

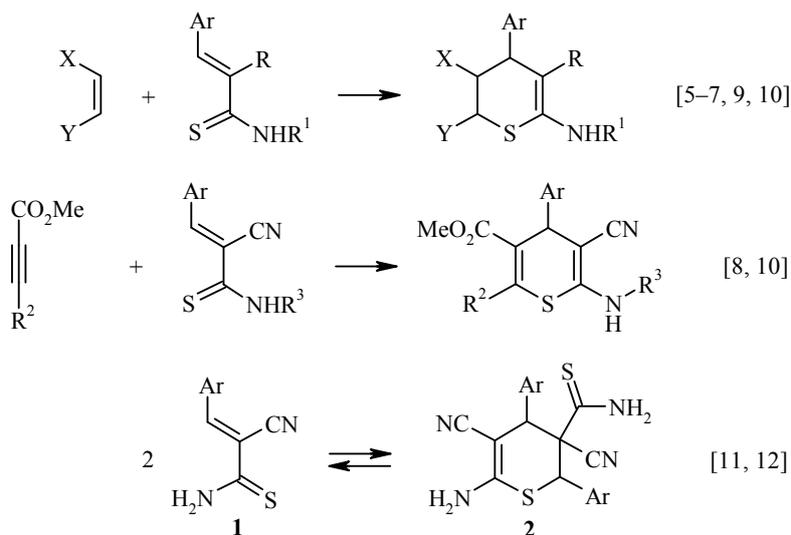
К. А. Фролов¹, В. В. Доценко^{1*}, С. Г. Кривоколыско¹, Е. О. Костырко²

**НОВАЯ РЕАКЦИЯ [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
АРИЛМЕТИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ
ХАЛЬКОГЕНАМИДАМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
3,5,5-ТРИЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-2-СЕЛЕНОЛАТОВ
И -ТИОЛАТОВ ТРИЭТИЛАММОНИЯ**

Взаимодействием арилметиленмалононитрилов с 3-арил-2-цианопрое-2-ен-селеноамидами в присутствии Et₃N получены 4,6-диарил-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолаты триэтиламмония. Аналогичная реакция с циклогексилиденцианоацетамидом приводит к 4-арил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолатам триэтиламмония. Алкилирование полученных селенолатов и тиолатов даёт 6-(алкилселено)-2,4-диарил-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2*H*)-трикарбонитрилы и 4-(алкилтио)-2-арил-3-азаспиро[5.5]ундец-4-ен-1,1,5-трикарбонитрилы. Строение 6-{[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]селено}-2,4-ди(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2*H*)-трикарбонитрила изучено методом РСА.

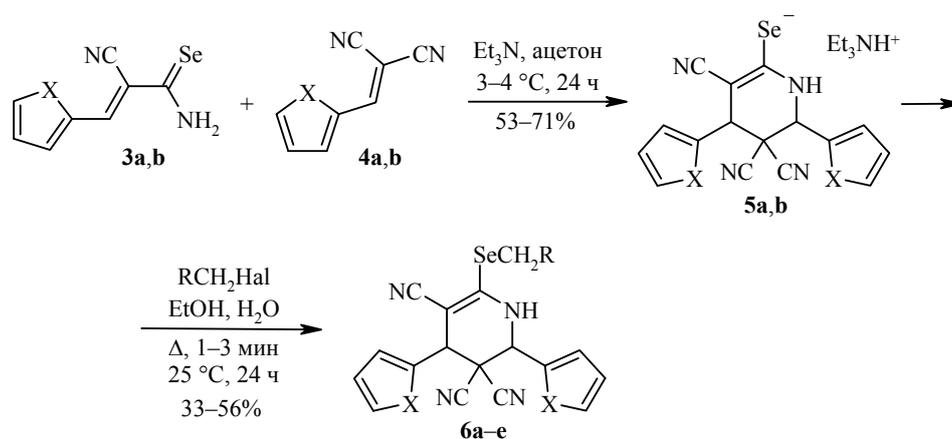
Ключевые слова: арилметиленмалононитрилы, проп-2-енселеноамиды, проп-2-ентиоамиды, 1,4,5,6-тетрагидропиридины, цианоселеноацетамид, цианоацетамид, рентгеноструктурный анализ, [4+2]-циклоприсоединение.

Благодаря доступности и комплексу необычных химических свойств α,β-непредельные тиоамиды [1–3] и селеноамиды [4] постоянно привлекают внимание исследователей и достаточно широко применяются в синтезе гетероциклических соединений. Одним из наиболее удачных примеров, демонстрирующих уникальный синтетический потенциал непредельных тиоамидов, является синтез производных 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана и 4*H*-тиопирана при взаимодействии с электронодефицитными алкенами и алкинами [5–10].



X = NO₂, CN, CO₂Me, CO₂Et; Y = H, Ph, CO₂Me, или X + Y = CONR'CO;
R = H, CN; R¹ = H, алкил, ацил; R² = H, CO₂Me; R³ = H, Me, циклоалкил

Похожее превращение рассмотрено в работах [11, 12]: спонтанная димеризация 3-арил-2-цианопрор-2-ентиамидов **1** протекает по типу реакции [4+2]-циклоприсоединения и приводит к тиопиранам **2**. Известен ряд примеров циклоприсоединения малеинового ангидрида к α,β -непредельным селеноамидам с образованием конденсированных производных 4*H*-селенопирана [13, 14]. Недавно мы обнаружили, что 3-(2-тиенил)-2-цианоакрил-селеноамид (**3a**) легко взаимодействует с (2-тиенил)метиленмалонитрилом (**4a**) в присутствии Et₃N с образованием 4,6-ди(2-тиенил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолата триэтиламмония (**5a**) [15]. Насколько нам известно, это первый пример взаимодействия, в котором непредельный селеноамид выступает как C=C-C=N-синтон / диенофил в реакции формального [4+2]-циклоприсоединения.



3–5 a X = S, **b** X = O; **6 a** X = S, R = PhNHCO; **b** X = S, R = 4-MeC₆H₄NHCO;
c X = O, R = PhCO; **d** X = O, R = 4-MeC₆H₄CO; **e** X = O, R = 4-MeC₆H₄NHCO

Продолжая исследования в данном направлении, мы решили изучить возможности и ограничения новой реакции. Было установлено, что данная реакция является общей для α,β -непредельных селеноамидов **3**. Так, селенолат **5b** был получен с выходом 53% реакцией селеноамида **3b** с фурфуриденмалонитрилом (**4b**). Селенолаты **5a,b** легко алкилируются алкилгалогенидами с образованием 6-(алкилселено)-2,4-диарил-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2*H*)-трикарбонитрилов **6a–e** с выходами 33–56%.

Строение 6-{{2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил}селено}-2,4-ди(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2*H*)-трикарбонитрила (**6d**) было исследовано методом РСА (рис. 1). Тетрагидропиридиновый цикл находится в конформации "полукресло" с немного скрученной эндоциклической двойной связью C(1)–C(2) (торсионный угол N(1)–C(1)–C(2)–C(3) –8.1(2)°). Отклонения атомов C(4) и C(5) от средней плоскости остальных атомов цикла составляют –0.515(3) и 0.377(3) Å соответственно. Фурановые заместители и цианогруппа C(21)–N(4) имеют экваториальную ориентацию (торсионные углы C(1)–C(2)–C(3)–C(16) –142.16(14)°, C(1)–N(1)–C(5)–C(22) 176.39(13)° и C(21)–C(4)–C(5)–N(1) 170.89(11)°), а цианогруппа C(20)–N(3) – аксиальную (торсионный угол C(20)–C(4)–C(5)–N(1) 52.80(14)°). Фурановый заместитель при атоме C(3) разупорядочен по двум положениям А и В с относительными заселённостями 0.485(10) : 0.515(10) вследствие вращения вдоль связи C(3)–C(16). В положении А атом кислорода фуранового цикла имеет *син*-ориентацию относи-

тельно атома водорода при атоме C(3) (торсионный угол O(2a)–C(16)–C(3)–H(3) -21°), а в положении B, так же как и фурановый заместитель при атоме C(5), – *анти*-ориентацию (торсионные углы O(2b)–C(16)–C(3)–H(3) 173° и O(2)–C(22)–C(5)–H(5) 163°). Связь Se(1)–C(6) немного выведена из плоскости двойной связи C(1)–C(2) (торсионный угол C(2)–C(1)–Se(1)–C(6) $161.97(12)^\circ$), что наряду с *гош-гош*-конформацией заместителей при метиленовой группе (торсионные углы C(1)–Se(1)–C(6)–C(7) $84.02(11)^\circ$ и Se(1)–C(6)–C(7)–O(1) $-88.78(18)^\circ$) создаёт условия для образования внутримолекулярной водородной связи N(1)–H(1)···O(1) (H···O 2.01 Å, N–H···O 159°). Толлильный заместитель копланарен карбонильной группе (торсионный угол O(1)–C(7)–C(8)–C(13) $-0.6(3)^\circ$), несмотря на образующийся в такой конформации укороченный внутримолекулярный контакт H(9)···H(6a) 2.13 Å (сумма ван-дерваальсовых радиусов 2.32 Å [16]). В кристалле молекулы связаны в centrosymmetric димеры межмолекулярными водородными связями C(23)–H(23)···O(1)ⁱ [i: 1 – x, –y, –z] (H···O 2.27 Å, C–H···O 153°).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **6a–e** обнаруживаются сигналы протонов 4-CH в виде синглетов при 5.06–5.24 м. д. и протонов 6-CH в виде дублетов (уширенных синглетов) с $J_{\text{CH-NH}} = 1.0\text{--}2.0$ Гц при 5.45–5.74 м. д. Протоны NH тетрагидропиридинового цикла проявляются в виде уширенных синглетов либо дублетов при 8.16–9.06 м. д. с $J_{\text{CH-NH}} = 1.0\text{--}2.0$ Гц. Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^1H соединений **5a,b** и **6a–e** нет удвоения сигналов, характерного для смесей диастереомеров, что говорит о стереоселективности процесса циклоприсоединения. Исходя из результатов PCA, строение полученных соединений можно представить в виде энантиомерной пары с (2*S*,4*S*)- и (2*R*,4*R*)-конfigurацией оптически активных центров C-2 и C-4, как показано на примере соединений **6a–e** (рис. 2). Этот результат также хорошо согласуется с установленной методом PCA стереохимической конфигурацией продукта аналогичной реакции циклоприсоединения – тиопирана **2** (Ag = 3-MeOC₆H₄) [17].

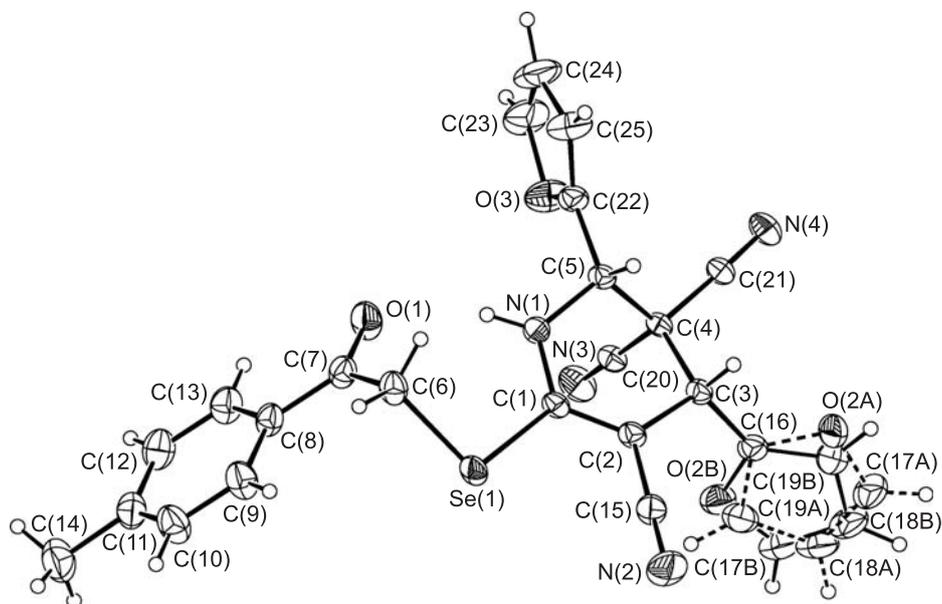


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **6d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

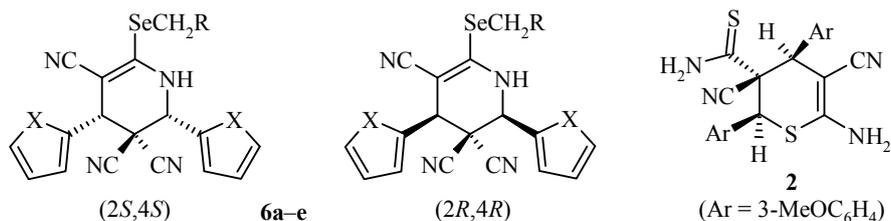
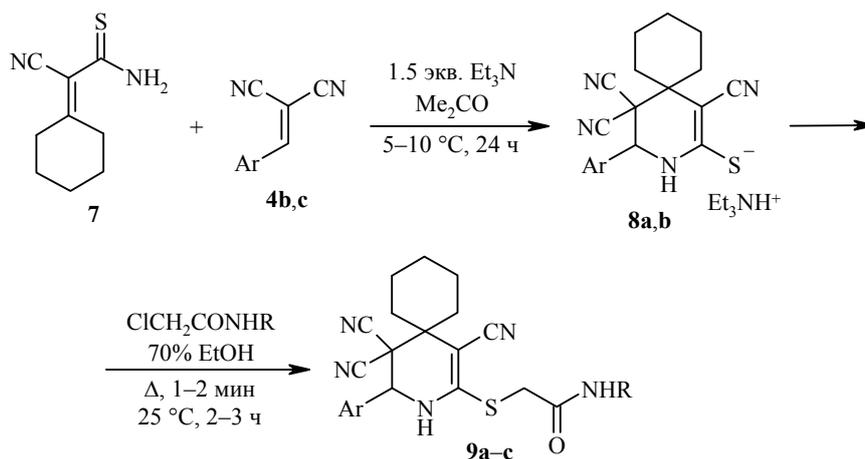


Рис. 2. Стереизомеры соединений **6a–e** и соединения **2**

ИК спектры пиридинов **5b** и **6a–e** характеризуются присутствием интенсивной полосы поглощения в области $2173\text{--}2198\text{ см}^{-1}$ ($3\text{-C}\equiv\text{N}$) и слабоинтенсивной полосы поглощения в области $2231\text{--}2276\text{ см}^{-1}$ ($5\text{-C}\equiv\text{N}$).

С целью выявления области применения обнаруженной реакции было исследовано взаимодействие арилметиленмалонитрилов **4** с другими производными цианотиоацетамида.

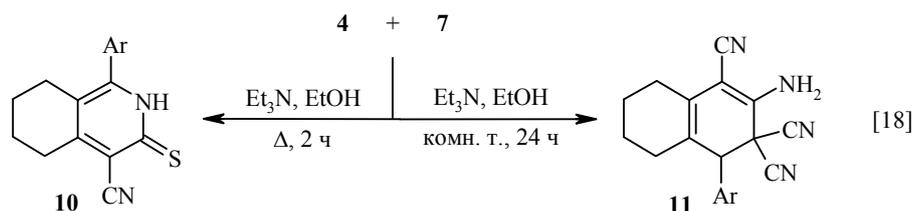
Было установлено, что реакция тиоакриламида **7** с непредельными динитрилами **4b,c** в холодном ацетоне в присутствии 1.5 экв. Et_3N приводит к образованию продуктов циклоприсоединения **8a,b** с выходами 68–72%. Полученные тиолаты **8a,b** легко алкилируются в водном спирте, как продемонстрировано на примере получения продуктов *S*-алкилирования **9a–c**. Соединения **8a,b** представляют собой бежевые аморфные порошки, мало растворимые в ацетоне и эфире, растворимые в ДМСО и горячем водном EtOH . В спектрах ЯМР ^1H 4-арил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолатов **8a,b** сигналы протонов 4-СН обнаруживаются при 4.85–4.96 м. д., сигналы протонов NH – в сильном поле в области 5.80–5.84 м. д. В спектрах продуктов алкилирования **9a–c** наблюдается смещение сигналов в область слабых полей: протоны 4-СН резонируют в интервале 5.14–5.34 м. д., протоны NH – при 8.83–9.08 м. д. Строение 4-фенил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолата триэтиламмония (**8b**) также подтверждается результатами спектроскопии ЯМР ^{13}C с использованием методики АРТ.



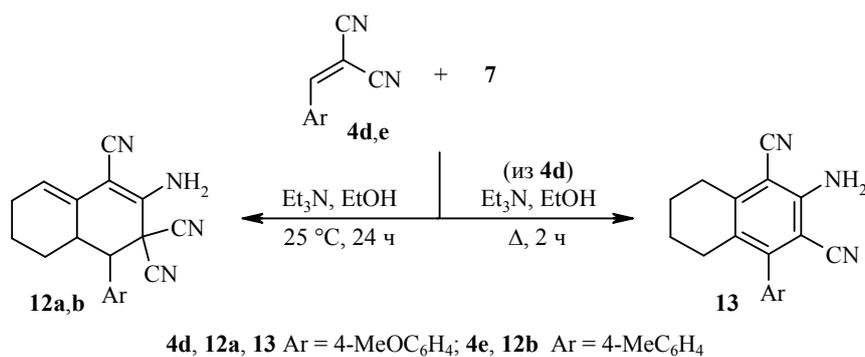
4b, 8a Ar = 2-фурил, **4c, 8b** Ar = Ph; **9a** Ar = 2-фурил, R = 4-MeC₆H₄;
b Ar = Ph, R = 4-MeC₆H₄; **c** Ar = Ph, R = 3-Cl-4-MeC₆H₃

Интересно отметить, что, по литературным данным [18], катализируемая Et_3N реакция тиоакриламида **7** с непредельными нитрилами **4** протекает

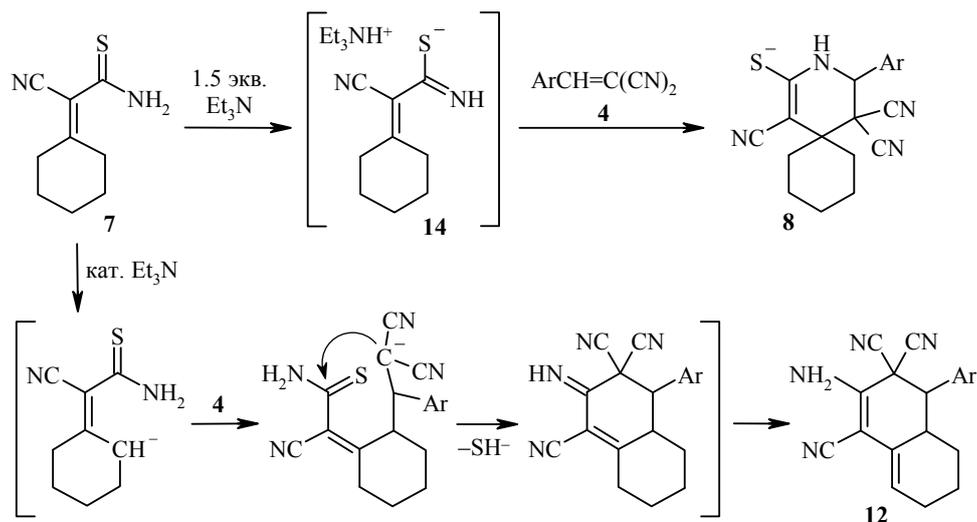
иначе и, в зависимости от условий, приводит либо к изохинолинтионам **10**, либо к производным 3,4,5,6,7,8-гексагидронафталина **11**.



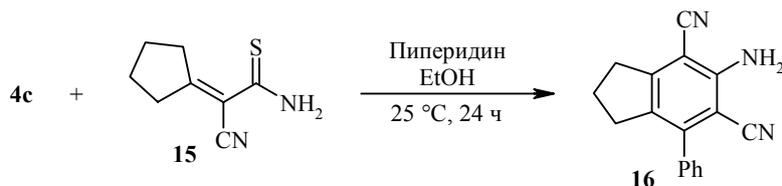
При воспроизведении этих методик было обнаружено, что взаимодействие тиоамида **7** с непредельными нитрилами **4d,e** при 25 °С в спирте в присутствии каталитических количеств Et₃N приводит к образованию продуктов, которые по физико-химическим и спектральным характеристикам оказались идентичны гексагидронафталинам **11**, описанным в работе [18]; при этом выходы после очистки (20–22%) оказались существенно ниже заявленных (55–76%). Впервые соединения типа **11** были описаны Гевальдом и Шиллом [19] как продукты трёхкомпонентной конденсации циклогексанона с малонитрилом и бензальдегидом, а также как продукты кросс-димеризации циклогексилиденмалонитрила с непредельными динитрилами **4**. Однако позже в ряде работ [20–25] было доказано (в том числе с привлечением метода РСА [26, 27]), что структура **11** ошибочна, и данным соединениям следует приписать строение изомерных гетероаннулярных 2-амино-4а,5,6,7-тетрагидронафталин-1,3,3(4*H*)-трикарбонитрилов **12**. Анализ спектральных данных (ЯМР ¹H и ¹³C (АРТ)) позволяет сделать заключение, что продуктами реакции тиоамида **7** с динитрилами **4d,e** в указанных выше условиях являются соединения **12a,b**. Также нам не удалось воспроизвести методику синтеза изохинолинов **10**: при кипячении тиоамида **7** с 1 экв. непредельного динитрила **4d** в присутствии каталитических количеств Et₃N был выделен тетрагидронафталин **13** – известный продукт ароматизации соединений **12** [20, 21].



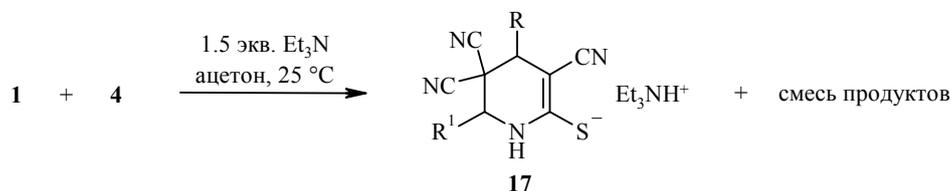
Столь кардинальные различия в ходе реакции, обусловленные количеством вводимого основания, позволяют сделать некоторые предположения, касающиеся механизма образования соединений **8**. Вероятно, ключевым интермедиатом, необходимым для протекания реакции циклоприсоединения, является 1-азабутадиен-2-тиолат **14**; в случае недостатка основания для тиоамида **7** становится возможным альтернативный процесс присоединения по Михаэлю / карбоциклизации, приводящий к нафталинам **12**.



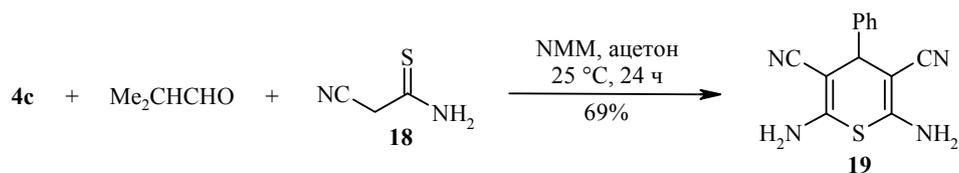
Взаимодействие циклопентилиденцианотиоацетамида (**15**) с динитрилами **4b,c** (ацетон, 1.5 экв. Et_3N , 25 °С) приводит к осмолению реакционной смеси. Однако в присутствии избытка пиперидина в спирте из тиоамида **15** и бензилиденмалононитрила (**4c**) было получено производное индана **16** с выходом 47%.



3-Арил-2-цианотиоакриламиды **1** весьма легко взаимодействуют с непредельными нитрилами **4** в присутствии 1.5 экв. Et_3N , образуя нерастворимые в ацетоне белые или светло-жёлтые мелкокристаллические порошки. Однако, в отличие от тиоамида **7** и селеноамидов **3a,b**, продукты взаимодействия в данном случае представляют собой сложные смеси. Предположительно, наряду с ожидаемыми 3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатами триэтиламмония **17** образуются продукты конкурентного процесса димеризации тиоамидов **1**. Детальный анализ особенностей реакции тиоакриламидов **1** с арилметиленмалононитрилами **4** составит предмет наших дальнейших исследований.

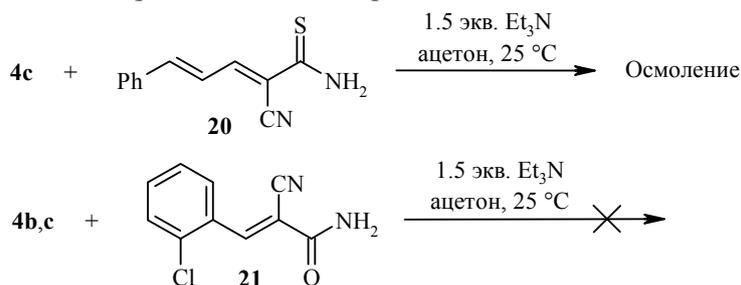


Попытка синтезировать соединения типа **11** взаимодействием изобутирала, цианотиоацетамида (**18**) и бензилиденмалононитрила (**4c**) не увенчалась успехом: с выходом 69% был выделен 4*H*-тиопиран **19** – известный продукт взаимодействия тиоамида **18** и динитрила **4c** [28, 29].

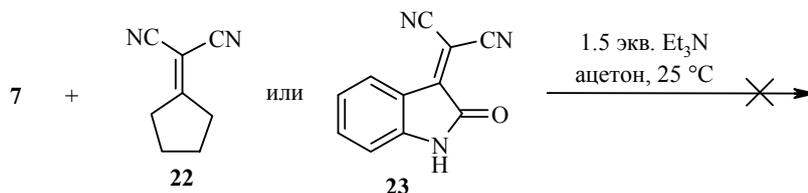


NMM = *N*-метилморфолин

Взаимодействие пента-2,4-диентиамида **20** с бензилиденмалононитрилом (**4c**) в ацетоне в присутствии избытка Et₃N приводит к осмолению реакционной смеси. Также не удалось ввести в реакцию производные цианоацетамида – исходный акриламид **21** был выделен с выходами 40 и 21% после реакции с непредельными динитрилами **4b,c**.



Удалось выявить некоторые ограничения, связанные со строением диенофильного компонента реакции: в реакцию с тиаакриламидом **7** не вступают непредельные динитрилы **22** и **23**, вероятно, из-за стерических препятствий.



Таким образом, взаимодействие 3-арил-2-цианоселеноакриламидов с арилметиленмалононитрилами в присутствии избытка Et₃N в ацетоне протекает как формальное [4+2]-циклоприсоединение и приводит к образованию соответствующих 3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолатов триэтиламмония. В аналогичных условиях циклогексилцианотиоацетамид даёт 4-арил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолаты триэтиламмония, однако в присутствии каталитических количеств Et₃N проходит карбоциклизация с образованием 2-амино-4а,5,6,7-тетрагидронафталин-1,3,3(4*H*)-трикарбонитрилов. Удалось установить некоторые ограничения новой реакции, определяемые строением исходных реагентов. Строение 6-{[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]селено}-2,4-ди(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2*H*)-трикарбонитрила изучено с привлечением метода РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры были записаны на спектрофотометре ИКС-29 (ЛОМО) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборах Bruker DPX-400 (400 МГц, соединения **5b**, **6a-e**, **8a,b**, **9a-c**, **19**) и Bruker Avance 500 (500 МГц, соединения **12a,b**, **13**, **16**) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ¹³C (АРТ)

записаны на приборе Bruker Avance 500 (125 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. ВЭЖХ-МС проведена на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с диодно-матричным детектором (215, 254 и 265 нм) и масс-селективным детектором Aligent LC/MSD SL. Колонка Zorbax SB-C18, растворы: А – MeCN–H₂O, 95:5 + 0.1% CF₃COOH, В – H₂O + 0.1% CF₃COOH, скорость 3 мл/сек, ионизация электрораспылением при атмосферном давлении. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан, 1:1, проявитель пары иода, УФ детектор. 3-(2-Тиенил)-2-цианоселеноакриламид (**3a**) и 3-(2-фурил)-2-цианоакрилселеноамид (**3b**) получены конденсацией цианоселеноацетамида с соответствующими альдегидами [30]. 4,6-Ди(2-тиенил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (**5a**) [15], циклогексилиденцианотиоацетамид (**7**) [31], циклопентилиденцианотиоацетамид (**15**) [31] и цианотиоацетамид (**18**) [32] получены по известным методам.

4,6-Ди(2-фурил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (5b). Смесь 450 мг (2.0 ммоль) 3-(2-фурил)-2-цианоакрилселеноамина (**3b**), 290 мг (2.0 ммоль) (2-фурил)метиленмалононитрила (**4b**) и избыток (0.41 мл, 3.0 ммоль) Et₃N в 3 мл ацетона перемешивают в токе аргона при охлаждении ледяной водой (3–4 °С) до растворения исходных реагентов (2–3 мин) и оставляют на 24 ч при указанной температуре в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и гексаном. Выход 500 мг (53%), бежевый порошок, т. пл. 129–131 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3431, 3212 (N–H), 2260 (C≡N), 2173 (3-C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.13 (9H, т, ³J = 7.1, N(CH₂CH₃)₃); 2.79 (6H, к, ³J = 7.1, N(CH₂CH₃)₃); 4.98 (1H, с, 4-CH); 5.37 (1H, уш. с, 6-CH); 6.48–6.52 (2H, м, H-3,4 Fur); 6.59 (1H, д, ³J = 3.2, H-3' Fur); 6.72–6.73 (1H, м, H-4' Fur); 7.63–7.64 (1H, м, H-5 Fur); 7.69–7.70 (1H, м, H-5' Fur). Сигналы протонов NH и NH⁺ не обнаруживаются, вероятно, вследствие дейтерообмена. Найдено, %: C 56.27; H 5.41; N 15.02. C₂₂H₂₅N₅O₂Se. Вычислено, %: C 56.17; H 5.36; N 14.89.

6-(Алкилселено)-2,4-диарил-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2H)-трикарбонитрилы ба-е (общая методика). Смесь 0.30 ммоль селенолата **5a,b** и 0.30 ммоль соответствующего алкилгалогенида в 20 мл 70% EtOH кипятят в токе аргона до полного растворения исходных реагентов (1–3 мин), быстро фильтруют через бумажный фильтр и оставляют на 24 ч при 25 °С в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают EtOH и гексаном. Получают селениды **ба-е**, которые для аналитических целей очищают перекристаллизацией из подходящего растворителя.

2-[[4,6-Ди(2-тиенил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил]селено]-N-фенилацетамид (6a). Выход 90 мг (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 205–207 °С (EtOH–AcOH, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3411, 3302, 3210 (N–H), 2231, 2190 (C≡N), 1708 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.85 (1H, д, ²J = 13.5) и 3.90 (1H, д, ²J = 13.5, SeCH₂); 5.24 (1H, с, 4-CH); 5.74 (1H, д, ³J = 1.0, 6-CH); 7.05 (1H, т, ³J = 7.5, H-4 Ph); 7.10–7.11 (1H, м, H-4 тиенил); 7.17–7.18 (1H, м, H-4' тиенил); 7.25–7.29 (3H, м, H Ar); 7.49–7.59 (5H, м, H Ar); 8.99 (1H, д, ³J = 1.0, NH); 10.34 (1H, с, CONH). Найдено, %: C 53.72; H 3.24; N 13.21. C₂₄H₁₇N₅OS₂Se. Вычислено, %: C 53.93; H 3.21; N 13.10.

2-[[4,6-Ди(2-тиенил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил]селено]-N-(4-метилфенил)ацетамид (6b). Выход 55 мг (33%), бежевый порошок, т. пл. 212–214 °С (EtOH–AcOH, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3476, 3391, 3300 (N–H), 2249, 2194 (C≡N), 1710 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.29 (3H, с, ArCH₃); 3.81 (1H, д, ²J = 13.5) и 3.86 (1H, д, ²J = 13.5, SeCH₂); 5.22 (1H, с, 4-CH); 5.73 (1H, д, ³J = 1.0, 6-CH); 7.05 (2H, д, ³J = 8.3, H Ar); 7.10 (1H, д, д, ³J = 5.1, ³J = 3.4, H-4 тиенил); 7.15–7.16 (1H, м, H-4' тиенил); 7.27 (1H, д, ³J = 3.4, H-3 тиенил); 7.38 (2H, д, ³J = 8.3, H Ar); 7.47–7.49 (2H, м, H Ar); 7.56 (1H, д, ³J = 5.1, H-5 тиенил); 9.07 (1H, д, ³J = 1.0, NH); 10.25 (1H, с, CONH). Найдено, %: C 54.72; H 3.53; N 12.91. C₂₅H₁₉N₅OS₂Se. Вычислено, %: C 54.74; H 3.49; N 12.77.

6-{{[2-Оксо-2-фенилэтил]селено}-2,4-ди(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2H)-трикарбонитрил (6c)}. Выход 75 мг (51%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–187 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3379, 3273 (NH), 2252, 2192 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.70 (2H, уш. с, SeCH_2); 5.08 (1H, с, 4-CH); 5.45 (1H, уш. с, 6-CH); 6.49–6.50 (1H, м, H-4 Fur); 6.53–6.55 (1H, м, H-4' Fur); 6.60 (1H, д, $^3J = 3.2$, H-3 Fur); 6.80 (1H, д, $^3J = 3.2$, H-3' Fur); 7.49–7.53 (2H, м, H Ar); 7.60–7.63 (2H, м, H Ar); 7.70–7.72 (1H, м, H-5 Fur); 8.00 (2H, д, $^3J = 8.1$, H Ar); 8.16 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 58.86; H 3.39; N 11.63. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{Se}$. Вычислено, %: C 59.15; H 3.31; N 11.50.

6-{{[2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтил]селено}-2,4-ди(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3,3,5(2H)-трикарбонитрил (6d)}. Выход 75 мг (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 201–203 °С (AcOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3212, 3131 (NH), 2276, 2193 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.44 (3H, с, ArCH_3); 4.67 (2H, уш. с, SeCH_2); 5.09 (1H, с, 4-CH); 5.46 (1H, д, $^3J = 2.0$, 6-CH); 6.50–6.51 (1H, м, H-4 Fur); 6.54–6.56 (1H, м, H-4' Fur); 6.60 (1H, д, $^3J = 3.0$, H-3 Fur); 6.81 (1H, д, $^3J = 3.0$, H-3' Fur); 7.31 (2H, д, $^3J = 8.1$, H Ar); 7.64–7.65 (1H, м, H-5 Fur); 7.73–7.74 (1H, м, H-5' Fur); 7.89 (2H, д, $^3J = 8.1$, H Ar); 8.17 (1H, д, $^3J = 2.0$, NH). Найдено, %: C 59.61; H 3.66; N 11.24. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{Se}$. Вычислено, %: C 59.89; H 3.62; N 11.17.

2-{{[(4,6-Ди(2-фурил)-3,5,5-трициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил]селено}-N-(4-метилфенил)ацетамид (6e)}. Выход 56 мг (36%), бежевый порошок, т. пл. 211–213 °С (AcOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3432, 3301, 3180 (NH), 2251, 2198 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1650 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.30 (3H, с, ArCH_3); 3.80 (1H, д, $^3J = 13.5$) и 3.87 (1H, д, $^3J = 13.5$, SeCH_2); 5.07 (1H, с, 4-CH); 5.53 (1H, д, $^3J = 1.7$, 6-CH); 6.48–6.49 (1H, м, H-4 Fur); 6.54–6.55 (1H, м, H-4' Fur); 6.58 (1H, д, $^3J = 3.4$, H-3 Fur); 6.84 (1H, д, $^3J = 3.4$, H-3' Fur); 7.06 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.41 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.61 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-5 Fur); 7.68 (1H, д, $^3J = 1.2$, H-5' Fur); 8.93 (1H, д, $^3J = 1.7$, NH); 10.24 (1H, с, CONH). Найдено, %: C 57.91; H 3.79; N 13.68. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3\text{Se}$. Вычислено, %: C 58.15; H 3.71; N 13.56.

4-Арил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолаты триэтиламмония 8a,b (общая методика). К смеси 300 мг (1.66 ммоль) циклогексиденциано-тиоацетамида (7) и 1.70 ммоль соответствующего арилметилиденмалонитрила 4a,b в минимальном объеме (1.5–2.0 мл) холодного ацетона добавляют 0.35 мл (2.5 ммоль) Et_3N . Полученный раствор перемешивают при 5 °С, при этом через 3–5 мин начинается выпадение осадка. Реакционную смесь перемешивают ещё в течение 2 ч, оставляют на 24 ч в холодильнике, осадок отфильтровывают, промывают последовательно холодным ацетоном и эфиром.

4-(2-Фурил)-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолат триэтиламмония (8a). Выход 480 мг (68%), бежевый порошок, т. пл. 108–110 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3160 (NH), 2250 (5- $\text{C}\equiv\text{N}$), 2168 (1- $\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (9H, т, $^3J = 7.1$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 1.50–2.37 (10H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 2.99–3.02 (6H, м, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 4.96 (1H, уш. с, 4-CH); 5.80 (1H, уш. с, 1-NH); 6.48–6.49 (1H, м, H-4 Fur); 6.64–6.65 (1H, м, H-3 Fur); 7.63–7.64 (1H, м, H-5 Fur). Сигнал протона NH^+ не обнаруживается, вероятно, вследствие дейтерообмена. Найдено, %: C 65.16; H 7.46; N 16.44. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: C 64.91; H 7.34; N 16.46.

4-Фенил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-тиолат триэтиламмония (8b). Выход 521 мг (72%), бежевый порошок, т. пл. 126–128 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3180 (NH), 2248 (5- $\text{C}\equiv\text{N}$), 2160 (1- $\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.19 (9H, т, $^3J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 1.56–1.79 (8H, м) и 2.33–2.47 (2H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 3.02 (6H, к, $^3J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 4.85 (1H, уш. с, 4-CH); 5.84 (1H, уш. с, NH); 7.44–7.45 (2H, м, H Ph); 7.54–7.57 (3H, м, H Ph). Сигнал протона NH^+ не обнаруживается, вероятно, вследствие дейтерообмена. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 8.8 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 21.1*, 21.7* (C-3,5 циклогексиден); 24.9* (C-4 циклогексиден); 33.4*, 35.0* (C-2,6 циклогексиден); 43.2* (C-4); 45.7* ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 51.7* (C-5); 57.8 (C-6); 70.7* (C-3); 113.2* (5- $\text{C}\equiv\text{N}$);

* Здесь и далее в экспериментальной части звездочкой обозначены сигналы, находящиеся в противофазе.

114.7* (5-C≡N); 126.7* (3-C≡N); 128.1 (C-2,3,5,6 Ph); 129.3 (C-4 Ph); 136.5* (C-1 Ph); 173.5 (C-2). Масс-спектр, m/z : 102.2 [Et₃NH⁺]⁺, 352.0 [M-Et₃N+H₂O]⁺. Найдено, %: С 69.13; Н 7.76; N 16.10. C₂₅H₃₃N₅S. Вычислено, %: С 68.93; Н 7.64; N 16.08.

4-(Алкилтио)-2-арил-3-азаспиро[5.5]ундец-4-ен-1,1,5-трикарбонитрилы 9a-c (общая методика). Исходный тиолат **8a,b** (0.35 ммоль) растворяют при нагревании в 5–7 мл 70% EtOH, к полученному раствору добавляют раствор 0.35 ммоль соответствующего *N*-замещённого хлорацетамида в 2–3 мл EtOH. Смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 1–2 мин (при этом обычно начинается осаждение продукта), затем перемешивают в течение 2–3 ч при 25 °С. Через 24 ч выпавший осадок отфильтровывают, промывают 70% EtOH, Et₂O и петролевым эфиром, получая соединения **9a-c** в аналитически чистом виде.

***N*-(4-Метилфенил)-2-{[4-(2-фурил)-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-ил]тио}ацетамид (9a)**. Выход 99 мг (60%), мелкие жёлто-розовые кристаллы, т. пл. 234–236 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300–3270 (NH), 2242 (5-C≡N), 2190 (1-C≡N), 1660 (C=O, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.22–2.11 (10H, м, (CH₂)₅); 2.29 (3H, с, ArCH₃); 3.87 (2H, уш. с, SCH₂); 5.34 (1H, уш. с, 4-CH); 6.53–6.54 (1H, м, H-4 Fur); 6.81–6.82 (1H, м, H-3 Fur); 7.07 (2H, д, ³*J* = 7.8, H Ar); 7.41 (2H, д, ³*J* = 7.8, H Ar); 7.71–7.72 (1H, м, H-5 Fur); 9.08 (1H, уш. с, NH); 10.31 (1H, с, CONH). Найдено, %: С 66.18; Н 5.46; N 14.90. C₂₆H₂₅N₅O₂S. Вычислено, %: С 66.22; Н 5.34; N 14.85.

***N*-(4-Метилфенил)-2-{[4-фенил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-ил]тио}ацетамид (9b)**. Выход 111 мг (66%), белый порошок, т. пл. 262–264 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3280–3255 (NH), 2250 (5-C≡N), 2190 (1-C≡N), 1640 (C=O, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.22–2.10 (10H, м, (CH₂)₅); 2.28 (3H, с, ArCH₃); 3.92 (1H, д, ²*J* = 15.0) и 3.99 (1H, д, ²*J* = 15.0, SCH₂); 5.24 (1H, уш. с, 4-CH); 7.09 (2H, д, ³*J* = 8.5, H Ar); 7.41 (2H, д, ³*J* = 8.5, H Ar); 7.45–7.50 (3H, м, H Ph); 7.63–7.65 (2H, м, H Ph); 8.96 (1H, уш. с, NH); 10.30 (1H, с, CONH). Найдено, %: С 69.98; Н 5.70; N 14.50. C₂₈H₂₇N₅OS. Вычислено, %: С 69.83; Н 5.65; N 14.54.

***N*-(4-Метил-3-хлорфенил)-2-{[4-фенил-1,5,5-трициано-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-2-ил]тио}ацетамид (9c)**. Выход 112 мг (62%), мелкие бесцветные иглы, т. пл. 245–247 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3240 (NH), 2250 (5-C≡N), 2193 (1-C≡N), 1655 (C=O, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.22–2.10 (10H, м, (CH₂)₅); 2.30 (3H, с, ArCH₃); 3.89 (1H, д, ²*J* = 15.1) и 3.95 (1H, д, ²*J* = 15.1, SCH₂); 5.14 (1H, уш. с, 4-CH); 7.16 (1H, д, ³*J* = 8.2, H Ar); 7.29 (1H, д, ³*J* = 8.2, H Ar); 7.46–7.47 (3H, м, H Ph); 7.60–7.62 (2H, м, H Ph); 7.67 (1H, с, H Ar); 8.83 (1H, уш. с, NH); 10.42 (1H, с, CONH). Найдено, %: С 65.26; Н 5.11; N 13.60. C₂₈H₂₆ClN₅OS. Вычислено, %: С 65.17; Н 5.08; N 13.57.

2-Амино-4-арил-4a,5,6,7-тетрагидронафталин-1,3,3(4H)-трикарбонитрилы 12a,b синтезированы по методике, предложенной в работе [18] для синтеза изомерных соединений **11**: смесь 300 мг (1.66 ммоль) циклогексилиденцианотиоацетамида (**7**), 1.66 ммоль соответствующего арилметиленмалононитрила **4d,e** и 0.2 мл Et₃N в 5 мл абс. EtOH перемешивают в течение 24 ч при 25 °С, добавляют равный объём ледяной воды, перемешивают, смолистый осадок отделяют и перекристаллизовывают из EtOH. Полученные продукты спектрально идентичны соединениям, синтезированным по методу Гевальда и Шилла [19], и имеют строение тетрагидронафталинов **12**.

2-Амино-4-(4-метоксифенил)-4a,5,6,7-тетрагидронафталин-1,3,3(4H)-трикарбонитрил (12a). Выход 111 мг (20%), бледно-жёлтые кристаллы, т. пл. 248–250 °С (возг., т. пл. 229 °С [18], 253–254 °С [21], 239 °С [22]). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.80–0.87 (1H, м), 1.40–1.48 (2H, м), 1.63–1.70 (1H, м), 2.05–2.20 (2H, м) и 2.71–2.79 (1H, м, 4a-CH, 5,6,7-CH₂); 3.45 (1H, д, ³*J* = 12.5, 4-CH); 3.78 (3H, с, OCH₃); 5.70 (1H, с, 8-CH); 6.98–7.05 (2H, м, H Ar); 7.32–7.49 (4H, м, NH₂, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.0 (CH₂); 24.9 (CH₂); 27.0 (CH₂); 34.0* (C-4a); 43.1 (C-3); 50.1* (C-4); 55.1* (OCH₃); 81.6 (C-1); 112.5 (3-C≡N); 112.6 (3-C≡N); 113.6*, 114.3* (C-3,5 Ar); 116.1 (1-C≡N); 120.2* (C-8); 126.3 (C-8a); 128.0*, 133.5* (C-2,6 Ar); 128.9 (C-*i* Ar); 143.5 (C-2); 159.5 (C-4 Ar). Масс-спектр, m/z : 331.2 [M+H]⁺. Найдено, %: С 72.78; Н 5.50; N 16.90. C₂₀H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 72.71; Н 5.49; N 16.96.

2-Амино-4-(4-метилфенил)-4а,5,6,7-тетрагидронафталин-1,3,3(4H)-трикарбонитрил (12b). Выход 114 мг (22%), белый порошок, т. пл. 268–270 °С (возг., т. пл. 278–280 °С [18], 245–247 °С [33]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.79–0.87 (1H, м), 1.40–1.48 (2H, м), 1.63–1.68 (1H, м), 2.04–2.19 (2H, м) и 2.73–2.78 (1H, м, 4a-CH, 5,6,7-CH₂); 2.33 (3H, с, ArCH₃); 3.45 (1H, д, $^3J = 12.5$, 4-CH); 5.71 (1H, с, 8-CH); 7.21–7.45 (6H, м, NH₂, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.7* (ArCH₃); 21.0 (CH₂); 24.8 (CH₂); 27.0 (CH₂); 33.9* (C-4a); 43.0 (C-3); 50.4* (C-4); 81.6 (C-1); 112.4 (3-C \equiv N); 112.5 (3-C \equiv N); 116.1 (1-C \equiv N); 120.3* (C-8); 126.7*, 129.0*, 129.1*, 132.2* (C Ar); 128.9 (C-8a); 131.5 (C-4 Ar); 138.3 (C-*i* Ar); 143.6 (C-2). Масс-спектр, m/z : 315.1 [M+H]⁺. Найдено, %: С 76.48; Н 5.80; N 17.72. C₂₀H₁₈N₄. Вычислено, %: С 76.41; Н 5.77; N 17.82.

2-Амино-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрил (13) синтезирован согласно методике, предложенной в работе [18] для синтеза изохинолинтионов **10**: смесь 300 мг (1.66 ммоль) циклогексилиденцианотиоацетамида (**7**), 306 мг (1.66 ммоль) 4-(метоксифенил)метиленмалонитрила **4d**, 0.2 мл Et₃N в 8 мл 96% EtOH кипятят в течение 2 ч и оставляют на ночь (в нашем случае осадок изохинолинтиона **10** при этом не образовывался); затем раствор разбавляют ледяной водой, выдерживают 1 сут при 0 °С, маточный раствор декантируют, а смолистый осадок растирают с Et₂O. Полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 166 мг (33%), тёмно-жёлтый порошок, т. пл. 170–175 °С (с разл.), чистота по данным ВЭЖХ ~89%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.55–1.59 (2H, м) и 1.70–1.75 (2H, м, 6,7-CH₂); 2.18–2.21 (2H, м, 5-CH₂); 2.83–2.86 (2H, м, 8-CH₂); 3.83 (3H, с, OCH₃); 6.36 (2H, уш. с, NH₂); 7.05 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.21 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar). Масс-спектр, m/z : 304.2 [M+H]⁺.

5-Амино-7-фенилдан-4,6-дикарбонитрил (16). К суспензии 300 мг (1.8 ммоль) циклопентилиденцианотиоацетамида (**15**) и 278 мг (1.8 ммоль) бензалиденмалонитрила **4c** в 3 мл 96% EtOH добавляют 0.27 мл (2.7 ммоль) пиперидина, смесь перемешивают в течение 0.5 ч и оставляют на 24 ч при 25 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают EtOH. Выход 220 мг (47%), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. 211–213 °С (т. пл. 220 °С [34], 226–228 °С [35], 148–149 °С [36]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.96–1.99 (2H, м, 2-CH₂); 2.58–2.61 (2H, м, 1-CH₂); 2.99–3.02 (2H, м, 3-CH₂); 6.52 (2H, уш. с, NH₂); 7.39–7.51 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.0 (C-2); 31.3 (C-1); 33.5 (C-3); 92.2, 94.1 (C-4,6); 115.4 (C \equiv N); 116.2 (C \equiv N); 128.3*, 128.4* (C-2,3,5,6 Ph); 128.8* (C-4 Ph); 130.9 (C-7a); 136.7 (C-*i* Ph); 145.7 (C-3a); 152.3 (C-7); 154.8 (C-5). Масс-спектр, m/z : 260.1 [M+H]⁺. Найдено, %: С 78.68; Н 5.10; N 16.22. C₁₇H₁₃N₃. Вычислено, %: С 78.74; Н 5.05; N 16.20.

Взаимодействие цианотиоацетамида (18) с изобутиралем и бензиленмалонитрилом (4c). Смесь 200 мг (2.0 ммоль) цианотиоацетамида (**18**), 0.18 мл (2.0 ммоль) изобутираля и 1 капли *N*-метилморфолина перемешивают в 4 мл ацетона, через 5 мин добавляют 308 мг (2.0 ммоль) непредельного нитрила **4c** и 0.33 мл (3.0 ммоль) *N*-метилморфолина. Смесь перемешивают ещё в течение 1 ч при 25 °С, через 24 ч осадок отфильтровывают, получают чистый 2,6-диамино-4-фенил-4*H*-тиопиран-3,5-дикарбонитрил (**19**). Выход 351 мг (69%), бледно-жёлтый порошок, т. пл. 183–185 °С (т. пл. 184 °С [28]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.25 (1H, с, 4-CH); 6.90 (4H, уш. с, 2NH₂); 7.22–7.27 (3H, м, H Ar); 7.32–7.36 (2H, м, H Ar).

Рентгеноструктурное исследование соединения 6d. Кристаллы соединения **6d** триклинные (C₂₅H₁₈N₄O₃Se, M 501.39) при 298 К: a 8.6829(2), b 10.6183(2), c 13.2165(3) Å; α 110.158(2), β 92.622(2), γ 92.0710(18)°; V 1140.95(5) Å³; Z 2; пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}}$ 1.46 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 1.68 мм⁻¹; $F(000)$ 508. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 38694 отражений (7759 независимых, R_{int} 0.027) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α , графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 65.34°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [37]. Положения

атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильной группы и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.082 по 7759 отражениям (R_1 0.032 по 6150 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 1.02). При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей в разупорядоченном фурановом цикле: C–O 1.37(1), C(–C)=C(–H) 1.34(1), C(–H)=C(–H) 1.32(1), C–C 1.42(1) Å. Полные данные по структуре соединения **6d** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 948637).

Авторы признательны д. х. н., проф. О. В. Шишкину (НТК "Институт монокристаллов", Харьков) за проведение рентгеноструктурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. P. Dell, in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, C. J. Moody (Ed.), Pergamon, Oxford, 1995, vol. 5, p. 613.
2. T. Murai, *Top. Curr. Chem.*, **251**, 247 (2005).
3. В. П. Литвинов, *Успехи химии*, **68**, 817 (1999).
4. В. В. Доценко, К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, *ХТС*, 705 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 657 (2013).]
5. B. Y. Riad, S. E. Abdou, F. A. Attaby, S. A. Mansour, *Sulfur Lett.*, **6**, 105 (1987).
6. S. A. El-Sharabasy, S. M. Hussain, S. M. A. Gawad, H. A. Daboun, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **27B**, 472 (1988).
7. I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, *Tetrahedron*, **45**, 7879 (1989).
8. J. Bloxham, C. P. Dell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 989 (1994).
9. M. A. A. Elneairy, S. M. Eldin, F. A. Attaby, A. K. K. El-Louh, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **167**, 289 (2000).
10. Т. Г. Дерябина, М. А. Демина, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2784 (2005). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 2880 (2005).]
11. J. S. A. Brunskill, A. De, D. F. Ewing, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 629 (1978).
12. J. S. A. Brunskill, A. De, D. F. Ewing, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 4 (1980).
13. Г. К. Лебедева, И. Я. Квитко, А. В. Ельцов, *ХТС*, 527 (1979). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **15**, 429 (1979).]
14. И. И. Потапочкина, И. Я. Квитко, Г. И. Колдобский, *Журн. орган. химии*, **22**, 2367 (1986). [*J. Org. Chem. USSR*, **22**, 2126 (1986).]
15. К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, *ХТС*, 1104 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 909 (2011).]
16. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
17. J. S. A. Brunskill, A. De, D. F. Ewing, A. J. Welch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **C40**, 493 (1984).
18. G. E. H. Elgemeie, H. A. Regaila, N. Shehata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1267 (1990).
19. K. Gewald, W. Schill, *J. Prakt. Chem.*, **313**, 678 (1971).
20. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, в кн. *Итоги науки и техники. Органическая химия*, под ред. М.-Г. А. Швехгеймера, ВИНТИ, Москва, 1995, Т. 20 (I), с. 148.
21. Ю. А. Шаранин, Ю. А. Баскаков, Ю. Т. Абраменко, Ю. Г. Пуцыкин, А. Ф. Васильев, Е. Б. Назарова, *Журн. орган. химии*, **16**, 2192 (1980). [*J. Org. Chem. USSR*, **16**, 1870 (1980).]
22. I. A. El-Sakka, S. M. El-Kousy, Z. E. Kandil, *J. Prakt. Chem.*, **333**, 345 (1991).

23. А. М. Шестопапов, Ю. М. Емельянова, В. Н. Нестеров, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1103 (2003). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **52**, 1164 (2003).]
24. Е. С. Курбатов, В. В. Красников, В. В. Межерицкий, *Журн. орган. химии*, **42**, 472 (2006). [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, **42**, 460 (2006).]
25. Н. М. Al-Matar, К. D. Khalil, Н. Meier, Н. Kolshorn, М. Н. Elnagdi, *ARKIVOC*, xvi, 288 (2008).
26. В. А. Тафеенко, Т. В. Богдан, Л. А. Асланов, *Журн. структур. химии*, **35**, № 3, 78 (1994). [*J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, **35**, 345 (1994).]
27. L. Rong, H. Han, H. Jiang, S. Tu, *Synth. Commun.*, **38**, 3530 (2008).
28. G. E. H. Elgemeie, M. M. M. Sallam, S. M. Sherif, M. H. Elnagdi, *Heterocycles*, **23**, 3107 (1985).
29. Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, В. Ю. Мортиков, Л. А. Родиновская, М. П. Гончаренко, В. К. Промоненков, *Журн. орган. химии*, **22**, 1962 (1986). [*J. Org. Chem. USSR*, **22** (1986).]
30. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *Журн. орган. химии*, **35**, 1406 (1999). [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, **35**, 1377 (1999).]
31. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *J. Heterocycl. Chem.*, **48**, 162 (2011).
32. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. В. Половинко, В. П. Литвинов, *XTC*, 328 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 309 (2012).]
33. F. F. Abdel-Latif, R. M. Shaker, *J. Chem. Res. (Synop.)*, No. 4, 146 (1995).
34. G. E. H. Elgemeie, A. M. Elzanate, A. K. Mansour, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1073 (1992).
35. J. Mirek, P. Milart, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **41**, 1471 (1986).
36. К. Komorowski, DE Pat. Appl. 2340569; *Chem. Abstr.*, **82**, 29862 (1975).
37. G. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **64**, 112 (2008).

¹ Лаборатория "ХимЭкс",
Восточноукраинский национальный
университет им. Владимира Даля,
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Поступило 19.07.2013

² Национальный медицинский институт
им. А. А. Богомольца,
бульв. Шевченко, 13, Киев 01601, Украина
e-mail: lenakostirko@ukr.net