

А. Т. Солдатенков, Т. П. Христофорова, А. В. Темесген,  
Б. Н. Анисимов, Б. Б. Аверкиев<sup>а</sup>, Л. Н. Кулешова<sup>а</sup>,  
В. Н. Хрусталева<sup>а</sup>, М. Ю. Антипин<sup>а</sup>, Н. Н. Лобанов

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЗИНОВ

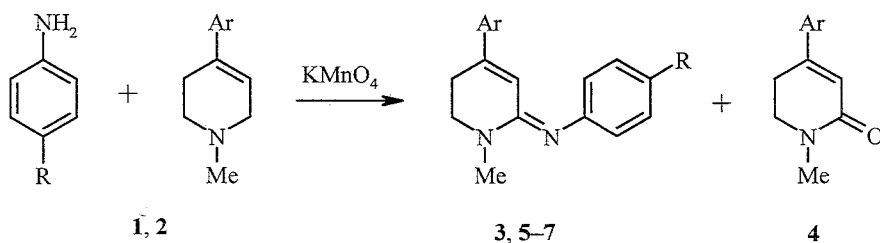
### 7\*. ИМИНИРОВАНИЕ 4-АРИЛ-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ АРИЛАМИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ 1-МЕТИЛ-2-(4-НИТРОФЕНИЛИМИНО)-4- ФЕНИЛ-1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА

При обработке перманганатом калия 4-арилзамещенных 1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов в присутствии ариламинов происходит не известная ранее межмолекулярная реакция окислительного иминирования, протекающая с образованием 2-(арилимино)-1,2,5,6-тетрагидропиридинов. Методом РСА изучена молекулярная структура 1-метил-2-(4-нитрофенилимино)-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридина и показано, что пиперидиновый цикл молекулы имеет конформацию софы, а ее амидиновый фрагмент находится в *E*-конфигурации.

**Ключевые слова:** окислительное иминирование 4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов.

Окисление 4-арилтетрагидропиридинов перманганатом калия в присутствии соединений, содержащих активированную метильную группу, происходит с образованием продуктов С–С сочетания, таких, как 2-ацилметилтетрагидропиридины [2, 3]. С целью выявления возможности расширения границ этого окислительного сочетания нового типа в настоящей работе изучалось совместное окисление 4-арилзамещенных 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **1**, **2** с различными ариламинами. Реакцию проводили в растворе ацетонитрила при комнатной температуре в присутствии перманганата калия. При окислении 4-фенилпиперидина **1** в присутствии 4-нитроанилина из реакционной смеси после хроматографического разделения и перекристаллизации из гексана был получен желтый аморфный порошок с т. пл. 92–94 °С, который, по данным элементного анализа и спектральным характеристикам, соответствовал продукту С–N сочетания двух указанных субстратов – имину **3** (см. предварительное сообщение [4]). При длительном выдерживании маточного раствора, оставшегося после отделения аморфного осадка (выход 30%), образовалась вторая порция осадка (выход 3%) – хорошо сформировавшиеся моноклинные кристаллы

\* Сообщение 6 см. [1].



1, 3, 4, 6, 7 Ar = Ph; 2, 5 Ar = [2,2]-парациклофанил-4; 3, 5 R = NO<sub>2</sub>;  
 6 R = Br; 7 R = N = NPh

ярко-желтого цвета, т. пл. (118–120 °С) которых значительно отличалась от таковой аморфного порошка. Тем не менее, спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ИК спектры и масс-спектры обеих указанных фракций оказались идентичными. Проведение аналогичного окисления при охлаждении (–10–0 °С) или при слабом нагревании (35–50 °С) приводит к снижению выхода целевого имина **3** до 20%, выделенного в виде аморфной фракции. Для однозначного доказательства строения синтезированного амидина **3** и установления его пространственной и молекулярной структуры было проведено его рентгеноструктурное исследование. В кристаллическом состоянии молекулы соединения **3** занимают две системы эквивалентных позиций 1 и 2. Общий вид одной из независимых молекул представлен на рис. 1.

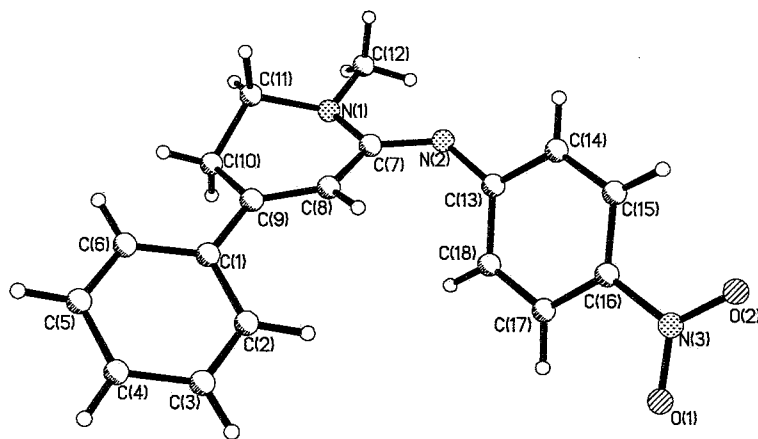


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **3**

Координаты атомов приведены в табл. 1 и 2, а длины связей и величины валентных углов – в табл. 3 и 4 (длины связей и значения валентных углов в независимых молекулах отличаются незначительно [5]). Тетрагидропиридиновый цикл молекул соединения **3** в обеих системах имеет конформацию софы: атомы N1(N1'), C7(C7'), C8(C8'), C9(C9') и C10(C10') лежат в одной плоскости (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости составляет 0.028 Å в молекуле 1 и 0.047 Å в молекуле 2). Атом C11(C11') выходит из этой плоскости на 0.61 Å в молекуле 1 и –0.59 Å в молекуле 2. Атом N1(N1') имеет плоскотригональную конфигурацию:

сумма валентных углов  $355^\circ$  и  $358^\circ$  соответственно. Фенильное кольцо плоское и повернуто к средней плоскости гетероцикла на  $30.4^\circ$  в молекуле 1 и на  $23^\circ$  в молекуле 2. Нитрофенильные заместители в обеих независимых молекулах находятся в *анти*-положении относительно связи C=N амидинового фрагмента. Плоскость нитрофенильной группы составляет с плоскостью гетероцикла угол в  $53.5^\circ$  в молекуле 1 и  $127.3^\circ$  в молекуле 2. В обеих молекулах нитрогруппа слегка повернута по отношению к плоскости второго фенильного кольца (угол  $5.4^\circ$  в молекуле 1 и  $4.3^\circ$  в молекуле 2). Упаковка молекул в кристалле показана на рис. 2.

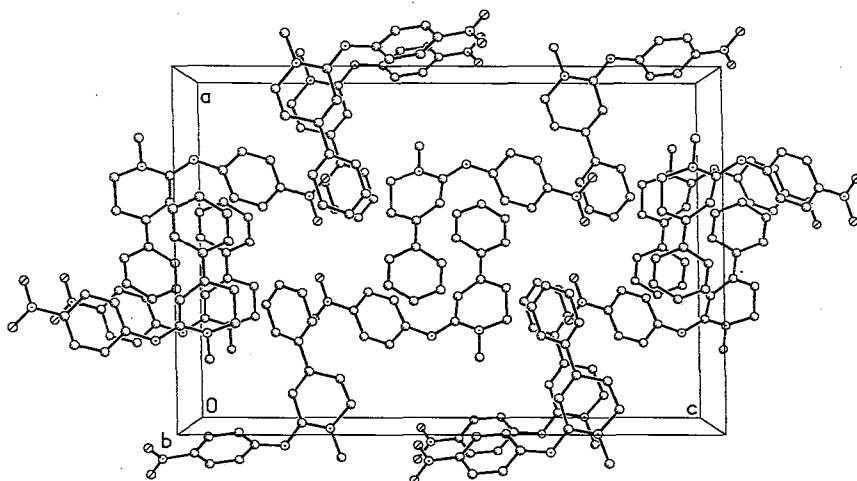


Рис. 2. Упаковка кристаллической структуры соединения 3 вдоль оси OY (атомы H не приведены)

В рассмотренном примере совместного окисления пиперидеина 1 с *n*-нитроанилином кроме *E*-геометрического полиморфного изомера 3 из реакционной смеси удалось выделить хроматографическим путем с выходом 2% 1-метил-2-оксо-4-фенилтетрагидропиридин (4), который был получен [1, 4] прямым окислением исходного 1. Образование этого циклического амида 4 в данном случае может быть связано как с прямым окислением исходного соединения 1, так и с возможностью гидролиза амида 3 при обработке и хроматографическом разделении реакционной смеси (многие амидины малоустойчивы и могут легко гидролизоваться до амидов [6, 7]). Осуществлено также окислительное иминирование *n*-нитроанилином тетрагидропиридина 2, имеющего парацикофанильный заместитель при C<sub>(4)</sub>. Ожидаемый амидин 5 был выделен в виде желтого аморфного порошка с выходом 30%. Еще два примера аналогичного C–N сочетания получены при совместном окислении тетрагидропиридина 1 с *n*-броманилином и *n*-аминоазобензолом. Соответствующие амидины (6 и 7) выделены в виде светло-желтых и оранжевых кристаллов с выходом 17 и 20% соответственно.

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в молекуле соединения 3

Атом	x	y	z	$U_{eq}$
N(1)	2741(1)	9589(2)	556(1)	51(1)
N(2)	2550(1)	10230(2)	-356(1)	51(1)
N(3)	3488(1)	12758(2)	-2402(1)	63(1)
O(1)	4188(1)	12558(3)	-2552(1)	97(1)
O(2)	2982(1)	13511(2)	-2679(1)	91(1)
C(1)	4917(1)	12559(2)	623(1)	44(1)
C(2)	5364(1)	12822(3)	146(1)	57(1)
C(3)	6092(1)	13690(3)	167(1)	71(1)
C(4)	6386(2)	14320(3)	660(1)	75(1)
C(5)	5957(2)	14077(3)	1130(1)	72(1)
C(6)	5238(1)	13206(3)	1116(1)	56(1)
C(7)	2967(1)	10439(2)	99(1)	42(1)
C(8)	3670(1)	11544(3)	158(1)	45(1)
C(9)	4157(1)	11583(2)	604(1)	43(1)
C(10)	3925(1)	10509(4)	1087(1)	55(1)
C(11)	3024(1)	10195(4)	1094(1)	55(1)
C(12)	1998(2)	8615(4)	551(1)	71(1)
C(13)	2816(1)	10845(2)	-858(1)	42(1)
C(14)	2278(1)	11766(3)	-1181(1)	50(1)
C(15)	2492(1)	12393(3)	-1685(1)	53(1)
C(16)	3253(1)	12056(2)	-1876(1)	48(1)
C(17)	3795(1)	11087(3)	-1578(1)	56(1)
C(18)	3573(1)	10487(3)	-1074(1)	56(1)
N(1')	-26(1)	6028(2)	2701(1)	48(1)
N(2')	-518(1)	5668(2)	1824(1)	47(1)
N(3')	-830(1)	7046(3)	-432(1)	62(1)
O(1')	-457(1)	8222(3)	-630(1)	86(1)
O(2')	-1317(1)	6202(3)	-696(1)	97(1)
C(1')	2428(1)	6227(2)	2133(1)	42(1)
C(2')	2671(1)	5340(3)	1671(1)	52(1)
C(3')	3462(1)	5419(3)	1496(1)	62(1)
C(4')	4023(2)	6362(3)	1782(1)	67(1)
C(5')	3799(1)	7245(3)	2237(1)	67(1)
C(6')	3004(1)	7177(3)	2413(1)	56(1)
C(7')	113(1)	5839(2)	2155(1)	42(1)
C(8')	955(1)	5788(2)	1986(1)	43(1)
C(9')	1579(1)	6178(2)	2319(1)	40(1)
C(10')	1400(1)	6658(3)	2906(1)	48(1)
C(11')	644(1)	5783(3)	3091(1)	51(1)
C(12')	-847(1)	5996(4)	2908(1)	61(1)
C(13')	-482(1)	5918(2)	1258(1)	40(1)
C(14')	-976(1)	4894(3)	921(1)	48(1)
C(15')	-1079(1)	5250(3)	368(1)	52(1)
C(16')	-694(1)	6624(3)	147(1)	45(1)
C(17')	-182(1)	7633(3)	458(1)	45(1)
C(18')	-79(1)	7258(3)	1012(1)	43(1)

Координаты атомов водорода ( $\times 10^4$ )  
и изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в молекуле соединения 3

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H(2)	5158(11)	12304(23)	-228(8)	63(6)
H(3)	6375(14)	13707(30)	-157(10)	86(8)
H(4)	6903(14)	14928(29)	654(9)	82(7)
H(5)	6145(14)	14536(29)	1479(10)	88(8)
H(6)	4947(12)	12972(25)	1456(8)	68(6)
H(8)	3781(10)	12252(21)	-137(7)	40(5)
H(10A)	4079(14)	11052(29)	1398(10)	84(8)
H(10B)	4171(13)	9376(28)	1071(8)	69(7)
H(11A)	2726(12)	11285(26)	1187(8)	60(6)
H(11B)	2892(12)	9283(26)	1339(8)	66(6)
H(12A)	1556(22)	9390(44)	631(14)	164(15)
H(12B)	2033(18)	7532(43)	714(13)	133(12)
H(12C)	1885(18)	8211(38)	199(14)	129(12)
H(14)	1782(12)	11931(23)	-1041(7)	56(6)
H(15)	2137(12)	13068(24)	-1912(8)	62(6)
H(17)	4316(14)	10818(27)	-1740(9)	85(7)
H(18)	3915(14)	9859(29)	-869(9)	86(8)
H(2')	2307(12)	4648(25)	1490(8)	63(7)
H(3')	3592(12)	4727(26)	1200(9)	68(7)
H(4')	4553(14)	6418(26)	1675(8)	70(7)
H(5')	4143(13)	7950(27)	2430(8)	68(7)
H(6')	2850(13)	7834(27)	2741(9)	76(7)
H(8')	1024(11)	5401(22)	1610(8)	56(5)
H(10C)	1888(12)	6345(23)	3156(8)	59(5)
H(10D)	1346(10)	7873(24)	2931(7)	43(5)
H(11C)	468(12)	6258(25)	3428(9)	69(6)
H(11D)	747(11)	4556(25)	3122(7)	52(6)
H(12D)	-825(16)	6275(33)	3267(12)	107(9)
H(12E)	-1043(17)	4823(38)	2888(11)	114(11)
H(12F)	-1201(16)	6692(33)	2713(10)	94(9)
H(14')	-1274(12)	3966(26)	1086(8)	68(6)
H(15')	-1429(12)	4532(25)	170(8)	64(6)
H(17')	63(11)	8717(24)	302(7)	52(5)
H(18')	237(11)	8046(22)	1217(7)	48(5)

Таблица 3

Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения 3

Молекула 1		Молекула 2	
связь	$d, \text{Å}$	связь	$d, \text{Å}$
N(1)–C(7)	1.355(2)	N(1')–C(7')	1.358(2)
N(1)–C(12)	1.449(3)	N(1')–C(12')	1.452(3)
N(1)–C(11)	1.462(2)	N(1')–C(11')	1.457(2)
N(2)–C(7)	1.301(2)	N(2')–C(7')	1.310(2)
N(2)–C(13)	1.390(2)	N(2')–C(13')	1.391(2)
N(3)–O(2)	1.219(2)	N(3')–O(2')	1.221(2)
N(3)–O(1)	1.227(2)	N(3')–O(1')	1.221(2)
N(3)–C(16)	1.452(2)	N(3')–C(16')	1.458(2)
C(1)–C(6)	1.397(3)	C(1')–C(6')	1.383(3)
C(1)–C(2)	1.397(3)	C(1')–C(2')	1.390(3)
C(1)–C(9)	1.474(3)	C(1')–C(9')	1.479(2)
C(2)–C(3)	1.384(3)	C(2')–C(3')	1.380(3)
C(3)–C(4)	1.379(3)	C(3')–C(4')	1.370(3)
C(4)–C(5)	1.364(4)	C(4')–C(5')	1.364(3)
C(5)–C(6)	1.373(3)	C(5')–C(6')	1.387(3)
C(7)–C(8)	1.460(3)	C(7')–C(8')	1.456(2)
C(8)–C(9)	1.338(2)	C(8')–C(9')	1.336(2)
C(9)–C(10)	1.504(3)	C(9')–C(10')	1.509(2)
C(10)–C(11)	1.507(3)	C(10')–C(11')	1.502(3)
C(13)–C(14)	1.383(3)	C(13')–C(14')	1.403(3)
C(13)–C(18)	1.391(3)	C(13')–C(18')	1.393(3)
C(14)–C(15)	1.371(3)	C(14')–C(15')	1.381(3)
C(15)–C(16)	1.372(3)	C(15')–C(16')	1.374(3)
C(16)–C(17)	1.375(3)	C(16')–C(17')	1.379(3)
C(17)–C(18)	1.368(3)	C(17')–C(18')	1.385(2)

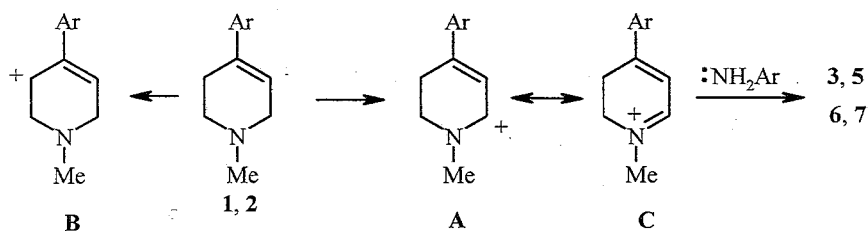
Таблица 4

Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения 3

Молекула 1		Молекула 2	
угол	$\omega, \text{град.}$	угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
C(7)–N(1)–C(12)	120.2(2)	C(7')–N(1')–C(12')	120.5(2)
C(7)–N(1)–C(11)	118.6(2)	C(7')–N(1')–C(11')	118.8(2)
C(12)–N(1)–C(11)	116.2(2)	C(12')–N(1')–C(11')	118.4(2)
C(7)–N(2)–C(13)	121.9(2)	C(7')–N(2')–C(13')	123.0(2)
O(1)–N(3)–O(2)	122.6(2)	O(1')–N(3')–O(2')	122.9(2)
O(1)–N(3)–C(16)	118.4(2)	O(1')–N(3')–C(16')	119.1(2)
O(2)–N(3)–C(16)	118.9(2)	O(2')–N(3')–C(16')	118.1(2)
C(6)–C(1)–C(2)	117.1(2)	C(6')–C(1')–C(2')	117.9(2)
C(6)–C(1)–C(9)	122.0(2)	C(6')–C(1')–C(9')	120.7(2)
C(2)–C(1)–C(9)	120.8(2)	C(2')–C(1')–C(9')	121.4(2)
C(3)–C(2)–C(1)	120.9(2)	C(3')–C(2')–C(1')	120.8(2)
C(4)–C(3)–C(2)	120.3(2)	C(4')–C(3')–C(2')	120.2(2)
C(5)–C(4)–C(3)	119.6(2)	C(5')–C(4')–C(3')	120.1(2)

1	2	3	4
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(2)	C(4')-C(5')-C(6')	119.9(2)
C(1)-C(6)-C(5)	121.4(2)	C(1')-C(6')-C(5')	121.0(2)
N(2)-C(7)-N(1)	118.8(2)	N(2')-C(7')-N(1')	117.7(2)
N(2)-C(7)-C(8)	124.6(2)	N(2')-C(7')-C(8')	125.2(2)
N(1)-C(7)-C(8)	116.6(2)	N(1')-C(7')-C(8')	117.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	124.0(2)	C(9')-C(8')-C(7')	123.6(2)
C(8)-C(9)-C(1)	122.5(2)	C(8')-C(9')-C(1')	123.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	117.5(2)	C(8')-C(9')-C(10')	118.0(2)
C(1)-C(9)-C(10)	120.0(2)	C(1')-C(9')-C(10')	118.9(2)
C(9)-C(10)-C(11)	111.4(2)	C(9')-C(10')-C(11')	110.0(2)
N(1)-C(11)-C(10)	110.3(2)	N(1')-C(11')-C(10')	111.6(2)
N(2)-C(13)-C(18)	123.8(2)	N(2')-C(13')-C(18')	124.0(2)
N(2)-C(13)-C(14)	118.3(2)	N(2')-C(13')-C(14')	117.4(2)
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(2)	C(14')-C(13')-C(18')	117.9(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.7(2)	C(15')-C(14')-C(13')	120.6(2)
C(14)-C(15)-C(16)	118.8(2)	C(14')-C(15')-C(16')	119.4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	121.4(2)	C(15')-C(16')-C(17')	122.0(2)
C(15)-C(16)-N(3)	118.8(2)	C(15')-C(16')-N(3')	119.5(2)
C(17)-C(16)-N(3)	119.8(2)	C(17')-C(16')-N(3')	118.5(2)
C(16)-C(17)-C(18)	118.9(2)	C(16')-C(17')-C(18')	118.1(2)
C(17)-C(18)-C(13)	121.4(2)	C(17')-C(18')-C(13')	121.8(2)

Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , относящихся к сигналам протонов тетрагидропиридинового фрагмента, аналогичны для всех полученных амидинов **3**, **5**–**7**. Так, синглетный сигнал протонов метильной группы проявляется в области 3.08–3.18 м. д., претерпевая заметный сдвиг (на 0.7 м. д.) в слабое поле по сравнению с исходным соединением **1**. Протоны двух циклических метиленовых групп при C(5) и C(6) резонируют в виде двух триплетов в области 2.71–2.88 и 3.44–3.53 м. д. соответственно с константами спин-спинового взаимодействия 6.4–6.8 Гц. Винильный протон при C(3) регистрируется в виде несколько уширенного синглета (в случае соединения **3** в виде триплета с КССВ  $J = 1.2$  Гц) при 5.9–6.38 м. д. В области резонанса ароматических протонов наблюдаются сигналы протонов арильных групп, мультиплетность и интегральная интенсивность которых (см. экспериментальную часть) также подтверждает введение арилиминных фрагментов в тетрагидропиридиновое кольцо. Приведенные параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  вполне однозначно (с учетом данных РСА) свидетельствуют о региоселективном иминировании тетрагидропиридинов **1**, **2** по одному из двух аллильных положений с получением амидинов **3**, **5**–**7**. Образование последних происходит, по-видимому, через предварительное отщепление перманганат-анионом гидрид-иона [8] от аллильных (метиленовых) групп пиперидеинового цикла. Однако селективность последующей нуклеофильной атаки карбкатионов А, В ариламином определяется возможностью стабилизации карбкатиона А в форме иминиевого иона С, в котором циклический атом азота служит внутренним нуклеофилом.



Таким образом, установлена возможность межмолекулярного окислительного иминирования тетрагидропиридинов ариламинами с образованием новой группы амидинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, масс-спектры получены на приборе MX-1303. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборах Bruker W-80 (80 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью получаемых соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление парами иода. Разделение и очистку веществ проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле L-60 (40/100).

**1-Метил-2-(4-нитрофенилимино)-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (3).** К смеси, состоящей из 1 г (5.8 ммоль) 1-метил-4-фенилтетрагидропиридина **1** и 0.95 г (6.8 ммоль) *para*-нитроанилина в 50 мл ацетонитрила, при комнатной температуре добавляют за 20 мин 0.91 г (5.8 ммоль) тонкоизмельченного перманганата калия. Смесь перемешивают 2 ч, затем диоксид марганца отделяют и промывают его ацетонитрилом ( $3 \times 10$  мл). Фильтраты объединяют, после чего растворитель отгоняют под уменьшенным давлением. Остаток разделяют на колонке с силикагелем (элюент гексан-эфир, 2 : 1). При кристаллизации фракции с  $R_f$  0.49 (ацетон) сначала получают 0.54 г (30%) амидина **3** в виде желтого аморфного порошка, т. пл. 92–94 °С. Из оставшегося маточного раствора после выдерживания в течение месяца получают еще 50 мг (3%) амидина **3** в виде прозрачных моноклинных кристаллов ярко-желтого цвета, т. пл. 118–120 °С. Обе порции вещества имеют идентичные спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и хроматографическую подвижность. Структура кристаллического образца изучена методом РСА. Хроматографическим путем выделена фракция с  $R_f$  0.17 (выход 2%), по т. пл. (78–80 °С) и спектральным данным оказавшаяся идентичной ранее полученному 1-метил-2-оксо-4-фенилтетрагидропиридину **4** [1, 4]. При осуществлении этой реакции при охлаждении (0 °С) или слабым нагревании (35–50 °С) целевой амидин **3** получен с выходом, не превышавшим 20%. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1339 и 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1624 и 1640 ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 307 (100) ( $\text{M}^+$ ), 306(44), 259(27), 250(33); 230(6), 187(35), 166(37), 149(60). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  амидина **3**,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.88 (2H, т. т.,  $^2J = ^3J = 6.8$ ,  $^4J = 1.2$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 3.15 (3H, с, Me); 3.53 (2H, т.,  $^2J = ^3J = 6.8$ , 6- $\text{CH}_2$ ); 6.28 (1H, т.,  $^4J = 1.2$ , 3-H); 6.9 и 8.16 (2H каждый, система AA'BB' нитрофенильного фрагмента,  $^2J = 9.0$ ,  $^3J = 2.0$ ); 7.36 (5H, с, Ph). Найдено, %: C 70.49; H 5.42; N 13.31.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычисленно, %: C 70.36; H 5.54; N 13.68.

**1-Метил-2-(4-нитрофенилимино)-4-([2,2]парацicloфан-4-ил)-1,2,5,6-тетрагидропиридин (5).** Получают аналогично при окислительном иминировании 1.0 г (3.3 ммоль) 1-метил-4-(парацicloфан-4-ил)тетрагидропиридина **2** *para*-нитроанилином (4.3 ммоль). Выделено 0.42 г (29%) соединения **5** в виде аморфного желтого порошка, т. пл. 114–117 °С.  $R_f$  0.37 (ацетон). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1335 и 1556, 1627. Масс-спектр: 437 ( $\text{M}^+$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ ,  $J$  (Гц): 2.71 и 3.44 (2H каждый, оба т.,  $J = 6.4$ , 5- $\text{CH}_2$  и 6- $\text{CH}_2$ ); 2.7–3.2 (м,  $\text{CH}_2$  парацicloфановые); 3.13 (3H, с, Me); 5.9 (1H, с, 3-H); 6.0–6.6 (м, H аром. парацicloфановой части); 6.88 и 8.1 (2H каждый, оба д.,  $J = 8.6$ , система AA'BB' нитрофенильного фрагмента). Найдено, %: C 76.70; H 6.11; N 9.87.  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 76.89; H 6.18; N 9.61.

**2-(4-Бромфенилимино)-1-метил-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (6).** Получают аналогично из смеси 1.0 г (5.8 ммоль) пиперидина **1** и 2.2 г (12.8 ммоль) *para*-броманилина. Выход 0.34 г (17%) имина **6** в виде игольчатых светло-желтых кристаллов. Т. пл. 100–103 °С.  $R_f$  0.58 (эфир). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.78 и 3.50 (2H каждый, оба т.,



$J = 6.4$ , 5-CH<sub>2</sub> и 6-CH<sub>2</sub>); 3.08 (3H, с, Me); 6.27 (1H, уш. с, 3-H); 6.64 и 7.25 (2H каждый, оба д,  $J = 8.3$ , система AA'BB' *n*-бромфенильного фрагмента); 7.3 (5H, м, Ph). Найдено, %: С 62.81; Н 5.17; N 8.36. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63,34; Н 4,99; N 8,21.

2-[4-(Фенилазо)фенил]амино-1-метил-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (7). Получают аналогично из смеси 0.5 г (2.9 ммоль) пиперидина 1 и 0.57 г (2.9 ммоль) 4-аминоазобензола. Выделяют хроматографически 0.21 г (20%) имина 7 в виде оранжевых призматических кристаллов, т. пл. 156–159 °С.  $R_f$  0.52 (ацетон). ИК спектр: 1629 см<sup>-1</sup> (C=C–C=N). Масс-спектр: 366 (M<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.,  $J$  (Гц): 2.82 и 3.49 (2H каждый, оба т,  $J = 6.4$ , 5- и 6-CH<sub>2</sub>); 3.18 (3H, с, Me); 6.38 (1H, уш. с, 3-H); 6.89 и 7.83 (2H каждый, оба д,  $J = 8.6$ , система AA'BB'); 7.2–7.5 (8H, м, 5H от C–Ph и 3H от N–Ph); 7.83 (2H, м, N–Ph). Найдено, %: С 78.81; Н 6.34; N 15.01. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 78.69; Н 6.01; N 15.30.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 3.** Кристаллы амидина 3 состава C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, выращенные из эфира, моноклинные и имеют следующие кристаллографические параметры: пр. группа  $P2_1/c$ ,  $a = 16.498(4)$ ,  $b = 7.930(2)$ ,  $c = 24.270(5)$  Å,  $\beta = 90.92^\circ$ ,  $V = 3174(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.286$  г/см<sup>3</sup>,  $M = 307.35$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 7644 отражений измерены на автоматическом четырехлучевом дифрактометре SIEMENS РЗ/РС (Т = 20 °С, λMoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, θ<sub>max</sub> = 28°). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полно-матричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно в разностном Фурье-синтезе и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости  $R_1 = 0.0462$  по 2858 независимым отражениям с  $I > 2\sigma$  и  $wR_2 = 0.1518$  по всем 7709 отражениям. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS (PC version 5.0) [9]. Обозначения атомов приведены на рис. 1.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32-940а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

0. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, Н. И. Головцов, Н. Д. Сергеева, *XTC*, 1661 (2000).
1. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, Э. Гловер, Н. Д. Сергеева, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, *XTC*, 659 (1997).
2. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, Э. Гловер, А. В. Темесген, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, Н. Д. Сергеева, *Изв. РАН. Сер. Химия*, 2020 (1997).
3. А. Т. Soldatenkov, A. W. Temesgen, I. A. Bekro, T. P. Khristoforova, S. A. Soldatova, V. N. Anissimov, *Mendeleev Commun.*, No. 6, 243 (1997).
4. F. N. Allen, O. Kennard, D. S. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, No. 12, 1 (1987).
5. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, 3, 607.
6. M. Wozniak, D. J. Buurman, H. C. Van der Plas, *J. Heterocycl. Chem.*, 22, 765 (1985).
7. K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science*, 269, 1849 (1995).
8. G. M. Sheldrick, *SHELXTL Version 5. Software Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, 1994.

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198  
e-mail: NVENSKOVSKI@mx.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 16.06.99

<sup>a</sup>Институт элементарорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 117813