

УДК 547.46.052.2

## СИНТЕЗ АМИНОФЕНИЛПОЛИКАРБОНИТРИЛОВ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ АРИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ

© 2020 г. М. А. Марьясов<sup>a,\*</sup>, В. В. Давыдова<sup>a</sup>, О. Е. Насакин<sup>a</sup>,  
С. А. Штейнгольц<sup>b</sup>, О. А. Лодочникова<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Московский пр. 15, Чебоксары, 428015 Россия

<sup>b</sup> Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра  
Российской академии наук, Казань, 420088 Россия

\*e-mail: marsikprovisor@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2020 г.

После доработки 20 февраля 2020 г.

Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Взаимодействием арилиденмалонитрилов с малонитрилом, метилцианоацетатом и цианоацетамидом получены аминофенилди- и трикарбонитрилы. Установлено, что образование данных соединений происходит через стадию дегидроцианирования соответствующих аминогексенполикарбонитрилов.

**Ключевые слова:** арилиденмалонитрилы, малонитрил, аминофенилкарбонитрилы, 4-аминоциклогекс-4-ен-1,1,3,3,5-пентакарбонитрил, СК-2 ингибиторы

DOI: 10.31857/S0044460X20080193

Реакции циклоприсоединения широко применяются в органическом синтезе. Реакция Михаэля также может быть использована для получения циклических продуктов [1–3]. Ранее было показано, что в результате взаимодействия малонитрила и двух молекул арилиденмалонитрила в присутствии основания образуются 4-аминоциклогекс-4-ен-1,1,3,3,5-пентакарбонитрилы [4]. Аналогичные по структуре соединения были также получены взаимодействием малонитрила с левулиновым и янтарным альдегидами [5].

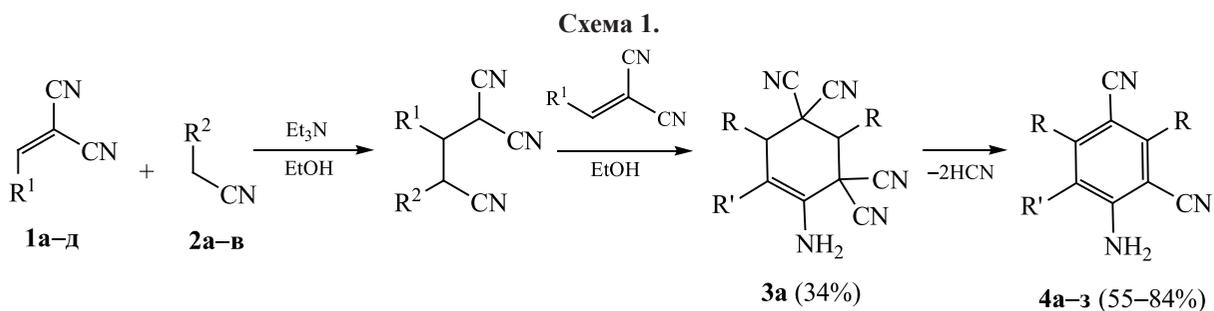
Известно, что аминофенилполицикарбонитрилы являются предшественниками ингибиторов или модуляторов активности протеинкиназы СК-2, которые используют для лечения опухолевых заболеваний, инфекций, дегенеративных процессов (болезней Альцгеймера и Паркинсона) [6]. Кроме того, ряд соединений с аминофенилкарбонитрильным фрагментом проявляет противовоспалительную [7, 8] и противомикробную активность [9].

С целью оптимизации методов синтеза такого типа поликарбонитрильных соединений нами

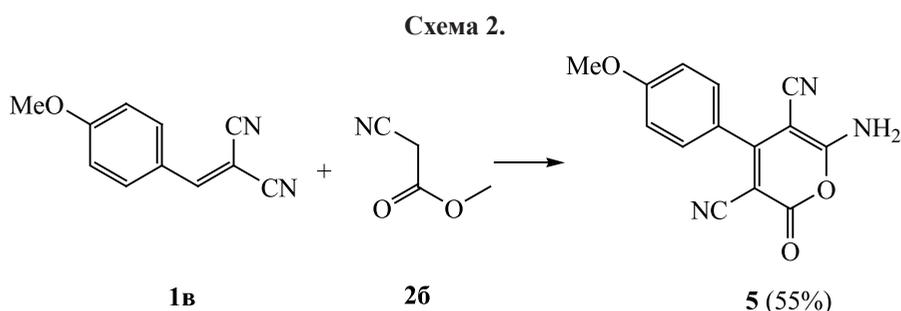
были изучены реакции винилиденцианида **1a** и арилиденмалонитрилов **1б–д** с малонитрилом **2a**, цианоацетамидом **2б** и метилцианоацетатом **2в** (схема 1). Реакции проводили в этаноле в присутствии триэтиламина при нагревании (40–50°C) в течение 3–4 ч. В результате реакций были получены соответствующие аминофенилди- и трикарбонитрилы **4a–з** с выходами 55–84%.

В случае реакции винилиденцианида **1a** с малонитрилом **2a** изначально был выделен 4-аминоциклогекс-4-ен-1,1,3,3,5-пентакарбонитрил **3a**, который впоследствии легко окислялся до 2-аминобензо-1,3,5-трикарбонитрила **4a**. Это подтверждает тот факт, что и в случае арилиденмалонитрилов **1б–д**, взаимодействие протекает через стадию образования аминоциклогексенкарбонитрилов с последующим дегидроцианированием.

Структура соединения **3a** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (см. рисунок). Данные РСА, полученные нами при 150 К, в общем аналогичны таковым, полученным ранее при 293 К [10]. Шестичленный цикл молекулы нахо-



$R^1 = H, R^2 = CN$  (**4a**);  $R^1 = C_6H_5, R^2 = CN$  (**4б**);  $R^1 = 4-MeOC_6H_4, R^2 = CN$  (**4в**);  $R^1 = 4-HOC_6H_4, R^2 = CN$  (**4г**);  $R^1 = 4-NO_2C_6H_4, R^2 = CONH_2$  (**4д**);  $R^1 = C_6H_5, R^2 = CONH_2$  (**4е**);  $R^1 = 4-(CH_3O)C_6H_4, R^2 = CONH_2$  (**4ж**);  $R^1 = C_6H_5, R^2 = COOCH_3$  (**4з**).



дится в кристалле в конформации *шестиленный конверт*: атомы  $C^2C^3C^4C^5C^6$  находятся в одной плоскости, атом  $C^1$  выходит из этой плоскости. В кристалле наблюдаются водородные связи с участием атомов водорода аминогруппы и атомов азота цианогрупп.

Строение соединений **4a-3** установлено методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах соединений **4a-3** присутствуют полосы поглощения  $NH_2$ -групп (3187–3557  $cm^{-1}$ ), сопряженных цианогрупп (2189–2235  $cm^{-1}$ ), связей  $C=O$  (1660–1783  $cm^{-1}$ ),  $NH$  (1636  $cm^{-1}$ ) и  $C=C$  (1518–1727  $cm^{-1}$ ). В спектрах ЯМР  $^1H$  сигналы протонов  $NH_2$  проявляются при 3.45–5.54 и 7.39–8.04 м. д. (**4д**, **е**). Сигналы протонов фрагмента  $COONH_2$  регистрируются в области 7.71–8.29 м. д.,  $COOCH_3$  – 3.28 м. д.,  $OCH_3$  – 3.82 м.д. Спектры ЯМР  $^{13}C$  характеризуются наличием сигналов атомов углерода цианогрупп в области 110.7–118.0 м. д. и сигналами групп  $C=O$  в области 162.1–165.2 м. д.

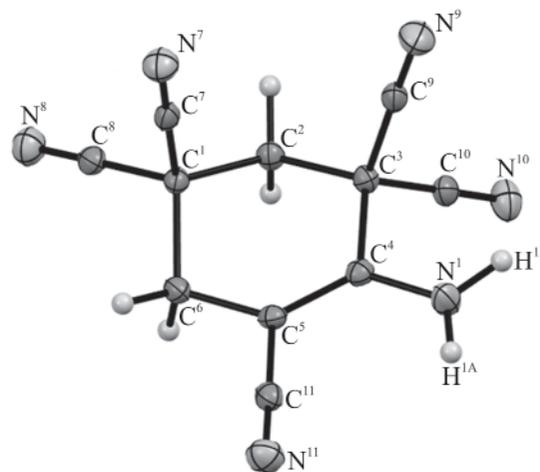
При взаимодействии арилиденмалонитрила **1в** с метилцианоацетатом **2б** наблюдалось альтернативное течение реакции. Так, был получен 6-амино-4-(4-метоксифенил)-2-оксо-2H-пиран-3,5-дикарбонитрил **5** (схема 2).

Строение соединения **5** так же установлено методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

Таким образом, разработан простой и удобный метод синтеза аминофенилполикарбонитрилов, потенциальных ингибиторов протеинкиназы СК-2.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и чистотой синтезированных соединений осуществляли мето-



Общий вид молекулы соединения **3a** в кристалле по данным PCA (CCDC 1978850).

дом тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil (элюент – этилацетат, проявление в УФ свете, парами иода и термическим разложением). Температуры плавления определены на приборе Optimelt MPA100. ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в  $\text{DM-SO}-d_6$ , внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры записаны на приборе Bruker Ultraflex MALDI-TOF. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе varioMicrocube.

Рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **3a** проведен на автоматическом дифрактометре Bruker Smart APEX II CCD [графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование, 150 K]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2017/1 [11]. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SADABS. Н(C) атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели наездника. Н(N) атомы водорода выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены изотропно. Все расчеты проведены с помощью программы WinGX [12].

Кристаллы соединения **3a** бледно-желтые, призматические, моноклинные,  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_6$ ,  $M = 222.22$ ,  $a = 14.204(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.5700(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.157(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.104(18)^\circ$ ,  $V = 1027.4(5) \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.437 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 0.096 \text{ мм}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ . Интервал углов сканирования  $3.17^\circ < \theta < 26.65^\circ$ . Измерено 8457 отражений, из них 2234 независимых, 1693 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0.0427$  по наблюдаемым отражениям и  $R_w = 0.1052$  (по всем рефлексам), параметр подгонки 1.013. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности равны 0.262 и  $-0.197 \text{ e/\AA}^3$ . Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 1978850).

**4-Аминоциклогекс-4-ен-1,1,3,3,5-пентакарбонитрил (3a).** К смеси 4 ммоль винилиденцианида **1a** и 2 ммоль малонитрила **2a** в 5 мл охлажденного диэтилового эфира добавляли 1 каплю

разбавленного и охлажденного триэтиламина. Образовавшийся осадок сразу отфильтровывали и промывали 2 мл охлажденного диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали и сушили. При хранении на воздухе желтеет и частично осмоляется. При перекристаллизации образуется соединение **4a**. Выход 34%, т. пл. 110–111°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 ш (NH), 2268, 2201 с ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1647 ш (NH), 1623 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.63 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 уш. с (1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.19 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.14 уш. с (1H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 143.9 ( $\text{C}^4$ ), 117.4 ( $\text{C}^5\text{CN}$ ), 113.6 ( $\text{C}^3(\text{CN})_2$ ), 112.2 ( $\text{C}^1(\text{CN})_2$ ), 69.8 ( $\text{C}^5$ ), 34.4 ( $\text{C}^2$ ), 32.0 ( $\text{C}^6$ ), 31.1 ( $\text{C}^3$ ), 28.2 ( $\text{C}^1$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 222 (1.3) [ $\text{M}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 58.52; H 3.64; N 35.48.  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_6$ . Вычислено, %: C 59.46; H 2.72; N 37.82.

**Общая методика получения соединений 4a–z, 5.** К суспензии 4 ммоль соответствующего нитрила **1a–d** в 5–7 мл этанола добавляли 2 ммоль малонитрила **2a–в** и 2–3 капли триэтиламина. Полученную смесь нагревали до 40–50°C и перемешивали при данной температуре в течение 3–4 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь подкисляли разбавленным раствором серной либо соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл охлажденного этанола и сушили.

**2-Аминобензол-1,3,5-трикарбонитрил (4a).** Выход 55%, т. пл. 203–205°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3346 ш (NH), 2204 с ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1650 ш (NH), 1623 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.67 с (2H, CH), 3.45 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 155.1 ( $\text{C}^2$ ), 136.3 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^6$ ), 116.1 ( $\text{C}^5\text{CN}$ ), 115.3 ( $\text{C}^1\text{CN}$ ,  $\text{C}^3\text{CN}$ ), 88.4 ( $\text{C}^5$ ), 85.1 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 168 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 63.95; H 2.12; N 34.05.  $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_4$ . Вычислено, %: C 64.28; H 2.40; N 33.32.

**5'-Амино-[1,1':3',1''-терфенил]-2',4',6'-трикарбонитрил (4b).** Выход 62%, т. пл. 305–307°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300, 3212 ш (NH), 2213, 2192 с ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1650 ш (NH), 1562 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.52 т (6H, CH,  $J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Гц}$ ), 7.44 д (2H, CH,  $J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Гц}$ ), 7.43–7.41 м (2H, CH), 5.54 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 161.4 ( $\text{C}^5$ ), 157.8 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ), 156.7 ( $\text{C}^1\text{C}^1'$ ,  $\text{C}^3\text{C}^3''$ ), 135.0 ( $\text{C}^3'$ ,  $\text{C}^5'$ ,  $\text{C}^3''$ ,  $\text{C}^5''$ ), 130.2 ( $\text{C}^2'$ ,  $\text{C}^6'$ ,  $\text{C}^2''$ ,  $\text{C}^6''$ ), 128.7 ( $\text{C}^4'$ ,  $\text{C}^4''$ ), 128.3 ( $\text{C}^2$ ), 115.4 ( $\text{C}^4\text{CN}$ ,  $\text{C}^6\text{CN}$ ), 115.2 ( $\text{C}^2\text{CN}$ ), 85.9 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 320 (0.5) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 321 (2.3) [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %:

C 79.15; H 3.02; N 16.35. C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 78.73; H 3.78; N 17.49.

**5'-Амино-4,4''-диметокси-[1,1':3',1''-терфенил]-2',4',6'-трикарбонитрил (4в).** Выход 56%, т. пл. 284–285°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3306, 3203 ш (NH), 2216, 2189 с (C≡N), 1727, 1650 ш (NH), 1620 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.41 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.07 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Гц), 5.41 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>), 3.82 с (6H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 161.3 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 160.9 (C<sup>5'</sup>), 157.1 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 156.5 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>, C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 130.2 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 126.7 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 115.4 (C<sup>4</sup><sub>CN</sub>, C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 114.0 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 86.0 (C<sup>2</sup>), 81.4 (C<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>), 55.4 ((OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 380 (1.0) [M]<sup>+</sup>, 381 (3.9) [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 70.95; H 5.44; N 15.82. C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 72.62; H 4.24; N 14.73.

**5'-Амино-4,4''-дигидрокси-[1,1':3',1''-терфенил]-2',4',6'-трикарбонитрил (4г).** Выход 59%, т. пл. 310–312°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3352 ш (NH), 3152 сл (OH), 2216 с (C≡N), 1641 (NH), 1605, 1565 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.29 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.64$  Гц), 6.87 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Гц), 5.23 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>), 5.23 с (2H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 161.6 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 159.5 (C<sup>5'</sup>), 157.0 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 156.5 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>, C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 130.4 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 125.0 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 115.5 (C<sup>4</sup><sub>CN</sub>, C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 115.4 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 85.9 (C<sup>2</sup>), 81.3 (C<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 352 (0.5) [M]<sup>+</sup>, 353 (2.2) [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 72.03; H 3.82; N 15.04. C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 71.58; H 3.43; N 15.90.

**5'-Амино-2',6'-дициано-4,4''-динитро-[1,1':3',1''-терфенил]-4'-карбоксамид (4д).** Выход 71%, т. пл. 180–181°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3440, 3342, 3220 ш (NH), 2223 с (C≡N), 1692 с (C=O), 1622 ш (NH), 1606, 1518 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.37 д (2H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.9$  Гц), 8.29 с (2H, CONH<sub>2</sub>), 8.11 д (2H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.9$  Гц), 8.04 уш. с (1H, NH<sub>2</sub>), 7.90 уш. с (1H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 162.1 (CONH<sub>2</sub>), 148.8 (C<sup>5'</sup>), 148.3 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 148.2 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>, C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 136.1 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 131.0 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 124.2 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 124.1 (C<sup>4</sup>), 115.8 (C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 115.7 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 110.7 (C<sup>2</sup>), 90.7 (C<sup>6</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 428 (2.7) [M]<sup>+</sup>, 429 (1.0) [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 59.54; H 3.92; N 17.18. C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 58.88; H 2.82; N 19.62.

**5'-Амино-2',6'-дициано-[1,1':3',1''-терфенил]-4'-карбоксамид (4е).** Выход 84%, т. пл. 270–271°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3452, 3339 ш (NH), 2213 с (C≡N), 1748 с (C=O), 1638 ш (NH), 1606 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.76 уш. с (2H, CONH<sub>2</sub>), 7.53 т (6H, CH,  $J_{\text{HH}} = 3.2$  Гц), 7.49 д (2H, CH,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Гц), 7.47–7.46 м (2H, CH), 7.39 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 162.6 (CONH<sub>2</sub>), 159.8 (C<sup>5'</sup>), 156.7 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 156.5 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>, C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 134.7 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 130.3 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 128.7 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 128.0 (C<sup>4</sup>), 116.2 (C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 115.4 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 88.7 (C<sup>2</sup>), 74.8 (C<sup>6</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 338 (1.2) [M]<sup>+</sup>, 339 (0.5) [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 75.32; H 4.74; N 15.12. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: C 74.54; H 4.17; N 16.56.

**5'-Амино-2',6'-дициано-4,4''-диметокси-[1,1':3',1''-терфенил]-4'-карбоксамид (4ж).** Выход 65%, т. пл. 180–181°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3557, 3317, 3187 ш (NH), 2235, 2213 с (C≡N), 1783 сл (C=O), 1650 ш (NH), 1567 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.71 уш. с (2H, CONH<sub>2</sub>), 7.44 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.3$  Гц), 7.07 д (4H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 3.82 с (6H, OCH<sub>3</sub>), 3.58 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 162.3 (CONH<sub>2</sub>), 160.8 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 159.9 (C<sup>5'</sup>), 156.7 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 130.2 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 129.9 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>, C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 126.6 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 116.5 (C<sup>4</sup>), 115.6 (C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 114.0 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 88.5 (C<sup>2</sup>), 74.7 (C<sup>6</sup>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 398 (0.5) [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 67.84; H 4.02; N 14.98. C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.34; H 4.55; N 14.06.

**Метил 5'-амино-2',6'-дициано-[1,1':3',1''-терфенил]-4'-карбоксилат (4з).** Выход 58%, т. пл. 144–143°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355, 3193 ш (NH), 2197 с (C≡N), 1745 сл (C=O), 1666 ш (NH), 1597 ср (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.45–7.35 м (10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.81 с (2H, NH<sub>2</sub>), 3.28 с (3H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 165.2 (COOCH<sub>3</sub>), 162.4 (C<sup>5'</sup>), 135.8 (C<sup>1'</sup>, C<sup>3'</sup>), 134.3 (C<sup>3'</sup>), 129.5 (C<sup>1</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 129.2 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, C<sup>3''</sup>, C<sup>5''</sup>), 129.0 (C<sup>3</sup><sub>C<sup>1'</sup></sub>), 128.9 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, C<sup>2''</sup>, C<sup>6''</sup>), 128.7 (C<sup>4'</sup>, C<sup>4''</sup>), 128.4 (C<sup>4</sup>), 118.0 (C<sup>6</sup><sub>CN</sub>), 117.0 (C<sup>2</sup><sub>CN</sub>), 89.4 (C<sup>2</sup>), 74.1 (C<sup>6</sup>), 53.4 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 353 (1.5) [M]<sup>+</sup>, 354 (2.4) [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 72.21; H 3.72; N 11.02. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 74.78; H 4.28; N 11.89.

**6-Амино-4-(4-метоксифенил)-2-оксо-2H-пирран-3,5-дикарбонитрил (5).** Выход 55%, т. пл.

152–153°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3301, 3206 ш (NH), 2220, 2191 с ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1638 сл ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1612 ш (NH), ср 1568 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.40 д (2, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.8$  Гц), 7.06 д (2H, CH,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 4.83 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.82 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 161.0 ( $\text{C}^4$ ), 160.7 ( $\text{C}^6$ ), 158.0 ( $\text{C}^4$ ), 156.9 ( $\text{C}^2$ ), 130.2 ( $\text{C}^{2'}$ ,  $\text{C}^{6'}$ ), 126.9 ( $\text{C}^4\text{C}^1$ ), 115.7 ( $\text{C}^5\text{CN}$ ), 115.4 ( $\text{C}^3\text{CN}$ ), 114.0 ( $\text{C}^{3'}$ ,  $\text{C}^{5'}$ ), 85.9 ( $\text{C}^3$ ), 81.3 ( $\text{C}^5$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 267 (100.0)  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 64.02; Н 4.64; N 13.56.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 62.92; Н 3.39; N 15.72.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toche R.B., Kazi M.A., Patil S.P. Kanawade S.B., Jachak M.N.* // J. Fluoresc. 2010. Vol. 20. N. 5. P. 1129. doi 10.1007/s10895-010-0654-9
2. *Safaei-Ghomi J., Bamoniri A.H., Soltanian-Telkabad M.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2006. Vol. 42. N. 7. P. 892. doi 10.1007/s10593-006-0176-1
3. *Varghese B., Al-Busafi S.N., Suliman F.O., Al-Kindy, Salma M.Z.* // Spectrochim. Acta (A). 2015. Vol. 136. Pt B. P. 661. doi 10.1016/j.saa.2014.09.080
4. *Нестеров В.Н., Стручков Ю.Т., Хорошилов Г.Е., Шаранин Ю.А., Шкловер В.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. Т. 52. № 12. С. 2771; *Nesterov V.N., Struchkov Yu.T., Khoroshilov G.E., Sharanin Yu.A., Shklover V.E.* // Russ. Chem. Bull. 1989. Vol. 38. N. 12. P. 2537. doi 10.1007/BF00962440
5. *Hartke K., Matusch R., Fallert M.* // Synthesis. 1986. Vol. 18. N. 8. P. 677. doi 10.1055/s-1986-31747
6. *Webber S.E., Tao X., Brin E.* Pat. US 2017/0369489 A1 (2017).
7. *Dawood K.M., Abdel-Gawad H., Ellithey M., Mohamed H.A., Hegazi B.* // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2006. Vol. 339. N. 3. P. 133. doi 10.1002/ardp.200500176
8. *Heilman W.P., Battershell R.D., Pyne W.J., Goble P.H., Magee T.A.* // J. Med. Chem. 1978. Vol. 21. N. 9. P. 906. doi 10.1021/jm00207a013
9. *Huang C., Yan S.-J., He N.-Q., Tang Ya-J., Wang X.-H., Lin J.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. Vol. 23. N. 8. P. 2399. doi 10.1016/j.bmcl.2013.02.033
10. *Bell R.A., Brown B.E., Duarte M., Howard-Lock H.E., Lock C.J.L.* // Can. J. Chem. 1987. Vol. 65. N. 2. P. 261. doi 10.1139/v87-043
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N. 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
12. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 2012. Vol. 45. N. 4. P. 849. doi 10.1107/s0021889812029111

## Synthesis of Aminophenylpolycarbonitriles from Arylidenemalononitriles by the Michael Reaction

M. A. Maryasov<sup>a,\*</sup>, V. V. Davydova<sup>a</sup>, O. E. Nasakin<sup>a</sup>, S. A. Shteingolts<sup>b</sup>, and O. A. Lodochnikova<sup>b</sup>

<sup>a</sup> I.N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia

<sup>b</sup> A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia

\*e-mail: marsikprovisor@mail.ru

Received February 20, 2020; revised February 20, 2020; accepted February 27, 2020

The reactions of arylidenemalononitriles with malononitrile, methyl cyanoacetate and cyanoacetamide yielded aminophenyldi- and tricarbonitriles. Formation of these compounds occurs through the dehydrocyanation step of the corresponding aminohexenepolycarbonitriles.

**Keywords:** arylidenemalononitriles, malononitrile, aminophenylcarbonitriles, 4-aminocyclohex-4-ene-1,1,3,3,5-pentacarbonitrile, SK2 inhibitors