

N-ТРОПИЛИРОВАНИЕ АРИЛАМИНОВ**Л.П. Юнникова, Ю.Е. Лихарева, С.Ю. Баландина**

Лидия Петровна Юнникова *, Юлия Евгеньевна Лихарева

Кафедра общей химии, Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова, ул. Петропавловская, 23, Пермь, Пермский край, Российская Федерация, 614990
E-mail: yunnikova@yahoo.com *, ullix@yandex.ru

Светлана Юрьевна Баландина

Лаборатория «Бактерицид», Химический факультет, Пермский государственный научно-исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Пермский край, Российская Федерация, 614990
E-mail: bactericid@yandex.ru

*Предложен эффективный метод введения биогенного тропилиевого цикла в молекулы ароматических аминов, осуществляемый в присутствии сильного основания – имидазола. Взаимодействием солей тропилия (тетрафторбората или перхлората) с аминами ароматического ряда, имеющими в бензольном кольце электроноакцепторные заместители нитро- или ацетильную группы (мета-нитроанилин, пара-нитроанилин, 2-метил-4-нитроанилин и пара-ацетиланилин) получены устойчивые продукты замещения атома водорода в аминогруппе ароматического амина, а именно: 4-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин, 2-метил-4-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин, 3-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин, 4-ацетил-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин. Выходы полученных соединений достигают 60-87%. Роль имидазола в данном процессе заключается в том, что он связывается с катионом тропилия в комплекс, который: 1) служит переносчиком тропилиевого иона к атому азота ароматического амина, в результате чего облегчается процесс электрофильного замещения у атома водорода аминогруппы; 2) препятствует протеканию процесса дегидрирования получающихся N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилинов, что является преимуществом по сравнению с методом, в котором в результате дегидрирования вместо N-тропилированных анилинов образуются неустойчивые N-арил-8-азагептафульвены. Строение полученных соединений подтверждено методами масс-спектрометрии, ядерно-магнитного резонанса на ядрах протия и методом рентгеноструктурного анализа для соединения 4-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилина. Антимикробная активность изучена на музейных условно-патогенных штаммах микроорганизмов: *St. aureus* 906, *S. albicans* ATCC 24433 и *E. coli* 1257. Результаты исследований показали, что все синтезированные соединения обладают антимикробной активностью. Установлено, что соединения N-(3-нитрофенил)циклогепта-2,4,6-триенамин и N-(4-ацилфенил)циклогепта-2,4,6-триенамин проявили ингибирующее действие на рост и развитие тестерных штаммов в концентрации 125 мкг/мл, для соединений N-(4-нитрофенил)циклогепта-2,4,6-триенамин и N-(2-метил-4-нитрофенил)циклогепта-2,4,6-триенамин ингибирующее действие в отношении этих же штаммов менее выражено.*

Ключевые слова: мета-нитроанилин, пара-нитроанилин, 2-метил-4-нитроанилин, пара-аминоацетофенон, тетрафторборат или перхлорат тропилия

N-TROPYLATION OF ARYLAMINES

L.P. Yunnikova, Yu.E. Likhareva, S.Yu. Balandina

Lidiya P. Yunnikova *, Yuliya E. Likhareva

Department of General Chemistry, Perm State Agro-Technological University, Petropavlovskaya st., 23, Perm, 614990, Russia

E-mail: ullix@yandex.ru, yunnikova@yahoo.com *

Svetlana Yu. Balandina

Laboratory "Bactericide", Faculty of Chemistry, Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: bactericid@yandex.ru

An efficient method for introduction of biogenic tropylium cycle into aromatic amines molecules is offered. Introduction is carried out in the presence of imidazole as a strong base. Interaction between tropylium salts (tetrafluoroborate or perchlorate) and aromatic amines with either nitro- or acetyl groups (meta-nitroaniline, para-nitroaniline, 2-methyl-4-nitroaniline and para-acetylaniline) as electron-acceptor substituents in the benzol ring results in stable products resulting from substitution of the hydrogen atom in the amino group of aromatic amines, namely: 4-nitro-N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)aniline, 2-methyl-4-nitro-N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)aniline, 3-nitro-N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)aniline, 4-acetyl-N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)aniline. The yields of the compounds obtained attain 60-87%. In this process, imidazole forms with the tropylium cation a complex which (1) serves as a carrier of tropylium ion to the nitrogen atom of aromatic amine, thus lightening the electrophilic substitution process at the hydrogen atom of the amino group; (2) prevents the dehydration process of resulting N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)anilines. The latter phenomenon is an advantage in comparison with the method in which the dehydration process results in unstable N-aryl-8-azaheptafulvenes instead of stable N-tropylated anilines. The structure of the compounds obtained is confirmed by the method of mass spectrometry, NMR on protium nuclei and XRD analysis for 4-nitro-N-(1'-cyclohepta-2',4',6'-trienil)aniline. Antimicrobial activity is studied on conditionally pathogenic St. aureus 906, C. albicans ATCC 24433 and E. coli 1257 strains. The investigation results show all the synthesized compounds to exhibit antimicrobial activity. The compounds N-(3-nitrophenyl)cyclohepta-2,4,6-trienamine and N-(4-acylphenyl)cyclohepta-2,4,6-trienamine at concentration 125 microgram/ml are ascertained to exhibit inhibitory action on growth and development of the test strains, with this effect being less expressed for compounds N-(4-nitrophenyl)cyclohepta-2,4,6-trienamine and N-(2-methyl-4-nitrophenyl)cyclohepta-2,4,6-trienamine.

Key words: *p*-aminoacetophenone, *m*-, *p*-nitroanilines, 2-methyl-4-nitroaniline, tetrafluoroborate or perchlorate of tropylium, imidazole

Для цитирования:

Юнникова Л. П., Лихарева Ю.Е., Баландина С.Ю. N-Тропилирование ариламинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 79–84

For citation:

Yunnikova L.P., Likhareva Yu.E., Balandina S.Yu. N-Tropylation of arylamines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 79–84

Органическим соединениям, содержащим в своем составе 1,3,5-циклогептатриеновый (тропилиевый) фрагмент, посвящено значительное количество исследований, что отчасти связано с их высокой биологической активностью [1-12]. Производные 1,3,5-циклогептатриена используют для получения новых соединений в реакциях [8+2]-циклоприсоединения [13].

Известно [14], что взаимодействие тетрафторбората тропилия с ариламинами приводит к неустойчивым N-продуктам – N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилинам, которые легко дегидрируются в процессе реакции с образованием более устойчивых N-арил-8-азагептафульвенов. Недавно [15] нами была показана возможность взаимодей-

Результаты исследования противомикробных свойств соединений
Table. Results of the study of the antimicrobial properties of compounds

Шифр соединения	Противомикробная активность, мкг/мл					
	<i>St. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>C. albicans</i>	
	*МИК	**МБК	МИК	МБК	МИК	МБК
3a	500,0	1000,0	500,0	1000,0	500,0	1000,0
3b	250,0	-	500,0	1000,0	250,0	250,0
3c	125,0	250,0	250,0	250,0	125,0	250,0
3d	125,0	250,0	250,0	250,0	125,0	500,0
Фенилсалицилат	750,0	2000,0	-	-	-	-
Контроль среды	Рост	Рост	Рост	Рост	Рост	Рост

Примечание: (-) - отсутствие противомикробного действия в испытанных концентрациях; *МИК – минимальная ингибирующая концентрация; **МБК – минимальная бактерицидная концентрация

Note: (-) - no antimicrobial effect in tested concentrations; * MIC is the minimum inhibitory concentration; ** MBC is the minimum bactericidal concentration

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Mercury 300 (300МГц), внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения maXis Impact HD Daltonik GmbH в режиме регистрации положительных ионов в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (APCI).

4-Нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин 3a. К 0,19 г перхлората или 0,18 г тетрафторбората тропилия (1 ммоль) и 0,07 г имидазола (1 ммоль) в 7 мл дистиллированной воды (или этанола) добавляют 0,21 г 4-нитроанилина (1,5 ммоль) при комнатной температуре и перемешивании. Через 3 ч нейтрализуют 10% NH_4OH до pH 7, оставляют до кристаллизации. Выход 0,20 г (87%). Оранжевые иглы с Т.пл. 143-144 °С. ЯМР ^1H -спектр (CDCl_3), δ , м.д.: 3,65 (д.т, 1H, $J_{1,2} = 4,5$ Гц, $J_{2,3} = 5,4$ Гц, C^1H в C_7H_7), 4,90 (уш. с, 1H, NH), 5,45-5,48 (м, 2H, $\text{C}^{2,7}\text{H}$ в C_7H_7), 6,31-6,35 (м, 2H, $\text{C}^{3,6}\text{H}$ в C_7H_7), 6,55-6,59 (м, 2H, $\text{C}^{4,5}\text{H}$ в C_7H_7), 6,77-6,83 (м, 2H, Ar), 8,07-8,11 (м, 2H, Ar). Найдено: 251,0791 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_2$. Вычислено: 251,0956 $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_2]^+$.

Аналогичной методикой получены соединения **3b-d**.

2-Метил-4-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин 3b. Выход 0,15 г (61%). Желтые кристаллы с Т.пл. 117-118 °С. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м.д.: 2,19 (с, 3H, CH_3), 3,68 (д.т, 1H, $J_{1,2} = 4,5$ Гц, $J_{2,3} = 5,4$ Гц, C^1H в C_7H_7), 4,54 (уш.с, 1H, NH), 5,44-5,49 (м, 2H, $\text{C}^{2,7}\text{H}$ в C_7H_7), 6,30-6,40 (м, 2H, $\text{C}^{3,6}\text{H}$ в C_7H_7), 6,50-6,79 (м, 2H, $\text{C}^{4,5}\text{H}$ в C_7H_7 , 1H в Ar), 7,97-8,01 (м, 2H, $J = 9,0$ Гц, Ar). Найдено: 265,1112 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_2$. Вычислено: 265,1112 $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_2]^+$.

3-Нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин 3c. Выход 0,15 г (66%). Оранжево-желтые кристаллы с Т.пл. 74 °С. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,56 (т, 1H, C^1H в C_7H_7), 4,40 (уш. с, 1H, NH), 5,40-5,45 (м, 2H, $\text{C}^{2,7}\text{H}$ в C_7H_7), 6,28-6,31 (м, 2H, $\text{C}^{3,6}\text{H}$ в C_7H_7), 6,76-6,78 (м, 2H, $\text{C}^{4,5}\text{H}$ в C_7H_7), 7,10-7,55 (м, 3H, Ar), 7,89-7,91 (д, 1H, $J = 7,5$ Гц, *para*-Ar). Найдено: 251,0791 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_2$. Вычислено: 251,0956 $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_2]^+$.

4-Ацетил-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилин 3d. Выход 0,14 г (60,5%). Светло-желтые кристаллы с Т.пл. 102-104 °С. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,48 (с, 3H, CH_3), 3,55 (д.т, 1H, C^1H в C_7H_7), 4,64 (уш. с, 1H, NH), 5,40-5,44 (м, 2H, $\text{C}^{2,7}\text{H}$ в C_7H_7), 6,25-6,28 (м, 2H, $\text{C}^{3,6}\text{H}$ в C_7H_7), 6,56-6,58 (д, 2H, $J = 8,7$ Гц, в $\text{C}^{2,6}\text{H}$ в Ar), 6,76 (т, 2H, $J = 3,0$ Гц, $\text{C}^{4,5}\text{H}$ в C_7H_7), 7,78-7,81 (д, 2H, $J = 9,0$ Гц, $\text{C}^{3,5}\text{H}$ в Ar). Найдено: 248,1042 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NNaO}$. Вычислено: 248,1046. $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NNaO}]^+$.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3a. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений измерены на дифрактометре Xcalibur R. Поглощение учтено эмпирическим методом мульти-скан с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [18]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК с использованием программного пакета SHELX97 [19, 20].

Кристалл соединения **3a** $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M = 228,25$) принадлежит к ромбической сингонии: a 18,601(6), b 6,772(2), c 8,916(4) Å, V 1123,1(7) Å³, Z 4, пространственная группа $Pca2_1$. На углах рассеяния $3,008^\circ < \theta < 29,398^\circ$ собрано 3562 отражения. В кристалле молекулы связаны в бесконечные цепочки посредством межмолекулярной водородной связи $\text{N}^1-\text{H}^1 \cdots \text{O}^2$ [$1,5-x, 1+y, z-0,5$] с параметрами $[d(\text{D}-\text{H}) = 0,83(6)$ Å, $d(\text{D} \cdots \text{A}) = 3,257(6)$ Å,

$d(H \cdots A) = 2,45(62) \text{ \AA}$, угол DHA $164(5)^\circ$]. Окончательные параметры уточнения: R_1 0,0500, wR_2 0,1004 [для 1134 отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0,1002, wR_2 0,1351 (для всех 2113 независимых отражений), S 0,992.

ВЫВОДЫ

Установлено, что устойчивые продукты N-тропилирования замещенных анилинов образуются только с низкоосновными ароматическими

аминами, имеющими в качестве заместителя в *meta*- или *para*-положениях электроноакцепторные нитро-группу или *para*-ацетильную группу.

Наибольший антимикробный эффект оказали соединения 3-нитро-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилина **3c** и 4-ацетил-N-(1'-циклогепта-2',4',6'-триенил)анилина **3d**, которые при минимальной ингибирующей концентрации (125,0 мкг/мл) подавляют рост *St. aureus* и *C. albicans*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эсенбаева В.В., Юнникова Л.П. Амиды сульфаниловой, тио- и угольной кислот в реакции с солями тропилия. *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 683-685.
2. Эсенбаева В.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Юнникова Л.П., Акентьева Т.А. Синтез и мезоморфизм N-фенилметил-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилинов. *Жидк. кристаллы и их практ. использ.* 2015. Т. 15. № 2. С. 26-34.
3. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Александрова Г.А., Михайлова Л.А., Елисеев С.Л. Синтез и противомикробная активность анилинов с фрагментами 1,3,5-циклогептатриена и 5Н-дibenzo[a,d]аннулена. *Хим.-фарм. журн.* 2014. Т. 48. № 1. С. 26-29.
4. Эсенбаева В.В., Акентьева Т.А., Юнникова Л.П., Дмитриев М.В. Строение 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина и синтез 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)-N-(1-циклогепта-2,4,6-триенил)анилина. *Бутлеров. сообщ.* 2014. Т. 39. № 10. С. 51-53.
5. Горохов В.Ю., Юнникова Л.П. Гетерилирование и тропилирование N-бензил-4-(9Н-(тио)ксантен-9-ил)анилинов. *Бутлеров. сообщ.* 2014. Т. 37. № 2. С. 159-162.
6. Yunnikova L.P., Akentieva T.A., Makhova T.V. One-pot three-component synthesis of N-arylmethyl-4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)anilines. *I. J. Org. Chem.* 2013. V. 3. N 2. P. 148-150.
7. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Александрова Г.А. Синтез и противомикробная активность аминов и иминов с циклогептатриеновым фрагментом. *Хим.-фарм. журн.* 2012. Т. 46. № 12. С. 27-29.
8. Юнникова Л.П., Эсенбаева В.В., Шкляева Е.В. Соли тропилия и тритилия в реакциях с 2-амино-4,6-дизамещенными пиримидинами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 47-52.
9. Акентьева Т.А., Юнникова Л.П., Махова Т.В., Александрова Г.А. 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин и производные с антимикробактериальной активностью. *Бутлеров. сообщ.* 2012. Т. 32. № 10. С. 22-26.
10. Акентьева Т.А., Юнникова Л.П. Синтез аминов с тропилиденовым фрагментом с потенциальной антифунгальной активностью. *Бутлеров. сообщ.* 2011. Т. 28. № 20. С. 80-83.
11. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А. Синтез N-арилметил-4-(1-циклогепта-2,4,6-триенил)анилинов. *Естеств. и технич. науки*. 2010. № 6 (50). С. 86-90.
12. Fehlinger M., Abraham W. Calix[4]arenes bearing a tropylium substituent as hosts for organic cations. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* 2007. V. 58. N 3-4. P. 263-274.

REFERENCES

1. Esenbaeva V.V., Yunnikova L.P. Amides of sulfanyl, thio and carbonic acids in reaction with salts of tropylium. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2018. V. 88. N 4. P. 683-685 (in Russian).
2. Esenbaeva V.V., Smirnova A.I., Usoltseva N.V., Yunnikova L.P., Akent'eva T.A. Synthesis and mesomorphism of N-phenylmethylene-4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl) anilines. *Zhidk. Kryst. their Prakt. Ispolz.* 2015. V. 15. N 2. P. 26-34 (in Russian).
3. Yunnikova L.P., Akent'eva T.A., Alexandrova G.A., Mikhailova L.A., Eliseev S.L. Synthesis and antimicrobial activity of anilines with fragments of 1,3,5-cycloheptatriene and 5H-dibenzo [a, d] annulene. *Khim.-Farm. Zhurn.* 2014. V. 48. N 1. P. 26-29 (in Russian).
4. Esenbaeva V.V., Akent'eva T.A., Yunnikova L.P., Dmitriev M.V. The structure of 4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl) aniline and the synthesis of 4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)-N-(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl) aniline. *Butlerov Commun.* 2014. P. 39. N 10. P. 51-53.
5. Gorokhov V.Yu., Yunnikova L.P. Heterylation and troling of N-Benzyl-4-(9H-(thio) xanthen-9-yl) anilines. *Butlerov Soobshch.* 2014. V. 37. N 2. P. 159-162 (in Russian).
6. Yunnikova L.P., Akentieva T.A., Makhova T.V. One-pot three-component synthesis of N-arylmethyl-4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)anilines. *I. J. Org. Chem.* 2013. V. 3. N 2. P. 148-150.
7. Yunnikova L.P., Akent'eva T.A., Alexandrova G.A. Synthesis and antimicrobial activity of amines and imines with a cycloheptatriene moiety. *Khim.-Farm. Zhurn.* 2012. V. 46. N 12. P. 27-29 (in Russian).
8. Yunnikova, L.P., Esenbaeva V.V., Shklyayeva E.V. Tropylium and tritylium salts in reactions with 2-amino-4,6-disubstituted pyrimidines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 47-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108. 5817 (in Russian).
9. Akent'eva T.A., Yunnikova L.P., Makhova T.V., Alexandrova G.A. 4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl) aniline and derivatives with antimycobacterial activity. *Butlerov Soobshch.* 2012. V. 32. N 10. P. 22-26 (in Russian).
10. Akent'eva T.A., Yunnikova L.P. Synthesis of amines with a tropyliidenic fragment with potential antifungal activity. *Butlerov Soobshch.* 2011. V. 28. N 20. P. 80-83 (in Russian).
11. Yunnikova L.P., Akent'eva T.A. Synthesis of N-arylmethyl-4-(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl) anilines. *Estestv. Tekhnich. Nauki.* 2010. N 6 (50). P. 86-90 (in Russian).

13. **Nair V., Abhilash K.G.** [8+ 2] Cycloaddition reactions in organic synthesis. *Synlett*. 2008. 03. P. 301-312.
14. **Sanechika K., Kajigaeshi S., Kanemasa S.** Azafulvenes; 51. A Facile Synthesis of 8-Azaheptafulvenes. *Synthesis*. 1977. N 3. P. 202. DOI:10.1055/s-1977-24325.
15. **Юнникова Л.П., Лихарева Ю.Е., Акентьева Т.А.** Электрофильное тропилирование 2-аминопиридина. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. Вып. 2. С. 333-335.
16. **Юнникова Л. П., Акентьева Т.А., Эсенбаева В.В.** Тропилирование ариламинов и антимикробная активность 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)-N-(1-циклогепта-2,4,6-триенил)анилина. *Хим.-фарм. журн.* 2015. Т. 49. № 4. С. 33.
17. **Хабриев Р.У.** Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М.: Изд-во «Медицина». 2005. С. 515-532.
18. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
19. **Sheldrick G.M.** Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. C71. P. 3-8.
20. **Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H.J.** OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Appl. Cryst.* 2009. 42. P. 339-341.
12. **Fehlinger M., Abraham W.** Calix[4]arenes bearing a tropylium substituent as hosts for organic cations. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* 2007. V. 58. No. 3-4. P. 263-274.
13. **Nair V., Abhilash K.G.** [8+ 2] Cycloaddition reactions in organic synthesis. *Synlett*. 2008. 03. P. 301-312.
14. **Sanechika K., Kajigaeshi S., Kanemasa S.** Azafulvenes; 51. A Facile synthesis of 8-Azaheptafulvenes. *Synthesis*. 1977. N 3. P. 202. DOI:10.1055/s-1977-24325.
15. **Yunnikova, L.P., Likhareva, Y.E., Akent'eva, T.A.** Electrophilic tropylation of 2-aminopyridine. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. 87. P. 347. DOI: 10.1134/S1070363217020323.
16. **Yunnikova, L.P., Akent'eva, T.A., Ésenbaeva, V.V.** Arylamine tropylation and antimicrobial activity of 4- (7-cyclohepta-1,3,5-trienyl) -N- (1-cyclohepta-2,4,6-trienyl) aniline. *Chem.-Farm. J.* 2015. 49. P. 243. DOI: 10.1007/s11094-015-1263-3.
17. **Khabriev R.U.** Guidance on experimental (preclinical) study of new pharmacological substances. М.: Izd-vo "Meditsina". 2005. P. 515-532 (in Russian).
18. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
19. **Sheldrick G.M.** Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. C71. P. 3-8.
20. **Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H.J.** OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Appl. Cryst.* 2009. 42. P. 339-341.

Поступила в редакцию 06.02.2018
Принята к опубликованию 10.12.2018

Received 06.02.2018
Accepted 10.12.2018