

АЛКИЛИРОВАНИЕ МАЛОНОНИТРИЛА И ЕГО ДИМЕРА α -БРОМКЕТОНАМИ

© 2022 г. И. В. Дяченко^a, В. Д. Дяченко^a, П. В. Дороватовский^b,
В. Н. Хрусталева^{c, d}, В. Г. Ненайденко^{e, *}

^a Луганский государственный педагогический университет, Украина, 91011 Луганск, ул. Оборонная, 2

^b НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, ул. Академика Курчатова, 1

^c ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Россия, 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

^d ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

^e ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»,

Россия, 119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 10.12.2021 г.

Принята к публикации 13.12.2021 г.

Изучено алкилирование малонитрила и его димера α -бромкетонами. Синтезированы замещенные фураны и пирролы, молекулярная и кристаллическая структура которых изучена методом РСА.

Ключевые слова: α -бромкетон, малонитрил, фуран, пиррол, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0514749222050020, **EDN:** CTNPRТ

ВВЕДЕНИЕ

Малонитрил и его димер широко используются в органическом синтезе в качестве СН-кислот в реакциях конденсации, однако их алкилирование изучено недостаточно [1–4]. Ранее нами исследовано алкилирование малонитрила [5] и его димера [6] ω -фенацилбромидами [5], а также выяснена региоселективность алкилирования цианоацетамида (производного малонитрила) бензилхлоридом [7], аллилбромидом [8] и этилиодидом [9].

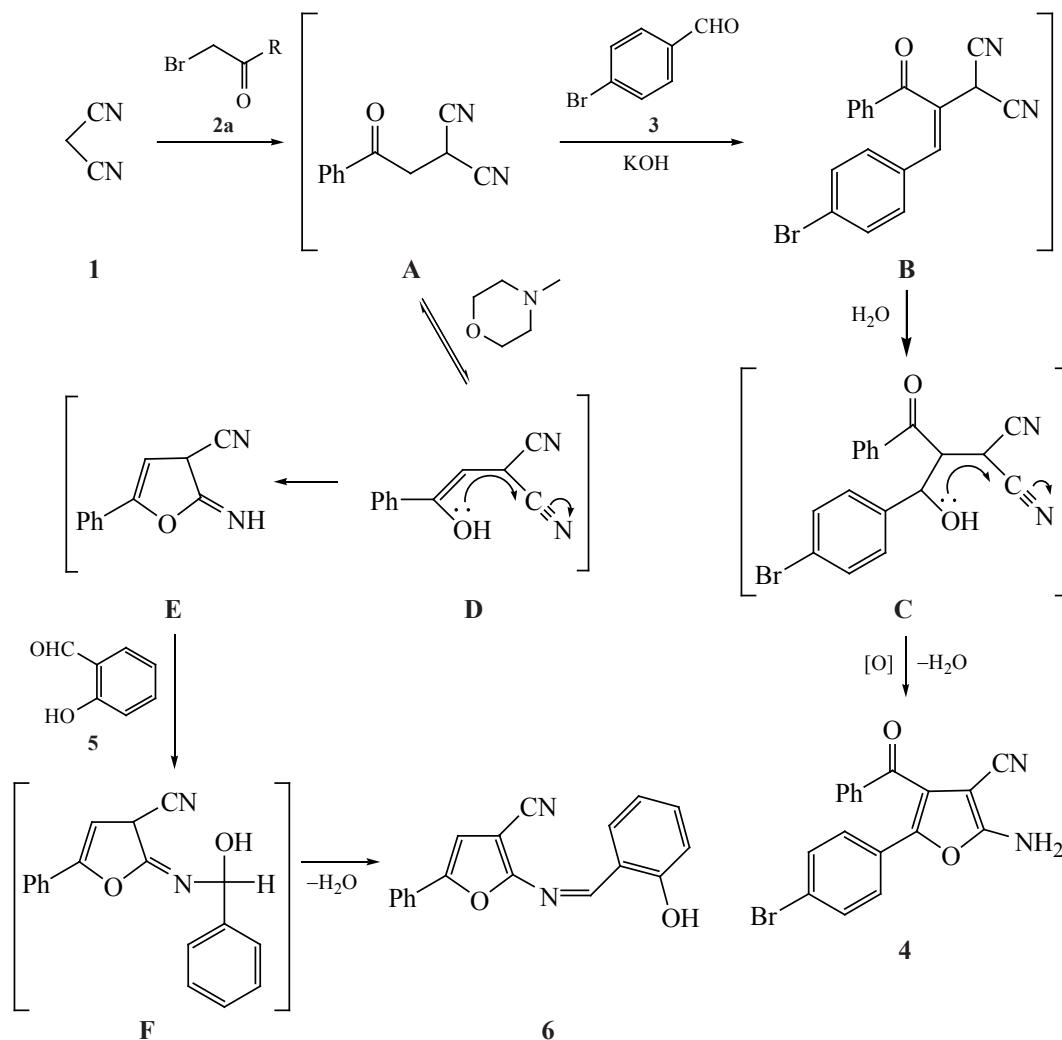
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение исследований по алкилированию метиленактивных нитрилов в настоящей работе изучена трехкомпонентная конденсация малонитрила (**1**), фенацилбромид (**2a**) и *n*-бромбензальдегида (**3**). Реакция протекает в этаноле при 20°C в присутствии 10%-ного водного раствора КОН и приводит к 2-амино-4-бензоил-5-(4-бромфенил)фуран-3-карбонитрилу (**4**). Вероятная схема его получения включает образование в качестве

интермедиата продукта С-алкилирования малонитрила (**1**) фенацилбромидом (**2**) – 2-бензоилметиленамалонитрила **A**. В дальнейшем реализуется реакция Кнёвенагеля, результатом которой является образование алкена **B**. Последующее присоединение воды к двойной связи приводит к образованию спирта **C**, образование которого нельзя исключать и при непосредственном взаимодействии альдегида **3** с СН-кислотой **A** (первая стадия реакции Кнёвенагеля) (схема 1).

Замена в рассмотренной выше трехкомпонентной конденсации *n*-бромбензальдегида (**3**) на салицилаль **5**, а КОН на *N*-метилморфолин при прочих равных условиях привела к кардинальному изменению направления реакции. С выходом 69% был выделен тризамещенный фуран **6**. По-видимому, на стадии образования енола **D** произошла внутримолекулярная циклизация в замещенный 2,3-дигидрофуран **E**, который при конденсации с салициловым альдегидом **5** трансформировался в основание Шиффа **6** через интермедиат **F**

Схема 1



2, R = Ph (a).

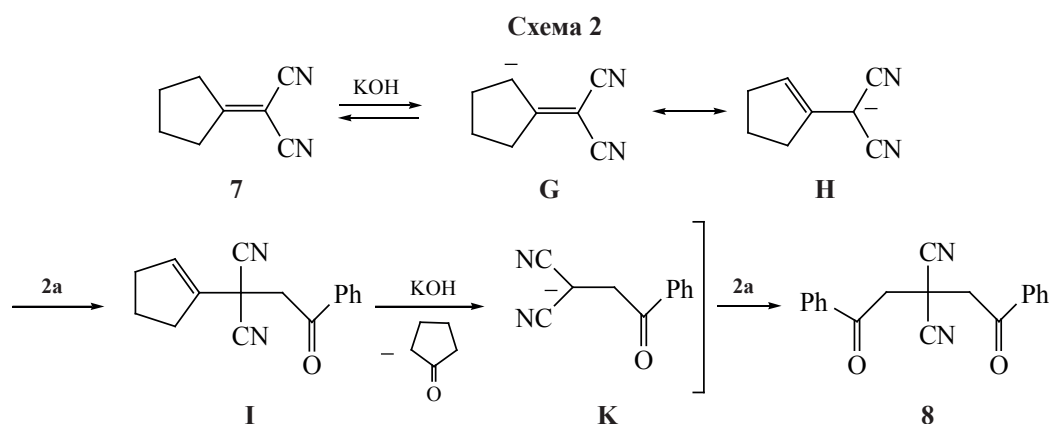
(схема 1). Таким образом, использование менее сильного основания (*N*-метилморфолина) позволяет хемоселективно переключить направление гетероциклизации.

Алкилирование циклопентилденмалононитрила (7) фенацилбромидом (2a) в ДМФА в присутствии водного раствора KOH при 20°C приводит к получению 2,2-бис(2-оксо-2-фенилэтил)малононитрила (8). Синтез соединения 8 стал возможным, по-видимому, в результате реализации следующих стадий: первоначально образуется карбанион G, стабилизирующийся в виде резонансного гибрида H. Последующее C-алкилирование его приводит к возникновению интермедиата I, отщепляющего циклопентанон в щелочной среде с образованием

карбаниона K. Последний повторно алкилируется соединением 2a, давая конечную структуру 8 (схема 2). Отметим, что соединение 8 образуется независимо от соотношения исходных реагентов. Максимальный выход наблюдается при их соотношении 1:2. Прямое алкилирование малононитрила фенацилбромидом (2a) позволяет получить в аналогичных описанным выше условиях только продукт моноалкилирования A независимо от соотношения исходных реагентов [5].

Алкилирование димера малононитрила 9 α -бромкарбонильными соединениями 2a–c в тех же условиях приводит к образованию замещенных пирролов 10a–c. Вероятный механизм данной реакции состоит в следующем: первоначально ре-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 5 2022

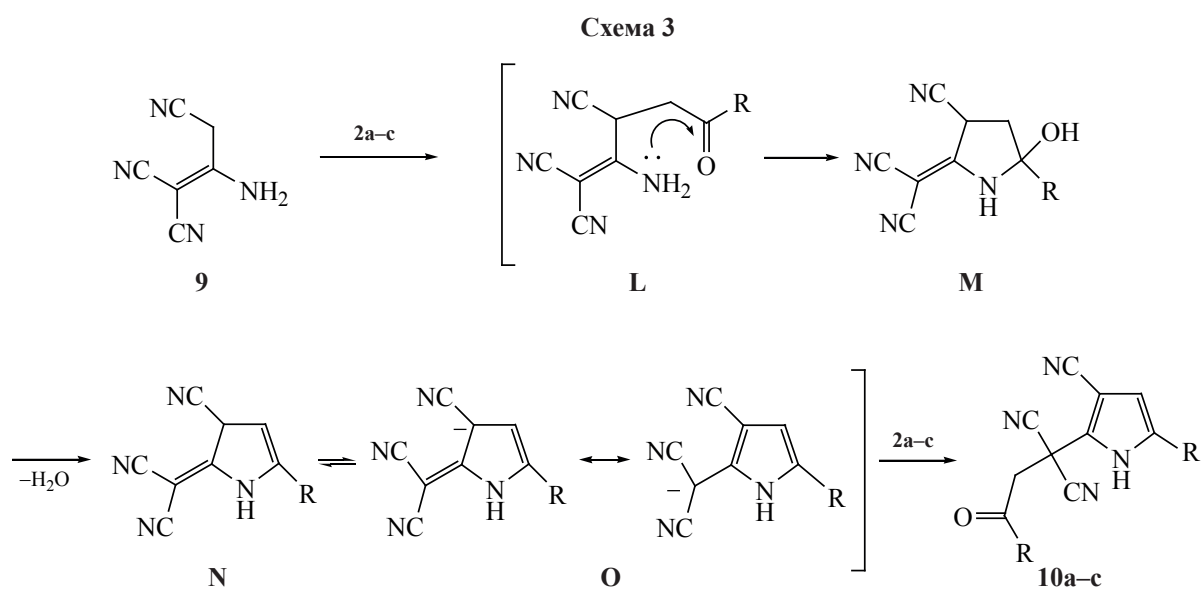


лизуется С-алкилирование по метиленовой группе с образованием интермедиата **L**, внутримолекулярно циклизующегося в замещенный пирролин-2-ол **M**. Последующее отщепление воды приводит к 2,3-дигидро-1*H*-пирролу **N**. Последний в щелочной среде генерирует карбанион **O**, который региоселективно алкилируется по малонодинитрильному фрагменту, давая конечные пирролы **10a–c** с выходами 68–80% (схема 3) [10–12].

Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными методами: ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектроскопии. В ИК спектрах наблюдаются соответствующие полосы поглощения валентных колебаний нитрильной, карбонильной и аминогруппы. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C проявляются сигналы всех атомов водорода и углерода

в соответствующих диапазонах шкалы δ . Для выяснения региоселективности алкилирования малононитрила (**1**) и его димера **9** α -бромкетонами **2a–c**, и однозначного установления строения продуктов реакций соединения **4**, **6**, **8** и **10a** изучены методом РСА.

Вследствие стерических причин бензоильный и бромфенильный заместители в соединении **4** развернуты относительно центрального фуранового цикла на $54.07(10)$ и $22.87(13)^\circ$, соответственно (рис. 1). Атом азота N^1 аминогруппы имеет практически плоскую конфигурацию [сумма валентных углов равна $360(6)^\circ$]. В кристалле молекулы соединения **4** образуют centrosymmetricные димеры за счет межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ (см. таблицу). Далее димеры связ-



2, **10**, R = Ph (**a**), Me_2CHCH_2 (**b**), 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (**c**).

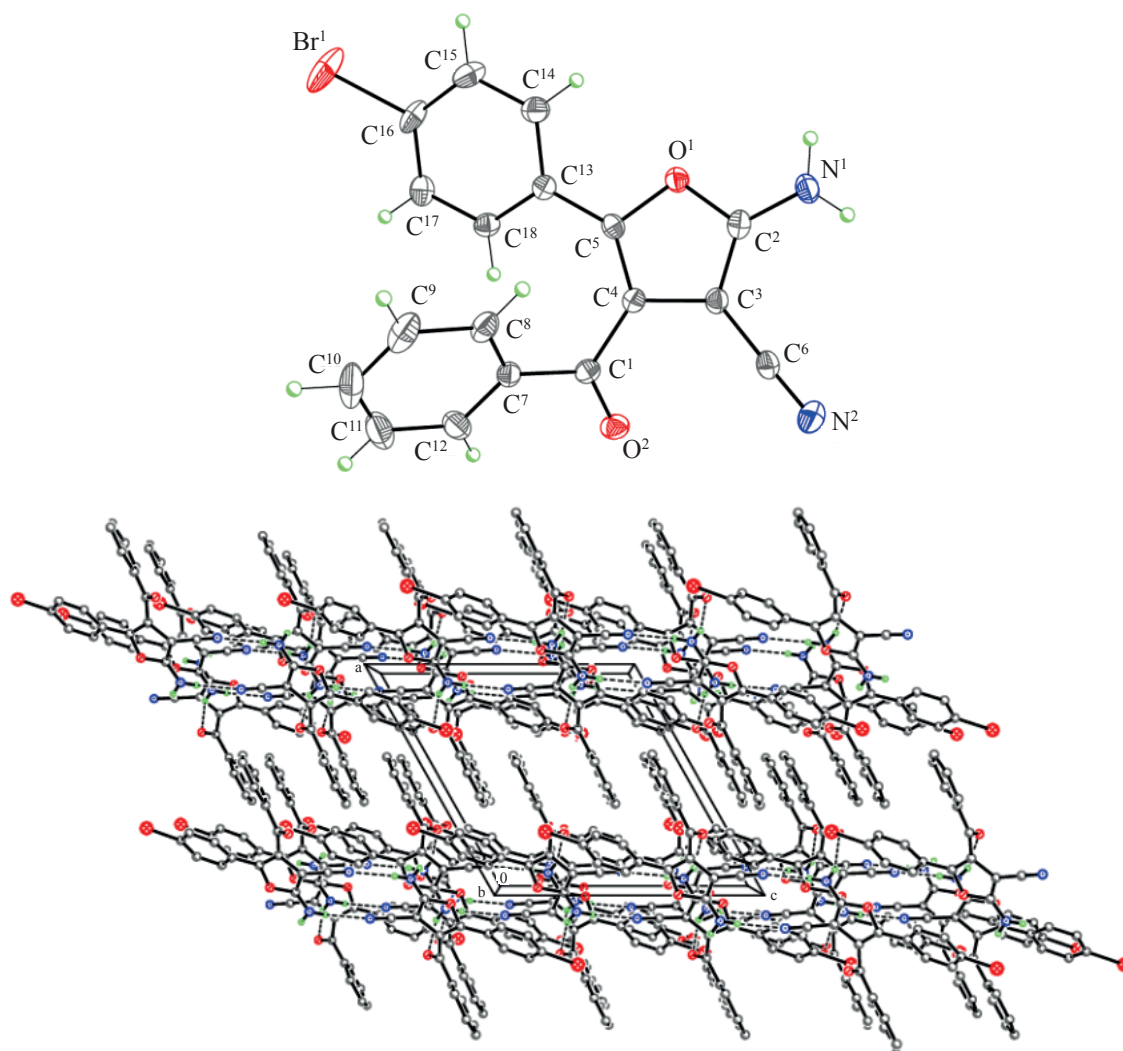


Рис. 1. Молекулярная и кристаллическая структура соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами анизотропных смещений с 50% вероятностью. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи

ны в двухъярусные слои, параллельные плоскости (100), межмолекулярными водородными связями N–H \cdots O (см. таблицу, рис. 1).

Соединение **6** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P-1$ с двумя кристаллографически независимыми молекулами **A** и **B** в элементарной ячейке. Молекулы **A** и **B** имеют очень близкое строение и различаются лишь углами разворота их 2 практически плоских фрагментов – 5-фенилфуран-3-карбонитрильного и 2-гидроксипбензилиденаминового – $9.48(6)$ и $14.77(7)^\circ$, соответственно. Молекула соединения **6** представляет *Z*-изомер относительно двойной связи C=N, стабилизированный внутримолекулярной водородной связью O–H \cdots N (см. таблицу,

рис. 2). В кристалле молекулы соединения **6** образуют H-связанные цепочки вдоль кристаллографической оси *a* посредством слабых межмолекулярных водородных связей C–H \cdots N (см. таблицу, рис. 2). Цепочки расположены на ван-дер-ваальсовых расстояниях.

Соединение **8** имеет собственную симметрию $C_s (m)$ и занимает в кристалле частную позицию на плоскости зеркального отражения. Бензоильные группы молекулы соединения **8** не компланарны, а расположены под углом $6.24(6)^\circ$ относительно друг друга (рис. 3). В кристалле молекулы соединения **8** упакованы в стопки вдоль кристаллографической оси *a* и расположены на ван-дер-ваальсовых расстояниях (рис. 3). Следует отметить, что

Водородные связи в структурах соединений **4**, **6** и **10a**

Соединение	D–H A, Å	d(D–H), Å	d(H \cdots A), Å	d(D \cdots A), Å	угол(DHA), град
4	N ¹ –H ^{1A} ...O ^{2a}	0.88(3)	2.05(3)	2.884(3)	157(2)
	N ¹ –H ^{1B} ...N ^{2b}	0.83(3)	2.21(3)	3.022(3)	166(2)
6	O ² –H ^{2O} ...N ¹	1.03(3)	1.75(3)	2.661(2)	145(2)
	C ¹ –H ¹ ...N ^{2c}	0.95	2.52	3.217(3)	131
	O ⁴ –H ^{4O} ...N ³	1.01(3)	1.76(3)	2.660(2)	147(2)
	C ²³ –H ²³ ...N ^{4c}	0.95	2.56	3.246(3)	129
10a	N ¹ –H ¹ ...N ^{2d}	0.907(15)	2.139(15)	2.9876(13)	155.5(12)
	C ⁴ –H ⁴ ...O ^{1e}	0.95	2.56	3.5013(13)	169.4

^a Кристаллографические операции для генерации симметрически эквивалентных атомов: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$

^b $-x+2, -y+1, -z$

^c $x+1, y, z$

^d $-x+1, -y+1, -z+1$

^e $x, y+1, z$

наличие в структуре соединения **8** «разрыхляющей» плоскости m приводит к его достаточно низкой кристаллической плотности – 1.266 г/см³.

Исключая цианогруппы и атомы водорода CH₂-фрагмента, молекула соединения **10a** практически плоская – отклонение атомов от средней плоско-

сти не превышает 0.080 Å. Небольшое скручивание бензоильного и фенильного заместителей относительно центрального пиррольного цикла определяется стерическими причинами (рис. 4). В кристалле молекулы соединения **10a** образуют H-связанные centrosymmetричные димеры за счет межмолекулярных водородных связей

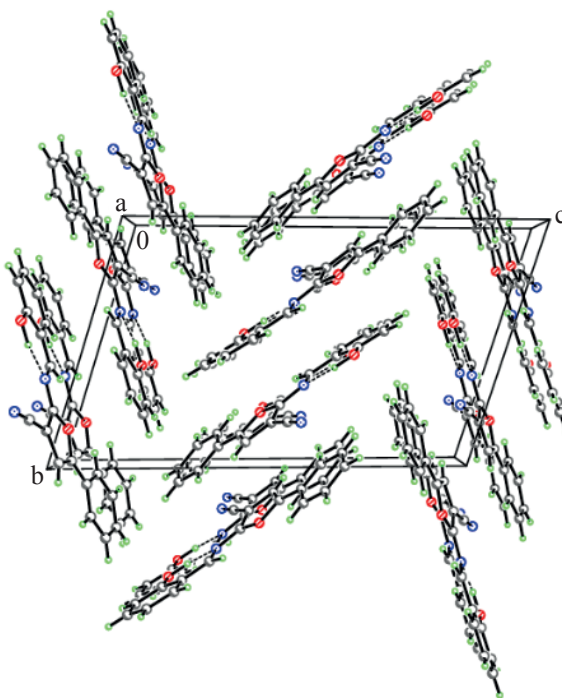
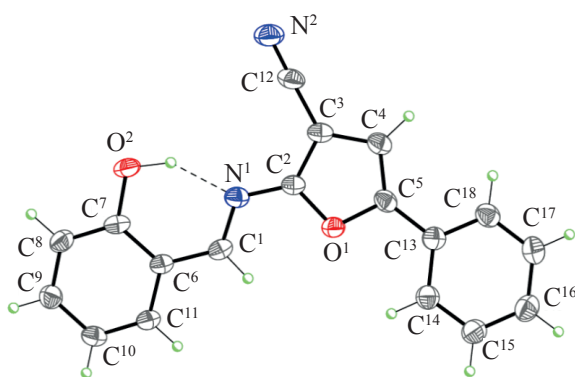


Рис. 2. Молекулярная и кристаллическая структура соединения **6** (одна из 2 кристаллографически независимых молекул **A**) в представлении атомов эллипсоидами анизотропных смещений с 50% вероятностью. Штриховой линией показана внутримолекулярная водородная связь O–H \cdots N

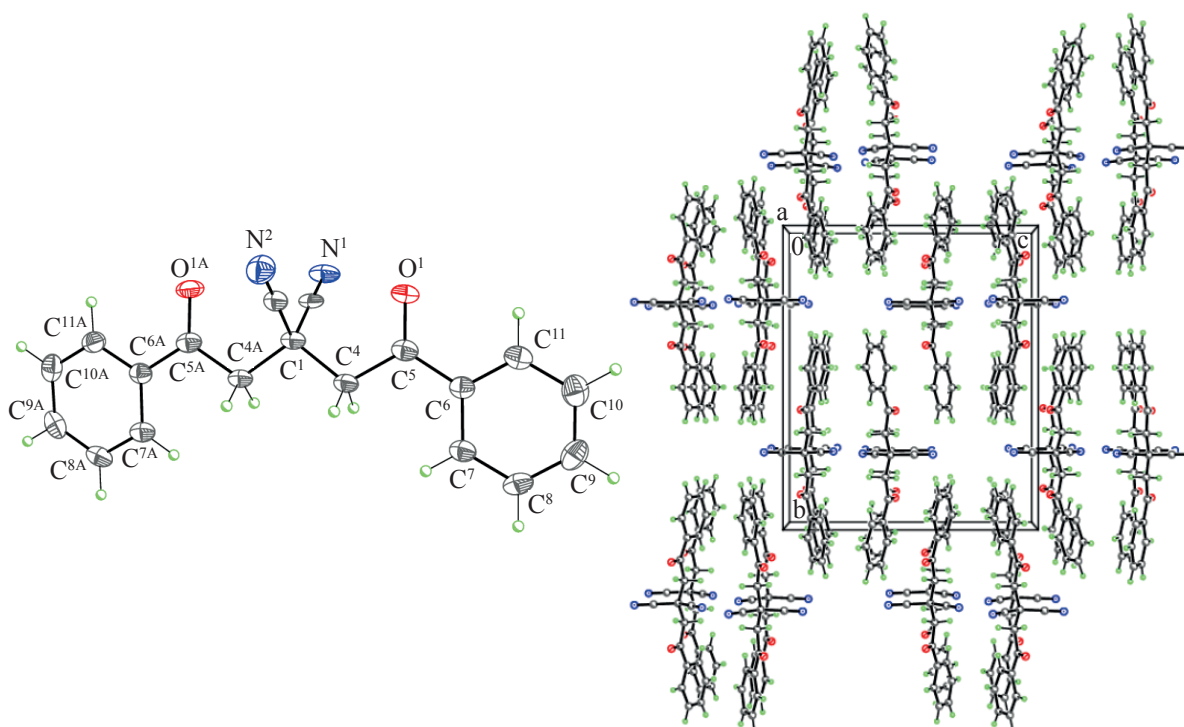


Рис. 3. Молекулярная и кристаллическая структура соединения **8** в представлении атомов эллипсоидами анизотропных смещений с 50% вероятностью. Индексом А указаны симметрически эквивалентные атомы относительно плоскости m , проходящей через фрагмент $>C(CN)_2$

$N-H\cdots N$ (см. таблицу, рис. 4). Далее димеры связаны в двухъярусные слои, параллельные плоскости (001), посредством слабых межмолекулярных водородных связей $C-H\cdots O$ (см. таблицу, рис. 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для кристаллов соединений **4**, **8** и **10a** измерены на дифрактометре Bruker D8

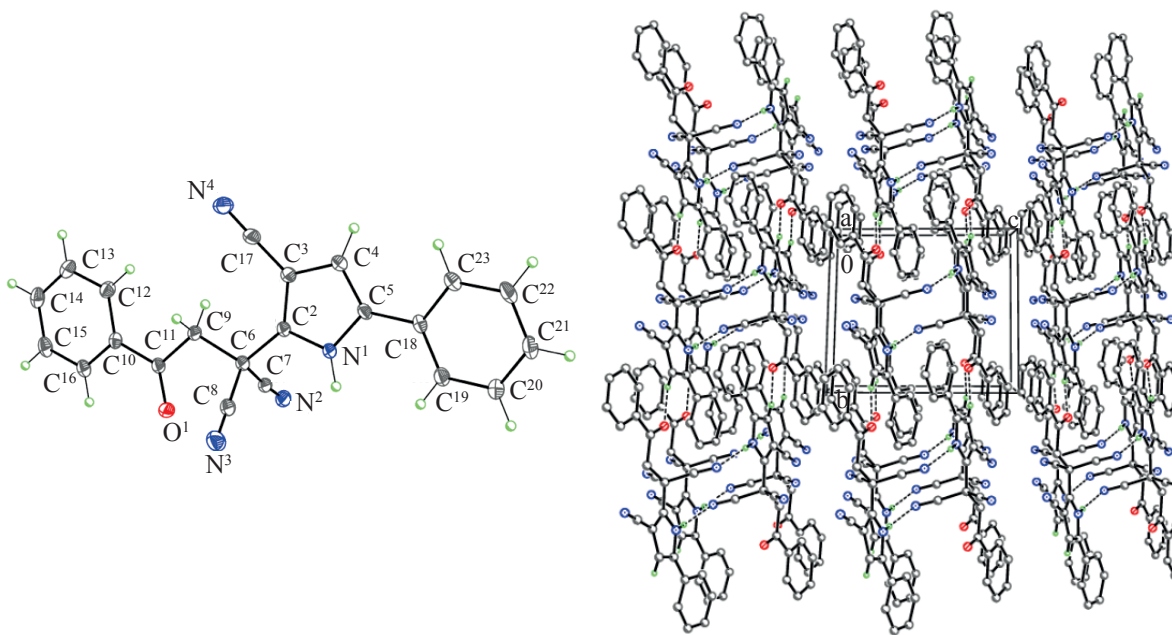


Рис. 4. Молекулярная и кристаллическая структура соединения **10a** в представлении атомов эллипсоидами анизотропных смещений с 50% вероятностью. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи

QUEST PHOTON-III CCD (предприятие-изготовитель – фирма «Bruker AXS Inc.», США), (графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы SAINT [13]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [14]. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для кристалла соединения **6** измерены на синхротронной станции «РСА» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD (φ -сканирование с шагом 1.0°), (страна-производитель – США). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [15]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [16]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в приложении (табл. S1, дополнительные материалы). Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода аминогрупп в соединениях **4** и **10a** и гидроксигрупп в соединении **6** выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены изотропно с фиксированными параметрами смещения [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$]. Положения остальных атомов водорода во всех соединениях рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель *наездник*) и изотропными параметрами смещения [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N}), 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных групп]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [17]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений **4**, **6**, **8** и **10a** депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных, номера депонирования – CCDC 2124822 (соединение **4**), CCDC 2124823 (соединение **6**), CCDC 2124824 (соединение **8**) и CCDC 2124825 (соединение **10a**).

ИК спектры получали на приборе Varian Vertex 70 (предприятие-изготовитель – фирма «Varian», США) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C ре-

гистрировали на спектрофотометре Varian VXR-400 (399.97 и 100 МГц соответственно), (предприятие-изготовитель – фирма «Varian», США) в растворах ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на спектрометре высокого разрешения Orbitrap Elite (фирма Thermo Scientific, страна-производитель – США). Образцы для HRMS растворяли в 1 мл ДМСО, разбавляли в 100 раз 1%-ной HCOOH в CH_3CN , вводили шприцевым насосом со скоростью 40 мкл/мин в источник ионизации электрораспылением. Потоки газов источника были отключены, напряжение на игле составляло 3.5 кВ, температура капилляра 275°C . Масс-спектры регистрировали в режимах положительных и отрицательных ионов в орбитальной ловушке с разрешением 480000. Внутренние калибранты – ион $2\text{DMSO} + \text{H}^+$ (m/z 157.03515) в положительных ионах и додецилсульфат-анион (m/z 265.14789) в отрицательных ионах. Элементный анализ осуществляли на приборе Perkin Elmer CHN-analyser (страна-производитель – США). Температуру плавления определяли на блоке Кофлера (страна-производитель – США). Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан (3:5), проявление парами йода и УФ-облучением. В работе использованы коммерчески доступные реактивы фирмы «Aldrich», США.

2-Амино-4-бензоил-5-(4-бромфенил)фуран-3-карбонитрил (4). При перемешивании к раствору 0.66 г (10 ммоль) малононитрила (**7**) в 20 мл этанола при комнатной температуре последовательно прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и 2 г (10 ммоль) ω -фенацилбромида (**2**), перемешивали 15 мин и прибавляли 1.85 г (10 ммоль) *n*-бромбензальдегида (**8**), после чего продолжали перемешивание в течение 2 ч и оставляли. Через 24 ч реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.4 г (65%), желтые иглообразные кристаллы, т.пл. $202\text{--}204^\circ\text{C}$ (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3405, 3338, 3286 (NH_2), 2209 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1642 (δ_{NH_2}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.29 уш.с ($2\text{H}, \text{NH}_2$), 7.46 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 6.8 Гц), 7.62 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.5 Гц), 7.73–7.82 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 8.00 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР

^{13}C , δ , м. д.: 114.9, 115.6, 121.2, 122.3, 127.9, 128.1 (2C), 128.8 (2C), 129.5 (2C), 134.0 (2C), 134.4, 135.0, 136.2, 142.9, 194.0. Масс-спектр (ESI), m/z : 365.9910 $[M - \text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$. $M - \text{H}$ 365.9861.

(Z)-2-[(2-Гидроксibenзилиден)амино]-5-фенилфуран-3-карбонитрил (6). При перемешивании к раствору 0.66 г (10 ммоль) малонитрила (7) в 20 мл этанола при комнатной температуре последовательно прибавляли 1.1 мл (10 ммоль) *N*-метилморфолина и 2.0 г (10 ммоль) ω -фенацилбромид (2а), перемешивали 2 ч и прибавляли 1.1 мл (10 ммоль) салицилала 10, после чего продолжали перемешивание в течение 3 ч и оставляли. Через 24 ч реакционную смесь разбавляли равным количеством воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.0 г (69%), желтый мелкокристаллический порошок, т.пл. 176–178°C (диоксан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3425 (ОН), 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.96 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.9 Гц), 7.40 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.47 т ($3\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.50 с (1H , $\text{H}_{\text{фурана}}^4$), 7.80 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.9 Гц), 7.89 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 9.24 с (1H , $\text{N}=\text{CH}$), 11.23 уш.с (1H , ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 91.1, 108.7, 114.0, 117.3, 120.4, 120.8, 124.5 (2C), 128.7, 129.5 (3C), 130.4, 135.6, 150.8, 159.5 (2C), 160.5. Масс-спектр (ESI), m/z : 289.0972 $[M + \text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. $M + \text{H}$ 289.0899.

2,2-Бис(2-оксо-2-фенилэтил)пропандинитрил (8). При перемешивании к раствору 1.32 г (10 ммоль) циклопентилиденмалонитрила (7) в 15 мл ДМФА при комнатной температуре последовательно прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и 2 г (10 ммоль) ω -фенацилбромид (2а), перемешивали 10 мин и вновь прибавляли такое же количество КОН и соединения 2а. Затем реакционную смесь перемешивали 2 ч и разбавляли равным объемом воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.7 г (89%), желтый порошок, т.пл. 203–205°C (EtOH), (203–205°C [5]). Масс-спектр (ESI), m/z : 301.0981 $[M - \text{H}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. $M - \text{H}$ 301.1055.

Замещенные пирролы 10а–с (общая методика). К раствору 1.32 г (10 ммоль) димера малонитрила 9 в 15 мл ДМФА при перемешивании при комнатной температуре последовательно прибав-

ляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и 2.0 г (10 ммоль) ω -фенацилбромид (2а–с), перемешивали 10 мин и вновь прибавляли такое же количество КОН и α -бромкетона 2а–с. Затем реакционную смесь перемешивали 4 ч и разбавляли равным количеством воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

2-(2-Оксо-2-фенилэтил)-2-(5-фенил-3-циано-1H-пиррол-2-ил)малонитрил (10а). Выход 2.8 г (80%), желтый порошок, т.пл. 244–246°C (AcOH) (244–246°C [6]). Масс-спектр (ESI), m/z : 349.1073 $[M - \text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. $M - \text{H}$ 349.1097.

2-(5-Изобутил-3-циано-1H-пиррол-2-ил)-2-(3-метил-2-оксобутил)малонитрил (10б). Выход 2.1 г (68%), желтый порошок, т.пл. 136–138°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3335 (NH), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1693 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.86 д (6H, 2Me, J 6.6 Гц), 0.90 д (6H, 2Me, J 6.6 Гц), 1.66–1.80 м (1H, CHMe_2), 2.04–2.19 м (1H, CHMe_2), 2.41–2.48 м (4H, $2\text{CH}_2\text{CHMe}_2$), 4.07 с (2H , CH_2CO), 6.35 с (1H , $\text{H}_{\text{пиррола}}^4$), 12.13 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.4 (2C), 22.7 (2C), 24.5, 28.7 (2C), 31.1, 36.0, 47.5, 50.4, 92.3, 111.6, 113.6, 115.2, 123.5, 136.2, 204.2. Масс-спектр (ESI), m/z : 309.1725 $[M - \text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. $M - \text{H}$ 309.1794.

2-[5-(2,4,5-Триметилфенил)-3-циано-1H-пиррол-2-ил]-2-[2-(2,4,5-триметилфенил)-2-оксоэтил]малонитрил (10с). Выход 3.1 г (72%), желтый порошок, т.пл. 177–179°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3302 (NH), 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1693 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.18 с (3H, Me), 2.21 с (3H, Me), 2.23 с (3H, Me), 2.24 с (3H, Me), 2.32 с (3H, Me), 2.38 с (3H, Me), 4.56 с (2H, CH_2), 6.71 с (1H, $\text{H}_{\text{пиррола}}^4$), 7.08 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.11 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.74 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.91 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 12.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.2, 19.5, 19.8, 20.1, 21.4, 32.2, 36.2, 46.1, 93.4, 113.2, 113.8 (2C), 115.0, 116.6, 130.9, 131.7, 132.3, 133.5 (2C), 133.8 (2C), 134.0, 134.4 (2C), 137.1, 142.7, 162.7, 195.5. Масс-спектр (ESI), m/z : 433.2041 $[M - \text{H}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$. $M - \text{H}$ 433.2107.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алкилирование малонитрила и его димера α -бромкетонами протекает в мягких условиях по метиленовой группе и приводит к образованию

практически важных для органического синтеза функционализированных пятичленных гетероциклов – полизамещенных производных фурана и пиррола.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дяченко Иван Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7255-3446>

Дяченко Владимир Данилович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0993-4091>

Хрусталеv Виктор Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8806-2975>

Ненайденко Валентин Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9162-5169>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hassan E.A., Elmaghraby A.W. *Int. J. Innovat. Sci. Res.* **2015**, *16*, 11–46.
- Shaabani A., Hooshmand S.E. *Mol. Diversity.* **2018**, *22*, 207–224. doi 10.1007/s11030-017-9807-y
- Fleming F.F., Shook B.C. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 1–23. doi 10.1016/s0040-4020(01)011
- Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. *ХГС.* 2018, *54*, 988–1019. [Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 989–1019.] doi 10.1007/s10593-018-2383-y
- Дяченко В.Д., Павлова А.Н. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1728–1731. [Dyachenko V.D., Pavlova A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1693–1696.] doi 10.1134/s1070428015120040
- Дяченко В.Д., Торопов А.Н., Русанов Э.Б. *ХГС.* 2015, *51*, 31–33. [Dyachenko V.D., Toropov A.N., Rusanov E.B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 31–33.] doi 10.1007/s10593-015-1655-z
- Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Торочешников В.Н., Ненайденко В.Г. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1771–1775. [Dyachenko I.V., Dyachenko V.D., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Torocheshnikov V.N., Nenajdenko V.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1785–1789.] doi 10.1134/s1070428018120072
- Дяченко В.Д., Чернега А.Н. *ЖОрХ.* **2006**, *42*, 967–969. [Dyachenko V.D., Chernega A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 945–948.] doi 10.1134/s1070428006070013
- Дяченко В.Д. *ХГС.* 2005, *9*, 1351–1354. [Dyachenko V.D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1147–1150.] doi 10.1007/s10593-005-0294-1
- Nenajdenko V.G. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1274–1336. doi 10.1070/RCR5010
- Антипин И.С., Казымова М.А., Кузнецов М.А., Васильев А.В., Ищенко М.А., Кирюшкин А.А., Кузнецова Л.М., Макаренко С.В., Островский В.А., Петров М.Л., Солод О.В., Тришин Ю.Г., Яковлев И.П., Ненайденко В.Г., Белоглазкина Е.К., Белецкая И.П., Устынюк Ю.А., Соловьев П.А., Иванов И.В., Малина Е.В., Сивова Н.В., Негребетский В.В., Бауков Ю.И., Пожарская Н.А., Травень В.Ф., Щекотихин А.Е., Варламов А.В., Борисова Т.Н., Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Рогожников С.И., Шуров С.Н., Кустова Т.П., Ключев М.В., Хелевина О.Г., Стужин П.А., Федоров А.Ю., Гушчин А.В., Додонов В.А., Колобов А.В., Плахтинский В.В., Орлов В.Ю., Кривенько А.П., Федотова О.В., Пчелинцева Н.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Климочкина А.Ю., Курятников В.Н., Малиновская Ю.А., Левина А.С., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Фисюк А.С., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1257–1408. [Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A., Vasilyev A.V., Ishchenko M.A., Kiryushkin A.A., Kuznetsova L.M., Makarenko S.V., Ostrovskii V.A., Petrov M.L., Solod O.V., Trishin Yu.G., Yakovlev I.P., Nenaidenko V.G., Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Ustyniuk Yu.A., Solov'ev P.A., Ivanov I.V., Malina E.V., Sivova N.V., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Pozharskaya N.A., Traven' V.F., Shchekotikhin A.E., Varlamov A.V., Borisova T.N., Lesina Yu.A., Krasnokutskaya E.A., Rogozhnikov S.I., Shurov S.N., Kustova T.P., Klyuev M.V., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Fedorov A.Yu., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Kolobov A.V., Plakhtinskii V.V., Orlov V.Yu., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Klimochkina A.Yu., Kuryatnikov V.N., Malinovskaya Yu.A., Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I., Fisyuk A.S., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1275–1437.] doi 10.1134/S1070428017090019
- Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Немтарев А.В., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Мамедов В.А., Захаро-

ва Л.Я., Гаврилова Е.Л., Синяшин О.Г., Балова И.А., Васильев А.В., Зенкевич И.Г., Красавин М.Ю., Кузнецов М.А., Молчанов А.П., Новиков М.С., Николаев В.А., Родина Л.Л., Хлебников А.Ф., Белецкая И.П., Вацадзе С.З., Громов С.П., Зык Н.В., Лебедев А.Т., Леменовский Д.А., Петросян В.С., Ненайденко В.Г., Негребетский В.В., Бауков Ю.И., Шмиголь Т.А., Корлюков А.А., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Травень В.Ф., Воскресенский Л.Г., Зубков Ф.И., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Д.Б., Стужин П.А., Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Федоров А.Ю., Нючев А.В., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Русаков А.И., Колобов А.В., Кофанов Е.Р., Федотова О.В., Егорова А.Ю., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Осянин В.А., Резников А.Н., Фисюк А.С., Сагитуллина Г.П., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Грачев М.К., Масленникова В.И., Коротеев М.П., Брель А.К., Лисина С.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Субоч Г.А., Товбис М.С., Миронович Л.М., Иванов С.М., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 161–360. [Kononov A.I., Antipin I.S., Burirov V.A., Madzhidov T.I., Kurbangalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., Gavrilova E.L., Sinyashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petro-

syun V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeikin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyuchev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Fisyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 157–371.] doi 10.1134/S107042801802001X

13. Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2013**.
14. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10. doi 10.1107/S1600576714022985
15. Batty T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W. *Acta Crystallogr., Sect. D*. **2011**, *67*, 271–281. doi 10.1107/S0907444910048675
16. Evans P.R. *Acta Crystallogr., Sect. D*. **2006**, *62*, 72–82. doi 10.1107/S0907444905036693
17. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614022985

Alkylation of Malonitrile and its Dimer with α -Bromketones

I. V. Dyachenko^a, V. D. Dyachenko^a, P. V. Dorovatovskii^b,
V. N. Khrustalev^{c, d}, and V. G. Nenajdenko^{e, *}

^a Lugansk State Pedagogical University, ul. Oboronnaya, 2, Lugansk, 91011 Ukraine

^b National Research Center "Kurchatov Institute", pl. Ak. Kurchatova, 1, Moscow, 123182 Russia

^c Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), ul. Miklukho-Maklaya, 6, Moscow, 117198 Russia

^d Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

^e Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Received November 30, 2021; revised December 10, 2021; accepted December 13, 2021

The alkylation of malonitrile and its dimer with α -bromoketones was studied. Substituted furans and pyrroles were synthesized. Their molecular and crystal structures were studied by XRD.

Keywords: α -bromoketone, malonitrile, furan, pyrrole, X-ray structural analysis