

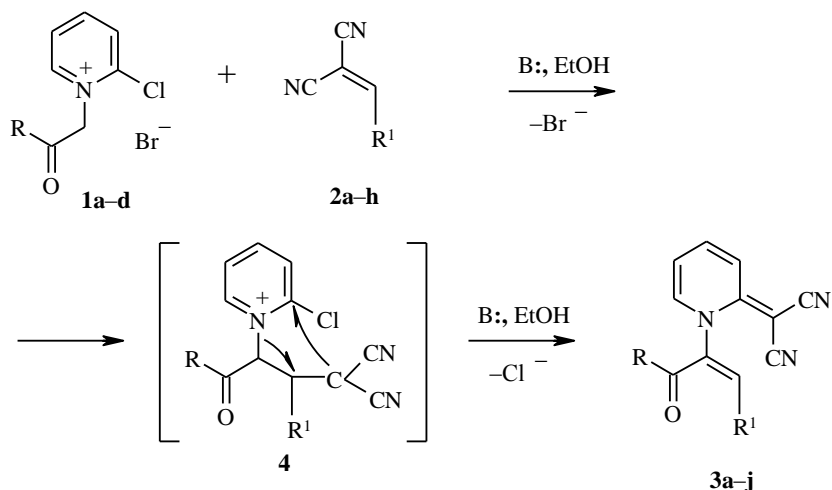
Г. Е. Хорошилов

СИНТЕЗ  
1-(2-АРИЛ-1-АРОИЛВИНИЛ)-2-ДИЦИАНОМЕТИЛЕН-  
1,2-ДИГИДРОПИРИДИНОВ ИЗ 2-ХЛОРПИРИДИНИЕВЫХ  
СОЛЕЙ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРИЛОВ

Бромиды 1-(ароилметил)-2-хлорпиридиния с арилметиленмалонитрилами при комнатной температуре в этиловом спирте в присутствии двукратного избытка триэтиламина образуют 1-(2-арил-1-ароилвинил)-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридины. Последние при кипячении в уксусной кислоте превращаются в 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизины.

**Ключевые слова:** 1-(ароилметил)-2-хлорпиридинийбромиды, реакции с арилметилениндолононитрилами, 1-(2-арил-1-ароилвинил)-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридины.

В продолжение цикла работ по поиску простых методов синтеза 2-дицианометиленпиридинов [1, 2] найдено, что бромиды 1-(ароилметил)-2-хлорпиридиния **1a-d** реагируют с арилметиленмалонитрилами **2a-h** в присутствии двукратного избытка третичного основания с образованием 1-(1-ароил-2-арилвинил)-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридинов **3a-j** [3] (табл. 1). Реакция протекает в мягких условиях, вероятно через интермедиат **4**. Строение соединений **3a-j** подтверждено ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектрами (табл. 2).



**1 a** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **b** R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** 2-тиенил; **2 a** R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**b** R<sup>1</sup> = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** R<sup>1</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** R<sup>1</sup> = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **e** R<sup>1</sup> = 2,4-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  
**f** R<sup>1</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** R<sup>1</sup> = 2-фурил, **h** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **3 a** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
R<sup>1</sup> = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **e** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
R<sup>1</sup> = 2,4-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **f** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**h** R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 2-фурил, **i** R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 2-фурил, **j** R = 2-тиенил, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
B = Et<sub>3</sub>N

Т а б л и ц а 1

## Характеристика соединений 3а–j

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Выход, %.
		С	Н	N		
<b>3а</b>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>76.01</u>	<u>4.48</u>	<u>11.11</u>	146–148 (EtOH)	88
		75.97	4.52	11.08		
<b>3б</b>	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O	<u>75.22</u>	<u>3.87</u>	<u>11.41</u>	184–186 (EtOH)	87
		75.19	3.84	11.44		
<b>3с</b>	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O	<u>75.23</u>	<u>3.82</u>	<u>11.46</u>	126–128 (EtOH)	89
		75.19	3.84	11.44		
<b>3д</b>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>73.31</u>	<u>4.71</u>	<u>10.29</u>	222–224 (EtOH)	73
		73.34	4.68	10.26		
<b>3е</b>	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>74.09</u>	<u>5.31</u>	<u>9.64</u>	150–152 (BuOH)	74
		74.12	5.30	9.60		
<b>3ф</b>	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O	<u>71.93</u>	<u>3.63</u>	<u>10.99</u>	189–191 (EtOH)	59
		71.97	3.68	10.95		
<b>3г</b>	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> BrFN <sub>3</sub> O	<u>61.94</u>	<u>2.98</u>	<u>9.39</u>	208–209 (BuOH)	64
		61.90	2.94	9.42		
<b>3h</b>	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>60.35</u>	<u>2.93</u>	<u>10.08</u>	240–242	83
		60.31	2.89	10.05		
<b>3и</b>	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>67.52</u>	<u>3.21</u>	<u>11.27</u>	261–262 (разл.)	77
		67.48	3.24	11.24		
<b>3j</b>	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>71.01</u>	<u>3.72</u>	<u>11.79</u>	138–140 (EtOH)	82
		70.97	3.69	11.82		

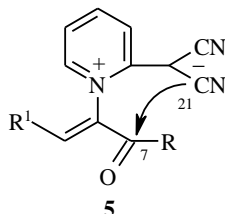
Т а б л и ц а 2

Данные ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н спектров соединений 3а–j

Соединение	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>			Спектр ЯМР <sup>1</sup> Н, δ, м. д.
	C≡N	C=O	C=C	
<b>3а</b>	2157, 2180	1633	1620	3.80 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6.94 (1H, с, 4-H); 7.02–8.18 (13H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH)
<b>3б</b>	2155, 2186	1653	1624	6.85–8.07 (13H, м, Py, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.20 (1H, с, CH)
<b>3с</b>	2154, 2184	1649	1621	6.96 (1H, т, 4-H); 7.13–8.10 (13H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 17 (1H, с, CH)
<b>3д</b>	2162, 2186	1652	1623	3.58 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 3.81 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6.71–8.05 (12H, м, Py, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ); 7.79 (1H, с, CH)
<b>3е</b>	2160, 2168 2185, 2195	1650	1622	1.26 (6H, т, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 4.08 (4H, д. д, (OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ); 6.64 (2H, д, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ); 6.98 (1H, т, 4-H); 7.33–7.98 (9H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>1</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.25 (1H, с, CH)
<b>3ф</b>	2152, 2180	1656	1620	6.90 (1H, т, 4-H); 6.93–8.12 (13H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH)
<b>3г</b>	2154, 2182	1654	1622	6.98 (1H, т, 4-H); 7.31–7.98 (12H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH)
<b>3h</b>	2158, 2187	1651	1624	6.74 (1H, д. д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 6.92 (1H, т, 4-H); 7.17 (1H, д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 7.35 (1H, д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 7.73–7.92 (8H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH)
<b>3и</b>	2152, 2179	1648	1620	6.72 (1H, д. д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 6.94 (1H, т, 4-H); 7.15 (1H, д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 7.35 (1H, д, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O); 7.75– 8.01 (7H, м, 3-, 5-, 6-H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.23 (1H, с, CH)
<b>3j</b>	2162, 2192	1656	1624	6.72–7.00 (4H, м, 4-H, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S); 7.20–8.10 (8H, м, 5-, 6-, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH); 8.20 (1H, д, 3-H)

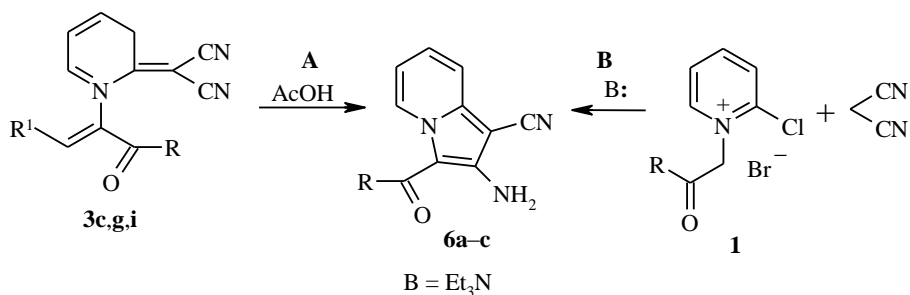
Кроме того, с помощью РСА была исследована геометрия молекулы 1-[1-бензоил-2-(2-фурил)винил]-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридина [4].

Значительное понижение частоты колебаний цианогрупп в ИК спектрах до 2152–2195 см<sup>-1</sup> и повышение интенсивности поглощения по сравнению с 2(1H)-дицианометиленпиридинами(хинолинами) [1, 5] указывает на то, что в строение молекул соединений **3** вносит свой вклад биполярная резонансная форма **5**.



Понижение частоты колебаний кетогруппы 1633–1656 см<sup>-1</sup> [6] говорит о высокой доле сопряжения в  $\alpha,\beta$ -непредельном кетонном фрагменте. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдается смещение сигнала олефинового протона в слабые поля при 7.67–8.03 м. д., что также свидетельствует о сопряжении двойной связи и кетогруппы. В целом же спектры ЯМР <sup>1</sup>H не противоречат предложенному строению молекул **3**, хотя основная часть сигналов перекрывается в области резонанса ароматических протонов при 6.71–8.21 м. д.

На основании данных РСА (вынужденный укороченный невалентный внутримолекулярный контакт C(7)...C(21) [2,797(4)Å] [4]) и спектральных исследований (перераспределение электронных плотностей в молекуле **3**) с большой вероятностью можно было предположить дальнейшую циклизацию соединений **3** в индолизины **6**. Действительно, кратковременное кипячение соединений **3c,g,i** в уксусной кислоте привело к получению (с небольшими выходами из-за довольно высокой их растворимости) 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизинов **6a-c** (путь А). В табл. 3 приведены данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H и характеристики этих соединений.



Индолизины **6a-c** были получены также встречным синтезом из солей пиридиния **1a-c** и динитрила малоновой кислоты (путь Б) [7].

Характеристика и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a–c**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (из этанола)	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , δ, м. д.	Выход, %. А/Б
		С	Н	N			
<b>6a</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	<u>73.58</u> 73.55	<u>4.22</u> 4.24	<u>16.04</u> 16.08	161–163	5.66 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 6.98 (1H, м, 7-Н); 7.50 (2H, д. д, 5-, 6-Н); 7.58 (5H, с, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.16 (1H, д, 8-Н)	32/90
<b>6b</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}$	<u>56.52</u> 56.49	<u>2.99</u> 2.96	<u>12.33</u> 12.35	192–194	5.92 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 7.00 (1H, м, 7-Н); 7.55 (2H, д. д, 5-, 6-Н); 7.68 (4H, д. д, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.17 (1H, д, 8-Н)	43/94
<b>6c</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}$	<u>65.01</u> 64.98	<u>3.44</u> 3.41	<u>14.17</u> 14.21	199–201	5.88 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 6.97 (1H, д. т, 7-Н); 7.48 (2H, д. д, 5-, 6-Н); 7.60 (4H, с, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.14 (1H, д, 8-Н)	41/96

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений сняты на приборе ИКС-29 (в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100.13 МГц (внутренний эталон ТМС). В качестве растворителя был использован коммерческий ДМСО- $d_6$  без дополнительной очистки. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон–гексан, 3:5).

**1-(2-Арилвинил-1-ароил)-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридины (3a–j).** К суспензии 2.5 ммоль соли **1** и 2.5 ммоль неперделного нитрила **2** в 15–20 мл этанола при перемешивании добавляют 0.7 мл (5.0 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают в течение 3 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. В случае необходимости перекристаллизовывают из подходящего растворителя. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1, 2.

**2-Амино-3-ароил-1-цианоиндолизины (6a–c).** А. Раствор 1.0 ммоль 1,2-дигидропиридина **3** в 5 мл уксусной кислоты кипятят в течение 5 мин и оставляют на 1 сут при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном.

Б. К суспензии 5.0 ммоль соли **1** и 0.4 г (6.0 ммоль) малононитрила в 15 мл этанола добавляют 1.4 мл (10.0 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают в течение 1 ч при 20 °С, помещают на 1 сут в холодильник и образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Продукт перекристаллизовывают из этанола. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 3.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, Г. Е. Хорошилов, А. М. Шестопапов, В. Н. Нестеров, В. Е. Шкловер, В. П. Литвинов, Ю. Т. Стручков, О. М. Нефедов, *ЖОрХ*, **27**, 299 (1991).
2. И. А. Аитов, В. Н. Нестеров, Ю. А. Шаранин, Ю. Т. Стручков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 434 (1996).
3. И. А. Аитов, Г. Э. Хорошилов, *Тез. доп. Українська конференція "Хімія азотвмісних гетероциклів"*, Харків, 1997, 46.
4. В. Н. Нестеров, *Изв. АН, Сер.хим.*, 181 (1998).
5. А. И. Михалев, М. Е. Коншин, М. И. Вахрин, *ХГС*, 519 (1996).
6. *Органикум*, Мир, Москва, 1992, **1**, 487.
7. Н. Pauls, F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, **110**, 1294 (1977).

*Луганский государственный педагогический  
университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 348011, Украина  
e-mail: kgb@lgpi.lugansk.ua*

*Поступило в редакцию 11.10.99*