

К. А. Фролов\*, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, **В. П. Литвинов<sup>а</sup>**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
4-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-6-ОКСО-3,5-ДИЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-  
ПИРИДИН-2-СЕЛЕНОЛАТОВ ТРИЭТИЛАММОНИЯ**

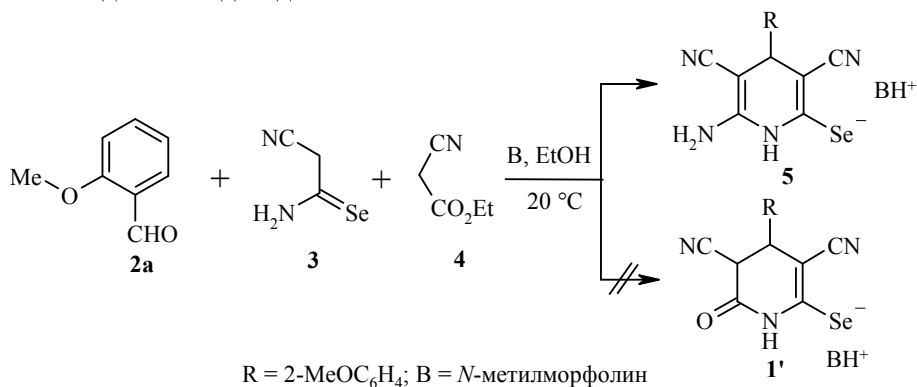
Взаимодействие (гетеро)ароматических альдегидов, цианоселеноацетамида и 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразола в присутствии триэтиламина приводит к образованию смеси *цис*- и *транс*-диастереомеров 4-арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолатов триэтиламмония. Полученные селенолаты взаимодействуют с алкилгалогенидами с образованием соответствующих селенидов.

**Ключевые слова:** (гетеро)ароматические альдегиды, 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразол, тетрагидропиридин-2-селенолаты, цианоселеноацетамид, гетероциклизация.

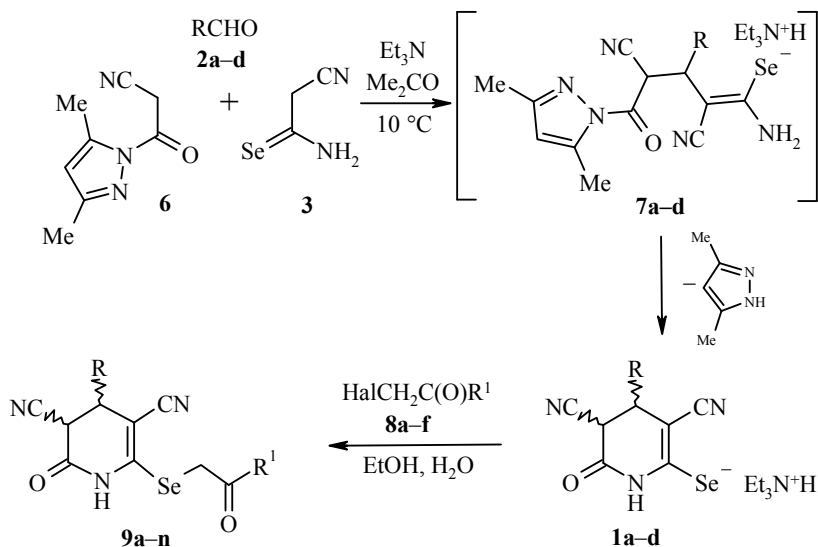
Несмотря на высокую токсичность многих соединений селена, на основе селенсодержащих гетероциклов получен ряд эффективных лекарственных препаратов, изготовлены сверхпроводящие материалы и красители [1, 2]. Селенсодержащие пиридины в силу ограниченного набора методов получения остаются до настоящего времени малоизученной группой органических соединений [3, 4], а информация о синтезе тетрагидропиридиновых аналогов в литературе представлена единичными примерами [5].

Ранее нами были разработаны удобные способы получения полифункциональных реагентов – 4-арил-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатов *N*-метилморфолина, основанные на взаимодействии ароматических альдегидов с цианотиоацетамидом и циануксусным эфиром или 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразолом [6–8]. В данной работе изучена возможность применения указанных подходов для получения 4-арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолатов триэтиламмония **1a–d**.

Установлено, что при взаимодействии 2-метоксибензальдегида (**2a**) с цианоселеноацетамидом (**3**) и циануксусным эфиром **4** в присутствии *N*-метилморфолина вместо ожидаемого селенолата **1'** образуется известный 6-амино-4-(2-метоксифенил)-3,5-дициано-1,4-дигидропиридин-2-селенолат (**5**) [9] с выходом 39% в результате конкурирующего процесса конденсации 2 экв. селеноамида **3** с альдегидом **2a**.



Синтез селенолатов **1a–d** удалось осуществить, заменив циануксусный эфир **4** более активным цианоацетилирующим агентом – 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразолом (**6**). Так, альдегиды **2a–d**, цианоселеноацетамид (**3**) и соединение **6** в присутствии избытка триэтиламина в ацетоне вступают в многокомпонентную каскадную гетероциклизацию с образованием производных тетрагидропиридин-2-селенолатов триэтиламмония **1a–d** с выходами 26–53%.



**1a, 2a, 9a** R = 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1b, 2b, 9b–f** R = 2-фурил; **1c, 2c, 9g,h** R = 2-тиенил; **1d, 2d, 9i–n** R = Ph;  
**8a, 9b,i** R<sup>1</sup> = OMe; **8b, 9j** R<sup>1</sup> = OEt; **8c, 9a,c,g,k** R<sup>1</sup> = Ph; **8d, 9d,h,l** R<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**8e, 9e,m** R<sup>1</sup> = PhNH; **8f, 9f,n** R<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH; **8a,b,e,f** Hal = Cl; **8c,d** Hal = Br;

Предположительно, интермедиатами в данной реакции выступают соответствующие аддукты Михаэля **7a–d**. Кратковременное нагревание соединений **1a–d** с эквимолярным количеством алкилгалогенидов **8a–f** приводит к образованию соответствующих селенидов **9a–n** с выходами от 24 до 96%. Установлено, что селенолаты **1a–d** и их производные **9a–n** существуют как смесь диастереомеров с взаимной *цис*- и *транс*-ориентацией (гет)арильного заместителя при С-4 и цианогруппы при С-5 пиридинового цикла в различных соотношениях.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **1a–d** и **9a–n** протоны Н-4 и Н-5 *цис*-диастереомеров обнаруживаются в виде двух дублетов с КССВ 6.1–8.2 Гц или уширенного синглета, тогда как соответствующие протоны *транс*-диастереомеров имеют КССВ 11.5–13.0 Гц.

ИК спектры селенолатов **1a–d** характеризуются присутствием слабой полосы поглощения несопряжённой группы 5-CN в области 2260–2265 см<sup>-1</sup> и интенсивной полосы поглощения сопряжённой группы 3-CN в области 2175–2215 см<sup>-1</sup>. Спектральные данные соединений **1a–d** находятся в хорошем соответствии с результатами, описанными в работах [8, 10] на примере соответствующих серосодержащих аналогов. Следует указать, что разработанный нами метод является пока единственным способом получения 4-арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолатов, поскольку предпринятые ранее попытки [11] приводили к образованию только продуктов их дегидрирования – 4-арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,6-дигидропиридин-2-селенолатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29 (в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ соединения **5** проводили на приборе Carlo-Erba 1106 elemental analyser, анализ остальных соединений – на приборе Perkin-Elmer C,H,N-analyser. Контроль за чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода, УФ детектор. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Все синтезы проведены в атмосфере аргона.

**4-Арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолаты триэтиламмония (1a–d)** (общая методика). Смесь 1.0 ммоль соответствующего альдегида **2a–d**, 1.47 г (1.0 ммоль) свежеприготовленного цианоселеноацетамида (**3**) [12], 2 мл ацетона и 1 капля триэтиламина перемешивают 10 мин при 10 °С, затем добавляют 1.67 г (1.0 ммоль) 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразола (**6**) и затем 2 мл (1.5 ммоль) триэтиламина по каплям. Полученную смесь перемешивают 30 мин при охлаждении на ледяной бане и оставляют на 12 ч в холодильнике (3–4 °С). Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и гексаном.

**4-(2-Метоксифенил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (1a)**. Выход 2.34 г (53%). Жёлтое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 146–148 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1700 (C=O), 2190 и 2260 ( $2\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3180 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 1:2): 1.22 (9H, т,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 3.00 (6H, к,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 3.78–3.86 (3H, м, OCH<sub>3</sub>); 4.28 (0.33H, уш. с, *цис*-4-CH); 4.43 (0.67H, д,  $^3J = 12.2$ , *транс*-4-CH); 4.65 (0.67H, д,  $^3J = 12.2$ , *транс*-5-CH); 4.77 (0.33H, уш. с, *цис*-5-CH); 6.92–7.37 (4H м, H Ar); 10.63 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 54.96; H 6.11; N 2.76.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ . Вычислено, %: C 55.42; H 6.05; N 12.93.

**6-Оксо-4-(2-фурил)-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (1b)**. Выход 1.53 г (41%). Светло-жёлтое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 149–151 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1695 (C=O), 2175 и 2265 ( $2\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3150 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 1:3): 1.07 (9H, т,  $^3J = 6.9$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 2.67 (6H, к,  $^3J = 6.9$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 4.28 (0.25H, уш. с, *цис*-4-CH); 4.43 (0.75H, уш. с, *транс*-4-CH); 4.66 (0.75H, уш. с, *транс*-5-CH); 4.75 (0.25H, уш. с, *цис*-5-CH); 6.37–6.51 (2H, м, *цис*- и *транс*-3,4-CH фурил); 7.52 (0.75H, уш. с, *транс*-5-CH фурил); 7.58 (0.25H, уш. д,  $^3J = 6.3$ , *цис*-5-CH фурил); 10.77 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 51.39; H 5.67; N 14.16.  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ . Вычислено, %: C 51.91; H 5.64; N 14.24.

**6-Оксо-4-(2-тиенил)-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (1c)**. Выход 1.75 г (43%). Жёлто-зелёное мелкокристаллическое вещество, т. пл. 153–155 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1695 (C=O), 2190 и 2263 ( $2\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3148 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 3:2): 1.15 (9H, т,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 2.89 (6H, к,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 4.29 (0.4H, д,  $^3J = 11.1$ , *транс*-4-CH); 4.37 (0.6H, уш. с, *цис*-4-CH); 4.48 (0.4H, д,  $^3J = 11.1$ , *транс*-5-CH); 4.73 (0.6H, уш. с, *цис*-5-CH); 6.97–7.38 (3H, м, H тиенил); 10.33 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 49.61; H 5.45; N 13.51.  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_3\text{OSSe}\cdot\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ . Вычислено, %: C 49.87; H 5.42; N 13.68.

**6-Оксо-4-фенил-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолат триэтиламмония (1d)**. Выход 1.05 г (26%). Жёлтое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 155–157 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705 (C=O), 2200 и 2215 (плечо), 2260 ( $2\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3140 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 1:1): 1.15 (9H, т,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 2.95 (6H, к,  $^3J = 6.9$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); 3.91 (0.5H, уш. с, *цис*-4-CH); 4.02 (0.5H, д,  $^3J = 10.5$ , *транс*-4-CH); 4.29 (0.5H, д,  $^3J = 10.5$ , *транс*-5-CH); 4.69 (0.5H, уш. с, *цис*-5-CH); 7.21–7.46 (5H, м, H Ph); 9.65 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 56.13; H 6.08; N 13.70.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{OSSe}\cdot\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ . Вычислено, %: C 56.57; H 6.00; N 13.89.

**6-Амино-4-(2-метоксифенил)-3,5-дициано-1,4-дигидропиридин-2-селенолат *N*-метилморфолина (5).** Смесь 1.63 мл (1.36 ммоль) 2-метоксибензальдегида (**2a**), 2 г (1.36 ммоль) цианоселеноацетамида (**3**) и 1–2 капли *N*-метилморфолина в 20 мл этанола перемешивают при 20 °С 10 мин, потом добавляют 1.45 мл (1.36 ммоль) циануксусного эфира **4** и 1.9 мл (2 ммоль) *N*-метилморфолина по каплям. Полученную смесь перемешивают 30 мин и оставляют на 12 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и гексаном. Выход 2.27 г (39%). Бордовое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 170–172 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2180, 2190 (2  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3255, 3315, 3420 (NH,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.40 (3H, с, NMe); 2.64 (4H, м,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.70 (4H, м,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.86 (3H, с, OMe); 4.85 (1H, с, 4-CH); 5.74 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ); 6.85–7.27 (4H, м, H Ar); 9.27 (1H, с, NH). Найдено, %: C 52.84; H 5.39; N 16.04.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_1\text{Se}\cdot\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 52.78; H 5.36; N 16.20.

**4-Арил-2-оксо-6-[(2-оксо-2-фенилэтил)селено]-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрилы 9a–n** (общая методика). Смесь 1 ммоль соответствующего селенолата **1a–d** и 1 ммоль соответствующего алкилгалогенида **8a–f** в 30 мл 70% водного этанола кипятят 1–2 мин и быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Реакционную смесь оставляют на 24 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном, получают соответствующий селенид **9** в аналитически чистом виде. При необходимости образец перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

**4-(2-Метоксифенил)-2-оксо-6-[(2-оксо-2-фенилэтил)селено]-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9a).** Выход 0.2 г (48%). Жёлто-зелёное мелкокристаллическое вещество, т. пл. 61–63 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1710 (C=O), 2220, 2270 (2 $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3135 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 4:3): 3.80 (0.57H, с, *цис*-OMe); 3.88 (0.43H, с, *транс*-OMe); 4.42 (0.57H, д,  $^3J = 8.2$ , *цис*-4-CH); 4.42 (0.43H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-4-CH); 4.56 (0.43H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-3-CH); 4.67–4.81 (2.57H, м, *цис*-3-CH,  $\text{SeCH}_2$ ); 6.95–8.03 (9H, м, H Ar); 10.90 (0.57H, с, *цис*-NH); 11.04 (0.43H, с, *транс*-NH). Найдено, %: C 58.25; H 3.84; N 9.27.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: C 58.67; H 3.80; N 9.33.

**Метил-[[6-оксо-4-(2-фурил)-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил]селено]ацетат (9b).** Выход 0.16 г (47%). Светло-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. 150–152 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1710 (C=O), 2210, 2270 (2 $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3150 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 2:5): 3.67 (0.71H, с, *транс*-OMe); 3.72 (0.29H, с, *цис*-OMe); 3.80–3.90 (2H, м,  $\text{SeCH}_2$ ); 4.42 (0.29H, м, *цис*-4-CH); 4.55 (0.71H, м, *транс*-4-CH); 4.64 (0.71H, м, *транс*-5-CH); 4.81 (0.29H, м, *цис*-5-CH); 6.39–6.48 (2H, м, H-3,4 фурил); 7.55 (0.71H, уш. д,  $^3J = 5.9$ , *транс*-H-5 фурил); 7.60 (0.29H, уш. д,  $^3J = 5.9$ , *цис*-H-5 фурил); 11.12 (0.71H, с, *транс*-NH); 11.14 (0.29H, с, *цис*-NH). Найдено, %: C 45.91; H 3.07; N 11.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{Se}$ . Вычислено, %: C 46.17; H 3.04; N 11.54.

**2-Оксо-6-[(2-оксо-2-фенилэтил)селено]-4-(2-фурил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9c).** Выход 0.18 г (45%). Белое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 197–199 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1725 (C=O), 2205, 2260 (2 $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3135 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 2:1): 4.38 (0.67H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-4-CH); 4.53 (0.33H, д,  $^3J = 12.2$ , *транс*-4-CH); 4.61 (0.33H, д,  $^3J = 12.2$ , *транс*-3-CH); 4.79 (0.67H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-3-CH); 4.70–4.83 (2H, м,  $\text{SeCH}_2$ ); 6.38–7.64 (6H, м, H-3,4,5 Ph и H-3,4,5 фурил); 7.99 (2H, уш. д,  $^3J = 7.8$ , H-2,6 Ph); 11.04 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 55.31; H 3.22; N 10.17.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: C 55.62; H 3.19; N 10.24.

**6-[[2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтил]селено]-2-оксо-4-(2-фурил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9d).** Выход 0.24 г (59%). Белое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 193–195 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1712 (C=O), 2205, 2260 (2 $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3120 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 2:1): 2.44 (3H, уш. с, 4- $\text{CH}_3$ ); 4.37 (0.67H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-4-CH); 4.52

(0.33H, д,  $^3J = 12.1$ , *транс*-4-CH); 4.59 (0.33H, д,  $^3J = 12.1$ , *транс*-3-CH); 4.67–4.80 (2.67H, м, SeCH<sub>2</sub>, *цис*-3-CH); 6.39–6.48 (2H, м, Н-3,4 фурил); 7.29 (2H, м, Н-3,5 Ar); 7.53 (0.67H, м, *цис*-Н-5 фурил); 7.58 (0.33H, м, *транс*-Н-5 фурил); 7.90 (2H, м, Н-2,6 Ar); 11.02 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 56.26; Н 3.59; N 9.86. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Se. Вычислено, %: С 56.61; Н 3.56; N 9.90.

**2-{{6-Оксо-4-(2-фурил)-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил}селено}-N-фенилацетамид (9e).** Выход 0.28 г (68%). Светло-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. 188–190 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O), 2200, 2265 (2C≡N), 3135, 3400 (2NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 5:2): 3.85–4.01 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.42 (0.71H, д,  $^3J = 6.7$ , *цис*-4-CH); 4.63 (0.29H, д,  $^3J = 12.5$ , *транс*-4-CH); 4.67 (0.29H, д,  $^3J = 12.5$ , *транс*-5-CH); 4.87 (0.71H, д,  $^3J = 6.7$ , *цис*-5-CH); 6.39 (1.42H, уш. с, *цис*-Н-3,4 фурил); 6.43 (0.29H, м) и 6.49 (0.29H, м, *транс*-Н-3,4 фурил); 7.04–7.59 (6H, м, Н-5 фурил, Н Ph); 10.33 (0.71H, с, *цис*-NHPh); 10.36 (0.29H, с, *транс*-NHPh); 11.38 (0.71H, с, *цис*-NH); 11.42 (0.29H, с, *транс*-NH). Найдено, %: С 53.12; Н 3.35; N 13.06. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Se. Вычислено, %: С 53.66; Н 3.32; N 13.17.

**N-(4-Метилфенил)-2-{{6-оксо-4-(2-фурил)-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил}селено}ацетамид (9f).** Выход 0.25 г (60%). Светло-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. 199–201 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 2205, 2260 (2C≡N), 3165, 3375 (2NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 2:1): 2.31 (3H, уш. с, 4-CH<sub>3</sub>); 3.81–3.98 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.39 (0.67H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-4-CH); 4.60 (0.66H, уш. с, *транс*-4-CH, *транс*-5-CH); 4.84 (0.67H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-5-CH); 6.38 (1.34H, уш. с, *цис*-Н-3,4 фурил); 6.42 (0.33H, м) и 6.46 (0.33H, м, *транс*-Н-3,4 фурил); 7.06–7.46 (4H, м, Н Ar); 7.52 (0.67H, уш. с, *цис*-Н-5 фурил); 7.56 (0.33H, уш. с, *транс*-Н-5 фурил); 10.22 (0.67H, с, *цис*-NH Ar); 10.25 (0.33H, с, *транс*-NH Ar); 11.43 (0.67H, с, *цис*-NH); 11.50 (0.33H, с, *транс*-NH). Найдено, %: С 53.92; Н 3.71; N 12.61. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Se. Вычислено, %: С 54.68; Н 3.67; N 12.75.

**2-Оксо-6-[(2-оксо-2-фенилэтил)селено]-4-(2-тиенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9g).** Выход 0.40 г (96%). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 195–197 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1718 (C=O), 2200, 2260 (2C≡N), 3140 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 3:1): 4.54 (0.25H, д,  $^3J = 11.7$ , *транс*-4-CH); 4.62 (0.75H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-4-CH); 4.75 (0.25H, д,  $^3J = 11.7$ , *транс*-3-CH); 4.72–4.92 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.87 (0.75H, д,  $^3J = 6.6$ , *цис*-3-CH); 7.02–7.17 (2H, м, Н-3,4 тиенил); 7.42 (0.75H, м, *цис*-CH-5 тиенил); 7.46 (0.25H, м, *транс*-CH-5 тиенил); 7.51–8.03 (5H, м, Н Ph); 11.15 (0.25H, с, *транс*-NH); 11.20 (0.75H, с, *цис*-NH). Найдено, %: С 53.17; Н 3.11; N 9.79. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SSe. Вычислено, %: С 53.52; Н 3.07; N 9.86.

**6-{{2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтил}селено}-2-оксо-4-(2-тиенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9h).** Выход 0.33 г (76%). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 200–202 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O), 2204, 2265 (2C≡N), 3180 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 5:2): 2.43 (3H, м, CH<sub>3</sub>); 4.48 (0.29H, д,  $^3J = 11.7$ , *транс*-4-CH); 4.57 (0.71H, д,  $^3J = 6.1$ , *цис*-4-CH); 4.69–4.83 (2.29H, м, *транс*-3-CH, SeCH<sub>2</sub>); 4.85 (0.71H, д,  $^3J = 6.1$ , *цис*-4-CH); 7.01–7.15 (2H, м, Н-3,4 тиенил); 7.29 (2H, уш. д,  $^3J = 8.3$ , Н-3,5 Ar); 7.37–7.43 (1H, м, Н-5 тиенил); 7.89 (1.42H, д,  $^3J = 8.3$ , *цис*-Н-2,6 Ar); 7.90 (0.58H, д,  $^3J = 8.3$ , *транс*-Н-2,6 Ar); 11.10 (0.29H, с, *транс*-NH); 11.14 (0.71H, с, *цис*-NH). Найдено, %: С 54.16; Н 3.47; N 9.46. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SSe. Вычислено, %: С 54.55; Н 3.43; N 9.54.

**Метил-[(3,5-дициано-6-оксо-4-фенил-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил)селено]ацетат (9i).** Выход 0.2 г (54%). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 178–180 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 2205, 2270 (2C≡N), 3150 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 1:1): 3.67 (1.5H, с, *цис*-OCH<sub>3</sub>); 3.73 (1.5H, с, *транс*-OCH<sub>3</sub>); 3.83–3.90 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.24 (0.5H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-4-CH); 4.35 (0.5H, д,  $^3J = 11.5$ , *транс*-4-CH); 4.55 (0.5H, д,  $^3J = 11.5$ , *транс*-5-CH);

4.86 (0.5H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-5-CH); 7.23–7.44 (5H, м, H Ph); 11.11 (0.5H, с, *цис*-NH); 11.14 (0.5H, с, *транс*-NH). Найдено, %: С 50.64; Н 3.54; N 11.13. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Se. Вычислено, %: С 51.35; Н 3.50; N 11.23.

**Этил-[(6-оксо-4-фенил-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил)селено]ацетат (9j).** Выход 0.09 г (24%). Белое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 154–156 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O), 2200, 2265 (2C≡N), 3180 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 5:4): 1.25 (1.65H, т,  $^3J = 7.1$ , *цис*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.30 (1.35H, т,  $^3J = 7.1$ , *транс*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.82–3.90 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.12 (1.1H, к,  $^3J = 7.1$ , *цис*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.22 (0.9H, к,  $^3J = 7.1$ , *транс*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.25 (0.55H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-4-CH); 4.35 (0.45H, д,  $^3J = 12.5$ , *транс*-4-CH); 4.56 (0.45H, д,  $^3J = 12.5$ , *транс*-5-CH); 4.85 (0.55H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-5-CH); 7.23–7.45 (5H, м, H Ph); 11.12 (0.45H, с, *транс*-NH); 11.14 (0.55H, с, *цис*-NH). Найдено, %: С 52.11; Н 3.93; N 10.78. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Se. Вычислено, %: С 52.59; Н 3.89; N 10.82.

**2-Оксо-6-[(2-оксо-2-фенилэтил)селено]-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9k).** Выход 0.24 г (58%). Белое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 195–197 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O), 2207, 2265 (2C≡N), 3148 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 6:5): 4.23 (0.55H, д,  $^3J = 7.1$ , *цис*-4-CH); 4.33 (0.45H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-4-CH); 4.55 (0.45H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-3-CH); 4.72–4.88 (2.55H, м, *цис*-3-CH, SeCH<sub>2</sub>); 7.24–8.04 (10H, м, H Ph); 11.11 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 59.63; Н 3.63; N 9.89. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 60.01; Н 3.60; N 10.00.

**6-[[2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтил]селено]-2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбонитрил (9l).** Выход 0.32 г (74%). Белое мелкокристаллическое вещество, т. пл. 205–207 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1717 (C=O), 2202, 2265 (2C≡N), 3150 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 6:5): 2.44 (3H, уш. с, CH<sub>3</sub>); 4.23 (0.55H, д,  $^3J = 7.1$ , *цис*-4-CH); 4.32 (0.45H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-4-CH); 4.54 (0.45H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-3-CH); 4.68–4.84 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.86 (0.55H, д,  $^3J = 7.1$ , *цис*-3-CH); 7.24–7.93 (9H, м, H Ar); 11.07 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 60.41; Н 3.98; N 9.57. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 60.83; Н 3.94; N 9.67.

**2-[(6-Оксо-4-фенил-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил)селено]-N-фенилацетамид (9m).** Выход 0.31 г (74%). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 207–209 °С (AcOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1745 (C=O), 2202, 2260 (2C≡N), 3150, 3430 (2NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 7:6): 3.88–4.06 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.26 (0.54H, д,  $^3J = 7.0$ , *цис*-4-CH); 4.38 (0.46H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-4-CH); 4.64 (0.46H, д,  $^3J = 13.0$ , *транс*-5-CH); 4.95 (0.54H, д,  $^3J = 7.0$ , *цис*-5-CH); 7.04–7.62 (10H, м, H Ph); 10.35 (0.54H, с, *цис*-NHPh); 10.37 (0.46H, с, *транс*-NHPh); 11.42 (0.46H, с, *транс*-NH); 11.44 (0.54H, с, *цис*-NH). Найдено, %: С 57.36; Н 3.74; N 12.79. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 57.94; Н 3.70; N 12.87.

**N-(4-Метилфенил)-2-[(6-оксо-4-фенил-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-ил)селено]ацетамид (9n).** Выход 0.31 г (70%). Светло-жёлтое кристаллическое вещество, т. пл. 206–208 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O), 2205, 2260 (2C≡N), 3148, 3400 (2NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров ~ 10:9): 2.32 (1.59H, с, *цис*-CH<sub>3</sub>); 2.33 (1.41H, с, *транс*-CH<sub>3</sub>); 3.85–4.02 (2H, м, SeCH<sub>2</sub>); 4.21 (0.53H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-4-CH); 4.32 (0.47H, д,  $^3J = 12.7$ , *транс*-4-CH); 4.56 (0.47H, д,  $^3J = 12.7$ , *транс*-5-CH); 4.89 (0.53H, д,  $^3J = 6.9$ , *цис*-5-CH); 7.07–7.50 (9H, м, H Ar); 10.24 (0.53H, с, *цис*-NHPh); 10.26 (0.47H, с, *транс*-NHPh); 11.48 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 58.47; Н 4.08; N 12.32. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 58.80; Н 4.04; N 12.47.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *Успехи химии*, **66**, 1025 (1997).
2. В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2123 (1998).
3. С. Г. Кривоколыско, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1997.

4. В. Д. Дяченко, Дис. докт. хим. наук, Москва, 1998.
5. В. Д. Дяченко, А. Е. Митрошин, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1235 (1996). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **32**, 1058 (1996).]
6. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2397 (2007).
7. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **138**, 607, (2007).
8. С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 525 (2001). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **37**, 477 (2001).]
9. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1413 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1142 (2010).]
10. С. Г. Кривоколыско, Дис. докт. хим. наук, Москва, 2001.
11. Э. Б. Русанов, В. П. Литвинов, А. В. Туров, *Укр. хим. журн.*, **56**, 408 (1990).
12. V. P. Litvinov, V. Yu. Mortikov, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, *Synthesis*, 98 (1985).

Лаборатория "ХимЭкс",  
Восточноукраинский национальный  
университет им. В. Даля,  
кв. Молодежный, 20а, Луганск 91034, Украина  
e-mail: ka.frolov@ukr.net

Поступило 19.08.2010

<sup>a</sup> Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 117913, Россия