\text{CH}$ -групп в диапазоне 134.0–144.9 м. д., наиболее чувствительные к влиянию введённого в молекулу морфолинамина альдегидного фрагмента. Спектры ЯМР ^{15}N полученных гетероциклов характеризуются сигналами третичного атома азота в диапазоне –260.8 – –263.2 м. д. и атома азота $\text{C}=\text{N}$ -группы в диапазоне –26.2 – –27.2 м. д. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C конкретным атомам углерода в молекулах гидразонов выполнено на основании тонкой структуры спектров и экспериментов 2D ^1H - ^{13}C НМВС. Исходя из значения $^1J_{\text{CH}}$ (155.0–161.8 Гц) для углерода $\text{N}=\text{C}$ -группы в спектрах ЯМР ^{13}C , указывающей на отсутствие взаимодействия связанного с этим углеродом протона с неподеленной парой электронов атома азота [12], можно констатировать *анти*-расположение морфолинового кольца и карбонильной составляющей. Об этом свидетельствует также наличие в двумерных спектрах ЯМР ^1H - ^1H NOESY кросс-пиков между протонами группы $\text{N}=\text{CH}$ и метиленовыми протонами морфолинового кольца. Эти данные согласуются с известной тенденцией образования гидразонов альдегидов исключительно в виде *E*-изомеров. Однако наличие геометрических изомеров для всех типов гидразонов не позволяло априори полностью исключить возможность образования гетероциклов **8–13** в виде *Z*-изомеров [13]. *E*-Конфигурацию хлорметилиденовых заместителей морфолинового кольца подтверждает отсутствие в 2D спектрах ЯМР ^1H - ^1H NOESY кросс-пиков между винильными протонами $=\text{CHCl}$ и метиленовыми протонами морфолинового кольца.

Полученные гидразоны являются потенциально биологически активными соединениями. Так, гидразоны, синтезированные из тиоморфолин-4-амина и 2-замещённых 4-тиазолкарбальдегидов [14, 15] или 2-(4-формилстирил)-5-нитро-1-винилимидазола [16] проявляют выраженную антитрипаносомальную активность. Высокую противоопухолевую активность демонстрируют диметилгидразоны 3- и 4-пиридинкарбальдегидов [17].

Таким образом, получены и охарактеризованы методами мультаядерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии гидразоны – производные (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-аминов и -селеноморфолин-4-аминов и пропиональдегида, бензальдегида и 4-пиридинкарбальдегида. Полученные соединения характеризуются присутствием в молекуле хлорметилиденовых фрагментов, способных к дальнейшей функционализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H (400 МГц), ^{13}C (100 МГц), ^{15}N (41 МГц) и ^{77}Se (76 МГц) зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 в D_2O (соединения **3**, **4**) и в CDCl_3 (остальные соединения), стандарты – ГМДС (для ядер ^1H , ^{13}C , δ 0.05 м. д.), MeNO_2 (для ядер ^{15}N , δ 0.0 м. д.), Me_2Se (для ядер ^{77}Se , δ 0.0 м. д.). Время смешивания для экспериментов NOESY – 0.6 с. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Agilent 5975 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ С, Н, N, S выполнен на анализаторе Thermo Finnigan EA 1112. Содержание Se и Cl определялось иодометрическим титрованием и объёмным методом осаждения в присутствии индикатора соответственно. Температуры плавления определены на приборе PolyTherm A.

(2*E*,6*E*)-Бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амин (**1**) и (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)селеноморфолин-4-амин (**2**) получены из пропаргилбромида, дихлорида серы или селена и гидразингидрата по методике [11].

Гидрохлорид (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амина (3**).** К раствору 1.585 г (7.5 ммоль) тиоморфолинамина **1** в 15 мл EtOH по каплям добавляют конц. HCl до кислой реакции раствора. Выпавший жёлтый осадок соли отфильтровывают, промывают 5 мл EtOH, сушат в вакууме. Выход 1.422 г (76%), мелкие жёлтые кристаллы, т. пл. >200 °C (EtOH, с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.13 (4H, с, 2CH₂); 4.61 (3H, с, NH₃⁺); 6.51 (2H, с, 2CHCl). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.8 (2CH₂); 120.1 (2CHCl); 124.7 (C–S–C). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –306.1 (NH₃⁺); –302.1 (N). Найдено, %: С 29.32; Н 3.57; Cl 42.59; N 11.28; S 12.76. $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 29.11; Н 3.66; Cl 42.96; N 11.32; S 12.95.

Гидрохлорид (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)селеноморфолин-4-амина (4**).** Получен аналогично соли **3** из селеноморфолинамина **2**. Выход 1.546 г (70%), мелкие жёлтые кристаллы, т. пл. >190 °C (EtOH, с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.21 (4H, с, 2CH₂); 4.61 (3H, с, NH₃⁺); 6.59 (2H, с, 2CHCl). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 56.5 (2CH₂); 122.4 (C–S–C); 123.8 (2CHCl). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –307.4 (NH₃⁺), –300.2 (N). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м. д.: 422.8. Найдено, %: С 24.68; Н 3.02; Cl 36.21; N 9.32; Se 27.06. $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 24.47; Н 3.08; Cl 36.12; N 9.51; Se 26.81.

Гетероциклы **1 и **2**** получены из солей **3** и **4** соответственно. К 10 мл 50% водного раствора NaOH добавляют 1.116 г (4.3 ммоль) соли **3** или 1.530 г (5.2 ммоль) соли **4**, выделившееся жёлтое масло экстрагируют CHCl_3 , сушат над K_2CO_3 , удаляют растворитель. Выходы до 90%, жёлтое масло. Спектральные характеристики полученных морфолинаминов **1**, **2** соответствуют литературным данным [11].

N-[(*E*)-Пропилиден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амин (8**).** Раствор 0.631 г (3.0 ммоль) (2*E*,6*E*)-бис(хлорметилиден)тиоморфолин-4-амина (**1**), 0.174 г (3.0 ммоль) пропиональдегида (**5**) и 8 капель 85% HCOOH в 11 мл бензола кипятят в течение 6 ч. Полученную реакционную смесь разбавляют водой, экстрагируют CHCl_3 , сушат над K_2CO_3 . Выход 0.664 г (88%), коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.05 (3H, т, $J = 7.5$, CH_2CH_3); 2.24 (2H, д. к, $J = 7.4$, $J = 5.7$,

CH₂CH₃); 4.25 (4H, д, $J = 1.1$, CH₂NCH₂); 6.13 (2H, т, $J = 1.1$, 2CHCl); 6.82 (1H, т, $J = 5.2$, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J , Гц): 11.6 (кв, $^1J = 126.6$, CH₂CH₃); 26.4 (т. д. к, $^1J = 127.2$, $^2J = 4.4$, $^3J = 4.4$, CH₂CH₃); 51.7 (т. м, $^1J = 142.0$, 2CH₂); 113.6 (д. т, $^1J = 199.0$, $^3J = 4.2$, 2CHCl); 129.2 (к, $^2J = 3.6$, C–S–C); 144.9 (д. к, $^1J = 155.5$, $^2J = 6.1$, N=CH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –273.1 (=N–N); –42.4 (=N–N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ³⁵Cl, ¹⁴N): 250 [M]⁺ (100), 215 [M–Cl]⁺ (89), 193 (17), 179 (11), 158 (28), 145 (25), 131 (31), 109 (30), 106 (16), 92 (34), 71 (73). Найдено, %: С 42.88; Н 5.19; Cl 28.68; N 11.34; S 12.29. C₉H₁₂Cl₂N₂S. Вычислено, %: С 43.04; Н 4.82; Cl 28.23; N 11.15; S 12.77.

Амины **9–13** получены аналогично.

***N*-[(*E*)-Фенилметилден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилден)тиоморфолин-4-амин (**9**).**

Время реакции 3 ч. Выход 0.718 г (80%), мелкие светло-коричневые кристаллы, т. пл. 59–61 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 4.45 (4H, д, $J = 1.1$, 2CH₂); 6.14 (2H, т, $J = 1.1$, 2CHCl); 7.23–7.27 (1H, м, Н-4 Ph); 7.32 (2H, т, $J = 7.4$, Н-3,5 Ph); 7.41 (1H, с, N=CH); 7.57 (2H, д, $J = 7.4$, Н-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J , Гц): 51.8 (т. т, $^1J = 142.4$, $^3J = 3.0$, 2CH₂); 114.2 (д. т, $^1J = 199.7$, $^3J = 4.1$, 2CHCl); 126.4 (д. м, $^1J = 160.0$, C-4 Ph); 128.5 (д, $^1J = 160.0$, 2C Ph); 129.3 (с, C–S–C); 135.7 (кв, $^2J = 7.4$, *i*-C Ph); 138.4 (д. т, $^1J = 158.4$, $^3J = 4.2$, N=CH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –268.4 (=N–N); –37.8 (=N–N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ³⁵Cl, ¹⁴N): 298 [M]⁺ (100), 263 [M–Cl]⁺ (39), 227 (3), 195 (7), 192 (5), 160 (16), 131 (17), 106 (5), 104 (17), 90 (64), 77 (29). Найдено, %: С 52.29; Н 4.34; Cl 23.31; N 8.94; S 10.42. C₁₃H₁₂Cl₂N₂S. Вычислено, %: С 52.18; Н 4.04; Cl 23.70; N 9.36; S 10.72.

***N*-[(*E*)-(Пиридин-4-ил)метилден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилден)тиоморфолин-4-амин (**10**).** Время реакции 6 ч. Выход 0.612 г (68%), коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 4.49 (4H, д, $J = 1.2$, 2CH₂); 6.19 (2H, т, $J = 1.2$, 2CHCl); 7.26 (1H, с, N=CH); 7.43 (2H, д, $J = 5.9$, Н-3,5 Py); 8.55 (2H, д, $J = 5.9$, Н-2,6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J , Гц): 51.9 (т. м, $^1J = 142.8$, 2CH₂); 114.6 (д. т, $^1J = 200.0$, $^3J = 4.2$, 2CHCl); 120.3 (д, $^1J = 163.2$, C-3,5 Py); 129.0 (д. т, $^2J = 3.4$, $^3J = 3.4$, C–S–C); 134.0 (д, $^1J = 161.0$, N=CH); 143.0 (д. т, $^2J = 7.1$, $^3J = 7.1$, C-4 Py); 150.1 (д. д, $^1J = 178.8$, $^2J = 10.3$, C-2,6 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –263.2 (=N–N); –72.1 (N Py); –26.2 (=N–N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ³⁵Cl, ¹⁴N): 299 [M]⁺ (100), 264 [M–Cl]⁺ (56), 228 (9), 193 (7), 158 (30), 145 (15), 131 (25), 107 (8), 106 (20), 91 (42), 78 (32), 71 (51). Найдено, %: С 48.24; Н 3.62; Cl 23.27; N 14.46; S 10.22. C₁₂H₁₁Cl₂N₃S. Вычислено, %: С 48.01; Н 3.69; Cl 23.62; N 14.00; S 10.68.

***N*-[(*E*)-Пропилден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилден)селеноморфолин-4-амин (**11**).** Время реакции 6 ч. Выход 0.778 г (87%), коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.04 (3H, т, $J = 7.4$, CH₂CH₃); 2.24 (2H, д. к, $J = 7.4$, $J = 5.4$, CH₂CH₃); 4.34 (4H, д, $J = 1.1$, CH₂NCH₂); 6.19 (2H, т, $J = 1.1$, 2CHCl); 6.78 (1H, т, $J = 5.0$, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J , Гц): 11.5 (к. т. д, $^1J = 127.0$, $^2J = 4.0$, $^3J = 2.0$, CH₂CH₃); 26.2 (т. д. к, $^1J = 127.5$, $^2J = 8.6$, $^3J = 4.4$, CH₂CH₃); 52.2 (т. м, $^1J = 141.5$, CH₂NCH₂); 114.2 (д. т, $^1J = 200.3$, $^3J = 4.7$, 2CHCl); 125.1 (д. т, $^2J = 3.8$, $^3J = 3.8$, C–S–C); 143.3 (д. т, $^1J = 155.5$, $^2J = 6.0$, N=CH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –273.1 (=N–N); –42.4 (=N–N). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ, м. д.: 404.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ³⁵Cl, ¹⁴N, ⁸⁰Se): 298 [M]⁺ (100), 263 [M–Cl]⁺ (43), 242 (14), 227 (12), 206 (15), 183 (20), 179 (20), 154 (34), 140 (20), 119 (74), 109 (30), 93 (22), 73 (32). Найдено, %: С 36.21; Н 3.98; Cl 23.40; N 8.95; Se 26.87. C₉H₁₂Cl₂N₂Se. Вычислено, %: С 36.27; Н 4.06; Cl 23.79; N 9.40; Se 26.49.

***N*-[(*E*)-Фенилметилден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилден)селеноморфолин-4-амин (**12**).** Время реакции 6 ч. Выход 0.789 г (76%), мелкие коричневые кристаллы, т. пл. 76–78 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 4.54 (4H, д, $J = 1.0$, 2CH₂); 6.21 (2H, т, $J = 1.0$, 2CHCl); 7.24–7.27 (1H, м, Н-4 Ph); 7.33 (2H, т, $J = 7.3$, Н-3,5 Ph); 7.38 (1H, с, N=CH); 7.58 (2H, д, $J = 7.3$, Н-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J , Гц): 52.8 (т. д. т, $^1J = 142.0$, $^3J = 7.0$, $^3J = 3.5$, 2CH₂); 115.2 (д. т, $^1J = 200.4$, $^3J = 4.5$, 2CHCl); 125.3 (д. т, $^2J = 4.1$, $^3J = 4.1$, C–Se–C); 126.4 (д. м, $^1J = 159.5$, 2C Ph); 128.4 (д. т, $^1J = 160.5$, $^2J = 7.5$, C-4 Ph); 128.6 (д. д, $^1J = 166.8$, $^2J = 7.5$, 2C Ph); 135.9 (д. т, $^2J = 7.5$, $^3J = 7.5$, *i*-C Ph); 137.9 (д. т, $^1J = 158.9$, $^3J = 4.2$, N=CH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –265.9 (=N–N);

-38.3 (=N-N). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м. д.: 409.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ^{35}Cl , ^{15}N , ^{80}Se): 346 $[\text{M}]^+$ (100), 311 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (20), 275 (3), 246 (2), 244 (6), 241 (3), 231 (10), 208 (8), 195 (5), 170 (29), 157 (23), 128 (43), 119 (19), 105 (7), 90 (98), 77 (38), 63 (13), 51 (19). Найдено, %: С 45.33; Н 3.91; Cl 20.02; N 7.82; Se 22.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 45.11; Н 3.49; Cl 20.49; N 8.09; Se 22.81.

***N*-(*E*)-(Пиридин-4-ил)метилиден]-(2*E*,6*E*)-бис(хлорметилен)селеноморфолин-4-амин (13).** Время реакции 3 ч. Выход 0.989 г (95%), мелкие коричневые кристаллы, т. пл. 102–104 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.57 (4H, д, $J = 1.2$, 2CH₂); 6.25 (2H, т, $J = 1.2$, 2CHCl); 7.22 (1H, с, N=CH); 7.45 (2H, д, $J = 6.1$, H-3,5 Py); 8.56 (2H, д, $J = 6.1$, H-2,6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 52.6 (т. м., $^1J = 142.5$, 2CH₂); 115.3 (д. т., $^1J = 200.9$, $^3J = 4.4$, 2CHCl); 120.1 (д., $^1J = 163.3$, C-3,5 Py); 124.9 (д. т., $^2J = 3.4$, $^2J = 3.4$, C-S-C); 133.4 (д., $^1J = 161.8$, N=CH); 142.9 (д. т., $^2J = 7.4$, $^2J = 6.9$, H-4 Py); 149.8 (д. д., $^1J = 178.4$, $^2J = 10.7$, C-2,6 Py). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: -260.8 (=N-N); -71.8 (N Py); -27.2 (=N-N). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м. д.: 410.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопов ^{35}Cl , ^{14}N , ^{80}Se): 347 $[\text{M}]^+$ (100), 312 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (23), 276 (7), 242 (13), 240 (7), 231 (4), 206 (9), 192 (9), 179 (9), 171 (18), 158 (40), 154 (22), 130 (24), 119 (39), 105 (14), 91 (46), 79 (10), 78 (23), 63 (35), 51 (31). Найдено, %: С 41.68; Н 3.24; Cl 20.05; N 11.88; Se 22.63. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Se}$. Вычислено, %: С 41.52; Н 3.19; Cl 20.43; N 12.11; Se 22.75.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00810-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. N. Suvarapu, Y. K. Seo, S. O. Baek, V. R. Ammireddy, *E-J. Chem.*, **9**, 1288 (2012).
2. S. Rollas, Ş. G. Küçükgülzel, *Molecules*, **12**, 1910 (2007).
3. W. W. Wardakhan, E. M. Samir, *J. Chil. Chem. Soc.*, **57**, 1118 (2012).
4. A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6637 (2004).
5. S. Ulrich, A. Petitjean, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1913 (2010).
6. X. Su, T. Lessing, I. Aprahamian, *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, 872 (2012).
7. S. C. Burdette, *Nat. Chem.*, **4**, 695 (2012).
8. S. M. Landge, E. Tkatchouk, D. Benítez, D. A. Lanfranchi, M. Elhabiri, W. A. Goddard, III, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9812 (2011).
9. D. Ray, J. T. Foy, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *Nat. Chem.*, **4**, 757 (2012).
10. A.-M. Stadler, J. Ramírez, J.-M. Lehn, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 5369 (2010).
11. А. В. Мартынов, Н. А. Махаева, Л. И. Ларина, С. В. Амосова, *XTC*, 1526 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1425 (2012).]
12. L. B. Krivdin, L. I. Larina, K. A. Chernyshev, A. Yu. Rulev, *Magn. Reson. Chem.*, **44**, 178 (2006).
13. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, с. 34.
14. J. P. Verge, P. Roffey, *J. Med. Chem.*, **18**, 794 (1975).
15. M. C. Neville, J. P. Verge, *J. Med. Chem.*, **20**, 946 (1977).
16. W. J. Ross, W. B. Jamieson, *J. Med. Chem.*, **18**, 158 (1975).
17. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, с. 385.

¹ Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: amosova@irioch.irk.ru

Поступило 28.12.2012