

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АМИНО-6-АРИЛ-4-(ДИЦИАНОМЕТИЛЕН)-3-АЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКС-2-ЕН-1,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

© 2020 г. И. Н. Бардасов<sup>a, \*</sup>, А. Ю. Алексеева<sup>a</sup>, А. А. Михайлов<sup>b</sup>, О. В. Ершов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ФГБОУ ВО «Чувацкий государственный университет им. И.Н.Ульянова»,  
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15

<sup>b</sup> ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 31

\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Поступила в редакцию 07 апреля 2020 г.

После доработки 20 апреля 2020 г.

Принята к публикации 28 апреля 2020 г.

При действии на 2-амино-6-арил-4-(дицианометилен)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрилы первичных и вторичных аминов в результате переаминирования образуются 2-(алкиламино)-6-арил-4-(дицианометилен)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрилы.

**Ключевые слова:** 3-азабицикло[3.1.0]гексан, циклопропан, пирролидин-2-он, цианогруппа, переаминирование.

**DOI:** 10.31857/S0514749220080145

Химия производных циклопропана, несмотря на большое число работ по методам их синтеза и изучению свойств, продолжает интенсивно развиваться. Это связано как с наличием у некоторых представителей данного класса соединений различного рода биологической активности [1–5], так и высоким скелетным и функциональным синтетическим потенциалом [6]. Особенно разнообразно протекают превращения в цианозамещенных циклопропанах, при этом в зависимости от функционального окружения удается получить производные пиридина [7, 8], пиррола [9, 10], тиофена [11], фурана [12–14] и пиридазина [15].

Циклопропаны, замещенные электроноакцепторными группами, легко вступают в реакции с различными нуклеофильными реагентами, при этом в зависимости от типа нуклеофила атаке могут подвергаться либо атома углерода циклопропана [7–14], либо акцепторные заместители [9, 13, 15]. Наличие в циклопропане вицинально

расположенных функциональных групп создает предпосылки для аннелирования к трехчленому циклу пиррольного фрагмента и образованию производных 3-азабицикло[3.1.0]гексана [8, 9, 16–19]. Интерес к синтезу последних связан с тем, что среди них найдены биологически активные вещества. Например, антибиотики тровафлоксацин и индोलизомицин, анальгетик бицифадин, противовирусный боцепревир, природные противоопухолевые антибиотики дуокармицин А и митомицин, алкалоид циклоклавин [16].

Ранее нами сообщалось, что в результате взаимодействия бромпроизводных метиленактивных соединений и арилметилиденпроизводных димера малонитрила образуются полицианозамещенные 3-азабицикло[3.1.0]гексаны [17–19]. При этом с помощью NOE-спектроскопии было установлено пространственное строение 2-амино-6-арил-4-(дицианометилен)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрилов **1** [17]. Было по-

казано, что при действии на них воды в условиях кислого катализа может происходить либо гидролиз аминогруппы, либо дециклизация пиррольного цикла [20].

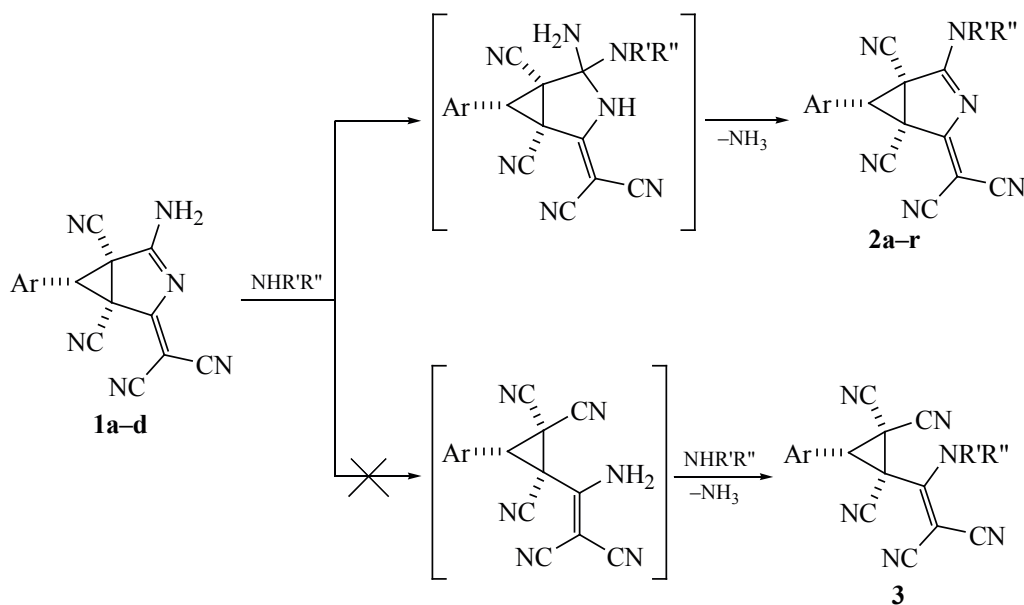
В данной работе представлено исследование взаимодействия ранее синтезированных 2-амино-6-арил-4-(дицианометилена)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрилов **1** с первичными и вторичными аминами (схема 1).

Известно, что циклопропаны, замещенные несколькими акцепторными группами, способны раскрываться под действием аминов с протеканием дальнейших каскадных процессов гетероциклизации [9]. Однако, в ходе реакции циклопропанов **1** с аминами трехчленный цикл сохраняется, о чем свидетельствуют сигналы C–H-фрагмента циклопропанового кольца при 4.32–4.58 м.д. в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов реакции. Кроме этого, в спектрах присутствуют сигналы протонов бензольного кольца и алкильных заместителей аминогрупп. Нами предполагалось два наиболее вероятных

направления протекания реакции и возможное образование двух альтернативных структур **2** или **3**. Первый вариант предусматривал присоединение амина к атому углерода при аминогруппе с последующим отщеплением молекулы аммиака и образованием 2-(алкиламино)-6-арил-4-(дицианометилена)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрилов **2a–r**. Альтернативный вариант предполагал дециклизацию пиррольного цикла под действием основного амина и присоединение последнего к дицианометилиденовому фрагменту, что приводило бы к образованию циклопропанов **3**.

Установить структуру продукта реакции удалось благодаря данным ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии, в которых в слабом поле 168.10–176.16 м.д. наблюдается два сигнала. В области же 110.27–114.24 м.д. наблюдаются сигналы атомов углерода лишь трёх цианогрупп, Эти данные однозначно свидетельствуют в пользу образования структур **2**.

Схема 1.



Ar = Ph, R' = H, R'' = *i*-Pr (**a**); Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = *i*-Pr (**b**); Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = *i*-Pr (**c**);  
 Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = *i*-Pr (**d**); Ar = Ph, R' = H, R'' = *c*-Hex (**e**); Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = *c*-Hex (**f**);  
 Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = *c*-Hex (**g**); Ar = Ph, R' = R'' = Et (**h**); Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = R'' = Et (**i**);  
 Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = R'' = Et (**j**); Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = R'' = Et (**k**); Ar = Ph, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**l**);  
 Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**m**); Ar = 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**n**);  
 Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**o**); Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**p**);  
 Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**q**); Ar = 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' + R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**r**).

Было исследовано взаимодействие цианозамещенных циклопропанов, аннелированных с пиррольным циклом, с первичными и вторичными аминами, в результате которого происходит переаминирование с сохранением молекулярного скелета и образование производных 2-(алкиламино)-6-арил-4-(дицианометилен)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрила.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-2201 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (США) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MATINCOS-50 (ионизация ЭУ, 70 эВ) (США). Элементный анализ выполнен на FlashEA 1112 CHN анализаторе (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, (элюент EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением). Циклопропаны **1** были синтезированы по методике [17]. Ацетонитрил (ЧДА), этанол (ЧДА), диэтиламин (ЧДА), пиперидин (ХЧ), морфолин (Ч), изопропиламин (99%) и циклогексиламин (99%) являются коммерческими продуктами.

**4-(Дицианометилен)-2-(изопропиламино)-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гекс-3-ен-1,5-дикарбонитрил (2a).** Смесь 0.284 г (1 ммоль) циклопропана **1a** и 0.118 г (2 ммоль) изопропиламина перемешивали в 5 мл ацетонитрила при комнатной температуре 8 ч. После окончания реакции (ТСХ) по каплям добавляли 5% раствор соляной кислоты до pH 5, осадок отфильтровывали, промывали пропанолом-2 и дистиллированной водой. Выход 0.261 г (80%), т.пл. 191–192°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3459, 2247, 2225, 2214, 1656. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 1.28 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 4.15–4.21 м [1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.34 с (1H, CH), 7.49–7.58 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 10.74 д (1H, NH,  $J$  7.6 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 326 (10) [ $M$ ] $^+$ . Найдено, %: C 70.05; H 4.27; N 25.68.  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6$ . Вычислено, %: C 69.92; H 4.32; N 25.75.  $M$  326.36.

Соединения **2b–g** получали аналогично.

**4-(Дицианометилен)-2-(изопропиламино)-6-(2-хлорфенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2b).** Выход 82%, т.пл. 224–225°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3422, 2251, 2224, 1659. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 1.30 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 4.17–4.23 м [1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.32 с (1H, CH), 7.54–7.58 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.64–7.71 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10.85 д (1H, NH,  $J$  6.2 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 362 (5) [ $M$ ] $^+$ , 360 (15) [ $M$ ] $^+$ , 283 (100). Найдено, %: C 63.34; H 3.68; N 23.20.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_6$ . Вычислено, %: C 63.25; H 3.63; N 23.29.  $M$  360.81.

**6-(3-Бромфенил)-4-(дицианометилен)-2-(изопропиламино)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2c).** Выход 73%, т.пл. 246–247°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3437, 2267, 2227, 1661. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 1.28 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 4.12–4.21 м [1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.33 с (1H, CH), 7.49 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.55 т (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.71–7.76 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10.71 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.10, 21.48, 37.46, 37.56, 40.07, 47.64, 47.72, 110.27, 110.86, 113.69, 113.80, 121.88, 127.68, 131.24, 131.36, 131.87, 132.66, 168.10, 176.16. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 406 (5) [ $M$ ] $^+$ , 404 (5) [ $M$ ] $^+$ . Найдено, %: C 56.20; H 3.28; N 20.79.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_6$ . Вычислено, %: C 56.31; H 3.23; N 20.74.  $M$  405.26.

**4-(Дицианометилен)-2-(изопропиламино)-6-(3-нитрофенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2d).** Выход 76%, т.пл. 217–218°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3448, 2247, 2224, 1655. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.27 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 1.30 д [3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J$  6.6 Гц], 4.15–4.23 м [1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.48 с (1H, CH), 7.90–7.94 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.37–8.41 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.46 уш.с (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10.76 д (1H, NH,  $J$  7.4 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 371 (6) [ $M$ ] $^+$ , 329 (20). Найдено, %: C 61.57; H 3.48; N 26.33.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 61.45; H 3.53; N 26.40.  $M$  371.36.

**4-(Дицианометилен)-6-фенил-2-(циклогексиламино)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2e).** Выход 70%, т.пл. 187–188°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3324, 2261, 2224,

2214, 1648. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.16–1.47 м [5H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.57–1.63 м [1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.72–1.79 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.86–1.97 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 3.83–3.90 м (1H, CH), 4.33 с (1H, CH), 7.49–7.58 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 10.70 д (1H, NH,  $J$  5.0 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 366 (6) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 283 (100). Найдено, %: С 71.98; Н 5.01; N 23.01. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 72.11; Н 4.95; N 22.94.  $M$  366.43.

**6-(3-Бромфенил)-4-(дицианометилен)-2-(циклогексиламино)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2f).** Выход 62%, т.пл. 239–240°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3274, 2248, 2214, 1653. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.16–1.47 м [5H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.57–1.62 м [1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.72–1.79 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.86–1.97 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 3.82–3.89 м (1H, CH), 4.32 с (1H, CH), 7.49 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  8.0 Гц), 7.55 т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  7.9 Гц), 7.72–7.75 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 10.66 д (1H, NH,  $J$  7.7 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 446 (6) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 444 (5) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 59.43; Н 3.92; N 18.80. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 59.34; Н 3.85; N 18.87.  $M$  445.31.

**4-(Дицианометилен)-6-(3-нитрофенил)-2-(циклогексиламино)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2g).** Выход 75%, т.пл. 178–179°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3385, 2251, 2225, 2209, 1657. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.15–1.47 м [5H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.59–1.63 м [1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.71–1.79 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.88–1.97 м [2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 3.84–3.90 м (1H, CH), 4.47 с (1H, CH), 7.90–7.94 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.37–8.40 м (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.45–8.46 м (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 10.73 д (1H, NH,  $J$  7.7 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 411 (6) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 64.34; Н 4.22; N 23.75. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 64.23; Н 4.16; N 23.83.  $M$  411.43.

**4-(Дицианометилен)-2-(диэтиламино)-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2h).** Выход 75%, т.пл. 225–226°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2246, 2223, 2218, 1644. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 1.39 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 3.67–3.97 м [4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.43 с (1H, CH), 7.50–7.56 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 340 (12) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.66; Н 4.80; N 24.60. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.74; N 24.69.  $M$  340.39.

**4-(Дицианометилен)-2-(диэтиламино)-6-(2-хлорфенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2i).** Выход 78%, т.пл. 241–242°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2255, 2222, 1667. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.24 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 1.43 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 3.63–3.81 м [2H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.84–3.93 м [1H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.06–4.15 м [1H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.39 с (1H, CH), 7.52–7.58 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.68–7.76 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.41, 13.83, 36.88, 39.87, 46.42, 47.09, 48.44, 60.14, 110.89, 111.87, 114.24, 127.42, 128.30, 130.71, 131.02, 132.20, 134.31, 168.71, 175.13. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 376 (3) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 374 (9) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 64.19; Н 4.11; N 22.35. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 64.09; Н 4.03; N 22.42.  $M$  374.83.

**6-(3-Бромфенил)-4-(дицианометилен)-2-(диэтиламино)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2j).** Выход 70%, т.пл. 230–231°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2256, 2223, 2218, 1649. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.24 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 1.39 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 3.53–4.01 м [4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.39 с (1H, CH), 7.51–7.56 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.73–7.76 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 420 (22) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 418 (23) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 249 (28). Найдено, %: С 57.38; Н 3.55; N 20.09. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 57.29; Н 3.61; N 20.04.  $M$  419.29.

**4-(Дицианометилен)-2-(диэтиламино)-6-(4-фторфенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2k).** Выход 65%, т.пл. 220–221°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2252, 2218, 1677. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.24 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 1.39 т [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц], 3.65–3.85 м [3H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.92–3.99 м [1H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.40 с (1H, CH), 7.43–7.46 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.59–7.62 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 358 (19) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 67.15; Н 4.28; N 23.38. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 67.03; Н 4.22; N 23.45.  $M$  358.38.

**4-(Дицианометилен)-2-(пиперидин-1-ил)-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2l).** Выход 76%, т.пл. 234–235°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2255, 2225, 1655. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.64–1.86 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3.63–3.71 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.80–3.85 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.08–4.15 м [2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.45 с



(1H, CH), 7.50–7.58 м (4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 352 (2) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 71.42; Н 4.65; N 23.93. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 71.58; Н 4.58; N 23.85.  $M$  352.40.

**4-(Дицианометилен)-2-(пиперидин-1-ил)-6-(2-хлорфенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2m).** Выход 83%, т.пл. 236–237°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2247, 2217, 1647. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.68–1.91 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3.76–3.80 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.95–4.07 м [2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.18–4.24 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.44 с (1H, CH), 7.54–7.59 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.70–7.75 м (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 388 (3) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 386 (10) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 65.34; Н 3.85; N 21.65. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 65.20; Н 3.91; N 21.72.  $M$  386.85.

**6-(3,4-Диметоксифенил)-4-(дицианометилен)-2-(пиперидин-1-ил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2n).** Выход 63%, т.пл. 228–229°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2249, 2217, 1647. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.62–1.94 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3.62–3.69 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.75–3.78 м [1H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.78 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.05–4.12 м [2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.32 с (1H, CH), 7.12–7.14 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 151 (33). Найдено, %: С 66.86; Н 4.96; N 20.48. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 66.98; Н 4.89; N 20.38.  $M$  412.45.

**4-(Дицианометилен)-2-морфолино-6-(2-хлорфенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2o).** Выход 80%, т.пл. 265–266°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2255, 2226, 1646. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.72–4.05 м [8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 4.46 с (1H, CH), 7.53–7.59 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.72 д.д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  7.6, 1.6 Гц), 7.77–7.80 м (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 390 (5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 388 (14) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 61.89; Н 3.30; N 21.70. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 61.78; Н 3.37; N 21.61.  $M$  388.82.

**6-(3-Бромфенил)-4-(дицианометилен)-2-морфолино-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2p).** Выход 75%, т.пл. 230–231°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2251, 2221, 1646. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.70–4.10 м [8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 4.45 с (1H, CH), 7.52–7.58 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.74 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  7.6 Гц), 7.79 с (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-

спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 434 (7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 432 (7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 263 (33). Найдено, %: С 55.56; Н 3.11; N 19.30. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 55.44; Н 3.02; N 19.40.  $M$  433.27.

**4-(Дицианометилен)-2-морфолино-6-(3-нитрофенил)-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2q).** Выход 78%, т.пл. 216–217°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2251, 2216, 1643. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.71–4.12 м [8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 4.58 с (1H, CH), 7.90 т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  8.0 Гц), 8.03 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  8.0 Гц), 8.39 д.д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J$  8.3, 2.0 Гц), 8.49 уш.с (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 399 (7) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 60.02; Н 3.20; N 24.46. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 60.15; Н 3.28; N 24.55.  $M$  399.37.

**6-(3,4-Диметоксифенил)-4-(дицианометилен)-2-морфолино-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ен-1,5-дикарбонитрил (2r).** Выход 65%, т.пл. 223–224°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2252, 2216, 1648. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.71–4.04 м [8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 3.78 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.35 с (1H, CH), 7.12–7.15 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 414 (1) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63.89; Н 4.45; N 20.20. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 63.76; Н 4.38; N 20.28.  $M$  414.43.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 0849-2020-0003.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu X.-H., Shi Y.-X., Ma Y., Zhang C.-Y., Dong W.-L., Pan L., Wang B.-L., Li B.-J., Li Z.-M. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 2782–2786. doi 10.1016/j.ejmech.2009.01.012
- Kazuta Y., Hirano K., Natsume K., Yamada S., Kimura R., Matsumoto S., Furuichi K., Matsuda A., Shuto S. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1980–1988. doi 10.1021/jm020415q

3. Sampson P.B., Liu Y., Patel N.K., Feher M., Forrest B., Li S.-W., Edwards L., Laufer R., Lang Y., Ban F., Awrey D.E., Mao G., Plotnikova O., Leung G., Hodgson R., Mason J., Wei X., Kiarash R., Green E., Qiu W., Chirgadze N.Y., Mak T.W., Pan G., Pauls H.W. *J. Med. Chem.* **2014**, *58*, 130–146. doi 10.1021/jm500537u
4. Talele T.T. *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 8712–8756. doi 10.1021/acs.jmedchem.6b00472
5. Chawner S.J., Cases-Thomas M.J., Bull J.A. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *2017*, 5015–5024. doi 10.1002/ejoc.201701030
6. Cavitt M.A., Phun L.H., France S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 804–818. doi 10.1039/c3cs60238a
7. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* **2010**, *46*, 1263–1264. [Kayukov Ya.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1266–1267.] doi 10.1134/s1070428010080282
8. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Карпов С.В., Ершов О.В., Насакин О.Е., Каюкова О.В. *ЖОрХ.* **2012**, *48*, 1463–1471. [Kayukov Ya.S., Bardasov I.N., Karpov S.V., Ershov O.V., Nasakin O.E., Kayukova O.V., Tafeenko V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1447–1455.] doi 10.1134/s1070428012110073
9. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Карпов С.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Насакин О.Е., Каюкова О.В. *ЖОрХ.* **2012**, *48*, 493–495. [Kayukov Ya.S., Karpov S.V., Bardasov I.N., Ershov O.V., Belikov M.Y., Nasakin O.E., Kayukova O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 491–493.] doi 10.1134/s1070428012040045
10. Fu Q., Yan C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4497–4500. doi 10.1016/j.tetlet.2011.06.085
11. Han Y., Tang W.-Q., Yan C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1441–1443. doi 10.1016/j.tetlet.2014.01.043
12. Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е., Беликов М.Ю. *ЖОрХ.* **2007**, *43*, 1568–1569. [Bardasov I.N., Kayukova O.V., Kayukov Ya.S., Ershov O.V., Nasakin O.E., Belikov M.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1565–1566.] doi 10.1134/s1070428007100296
13. Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. *ЖОрХ.* **2009**, *45*, 1340–1351. [Bardasov I.N., Kayukova O.V., Kayukov Ya.S., Ershov O.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1325–1335.] doi 10.1134/s1070428009090048
14. Liu J.-M., Liu X.-Y., Qing X.-S., Wang T., Wang C.-D. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 458–462. doi 10.1016/j.ccllet.2016.09.017
15. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Насакин О.Е., Еремкин А.В., Тафеенко В.А. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 717–722. [Kayukov Ya.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Ershov O.V., Nasakin O.E., Eremkin A.V., Tafeenko V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 722–727.] doi 10.1134/s1070428011050113
16. Ершов О.В., Бардасов И.Н. *ХГС.* **2016**, *52*, 447–449. [Ershov O.V., Bardasov I.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 447–449.] doi 10.1134/S1070428016110075
17. Голубев Р.В., Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 370–372. [Golubev R.V., Alekseeva A.Yu., Bardasov I.N., Kayukov Ya.S., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 363–365.] doi 10.1134/S1070428011030055
18. Бардасов И.Н., Михайлов Д.Л., Алексеева А.Ю., Ершов О.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 866–869. [Bardasov I.N., Mikhailov D.L., Alekseeva A.Yu., Ershov O.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 849–852.] doi 10.1134/S1070428015060056
19. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Михайлов Д.Л., Ершов О.В., Каюков Я.С. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1374–1375. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mikhailov D.L., Ershov O.V., Kayukov Ya.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1365–1367.] doi 10.1134/S1070428016090220
20. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Ершов О.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1163–1166. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1077–1080.] doi 10.1134/S1070428019080025

## Reaction of 2-Amino-6-aryl-4-(dicyanomethyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hex-2-en-1,5-dicarbonitriles with Primary and Secondary Amines

I. N. Bardasov<sup>a, \*</sup>, A. U. Alekseeva<sup>a</sup>, A. A. Mikhaylov<sup>b</sup>, and O. V. Ershov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15

<sup>b</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Leninskii pr. 31

\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Received April 7, 2020; revised April 20, 2020; accepted April 28, 2020

Under the action on 2-amino-6-aryl-4-(dicyanomethylene)-3-azabicyclo[3.1.0]hex-2-ene-1,5-dicarbonitriles of primary and secondary amines, 2-(alkylamino)-6-aryl-4-(dicyanomethylene)-3-azabicyclo[3.1.0]hex-2-ene-1,5-dicarbonitriles are formed as a result of transamination reaction.

**Keywords:** 3-azabicyclo[3.1.0]hexane, cyclopropane, pyrrolidin-2-one, cyano group, transamination