

УДК 547.659.2; 547.665

## СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ІНДЕНУ КОНДЕНСАЦІЄЮ МОРФОЛІНОЦИКЛОПЕНТЕНУ З АРИЛМЕТИЛЕНМАЛОНОДИНІТРИЛАМИ

В.Д.Дяченко, Є.М.Карпов, А.В.Черних

Луганський національний університет ім. Т.Шевченка  
91011, м. Луганськ, вул. Оборонна, 2. E-mail: k-eugene@bk.ru*Ключові слова:* морфоліноциклопентен; арилметиленмалонодинітрили;  
5-аміно-3-арилметилен-7-арил-2,3-дигідро-1H-інден-4,6-дикарбонітрили**Розроблено новий підхід до синтезу 5-аміно-3-арилметилен-7-арил-2,3-дигідро-1H-інден-4,6-дикарбонітрилів, який ґрунтується на взаємодії арилметиленмалонодинітрилів з морфоліноциклопентеном.****THE SYNTHESIS OF SUBSTITUTED INDENES BY CONDENSATION OF MORPHOLINOCYCLOPENTENE WITH ARYLMETHYLENEMALONO-DINITRILES****V.D.Dyachenko, Ye.M.Karpov, A.V.Chernykh****A new approach to the synthesis of 5-amino-3-arylmethylene-7-aryl-2,3-dihydro-1H-indene-4,6-dicarbonitriles has been developed by interaction of arylmethylenemalonodinitriles with morpholinocyclopentene.****СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДЕНА КОНДЕНСАЦИЕЙ МОРФОЛИНОЦИКЛОПЕНТЕНА С АРИЛМЕТИЛЕНМАЛОНОДИНІТРИЛАМИ****В.Д.Дяченко, Е.М.Карпов, А.В.Черных****Разработан новый подход к синтезу 5-амино-3-арилметилен-7-арил-2,3-дигидро-1H-инден-4,6-дикарбонитрилов, основанный на взаимодействии арилметиленмалонодинитрилов с морфоліноциклопентеном.**

Арилметиленмалонодинітрили є зручними “білдінг-блоками” в синтезі широкого ряду карбо- та гетероциклічних сполук [1]. Описана в літературі взаємодія арилметиленмалонодинітрилів з циклоалканами носить складний каскадний характер і, в залежності від умов проведення та розміру кільця циклоалканону, супроводжується утворенням різноманітних продуктів [2-8]. Зокрема, реакція бензиліденмалонодинітрилу з циклопентаном у присутності основи приводить до 5-аміно-3-бензиліден-7-феніл-2,3-дигідро-1H-інден-4,6,6(7H)-трикарбонітрилів [2, 7], з циклогексаном або енаміном циклогексанону — до відповідних нафталінотрикарбонітрилів [5-8], з циклогептаном — до заміщеного бенз[а]циклопентену [2]. Отримані в результаті *орто*-амінокарбонітрили використовуються для синтезу різноманітних гетероциклічних сполук [3, 9], а також є сильними флуоресцентними агентами [10].

Методи синтезу заміщених інденів достатньо широко представлені у літературі [3, 5, 7, 10, 11]. Однак дискусійними залишаються питання їх будови та механізм утворення. Крім того, невдалими виявились спроби селективного введення двох арильних замісників у структуру цільових продуктів [3]. У зв'язку з цим видавалось доцільним розробити ефективні шляхи одержання такого типу сполук та удосконалити їх препаративні методики.

Нами розроблено новий підхід до похідних 5-аміно-7-арил-3-арилметилен-4,6-диціаноінданів (**1a-i**), який ґрунтується на взаємодії енаміну циклопентанону (**2**) з арилметиленмалонодинітрилами (**3a-i**) у ДМФА при кімнатній температурі (схема 1, метод а).

Спектральні дані підтверджують будову отриманих сполук та узгоджуються з відомими аналогами. Раніше [2, 7] продукту (**1h**) була приписана структура сполуки (**A**). Однак ми вважаємо достовірною запропоновану нами структуру, яка була описана у роботі [3], але отримана іншим шляхом. На користь заміщеного індену (**1h**) свідчать наступні дані: у ІЧ-спектрі спостерігається тільки смуга валентних коливань групи C≡N при 2218 см<sup>-1</sup>, в ЯМР <sup>1</sup>H спектрі відсутній характерний сигнал протону Н<sup>7</sup>, який повинен проявлятися в області 4 м.ч., в мас-спектрі наявний інтенсивний пік сигналу молекулярного іона з m/z 347 (83%). На основі цього можна припустити, що структура (**A**), найвірогідніше, є проміжною при отриманні сполук (**1**).

Синтез сполук (**1**) був спрощений шляхом одnoreакторної трикомпонентної конденсації у спирті циклопентанону (**4**), морфоліну (**5**) та арилметиленмалонодинітрилів (**3a-i**) (схема 1, метод б).

Метою подальшого дослідження було з'ясування можливості селективного введення двох різних

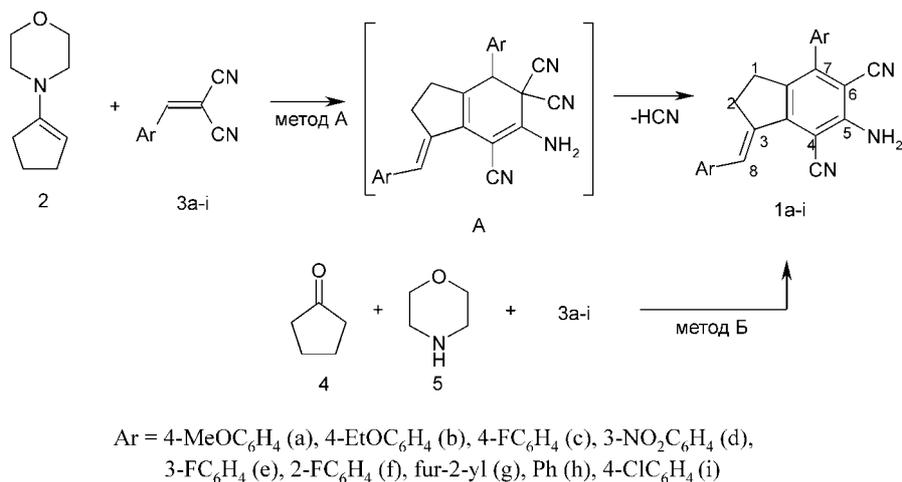


Схема 1

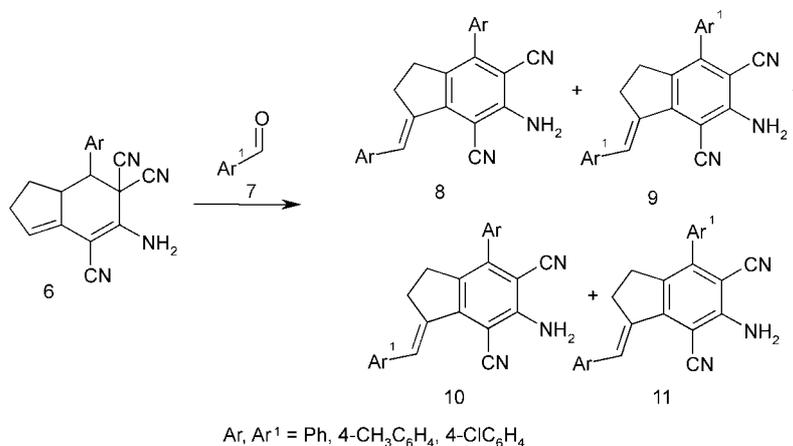


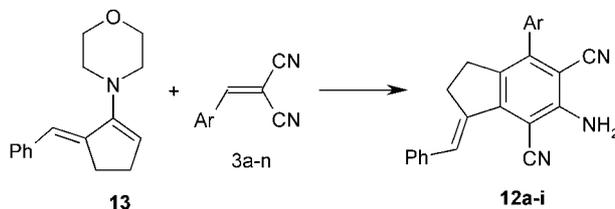
Схема 2

арильних замісників у структуру 5-аміно-7-арил-3-арилметилден-4,6-диціаноінданів (**1**). Такий варіант міг бути реалізований за наявності двох різних арильних замісників у вихідних речовинах або при виділенні проміжних продуктів (**6**), які далі можна конденсувати з іншим арильальдегідом (**7**). Подібні спроби здійснювались раніше [3], однак, за даними мас-спектрометрії, отримували тільки суміш усіх можливих чотирьох ізомерів (**8-11**) (схема 2).

У запропонованому нами способі при введенні фенілметиленового замісника у структуру вихідного енаміну (**13**) вдається здійснити регіоселективний перебіг процесу і виділити у чистому вигляді

5-аміно-7-арил-3-бензиліден-4,6-диціаноіндани (**12a-i**) (схема 3).

Спираючись на літературні дані та результати дослідження, ми запропонували наступну схему перетворень (схема 4). На першій стадії відбувається нуклеофільне приєднання енаміну (**13**) до арилметилденмалондинітрилу (**3**) за реакцією Сторка. В утвореному адукті (**B**) відбувається гетеролітичний розрив C-C зв'язку, що спричиняє відщеплення карбаніону малондинітрилу (**C**), який за реакцією S<sub>N</sub>Vin заміщує морфолін у другій молекулі адукту (**B**). Далі проміжна сполука (**D**) внутрішньомолекулярно циклізується в інтермедіат (**E**), в якому відбувається міграція зв'язків з



3: Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 4-EtO C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (i), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (k), 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (l), 4-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (m), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (n)  
 12: Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 4-EtO C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f), 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (g), 4-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (h), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (i)

Схема 3

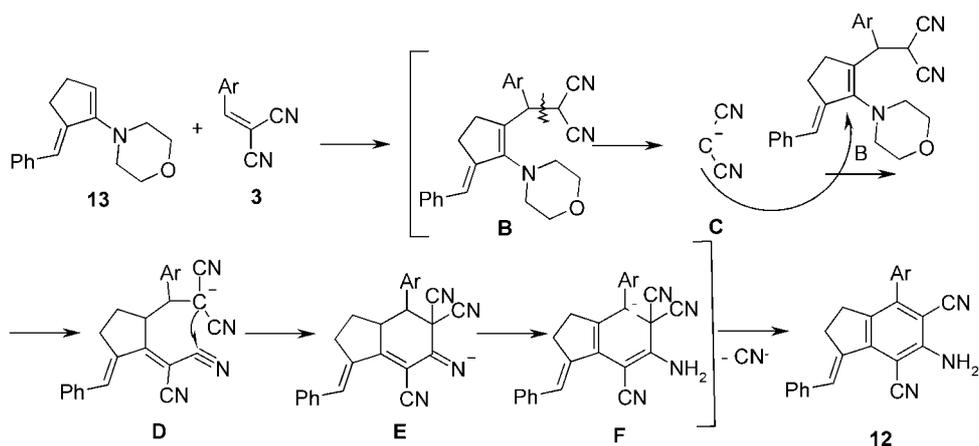


Схема 4

Таблица 1

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук (1a-i) та (12a-i)

Сполука	Ar	Брутто-формула	Знайдено, % C; H; N/ Обчислено, % C; H; N	Т.пл., °C	Вихід, %
<b>1a</b>	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	76.61; 5.23; 10.34/ 76.64; 5.19; 10.31	224-226	61 (A)* 62 (B)**
<b>1b</b>	4-OEtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	77.26; 5.83; 9.61/ 77.22; 5.79; 9.65	235-237	51 (A) 61 (B)
<b>1c</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	75.23; 3.90; 10.92/ 75.19; 3.94; 10.96	253-254	32 (A) 43 (B)
<b>1d</b>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	65.93; 3.49; 16.05/ 65.90; 3.46; 16.01	247-249	56 (A) 65 (B)
<b>1e</b>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	75.23; 3.97; 10.92/ 75.19; 3.94; 10.96	257-258	59 (A) 48 (B)
<b>1f</b>	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	75.17; 3.92; 10.99/ 75.19; 3.94; 10.96	294-296	44 (A) 55 (B)
<b>1g</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	73.42; 4.04; 12.87/ 73.38; 4.00; 12.84	223-224	62 (A) 72 (B)
<b>1h</b>	Ph	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	82.93; 4.95; 12.12/ 82.97; 4.93; 12.10	208-210 (210-211 [7], 247-248 [3])	77 (A) 84 (B)
<b>1i</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	69.22; 3.60; 10.14/ 69.24; 3.63; 10.09	252-254 (252-253 [3])	85 (A) 92 (B)
<b>12a</b>	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	79.58; 5.09; 11.16/ 79.55; 5.07; 11.13	257-259	40
<b>12b</b>	4-OEtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	79.79; 5.44; 10.70/ 79.77; 5.41; 10.73	249-250	35
<b>12c</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub>	78.86; 4.39; 11.52/ 78.89; 4.41; 11.50	204-205	35
<b>12d</b>	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub>	78.92; 4.38; 11.48/ 78.89; 4.41; 11.50	208-209	36
<b>12e</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	75.47; 4.24; 11.03/ 75.49; 4.22; 11.00	215-216	35
<b>12f</b>	4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	79.35; 4.70; 11.53/ 79.32; 4.72; 11.56	268-269	35
<b>12g</b>	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	79.52; 5.04; 11.11/ 79.55; 5.07; 11.13	246-248	28
<b>12h</b>	4-OBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	80.19; 6.03; 10.05/ 80.16; 6.01; 10.02	188-190	29
<b>12i</b>	4-N(Me) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	79.94; 5.70; 14.36/ 79.97; 5.68; 14.35	220-222	22

\* - за методом А; \*\* - за методом Б.

Таблиця 2

Мас- та ЯМР  $^1\text{H}$  спектри сполук (1a-i) та (12a-i)

Сполука	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.ч.	MS m/z (Івідн., %)
<b>1a</b>	2.62-2.70 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.92-3.01 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3.78 с (3H, CH <sub>3</sub> ); 3.82 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.50 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.00 д (2H, Наром, J 7.77 Гц), 7.06 д (2H, Наром, J 7.99 Гц), 7.38 д (2H, Наром, J 7.44 Гц), 7.43 д (2H, Наром, J 7.45 Гц), 7.68 с (1H, =CH)	407 (78) [M] <sup>+</sup> , 120 (12) [4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 286 (9) [M-4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1b</b>	1.28-1.39 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 2.63-2.69 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.91-3.00 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4.01-4.13 м (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 6.49 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 6.98 д (2H, Наром, J 8.69 Гц), 7.03 д (2H, Наром, J 8.66 Гц), 7.36 д (2H, Наром, J 8.64 Гц), 7.41 д (2H, Наром, J 8.75 Гц), 7.68 с (1H, =CH)	435 (100) [M] <sup>+</sup> , 436 (32) [M+1] <sup>+</sup> , 135 (12) [4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 406 (5,6) [M-Et] <sup>+</sup> , 107 (21)
<b>1c</b>	2.61-2.69 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.93-3.04 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.63 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.27 т (2H, Наром, J 8.76 Гц), 7.36 т (2H, Наром, J 8.81 Гц), 7.47-7.59 м (4H, Наром), 7.71 с (1H, =CH)	383 (100) [M] <sup>+</sup> , 109 (48) [4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 274 (33) [M-4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1d</b>	2.64-2.71 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3.03-3.11 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.81 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.73 т (1H, Наром, J 8.07 Гц), 7.79-7.98 м (H, Наром, =CH), 7.96 д (2H, Наром, J 7.34 Гц), 8.17 д (1H, Наром, J 8.07 Гц), 8.29 с (1H, Наром), 8.33-8.38 м (2H, Наром)	437 (100) [M] <sup>+</sup> , 407 (15), 377 (8), 301 (13) [M-3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1e</b>	2.62-2.69 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.97-3.06 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.69 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.14-7.21 м (1H, Наром), 7.26-7.40 м (5H, Наром), 7.43-7.52 м (1H, Наром), 7.53-7.62 м (1H, Наром), 7.71 с (1H, =CH)	383 (100) [M] <sup>+</sup> , 384 (27) [M+1] <sup>+</sup> , 274 (33) [M-4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 288 (9), 109 (44) [4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1f</b>	2.52-2.58 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.62-2.72 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.93-3.07 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.75 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.25-7.33 м (2H, Наром), 7.33- 7.45 м (3H, Наром), 7.49 т (1H, Наром, J 7.44 Гц), 7.54-7.62 м (1H, Наром), 7.65 т (1H, Наром, J 7.80 Гц), 7.87 с (1H, =CH)	383 (100) [M] <sup>+</sup> , 384 (24) [M+1] <sup>+</sup> , 274 (28) [M-4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 288 (9), 109 (41) [4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1g</b>	2.97-3.10 м (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 6.55 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 6.66-6.69 м (1H, Наром), 6.71-6.75 м (1H, Наром), 6.75-6.80 м (1H, Наром), 7.15 д (1H, Наром, J 3.91 Гц), 7.67 с (1H, =CH), 7.82-7.87 м (1H, Наром), 7.97-8.03 м (1H, Наром)	327 (100) [M] <sup>+</sup> , 328 (29) [M+1] <sup>+</sup> , 246 (9) [M-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 81 (82) [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>1h</b>	Ідентичні [3]	Ідентичні [3]
<b>1i</b>	Ідентичні [3]	Ідентичні [3]
<b>12a</b>	2.64-2.70 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.97-3.03 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3.82 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.55 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.27 д (2H, Наром, J 8.73 Гц), 7.33 т (1H, Наром, J 7.14 Гц), 7.36-7.51 м (6H, Наром), 7.72 с (1H, =CH)	377 (100) [M] <sup>+</sup> , 378 (27) [M+1] <sup>+</sup> , 286 (27) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12b</b>	1.35 т (3H, CH <sub>3</sub> , J 6.93 Гц), 2.61-2.71 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.94-3.04 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4.03-4.12 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.54 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.03 д (2H, Наром, J 8.53 Гц), 7.29-7.51 м (7H, Наром), 7.72 с (1H, =CH)	391 (100) [M] <sup>+</sup> , 300 (16) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 272 (13) [M-PhCH]
<b>12c</b>	2.60-2.69 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.96-3.06 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.64 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.27-7.61 м (9H, Наром), 7.74 с (1H, =CH)	365 (82) [M] <sup>+</sup> , 287 (8) [M-Ph] <sup>+</sup> , 274 (15) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (100) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12d</b>	2.50-2.57 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.60-2.70 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.98-3.07 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.71 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.30-7.53 м (8H, Наром), 7.53-7.61 м (1H, Наром), 7.76 с (1H, =CH)	365 (100) [M] <sup>+</sup> , 366 (32) [M+1] <sup>+</sup> , 451 (49), 241 (30), 275 (14) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (88) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12e</b>	2.69-2.62 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.99-3.05 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.65 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.35 т (1H, Наром, J 7.20 Гц), 7.42-7.53 м (6H, Наром), 7.60 д (2H, Наром, J 8.43 Гц), 7.75 с (1H, =CH)	381 (100) [M] <sup>+</sup> , 345 (4) [M-Cl] <sup>+</sup> , 290 (7) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (88) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12f</b>	2.61-2.71 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.95-3.03 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 6.52 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 6.87 д (2H, Наром, J 8.45 Гц), 7.26 д (2H, Наром, J 8.10 Гц), 7.33 т (1H, Наром, J 6.88 Гц), 7.39-7.54 м (4H, Наром), 7.71 с (1H, =CH), 9.85 с (1H, OH)	363 (100) [M] <sup>+</sup> , 364 (25) [M+1] <sup>+</sup> , 272 (28) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (50) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 347 (8) [M-OH] <sup>+</sup>
<b>12g</b>	2.41-2.49 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.53-2.63 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 2.95-3.08 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3.76 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.54 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.07 т (1H, Наром, J 7.38 Гц), 7.18 д (1H, Наром, J 8.33 Гц), 7.23 д (1H, Наром, J 7.18 Гц), 7.33 т (1H, Наром, J 7.13 Гц), 7.39-7.52 м (5H, Наром), 7.73 с (1H, =CH)	377 (100) [M] <sup>+</sup> , 378 (31) [M+1] <sup>+</sup> , 346 (9) [M-OMe] <sup>+</sup> , 91 (27) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12h</b>	0.94 т (3H, CH <sub>3</sub> , J 7.39 Гц), 1.39-1.51 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.66-1.76 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.61-2.79 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.94-3.03 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4.01 т (2H, CH <sub>2</sub> , J 6.39 Гц), 6.55 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.03 д (2H, Наром, J 8.69 Гц), 7.27-7.38 м (3H, Наром), 7.38-7.51 м (4H, Наром), 7.72 с (1H, =CH)	419 (100) [M] <sup>+</sup> , 420 (34) [M+1] <sup>+</sup> , 363 (41) [M-Bu] <sup>+</sup> , 272 (26) [M-Bu, PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (54) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>12i</b>	2.73-2.78 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.93-3.05 м (8H, CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>3</sub> ), 6.48 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 6.80 д (2H, Наром, J 8.78 Гц), 7.25-7.38 м (3H, Наром), 7.39-7.56 м (4H, Наром), 7.70 с (1H, =CH)	390 (100) [M] <sup>+</sup> , 391 (27) [M+1] <sup>+</sup> , 347 (6) [M-Nme] <sup>+</sup> , 299 (6) [M-PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 91 (8) [PhCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

утворенням інтермедіату (F). Останній стабілізується в кінцеву сполуку (12) за рахунок відщеплення ціанід-аніону.

Будова отриманих сполук охарактеризована спектральними методами. Варто зазначити, що у спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  хімічний зсув СН-метиленової групи сполук (12a-i) чутливий до замісників в ароматичному ядрі і в разі 4-заміщених похідних (12a-c) корелює із хімічним зсувом протону в сполуках (1a-c).

#### Експериментальна частина

Температури плавлення визначені на блоці Кофлера. ІЧ-спектри записані на спектрофотометрі ИКС-40 у вазеліновій олії та FIR "Spectrum One" (Perkin Elmer) у таблетках КВг. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  отримані на приладі Varian Mercury-400 (399.960 МГц) у розчині  $\text{DMSO-d}_6$  (внутрішній стандарт — TMS). Мас-спектри одержані на приладі Crossmas GC/MS-Hewlett-Packard 5890/5972 колонка HP-5MS (70 eV), спектри електронного удару отримані на приладі MX-1321 (70 eV) з прямим введенням речовини в іонне джерело. Контроль за перебігом реакції та індивідуальністю отриманих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинах Silufol UV-254, елюент — суміш ацетон-гексан (3:5), проявник — пари йоду та УФ-опромінення.

Фізико-хімічні характеристики та спектральні дані синтезованих сполук представлені у табл. 1, 2.

#### 5-Аміно-7-арил-3-арилметилен-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрили (1a-i)

**Метод А.** До розчину 10 ммоль алкену (3) у 5 мл ДМФА при  $20^\circ\text{C}$  додавали 5 ммоль енаміну

(2). Через 10 діб осад, що утворився, відфільтрували, промили етанолом і кристалізували з етанолу.

**Метод Б.** Суміш 5 ммоль циклопентанону (4) та 5 ммоль морфоліну (5) кип'ятили в 10 мл етанолу зі зворотним холодильником протягом 1 год. Після охолодження додавали 10 ммоль арилметиленмалонодинітрилу (3) і знову кип'ятили впродовж 1,5 год. Утворений осад відфільтровували, промивали етанолом та кристалізували з етанолу.

**5-Аміно-7-арил-3-бензиліден-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрили (12a-i).** До розчину 10 ммоль алкену (3) у 5 мл ДМФА при  $20^\circ\text{C}$  додавали 5 ммоль енаміну (13). Через 10 днів осад відфільтровували, промивали етанолом та кристалізували з EtOH.

**5-Аміно-7-феніл-3-бензиліден-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрил (1h).** ІЧ-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3360, 1665, 1630 ( $\text{NH}_2$ ), 2218 (CN).

**5-Аміно-7-(4-хлорофеніл)-3-(4-хлорофенілметилен)-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрил (1i).** ІЧ-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3347, 3235, 1671, 1633 ( $\text{NH}_2$ ), 2215 (CN).

**5-Аміно-3-бензиліден-7-(4-хлорофеніл)-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрил (12e).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 29.11, 31.49, 87.81, 96.25, 116.46, 127.28, 128.50, 129.18, 129.23, 129.67, 130.88, 134.06, 134.38, 135.67, 136.91, 142.33, 145.90, 147.91, 154.08.

#### Висновки

Взаємодією морфоліноциклопентену та бензиліденморфоліноциклопентену з арилметиленмалонодинітрилами синтезовані раніше невідомі 5-аміно-3-арилметилен-7-арил-1,2-дигідро-3H-інден-4,6-дикарбонітрили.

#### Література

1. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и СН-, ОН- и SH-групп / Под ред. Ф.С.Бабичева. — К.: Наук. думка, 1985. — 200 с.
2. Курбатов Е.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Специальность 02.00.03. — Органическая химия. — Ростов-на-Дону, 2007. — 22 с.
3. Mirek J., Milart P. // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie. — 1986. — Vol. 41, №11. — P. 1471-1478.
4. Хорошилов Г.Е. Дис. ... канд. хим. наук. Специальность 02.00.03. — Органическая химия. — М., 1993. — 134 с.
5. El-Sakka I.A., El-Kousy S.M. // J. fuer Praktische Chemie (Leipzig). — 1991. — Vol. 333, №2. — P. 345-350.
6. Шестопалов А.М., Емельянова Ю.М., Нестеров В.Н. // Известия РАН. Серия Химия. — 2003. — №5. — С. 1103-1109.
7. Курбатов Е.С., Красников В.В., Межеричкий В.В. // ЖОрХ. — 2006. — №3. — С. 472-474.
8. Penades S. // Monatshefte fuer Chemie. — 1973. — Vol. 104. — P. 447-456.
9. Thelagathoti H.V., Abrugam J., Muralidharan P., Paramasivan T. // Tetrahedron Lett. — 2010. — Vol. 51, №6. — P. 994-996.
10. Sun-Liang C., Xu-Feng L., Yan-Guang W. // J. Org. Chem. — 2005. — №70. — P. 2866-2869.
11. Abdel-Zaher A. // J. of Chemical Research, Miniprint. — 1999. — №2. — P. 580-595.

Надійшла до редакції 02.02.2011 р.