

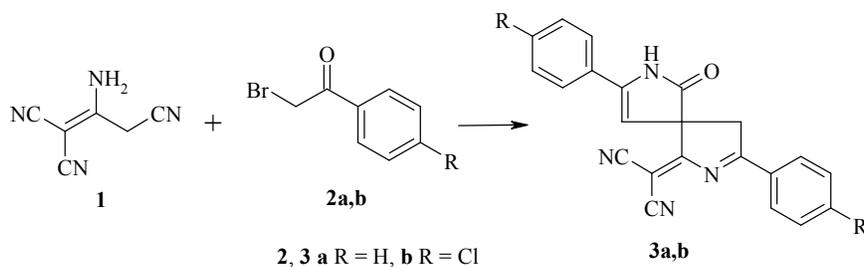
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕОЖИДАННЫЙ СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – 2-(3,8-ДИАРИЛ-6-ОКСО-2,7-ДИАЗАСПИРО[4.4]НОНА-2,8-ДИЕН-1-ИЛИДЕН)МАЛОНОНИТРИЛА

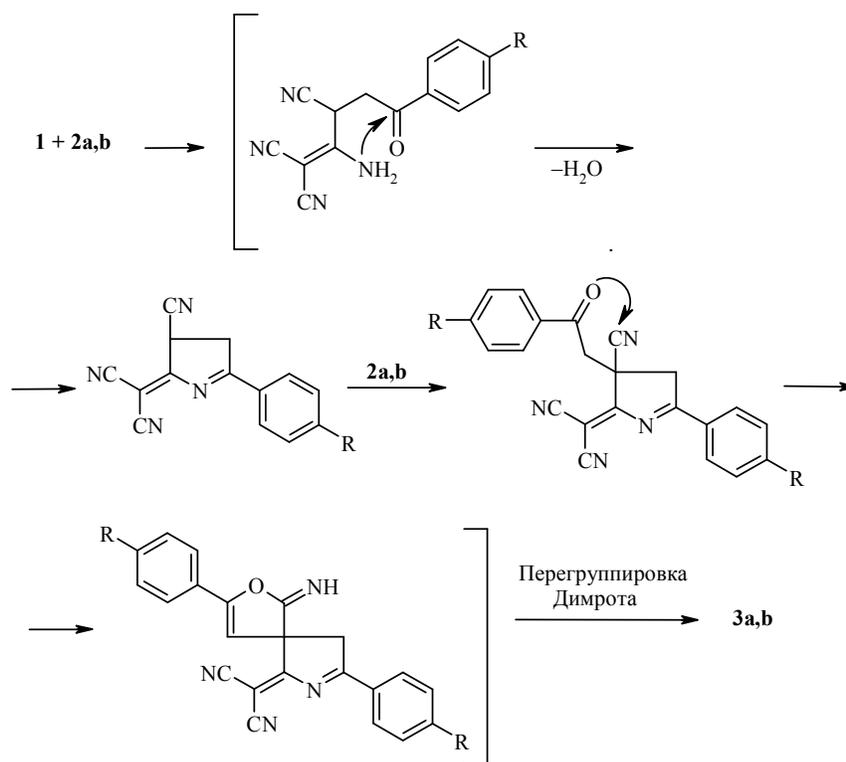
Ключевые слова: 2-амино-1,1,3-трициано-1-пропен, 2-(3,8-диарил-6-оксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нона-2,8-диен-1-илиден)малононитрилы, фенацилбромиды, алкилирование.

2-Амино-1,1,3-трициано-1-пропен (**1**), образующийся при димеризации малононитрила в щелочной среде [1], используется в органическом синтезе преимущественно в качестве СН-кислотного компонента при получении функционализированных пиридинов [2–5].

Впервые показано, что при алкилировании соединения **1** фенацилбромиды **2a,b** в ДМФА в щелочной среде образуются ранее неизвестные 2-(3,8-диарил-6-оксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нона-2,8-диен-1-илиден)малононитрилы **3a,b**.



В настоящее время исследуются механизм найденной реакции, границы её применимости и химико-биологические свойства синтезированных соединений **3a,b**. Предположительно механизм реакции можно представить следующей схемой:



ИК спектры записаны на приборе Perkin–Elmer FIR Spectrum One в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Bruker DR-500 (500 МГц) в растворе ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Спектр ЯМР ¹³C соединения **3b** зарегистрирован на спектрометре Varian VXR-300 (75 МГц) в растворе ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Crommas GC/MS-Hewlett-Packard 5890/5972 (ХИ, 70 эВ), колонка HP-5 MS в растворе CH₂Cl₂. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан, 3 : 5, проявители – пары иода и УФ облучение. Температуры плавления определялись на блоке Кофлера.

2-(6-Оксо-3,8-дифенил-2,7-дiazаспиро[4.4]нона-2,8-диен-1-илиден)малонитрил (3a). К перемешиваемому раствору 1.32 г (10 ммоль) димера малонитрила **1** в 20 мл ДМФА при перемешивании последовательно прибавляют 11.2 мл (20 ммоль) 10% водного раствора КОН и 4.0 г (20 ммоль) фенацилбромида (**2a**), перемешивают 2 ч и разбавляют равным объёмом воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и гексаном. Выход 2.63 г (75%), т. пл. 244–246 °С (из AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3332 (NH), 2228 (C≡N), 1682 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 4.95 (2H, с, CH₂); 7.14 (1H, с, H-9); 7.37 (1H, т, *J* = 7.5, H Ph); 7.48 (2H, т, *J* = 7.5, H Ph); 7.63 (2H, т, *J* = 8.0, H Ph); 7.75 (3H, м, H Ph); 8.09 (2H, д, *J* = 7.0, H Ph); 12.62 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 349 [M–H]⁺ (100), 322 [M–H–HCN]⁺ (18). Найдено, %: С 75.33; Н 3.98; N 15.81. С₂₂H₁₄N₄O. Вычислено, %: С 75.42; Н 4.03; N 15.99.

2-[6-Оксо-3,8-ди(4-хлорфенил)-2,7-дiazаспиро[4.4]нона-2,8-диен-1-илиден]-малонитрил (3b) получают аналогично соединению **3a** при использовании 4.66 г (20 ммоль) 4-хлорфенилбромидом (**2b**). Выход 3.31 г (79%), т. пл. 228–230 °С (из бутанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3306 (NH), 2226 (C≡N), 1692 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.96 (2H, с, CH_2); 7.21 (1H, с, H-9); 7.58 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.75 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.81 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.13 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 12.76 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.67; 44.74; 94.67; 111.96; 113.49; 114.72; 126.20; 127.61; 129.25; 129.46; 129.66; 130.75; 133.28; 133.82; 134.63; 140.05; 192.73. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 417 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 62.88; H 2.74; N 13.15. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 63.02; H 2.88; N 13.36.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Mittelbach, *Monatsh. Chem.*, **116**, 689 (1985).
2. Ю. А. Шаранин, С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, *ЖОрХ*, **30**, 581 (1994).
3. A. A. Fadda, H. M. Refat, *Monatsh. Chem.*, **130**, 1487 (1999).
4. A. M. M. El-Saghier, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **177**, 1213 (2002).
5. G. E. N. Elgemeie, N. Hanfy, H. Hopf, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.*, **C54**, 820 (1998).

В. Д. Дяченко

Луганский национальный университет
им. Тараса Шевченко, ул. Оборонная, 2,
Луганск 91011, Украина
e-mail: chem@luguniv.edu.ua

Поступило 11.05.2011