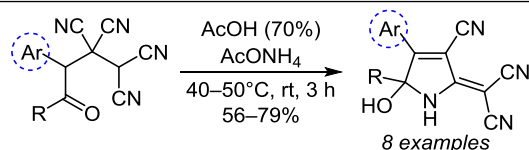


## Перегруппировка 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в направленном синтезе арилзамещенных 2-(5-гидрокси-3-циано-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-илиден)малонитрилов

Михаил Ю. Беликов<sup>1\*</sup>, Сергей В. Федосеев<sup>1</sup>, Михаил Ю. Иевлев<sup>1</sup>, Олег В. Ершов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия; e-mail: belikovmil@mail.ru

Поступило 15.06.2017  
Принято после доработки 27.09.2017



Взаимодействием 2-арилкетонов с тетрацианоэтиленом синтезированы 3-арил-4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, направленная перегруппировка которых в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата аммония приводит к образованию 2-(5-гидрокси-3-циано-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-илиден)малонитрилов, содержащих арильный заместитель в сопряжении с акцепторным бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильным фрагментом.

**Ключевые слова:** 2-арилкетоны, бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильный фрагмент, 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, тетрацианоэтилен, перегруппировка.

К важной группе практически значимых гетероциклических соединений относятся производные трицианофурана (TCF) и трицианопиррола (TCP), содержащие в своей структуре акцепторный бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильный (BDTC) фрагмент (рис. 1). Производные этих соединений перспективны для использования в качестве компонентов люминесцентных сенсоров и меток,<sup>1-3</sup> нелинейно-оптических материалов,<sup>4-8</sup> солнечных батарей,<sup>9-12</sup> твердотельных флуоресцентных красителей.<sup>13</sup> Поэтому исследования по разработке методов синтеза пятичленных гетероциклов с BDTC-фрагментом продолжают оставаться востребованными.

Как нам удалось продемонстрировать ранее, 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, синтезируемые на основе циклогексанонов и тетрацианоэтилена (TCNE), в присутствии ацетата аммония способны перегруппировываться в производные гидрокситрицианопиррола (HTCP).<sup>14</sup> Следует отметить, что разработанный нами вариант реакции TCNE с кетонами с активной метиленовой группой<sup>14</sup> имеет преимущества по сравнению с известным методом, описанным в работе австралийских авторов,<sup>15</sup> где TCNE был использован в качестве исходного соединения для синтеза HTCP. Во-первых, в работе<sup>15</sup> в реакции с TCNE были использованы только 1,3-дикарбонильные соединения, что весьма ограничивает данный метод в плане направленного введения заместителей в структуру HTCP. Во-вторых, в статье<sup>15</sup>

сказано, что взаимодействие TCNE с монокетонами непригодно для получения структур HTCP. При этом, как нам удалось показать,<sup>14</sup> выходом из данной ситуации является выделение на промежуточной стадии аддуктов тетрацианоэтилена с кетонами – 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов, которые, как выяснилось, способны перегруппировываться в HTCP. В случае 1,3-дикарбонильных соединений выделение промежуточных аддуктов с TCNE невозможно или затруднительно.<sup>15</sup>

Производные HTCP (рис. 1), как и производные TCF и TCP, содержат в структуре BDTC-фрагмент и являются наиболее близкими структурными аналогами последних из числа известных соединений. Ключевым отличием HTCP от производных TCF и TCP является

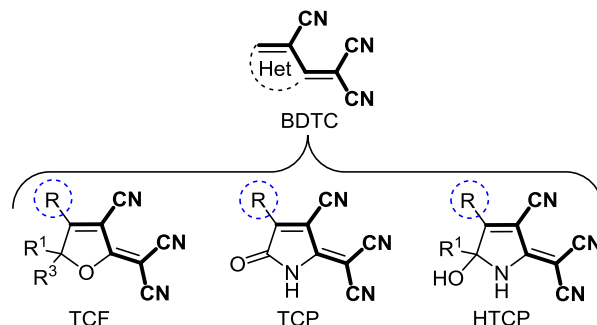
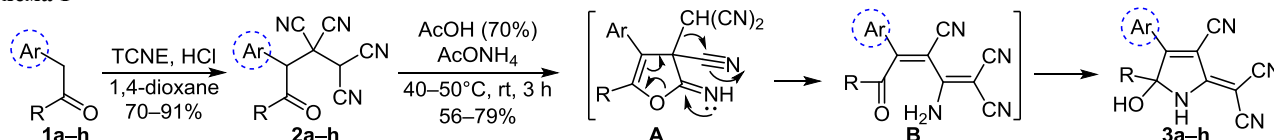


Рисунок 1. Структуры, содержащие BDTC-фрагмент.

Схема 1



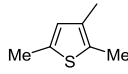
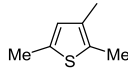
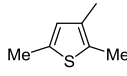
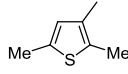
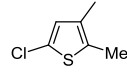
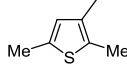
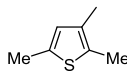
наличие в их структуре геминального аминокислородного фрагмента, что делает данные соединения достаточно функциональными для дальнейших направленных модификаций. Однако в литературе встречается лишь несколько упоминаний про структуры НТСР,<sup>14–17</sup> тогда как ТCF и ТСР изучены достаточно хорошо. Важнейшим направлением в дизайне практически значимых производных ТCF и ТСР является разработка методов синтеза соединений, содержащих в структуре ароматические (гетероароматические) или непредельные заместители в сопряжении с BDTC-фрагментом (заместитель R, рис. 1). Именно хромофоры с данными структурными элементами в большинстве случаев находят применение в указанных выше областях.

В связи с этим была поставлена цель – изучить возможность реализации описанной нами перегруппировки тетрацианоэтилированных циклогексанонов в направленном синтезе производных НТСР, содержащих в структуре при BDTC-акцепторе ароматический заместитель. Главной задачей исследования было разработать подход, когда структура получаемого хромофора изначально задавалась бы путем подбора соответствующего исходного соединения. Плодотворность такого подхода – использование направленно синтезированных арилзамещенных субстратов, была продемонстрирована коллективом нобелевского лауреата У. Е. Мёрнера при синтезе производных ТСР, которые оказались полезными в качестве флуоресцентных меток для визуализации отдельных биомолекул.<sup>18,19</sup>

Для достижения поставленной цели на начальном этапе для реакции с тетрацианоэтиленом мы выбрали арилзамещенные кетоны **1a–h**. Данные соединения подбирались таким образом, чтобы в их структуре содержался ароматический (гетероароматический) заместитель, связанный с карбонильной группой через метиленовое звено (заместитель Ar в структурах **1a–h**, схема 1). Именно такое расположение заместителей в случае реализации перегруппировки гарантирует синтез производных НТСР, в которых арильный фрагмент будет находиться в сопряжении с BDTC-фрагментом. В результате на основе взаимодействия арилкетонов **1a–h** с тетрацианоэтиленом в 1,4-диоксане в присутствии каталитических количеств соляной кислоты был синтезирован ряд 3-арилзамещенных 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **2a–h** с выходами 70–91% (схема 1). Соединения **2e–g** получены впервые.

Перегруппировку тетракарбонитрилов **2a–h** проводили в среде 70% уксусной кислоты в присутствии трехкратного избытка ацетата аммония, в результате чего был синтезирован ряд производных НТСР – 2-(4-арил-5-гидрокси-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден)малонитрилы **3a–h**, выходы которых составили 54–79% (схема 1, табл. 1).

Таблица 1. Структура и выходы соединений **3**

Соединение	Ar	R	Выход, %
<b>3a</b>	Ph	Ph	56
<b>3b</b>		Ph	64
<b>3c</b>			69
<b>3d</b>			74
<b>3e</b>	2-Th		73
<b>3f</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	79
<b>3g</b>	Ph	Bn	58
<b>3h</b>	Ph		54

С точки зрения структурных изменений процесс на схеме 1 представляет собой перестройку пропан-1,1,2,2-тетракарбонитрильного фрагмента соединений **2a–h** в 2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильный фрагмент промежуточных структур **B**, в которых реализуется внутримолекулярная циклизация аминной и карбонильной групп с образованием конечных пирролов **3a–h**. Предполагаемый механизм реакции либо аналогичен ранее описанному нами процессу перегруппировки тетрацианоэтилированных циклогексанонов и включает непосредственную перегруппировку соединений **2a–h** в соединения **B**,<sup>14</sup> либо образованию соединений **B** предшествуют производные дигидрофурана **A**, которые перегруппировываются по схеме, описанной в работе<sup>15</sup> (схема 1).

Строение производных НТСР **3a–h** подтверждено с использованием данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии и масс-спектрометрии. Для масс-спектров характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 14–100%. Для спектров ЯМР <sup>1</sup>H характерным является проявление сигналов протонов формирующегося в ходе перегруппировки гем-аминокислородного фрагмента: синглетные слабополюсные сигналы протонов NH проявляются при 10.81–11.22 м. д., тогда как пики протонов гидроксигрупп наблюдаются в области 7.36–8.07 м. д. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **3a–h** присутствуют слабополюсные сигналы атомов C-2 и C-4 BDTC-фрагмента при 167.5–170.8 и 160.1–161.1 м. д. соответственно, набор из трех сигналов углеродов цианогрупп при 111.9–115.0 м. д., а также

характерный сильнополюный сигнал атом  $\alpha$ -С фрагмента  $C(CN)_2$  в области 45.1–46.7 м. д.

Таким образом, на основе перегруппировки 3-арил-4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов разработан метод синтеза производных гидрокситрицианопиррола, имеющих увеличенную цепь сопряжения за счет сочетания в структуре ароматического заместителя с акцепторным буга-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильным фрагментом. Представленный вариант метода получения производных гидрокситрицианопиррола по сравнению с описанным ранее является более перспективным, так как позволяет путем подбора заместителей в исходных 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилах получать производные гидрокситрицианопиррола заданного строения.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$  (соединения **3a–h**) и в ацетоне- $d_6$  (соединения **2e–h**), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе vario MICRO cube. Температуры плавления определены на приборе OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (элюент EtOAc–гексан, 9:1, проявление в УФ свете, парами иода или термическим разложением). Известные соединения **2a,c**,<sup>20</sup> **2b,d**<sup>21</sup> и **2h**<sup>22</sup> синтезированы по литературным методикам.

**Получение 3-арил-4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов 2e–g** (общая методика). К раствору 5 ммоль соответствующего 2-арилэтанола **1** в 20 мл 1,4-диоксана добавляют 0.64 г (5 ммоль) TCNE и две капли (0.10–0.15 г) концентрированной соляной кислоты. Полученный окрашенный раствор перемешивают при 30–40 °С в течение 2–3 мин до полного растворения TCNE. Затем реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2–3 сут, проверяя наличие TCNE (образование синего комплекса с гидрохиноном). После исчезновения TCNE раствор охлаждают до 0–5 °С, добавляют 100 мл ледяной воды и интенсивно перемешивают до образования однородной суспензии. Полученный осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и холодной смесью вода–изопропанол, 5:1.

**4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-оксо-3-(тиофен-2-ил)-бутан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2e)**. Выход 1.38 г (76%), белый порошок, т. пл. 99–100 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2244 ( $C\equiv N$ ), 1701 ( $C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.31 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.71 (3H, с,  $CH_3$ ); 5.80 (1H, с, CH); 5.97 (1H, с, CH); 7.18–7.21 (2H, м, H тиофен); 7.49–7.51 (1H, м, H тиофен); 7.74–7.77 (1H, м, H тиофен). Найдено, %: С 59.34; Н 3.30; N 15.39.  $C_{18}H_{12}N_4OS_2$ . Вычислено, %: С 59.32; Н 3.32; N 15.37.

**3-(4-Бромфенил)-4-оксопентан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2f)**. Выход 1.55 г (91%), белый порошок, т. пл. 144–145 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2251 ( $C\equiv N$ ),

1698 ( $C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.24 (3H, с,  $CH_3$ ); 5.25 (1H, с, CH); 5.60 (1H, с, CH); 7.50–7.53 (2H, м, H Ar); 7.81–7.84 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 52.85; Н 2.63; N 16.44.  $C_{15}H_9BrN_4O$ . Вычислено, %: С 52.81; Н 2.66; N 16.42.

**4-Оксо-3,5-дифенилпентан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2g)**. Выход 1.44 г (85%), белый порошок, т. пл. 94–95 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2248 ( $C\equiv N$ ), 1697 ( $C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.80 (1H, д,  $J = 17.0$ ,  $CH_2$ ); 3.98 (1H, д,  $J = 17.0$ ,  $CH_2$ ); 5.27 (1H, с, CH); 5.55 (1H, с, CH); 7.07–7.09 (2H, м, H Ph); 7.25–7.30 (3H, м, H Ph); 7.54–7.56 (2H, м, H Ph); 7.62–7.66 (3H, м, H Ph). Найдено, %: С 74.56; Н 4.14; N 16.59.  $C_{21}H_{14}N_4O$ . Вычислено, %: С 74.54; Н 4.17; N 16.56.

**Получение 2-(4-арил-5-гидрокси-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден)малононитрилов 3a–h** (общая методика). К суспензии 1 ммоль соответствующего 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **2a–h** в 4 мл 70% AcOH добавляют 231 мг (3 ммоль) AcONH<sub>4</sub>. Полученную смесь нагревают при перемешивании до 40–50 °С до полного растворения кетона **2**, после чего смеси позволяют остыть до комнатной температуры, продолжая при этом перемешивание в течение 3 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и охлажденным изопропанолом. Сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub> до постоянной массы. При использовании кетонов **2e,h** формирования осадка не происходит. В этих случаях реакционную смесь разбавляют 8 мл воды, полученный осадок отфильтровывают и хроматографируют на силикагеле (элюент EtOAc–гексан, 2:1). Продукты выделяют упариванием растворителя при пониженном давлении.

**2-(5-Гидрокси-4,5-дифенил-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден)малононитрил (3a)**. Выход 181 мг (56%), желтый порошок, т. пл. 230–231 °С (с разл.) (т. пл. 215–220 °С<sup>17</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3466 (ОН), 2219 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.29–7.36 (3H, м, H Ph); 7.44–7.54 (5H, м, H Ph); 7.84–7.87 (2H, м, H Ph); 8.07 (1H, с, ОН); 11.22 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 46.5; 96.1; 102.7; 112.7; 113.7; 114.8; 125.7; 128.3; 128.6; 128.8; 129.0; 132.8; 137.1; 160.8; 170.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 324 [M]<sup>+</sup> (52). Найдено, %: С 74.11; Н 3.70; N 17.30.  $C_{20}H_{12}N_4O$ . Вычислено, %: С 74.06; Н 3.73; N 17.27.

**2-[5-Гидрокси-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-фенил-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3b)**. Выход 229 мг (64%), желтый порошок, т. пл. 180–181 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3463 (ОН), 2221 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.27 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.34 (3H, с,  $CH_3$ ); 6.59 (1H, с, H тиофен); 7.32–7.36 (3H, м, H Ph); 7.38–7.42 (2H, м, H Ph); 7.81 (1H, с, ОН); 11.08 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.6; 15.2; 46.2; 95.8; 103.69; 112.1; 113.7; 114.7; 123.8; 125.6; 126.6; 128.3; 128.9; 136.3; 137.0; 143.1; 161.1; 169.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 358 [M]<sup>+</sup> (84). Найдено, %: С 67.05; Н 3.91; N 15.64.  $C_{20}H_{14}N_4OS$ . Вычислено, %: С 67.02; Н 3.94; N 15.63.

**2-[5-Гидрокси-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3c)**. Выход 270 мг (69%), желтый порошок, т. пл. 182–183 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3472 (ОН), 2218 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.21 (3H, с,

CH<sub>3</sub>); 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.32 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.57 (1H, с, Н тиофен); 6.59 (1H, с, Н тиофен); 7.58 (1H, с, OH); 11.12 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 392 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 61.24; Н 4.19; N 14.28. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.20; Н 4.11; N 14.27.

**2-[5-Гидрокси-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3d).** Выход 305 мг (74%), желтый порошок, т. пл. 202–203 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3464 (OH), 2213 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.24 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.39 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.69 (1H, с, Н тиофен); 6.92 (1H, с, Н тиофен); 7.75 (1H, с, OH); 11.05 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.7; 14.6; 15.3; 46.7; 95.1; 103.7; 111.9; 113.5; 114.5; 123.0; 123.8; 125.9; 127.0; 131.3; 136.7; 137.3; 143.5; 160.7; 167.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 412 [M(CI<sup>35</sup>)]<sup>+</sup> (14). Найдено, %: С 55.29; Н 3.14; N 13.56. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 55.27; Н 3.17; N 13.57.

**2-[5-Гидрокси-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(тиофен-2-ил)-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3e).** Выход 266 мг (73%), желтый порошок, т. пл. 159–160 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3470 (OH), 2216 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.32 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.67 (1H, с, Н тиофен); 7.33–7.35 (1H, м, Н тиофен); 7.82 (1H, с, OH); 7.99–8.00 (1H, м, Н тиофен); 8.20–8.22 (1H, м, Н тиофен); 11.11 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 364 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 59.33; Н 3.30; N 15.40. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 59.32; Н 3.32; N 15.37.

**2-[4-(4-Бромфенил)-5-гидрокси-5-метил-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3f).** Выход 269 мг (79%), желтый порошок, т. пл. 195–196 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3468 (OH), 2225 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.49 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.36 (1H, с, OH); 7.86–7.89 (2H, м, Н Ar); 7.94–7.97 (2H, м, Н Ar); 10.81 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 24.1; 45.6; 94.6; 102.3; 112.3; 113.6; 115.0; 126.9; 130.5; 132.5; 137.1; 160.2; 170.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 342 [M(Br<sup>81</sup>)]<sup>+</sup> (18), 340 [M(Br<sup>79</sup>)]<sup>+</sup> (19). Найдено, %: С 52.84; Н 2.62; N 16.47. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 52.81; Н 2.66; N 16.42.

**2-(5-Бензил-5-гидрокси-4-фенил-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден)малононитрил (3g).** Выход 196 мг (58%), желтый порошок, т. пл. 175–176 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3465 (OH), 2209 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.12 (1H, д,  $J = 13.4$ , CH<sub>2</sub>); 3.41 (1H, д,  $J = 13.4$ , CH<sub>2</sub>); 6.73–6.75 (2H, м, Н Ph); 7.16–7.22 (4H, м, Н Ph); 7.51–7.58 (2H, м, Н Ph); 7.79 (1H, с, OH); 8.03–8.06 (2H, м, Н Ph); 10.95 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 43.3; 45.1; 97.2; 101.7; 112.1; 113.2; 114.7; 127.4; 128.0; 128.6; 128.9; 129.5; 129.7; 132.8; 133.6; 160.2; 170.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 338 [M]<sup>+</sup> (36). Найдено, %: С 74.57; Н 4.15; N 16.59. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 74.54; Н 4.17; N 16.56.

**2-[5-Гидрокси-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-фенил-3-циано-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (3h).** Выход 193 мг (54%), желтый порошок, т. пл. 168–169 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3469 (OH), 2214 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.26 (6H, м, 2CH<sub>3</sub>); 6.65 (1H, с, Н тиофен); 7.50–7.54 (2H, м, Н Ph); 7.56–7.60 (1H, м, Н Ph); 7.80 (1H, с, OH); 7.88–7.91 (2H,

м, Н Ph); 11.20 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.7; 14.5; 46.2; 95.5; 101.6; 112.5; 113.5; 114.6; 125.5; 126.8; 128.1; 128.7; 128.9; 132.9; 134.4; 134.7; 160.1; 170.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 358 (62) [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 67.04; Н 3.91; N 15.67. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 67.02; Н 3.94; N 15.63.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60156 мол\_а\_дк).

### Список литературы

- Li, H.; Zhao, P.; Zou, N.; Wang, H.; Sun, K. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 30.
- Chen, T.; Zheng, Y.; Xu, Z.; Zhao, M.; Xu, Y.; Cui, J. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2980.
- Kim, S.-H.; Lee, S.-Y.; Gwon, S.-Y.; Bae, J.-S.; Son, Y.-A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *217*, 224.
- Lin, W.; Cui, Y.; Yu, J.; Yang, Y.; Qian, G. *Dyes Pigm.* **2017**, *136*, 791.
- Yang, Y.; Liu, J.; Xiao, H.; Zhen, Z.; Bo, S. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 239.
- Malytskyi, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 354.
- Cho, M. J.; Seo, J.; Oh, H. S.; Jee, H.; Kim, W. J.; Kim, K. H.; Hoang, M. H.; Choi, D. H.; Prasad, P. N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 71.
- Sharipova, S. M.; Kalinin, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 36. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 36.]
- Hao, Y.; Wood, C. J.; Clark, C. A.; Calladine, J. A.; Horvath, R.; Hanson-Heine, M. W. D.; Sun, X.-Z.; Clark, I. P.; Towrie, M.; George, M. W.; Yang, X.; Sun, L.; Gibson, E. A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7708.
- Liu, J.; Gao, W.; Kityk, I. V.; Liu, X.; Zhen, Z. *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 74.
- Huang, H.; Liu, J.; Zhen, Z.; Qiu, L.; Liu, X.; Lakshminarayana, G.; Tkaczyk, S.; Kityk, I. V. *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 233.
- Deng, G.; Huang, H.; Si, P.; Xu, H.; Liu, J.; Bo, S.; Liu, X.; Zhen, Z.; Qiu, L. *Polymer* **2013**, *54*, 6349.
- Ipu, M.; Liao, Y.-Y.; Jeanneau, E.; Baldeck, P. L.; Bretonnière, Y.; Andraud, C. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 766.
- Belikov, M. Yu.; Fedoseev, S. V.; Ershov, O. V.; Ievlev, M. Yu.; Tafeenko, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4101.
- Ducker, J. W.; Gunter, M. J. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 1551.
- Fedoseev, S. V.; Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Bardasov, I. N.; Tafeenko, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1440. [Журн. орган. химии **2016**, *52*, 1450.]
- Howard, G. E., Jr. US Patent 3178448; *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 713b.
- Lu, Z.; Liu, N.; Lord, S. J.; Bunge, S. D.; Moerner, W. E.; Twieg, R. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 797.
- Lord, S.J.; Conley, N. R.; Lee, H.-I. D.; Nishimura, S. Y.; Pomerantz, A. K.; Willets, K. A.; Lu, Z.; Wang, H.; Liu, N.; Samuel, R.; Weber, R.; Semyonov, A.; He, M.; Twieg, R. J.; Moerner, W. E. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 55.
- Belikov, M. Yu.; Ievlev, M. Yu.; Ershov, O. V.; Lipin, K. V.; Legotin, S. A.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1372. [Журн. орган. химии **2014**, *50*, 1387.]
- Belikov, M. Yu.; Ievlev, M. Yu.; Belikova, I. V.; Ershov, O. V.; Tafeenko, V. A.; Surazhskaya, M. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 518. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 518.]
- Ershov, O. V.; Ievlev, M. Yu.; Belikov, M. Yu.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1353. [Журн. орган. химии **2016**, *52*, 1364.]