



*На правах рукописи*

**КАРПОВ**  
**Сергей Владимирович**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3-  
ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ НАТРИЯ С ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ**

02. 00. 03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

12 АПР 2012

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Насакин Олег Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Митрасов Юрий Никитич

кандидат химических наук  
Немтарев Андрей Владимирович

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Защита диссертации состоится «26» апреля 2012 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова.

Автореферат разослан «24» марта 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

 Казымова М. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Замещенные 1,1,3,3-тетрацианопропениды представляют собой стабильные соли сильных органических кислот, отрицательный заряд в анионах которых делокализован между атомами углерода пропенильного скелета и четырьмя цианогруппами. Вследствие этого, известные 1,1,3,3-тетрацианопропениды, содержащие во втором положении пропенильного скелета алкильный, арильный, либо гетероциклический заместитель являются малоактивными в реакциях с нуклеофильными реагентами, за исключением взаимодействия с галогеноводородами, протекающего в сильноокислых средах и приводящего к образованию соответствующих 4-замещенных 2-амино-6-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрилов. Значительно расширяет синтетический потенциал тетрацианозамещенных пропенидов введение в положение 2 функциональной группы, также реакционноспособной по отношению к нуклеофильным и электрофильным атакам (ацильной, ароильной). В этом случае общее направление протекания реакции будет определяться координатами преимущественной атаки реагента (по одной из цианогрупп, по атому углерода пропенильного скелета, либо по карбонильной группе) и гетероциклизации образующегося интермедиата, что позволяет, варьируя условия проведения процессов, вовлекать соединения такого рода в направленные превращения и синтезировать в одну стадию большое количество разнообразных гетероциклических структур, в т.ч. и обладающих потенциальным биологически активным действием.

Диссертационная работа выполнена по плану научно-исследовательских работ кафедры органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова, и в рамках госконтракта № 16.740.11.0335 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

**Цель работы.** Целью настоящего диссертационного исследования является разработка эффективных препаративных методов получения устойчивых солей - 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов (АТЦП) щелочных металлов, а также изучение закономерностей протекания их взаимодействия с галогеноводородами в зависимости от условий проведения реакции, типа галогеноводорода и химической природы ацильного, либо ароильного заместителя.

**Научная новизна.** Усовершенствована методика синтеза и выделения 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия, что сделало их легко доступными реагентами, образующимися с выходами, близкими к количественному. Разработан препаративный метод получения ранее неизвестных 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов.

Впервые систематически исследована реакционная способность АТЦП по отношению к фторо-, хлоро-, бром- и иодоводороду в различных

условиях. Показано образование ранее неизвестных производных дигидрофурана, пиридина и конденсированных гетероциклических структур, в зависимости от используемого растворителя, типа галогена и химической природы ацильного либо ароильного заместителя в анионе АТЦП. Показано влияние растворителя на направление взаимодействия 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия (АТЦП) с галогеноводородами. Предложена гипотеза о существовании протолитического равновесия в присутствии галогеноводородов в растворах АТЦП между их анионами и двумя протонированными формами – цвиттер-ионной и свободной С-Н – кислоты, и о влиянии на него диэлектрической проницаемости растворителя.

**Практическая ценность.** В процессе работы осуществлен синтез 67 новых соединений. Предлагаемые методы просты в исполнении и могут быть рекомендованы как препаративные в органической химии.

**Положения, выносимые на защиту.**

- выявление закономерностей взаимодействия АТЦП с галогеноводородами;
- осуществление возможности направленного синтеза различных полифункциональных гетероциклических соединений путём варьирования условий проведения реакции и химического строения ацильного (ароильного) заместителя в анионе АТЦП.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 10 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

**Апробация.** Основные положения диссертации доложены и обсуждены на международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ» на химическом факультете МГУ (Москва 2010, 2011), всероссийском молодежном научном семинаре «Наука и инновации» (Йошкар–Ола 2010), XIII молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск 2010), всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» (Казань 2010), российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2011), V всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург 2011), молодежной конференции «Международный год химии» (Казань 2011).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (литературный обзор посвящен синтезу и анализу реакционной способности известных солей 2-замещенных 1,1,3,3-тетрацианопропенов), обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (76 ссылок на публикации отечественных и зарубежных авторов). Общий объем диссертации 135 страницы, включая 23 таблицы и 22 рисунка.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту Каюкову Якову Сергеевичу (ЧГУ им. Ульянова) и Тафеенко

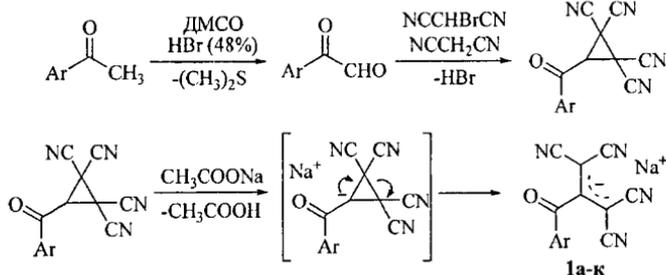
**Виктору Александровичу за проведение рентгеноструктурных исследований  
(МГУ им. Ломоносова).**

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия

Синтез 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия **1а-к** нами был осуществлен на основе известного метода, основанного на раскрытии трехчленного цикла 1-ароил-2,2,3,3-тетрацианоциклопропанов по электроциклическому механизму под действием ацетата натрия как слабого основания. Нами был усовершенствована методика синтеза исходных 1-ароил-2,2,3,3-тетрацианоциклопропанов, которые были получены с выходом 75-88% при взаимодействии арилглиоксалий с эквимолярной смесью броммалондинитрила и малондинитрила в среде воды. Последняя была получена *in situ* при добавлении одного эквивалента брома к водному раствору двух эквивалентов малондинитрила. Исходные арилглиоксали были синтезированы окислением соответствующих ацетофенонов смесью ДМСО - концентрированная бромоводородная кислота, и введены в реакцию без предварительного выделения.

**Схема 1**



Ar = Ph (**1а**); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1б**); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1в**); 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1г**);  
 2,5-дихлорфенил(**1д**); 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1е**); 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1ж**);  
 3-нитрофенил(**1з**); 2,5-диметоксифенил(**1и**);  
 3,4-диметоксифенил(**1к**)

Кроме того, нами были впервые получены ранее неизвестные 2-пивалоил-, 2-ацетил-, 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропениды натрия (**2а-г**). Необходимые для этого алкилглиоксали синтезировали окислением соответственно пинаколиина, ацетона, бутанала и пентанала диоксидом селена в водно-спиртовой среде. Дальнейшее тетрацианоциклопропанирование было реализовано согласно схеме 1, последующее раскрытие трехчленного цикла тетрацианоциклопропилкетонов осуществлялось под действием гидрокарбоната натрия в среде 1,4-диоксана, содержащего 5-7% воды.

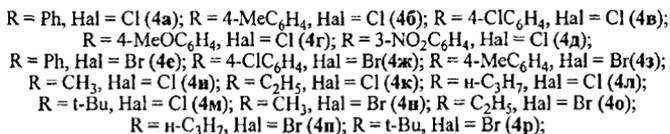
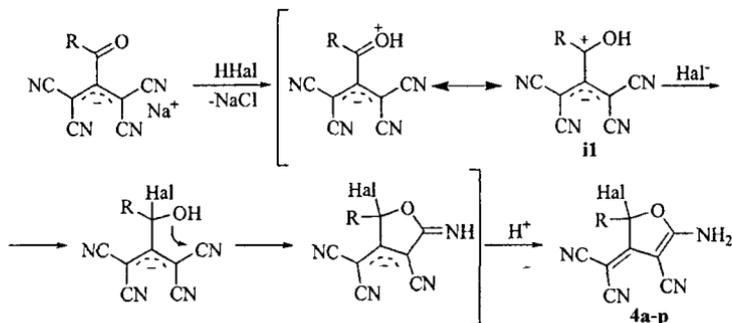
Таким образом, разработанные нами методы синтеза АТЦП натрия сделали их доступными реагентами для препаративного органического синтеза.

## 2. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия с хлоро- и бромоводородом

Из литературных данных известно, что общей и характерной реакцией известных 1,1,3,3-тетрацианопропенидов, содержащих во втором положении пропенильного скелета алкильный, арильный, гетерильный заместители, а также атом хлора, брома, либо цианогруппу, является их взаимодействие с галогеноводородами с образованием производных пиридина. Отсутствие в описанных тетрацианопропенидах других реакционных центров, способных взаимодействовать с галогеноводородами в этих условиях, определяет единственное направление гетероциклизации, что ограничивает их синтетический потенциал как реагентов для синтеза гетероциклических соединений.

Для 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов этот путь взаимодействия является не единственно возможным, что связано с наличием в составе аниона карбонильной группы, способной к взаимодействию с нуклеофильными реагентами в широком диапазоне pH среды. Так при взаимодействии 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с концентрированными хлоро- или бромоводородной кислотами вместо ожидаемых 2-амино-4-ароил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **3** нами были получены 2-[5-амино-2-алкил(арил)-2-хлор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малонитрилы **4**.

Схема 2

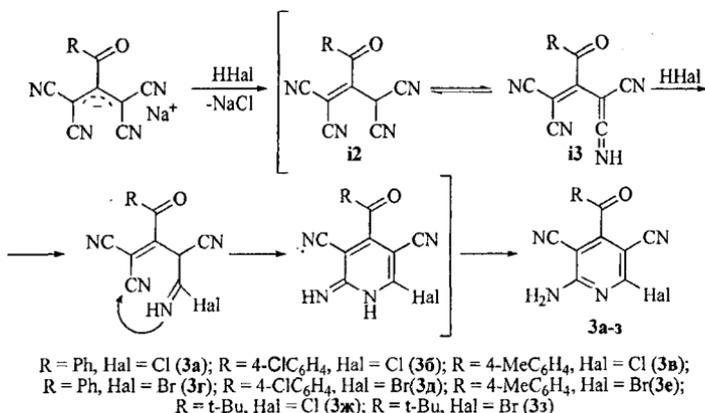


Мы полагаем, что это взаимодействие реализуется через стадию протонирования карбонильной группы аниона АТЦП с образованием цвиттер-ионного интермедиата **ii**. Последующее присоединение галогенид-иона и гетероциклизация приводят к дигидрофуранам **4**.

2-Амино-4-ароил(пivaloил)-6-бром(хлор)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **4** были получены при пропуске газообразного хлоро-

или бромоводорода через раствор 2-ароил(пivalоил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов натрия в бутаноле-2.

Схема 3



В этом случае, объектом протонирования является не атом кислорода карбонильной группы, а область делокализации отрицательного заряда аниона АТЦП. Мы полагаем, что образующаяся в результате этого свободная С-Н кислота существует в двух таутомерных формах – нитрильной **i2** и кетениминной **i3**. Присоединение к последней галогеноводорода и последующая гетероциклизация приводят к пиридинам **3**.

Структура соединений **3a-з** и **4a-р** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  – спектроскопии и масс-спектрометрии, а **3г** и **4a** – также подтверждена данными спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Таким образом, строение продуктов взаимодействия АТЦП с галогеноводородами определяется координатами первоначального протонирования аниона этих солей, что в свою очередь зависит от относительной стабилизации образующихся при этом цвиттер-иона **i1** или тетрацианопрена **i2**. Известно, что растворители с высоким значением диэлектрической проницаемости сильнее сольватируют, и, вследствие этого, стабилизируют заряженные частицы, нежели нейтральные молекулы. В растворителях с высоким значением  $\epsilon_{\text{отн}}$  более стабильным оказывается цвиттер-ион **i1**, что благоприятствует образованию дигидрофуранов **4**, тогда как в среде с невысоким значением  $\epsilon_{\text{отн}}$  протолитическое равновесие смещается в сторону образования свободной С-Н кислоты **i2** с последующим образованием производных пиридина **3**.

С целью проверки данной гипотезы, нами было реализовано взаимодействие 2-бензоил-1,1,3,3-тетрацианопренида натрия с хлороводородом в растворителях с различным значением  $\epsilon_{\text{отн}}$  и определено соотношение образующихся при этом продуктов. Результаты представлены на рис. 1.

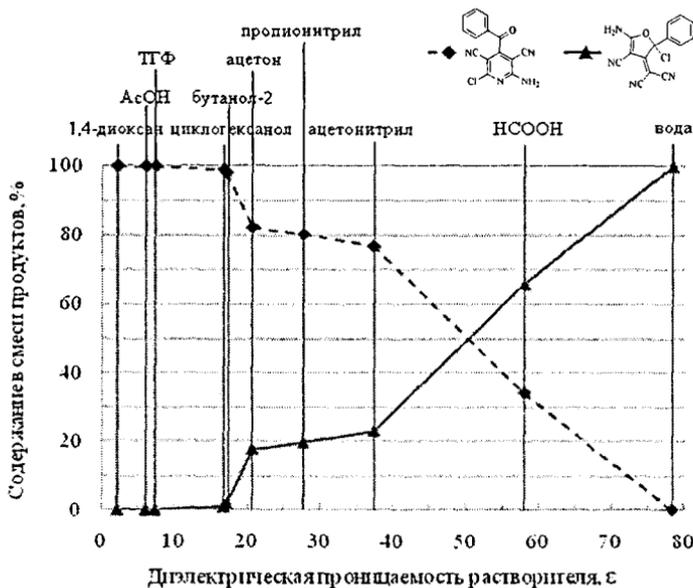
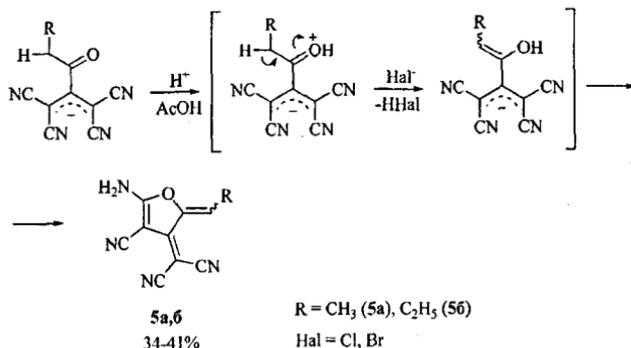


Рис. 1. Зависимость соотношения продуктов взаимодействия 2-бензоил-1,1,3,3-тетрацианопропенида натрия с хлороводородом от диэлектрической проницаемости растворителя

Таким образом, в растворителях с низким значением  $\epsilon_{\text{отн}}$  (4-18) образуется практически исключительно 2-амино-4-бензоил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрил **3а**, а дигидрофуран **4а** не образуется или образуется в незначительных количествах (по данным ТСХ). С ростом диэлектрической проницаемости растворителя в области средних значений  $\epsilon_{\text{отн}}$  (20-40) наблюдается образование 2-[5-амино-2-фенил-2-хлор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малонитрила **4а**, но в качестве минорного продукта. В среде муравьиной кислоты ( $\epsilon_{\text{отн}} = 58$ ) доля **3а** становится преобладающей, в воде ( $\epsilon_{\text{отн}} = 78,3$ ) образование **3а** не наблюдается вовсе.

Несколько иначе протекает взаимодействие 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с хлоро- и бромоводородом в среде органических растворителей. Производные пиридина были синтезированы только из 2-пивалоил-1,1,3,3-тетрацианопропенида, поскольку его карбонильная группа не имеет возможности енолизации. Для 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов енолизация является возможной и осуществляется в этих условиях под действием галогеноводородов как катализаторов. Последующая внутримолекулярная гетероциклизация енольного интермедиата приводит к образованию 2-(5-амино-2-алкилиден-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден)малонитрилов **5а,б**.

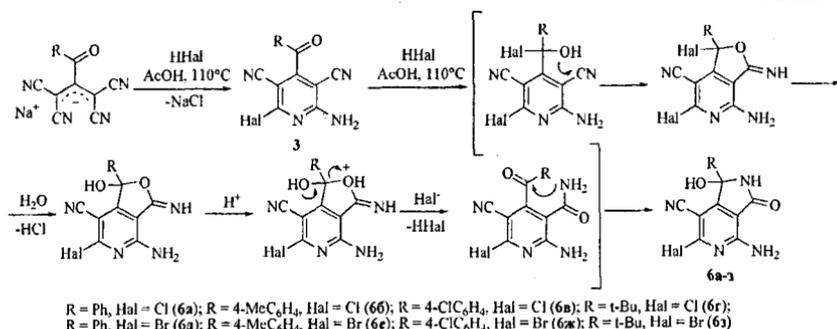
Схема 4



Структура соединений **5a,b** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  – спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5** не происходит удвоения количества сигналов протонов, связанного с возможной *E,Z*-изомерией при двойной связи алкилиденового фрагмента, вследствие чего мы предполагаем, что нами были выделен один из возможных стереоизомеров. Абсолютную конфигурацию полученных соединений **5** нам установить не удалось.

Строение аниона АТЦП благоприятно также для протекания каскадных процессов гетероциклизации, результатом которых является образование конденсированных гетероциклических систем. Так, при пропускании газообразных  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  через кипящий раствор 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов в уксусной кислоте, содержащей 5-10% воды, происходит образование соединений **6**. Взаимодействие протекает через стадию образования 2-амино-4-ароил(пивалоил)-6-бром(хлор)пиридин-3,5-дикарбонитрилов **3**, что было экспериментально доказано.

Схема 5



Структура соединений **6a-3** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  – спектроскопии и масс-спектрометрии. Строение **6z** также было установлено методом РСА (рис. 2)

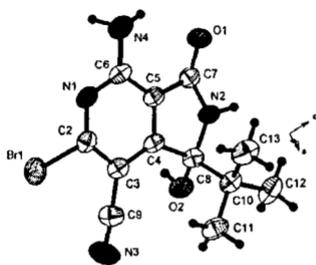
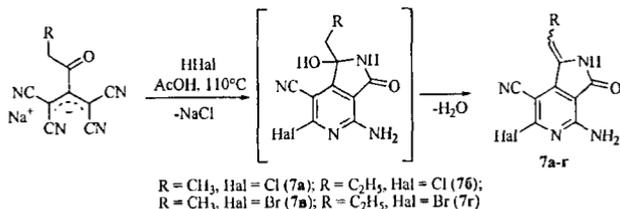


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 6z

Вовлечение во взаимодействие с хлоро- и бромоводородом в этих условиях 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов реализуется сходным образом, но, вследствие наличия атомов водорода в  $\alpha$ -положении алкильного заместителя, образующиеся при этом структуры 6 далее подвергаются дегидратации с образованием 4-амино-1-алкилиден-6-хлор(бром)-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,4-*c*]пиридин-7-карбонитрилов 7.

Схема 6



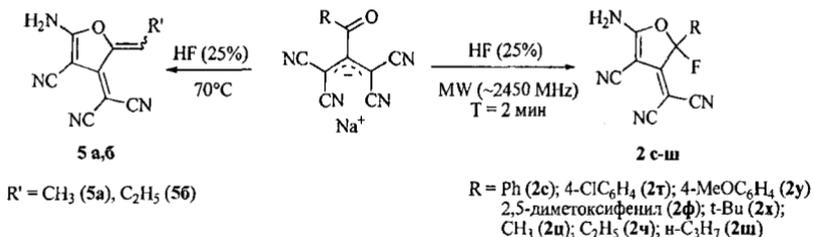
Структура соединений 7а-г была установлена на основании данных ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  – спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , соединений 7 не происходит удвоения количества сигналов протонов, связанного с возможной *E,Z*-изомерией при двойной связи алкилиденового фрагмента, вследствие чего мы предполагаем, что нами был выделен один из возможных диастереомеров. Абсолютную конфигурацию полученных соединений 7 нам установить не удалось.

### 3. Взаимодействие 2-ацил(аронил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия с фтороводородом

Известно, что в водных растворах нуклеофильные свойства фторид-иона выражены слабо, что связано с его сильной сольватацией молекулами воды. Как было упомянуто ранее, анионы АТЦП в присутствии кислот в водной среде способны к протонированию с образованием реакционноспособного по отношению к нуклеофильным атакам цвиттер-ионного интермедиата *ii*. Это позволило вовлечь АТЦП во взаимодействие с фтороводородом в водной среде, в результате чего были получены соответствующие 2-(5-амино-2-арил(алкил)-2-фтор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден)малонитрилы 2с-ш, с выходами 45-51%. Взаимодействие осуществляется при облучении реакционной массы микроволновым излучением с частотой ~2450 МГц. При простом нагревании реакционной массы в случае 2-ацетил- и 2-аронил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов происходит ее осмоление, а склонные к енолизации 2-пропионил- и 2-

бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропениды образуют соответствующие алкилидендигидрофураны **5а** и **5б** с выходами 39 и 41% соответственно.

Схема 7



Мы полагаем, что роль микроволнового излучения в процессе образования соединений **2с-ш** заключается в точечном температурном воздействии на гидратные оболочки фторид-анионов, что вызывает их индуцированную дестабилизацию, вследствие чего нуклеофильность ионов  $\text{F}^-$  возрастает, и взаимодействие становится возможным.

Структура соединений **2с-ш** и **5а,б** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{19}\text{F}$  – спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК спектры, а также  $T_{\text{пл}}$  полученных таким образом соединений **5а,б** и синтезированных, согласно схеме 4 полностью идентичны. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2ц-ш** наблюдается расщепление сигналов протонов, находящихся в  $\alpha$ -положении к дигидрофурановому циклу, вследствие спин-спинового взаимодействия с ядром атома фтора и характеризующееся КССВ 20-22Гц.

Использование при осуществлении взаимодействия АТЦП с HF органических растворителей с невысокой диэлектрической проницаемостью (ТГФ, 1,4-диоксан, АсОН) не привело к получению ожидаемых 2-амино-4-ацил(ароил)-6-фторпиримидин-3,5-дикарбонитрилов **3**. Взаимодействие в этих условиях не реализуется вовсе, что вероятно связано со слабой силой HF как кислоты в условиях реакции (в протонных растворителях, либо в апротонных, но в присутствии следов влаги). Вследствие этого, протонирования аниона АТЦП в заметной степени не происходит, и дальнейшая реализация процесса взаимодействия согласно схеме **3** не осуществляется.

### 3. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия с йодоводородом

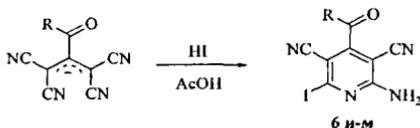
Взаимодействие АТЦП с йодоводородом подчиняется тем же закономерностям, что и реакции между ними и  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$ ), но отличается проявлением восстановительных свойств  $\text{HI}$  в большей части протекающих реакций. Следствием этого является образование ряда новых гетероциклических структур, как содержащих иод, так и не содержащих его.

В среде органических растворителей взаимодействие 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с сухим  $\text{HI}$  протекает с

образованием  
дихлоронитрилов **3и-м**.

2-амино-4-ароил(пивалоил)-6-иодпиридин-3,5-

Схема 8

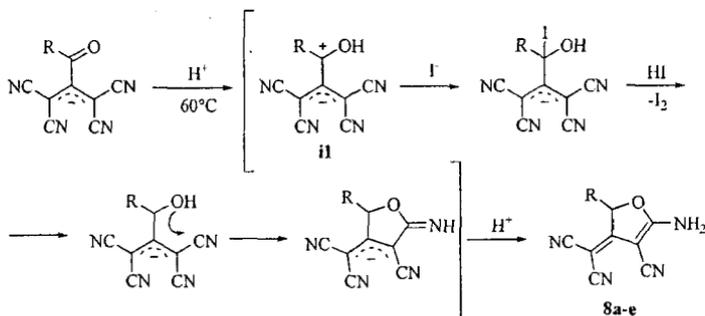


R = Ph (**6и**); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6к**); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6л**); t-Bu (**6м**)

Структура соединений **3и-м** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H – спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерным отличием масс-спектров этих соединений от масс-спектров хлор- и бромпиридинов **3а-з** является наличие пика с интенсивностью 86-100 отн. %, соответствующего иону <sup>127</sup>I<sup>+</sup> (*m/z* 127).

При взаимодействии 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с концентрированной (54%-ной) иодоводородной кислотой наблюдается образование двух типов продуктов, в зависимости от температуры. Перемешивание реакционной массы при 55-60°C в течение 2 мин приводит к образованию не содержащих иода 2-(5-амино-2-арил-4-циано-2,3-дигидрофуран-3-илиден)пропандинитрилов **8**

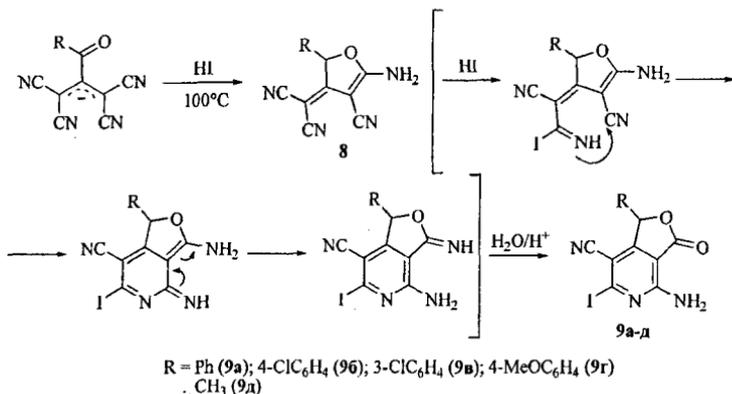
Схема 9



R = Ph (**8а**); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8б**); 2,5-дихлорфенил (**8в**); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8г**)  
4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8д**); 2,5-диметоксифенил (**8е**)

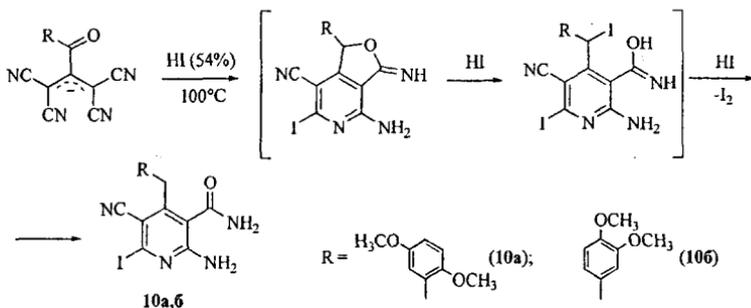
Строение соединений **8а-е** было предложено на основании данных ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H – спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерным отличием спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений **8** от галогендигидрофуранов **2** является наличие синглета, соответствующего резонансу протонов при третичном атоме углерода в области 6.81-6.87 м.д. В масс-спектрах соединений **8** пик, соответствующий иону <sup>127</sup>I<sup>+</sup> (*m/z* 127) отсутствует.

Проведение взаимодействия АТЦП с концентрированной иодоводородной кислотой при более высокой температуре (100-108°C) приводит к более глубоким превращениям.



**Формирование** 4-амино-1-арил(метил)-6-иодо-3-оксо-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-7-карбонитрилов 9а-д реализуется через стадию образования соответствующих дигирофуранов 8, что было доказано экспериментально. Строение соединений 9а-д было установлено на основании данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C - спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектре 9а-д наблюдается характерный пик с интенсивностью 56-60 отн. %, соответствующий иону <sup>127</sup>I<sup>+</sup> (*m/z* 127).

Несколько иначе реализуется взаимодействие с концентрированной иодоводородной кислотой при 100-105°C 2-(2',5'(3',4')-диметоксибензил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов. В этом случае продуктами реакции являются 2-амино-4-(2',5'(3',4')-диметоксибензил)-6-иодо-5-цианоникотинамиды 10



Строение соединений 10а,б было установлено на основании данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C - спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерным отличием спектров ЯМР <sup>1</sup>H никотинамидов 10а,б от соединений 9 является наличие двух сигналов протонов карбоксамидной группы при 8.00-8.11 м.д. и 7.56-7.80 м.д., а также протонов CH<sub>2</sub> - группы, в области 3.91-3.92 м.д.

Таким образом, при взаимодействии АТЦП с галогеноводородами были получены следующие гетероциклы (рис. 3).

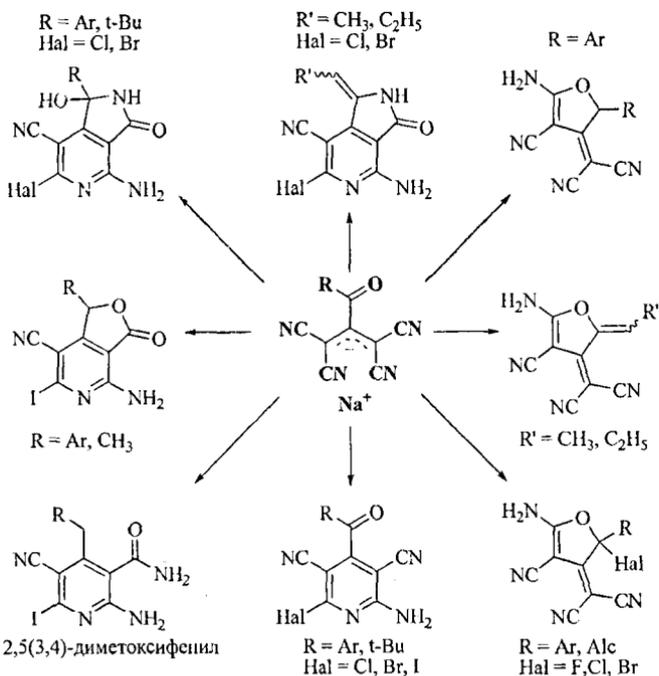


Рис. 3. Основные направления взаимодействия АТЦП с галогеноводородами

## ВЫВОДЫ

1. Усовершенствован метод синтеза 2-ароил-1,1,3,3-тетрациано-пропенидов натрия, основой которого является взаимодействие арилглиоксалией с эквимолярной смесью моноброммалондинитрила и малононитрила в водной среде, с последующим раскрытием цикла образующихся тетрацианоциклопропилкетонев при действии на них ацетата натрия в этаноле. Разработан препаративный метод получения ранее неизвестных 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия.

2. Показано влияние растворителя на направление взаимодействия 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия (АТЦП) с галогеноводородами. Предложена гипотеза о существовании протолитического равновесия в присутствии галогеноводородов в растворах АТЦП между их анионами и двумя протонированными формами – цвиттер-ионной и свободной С-Н – кислоты; и о влиянии на это равновесие диэлектрической проницаемости растворителя.

3. Обнаружено, что взаимодействие АТЦП с концентрированной хлоро- или бромоводородной кислотой приводит к образованию 2-[5-амино-2-алкил(арил)-2-галоген-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малононитрилов.

4. Показано, что взаимодействие АТЦП с плавиковой кислотой, приводящее к 2-[5-амино-2-алкил(арил)-2-фтор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малононитрилам требует промотирования реакции микроволновым излучением, в отсутствие которого 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропениды осмоляют реакционную массу, а 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропениды образуют соответствующие 2-[5-амино-4-циано-2-алкилиденфуран-3(2*H*)-илиден]малононитрилы.

5. Установлено, что проведение взаимодействия 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с хлоро-, бром- и иодоводородом в органических растворителях с невысокой диэлектрической проницаемостью приводит к образованию соответствующих 2-амино-4-ароил(пивалоил)-6-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрилов.

6. Реализовано взаимодействие АТЦП с хлоро- и бромоводородом в среде водной уксусной кислоты, в результате чего были получены конденсированные структуры: 4-амино-1-арил(*трет*-бутил)-6-галоген-1-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирро[3,4-*c*]пиридин-7-карбонитрилы в случае 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов и 4-амино-1-алкилиден-6-галоген-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирро[3,4-*c*]пиридин-7-карбонитрилы в случае вовлечения в реакцию 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов.

7. При взаимодействии 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с концентрированной иодоводородной кислотой выявлено образование трех типов продуктов, в зависимости от температуры и химической природы ароильного заместителя. Обнаружено, что проведение реакции при температуре 55-60°C приводит к образованию 2-[5-амино-2-арил-4-циано-2,3-дигидрофуран-3-(2*H*)-илиден]малонодинитрилов. При кипячении реакционной массы взаимодействие протекает более глубоко и продуктами реакции являются либо 4-амино-1-арил-6-иодо-3-оксо-1,3-дигидрофуоро[3,4-*c*]пиридин-7-карбонитрилы, либо 2-амино-4-(3',4'(2',5'))-диметоксибензил)-6-иодо-5-цианоникотинамиды в зависимости от отсутствия или наличия двух метоксигрупп в арильном заместителе соответственно.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

**Статьи:**

1. Карпов, С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды I. Синтез 2-[5-амино-2-арил-2-хлор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малононитрилов взаимодействием 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов калия с концентрированной соляной кислотой / С.В. Карпов; Я.С. Каюков; И.Н. Бардасов; О.В. Ершов; О.Е. Насакин; О.В. Каюкова // Журн. Орг. Хим. -2011. -Т. 47. -№3. -С. 412-414.

2. Карпов, С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды II. Синтез 2-(5-амино-4-циано-2-арил-2-(алкилтио)фуран-3(2H)-илиден)малононитрилов взаимодействием с тиолами / С.В. Карпов; Я.С. Каюков; О.В. Каюкова; И.Н. Бардасов; О.В. Ершов; О.Е. Насакин // Журн. Орг. Хим. -2011. -Т. 47. -№8. -С. 1144-1146.
3. Карпов, С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды III. Реакции гетероциклизации под действием галогеноводородов / С.В. Карпов; Я.С. Каюков; И.Н. Бардасов; О.В. Каюкова; К.В. Липин; О.Е. Насакин // Журн. Орг. Хим. -2011. -Т. 47. -№10. -С. 1467-1172.

#### Тезисы докладов:

1. Карпов С.В. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов аммония с бромоводородом [Электронный ресурс] / С.В. Карпов, Е.А. Ростилова // Материалы докладов XVII Международной конференции «Ломоносов -2010» -РФ, М.: МАКС Пресс, 2010. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. ISBN 978-5-317-03197-8
2. Карпов С.В. Взаимодействие 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия с иодоводородом [Текст] / С.В. Карпов; Я.С. Каюков; О.В. Ершов; О.Е. Насакин. // Материалы Всероссийского молодежного научного семинара « Наука и инновации – 2010». - Йошкар-Ола: МарГУ. -2010. -С. 143.
3. Карпов С.В. Синтез 2-(5-амино-4-циано-2-арилфуран-3(2H)-илиден)малононитрилов восстановлением 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия [Текст] / С.В. Карпов, Я.С. Каюков, О.В. Ершов // Сборник тезисов XIII Молодежной научной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии» -Новосибирск. -2010. -С. 124.
4. Карпов С.В. Гетероциклизация 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов в условиях реакции Вильсмайера [Текст] // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» - Казань: КГТУ. -2010. -С. 35.
5. Карпов С.В. Гетероциклизация 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов в системе  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HClO}_4$  [Текст] // Сборник тезисов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» -Екатеринбург. -2011. -С. 56
6. Карпов С.В. Гетероциклизация 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов под действием йодоводорода // Сборник тезисов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» - СПб. : ВВМ. - 2011. -С. 296.
7. Карпов С.В. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с галогеноводородами [Электронный ресурс] // Материалы международного молодежного форума «Ломоносов-2011».

М.: МАКС Пресс, 2011. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.  
ISBN 978-5-317-03634-8.

8. Карпов С.В. Гетероциклизация 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов под действием галогеноводородов: исследование влияния диэлектрической проницаемости растворителя на направление протекания процесса взаимодействия. // Сборник докладов I Международной научной заочной конференции «Научные достижения биологии, химии и медицины в сфере экологии, здоровья и качества жизни человека» -М. Изд-во ИНГН. –2011. –С. 9.
9. Карпов С.В. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с галогеноводородами [Текст] // Сборник материалов Молодежной конференции «Международный год химии». – Казань. – 2011. – С. 55. ISBN 978-5-7882-1125-1
10. Карпов С.В. Новые превращения 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов под действием галогеноводородов // Материалы I Всероссийской научной конференции с Международным участием «Химия и современность». – Чебоксары. – 2011. – С. 43 – 45.

Подписано в печать 22.03.2012. Формат 60x84/16.  
Бумага офсетная. Печать оперативная.  
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ №141  
Отпечатано в типографии Чувашского государственного  
университета им. И.Н. Ульянова  
428015, Чебоксары, Московский просп., 15