

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

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 часов минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУВПО «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 ФГАОУВПО «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 « » марта 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Казымова М. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Замещенные 1,1,3,3-тетрацианопрениды 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-тетрацианопрениды, 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-тетрацианопренидов (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-тетрацианопренидов 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-тетрацианопренидов.

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-тетрацианопренидов 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-тетрацианопренидов), 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

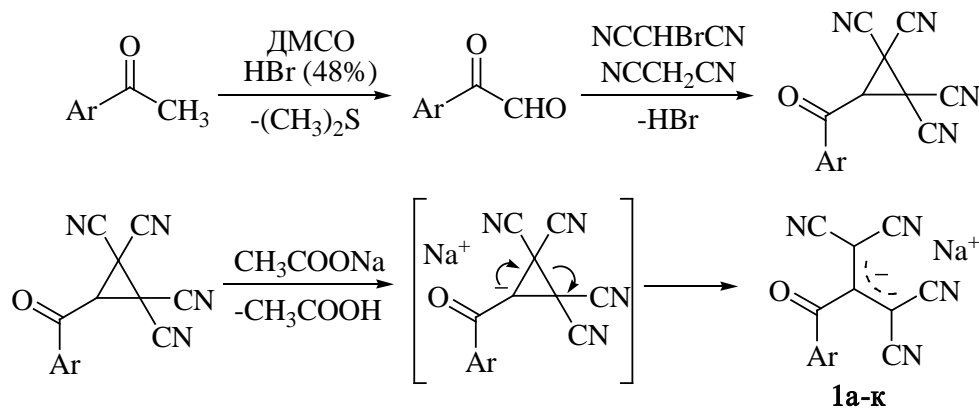
Виктору Александровичу за проведение рентгеноструктурных исследований
(МГУ им. Ломоносова).

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 арилглиокселей с эквимолярной смесью броммалонодинитрила и малонодинитрила в среде воды. Последняя была получена *in situ* при добавлении одного эквивалента брома к водному раствору двух эквивалентов малонодинитрила. 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-ClC₆H₄ (**1б**); 4-MeC₆H₄ (**1в**); 3-ClC₆H₄ (**1г**);
2,5-дихлорфенил(**1д**); 4-MeOC₆H₄(**1е**); 4-BrC₆H₄(**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 пинаколина, 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.

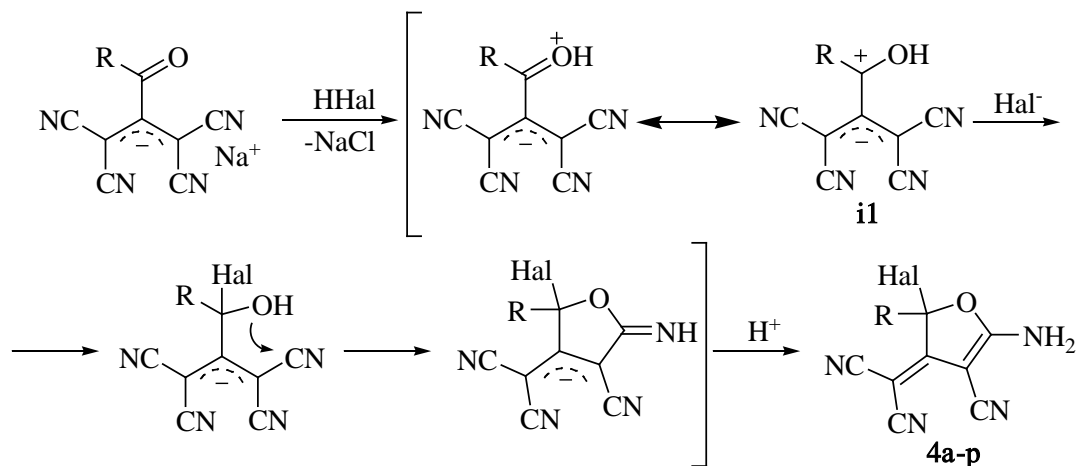
Таким образом, разработанные нами методы синтеза АТЦП натрия сделали их доступными реагентами для препаративного органического синтеза.

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 рН 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



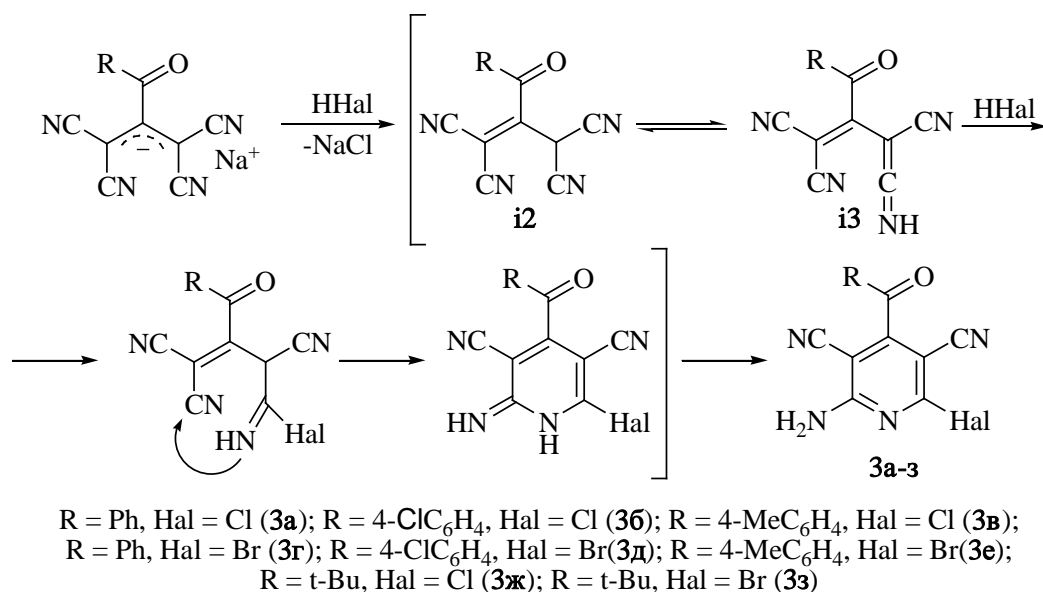
R = Ph, Hal = Cl (**4a**); R = 4-MeC₆H₄, Hal = Cl (**4б**); R = 4-ClC₆H₄, Hal = Cl (**4в**);
 R = 4-MeOC₆H₄, Hal = Cl (**4г**); R = 3-NO₂C₆H₄, Hal = Cl (**4д**);
 R = Ph, Hal = Br (**4е**); R = 4-ClC₆H₄, Hal = Br (**4ж**); R = 4-MeC₆H₄, Hal = Br (**4з**);
 R = CH₃, Hal = Cl (**4и**); R = C₂H₅, Hal = Cl (**4к**); R = n-C₃H₇, Hal = Cl (**4л**);
 R = t-Bu, Hal = Cl (**4м**); R = CH₃, Hal = Br (**4н**); R = C₂H₅, Hal = Br (**4о**);
 R = n-C₃H₇, Hal = Br (**4п**); R = t-Bu, Hal = Br (**4р**);

Мы полагаем, что это взаимодействие реализуется через стадию протонирования карбонильной группы аниона АТЦП с образованием цвиттер-ионного интермедиата **i1**. Последующее присоединение галогенид-иона и гетероциклизация приводят к дигидрофуранам **4**.

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

или бромоводорода через раствор 2-ароил(пивалоил)-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-p** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР ^1H – спектроскопии и масс-спектрометрии, а **3г** и **4a** – также подтверждена данными спектроскопии ЯМР ^{13}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.

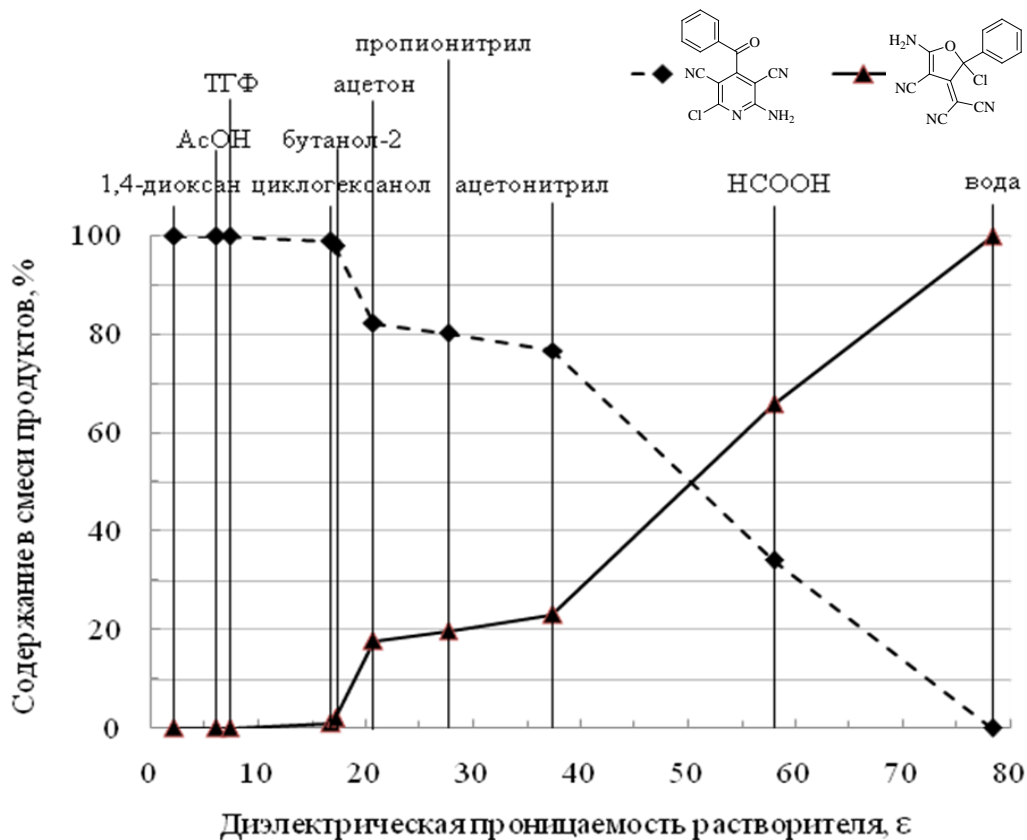
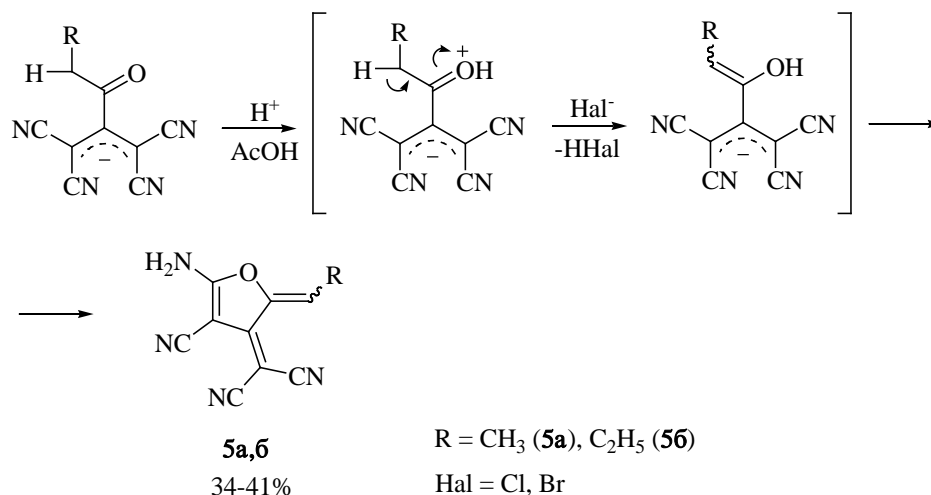


Рис. 1. Зависимость соотношения продуктов взаимодействия 2-бензоил-1,1,3,3-тетрацианопропенида натрия с хлороводородом от диэлектрической проницаемости растворителя

Таким образом, в растворителях с низким значением $\epsilon_{\text{отн.}}$ (4-18) образуется практически исключительно 2-амино-4-бензоил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрил **3a**, а дигидрофуран **4a** 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 **4a**, но в качестве минорного продукта. В среде муравьиной кислоты ($\epsilon_{\text{отн.}} = 58$) доля **3a** становится преобладающей, в воде ($\epsilon_{\text{отн.}} = 78,3$) образование **3a** 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 **5a,б**.

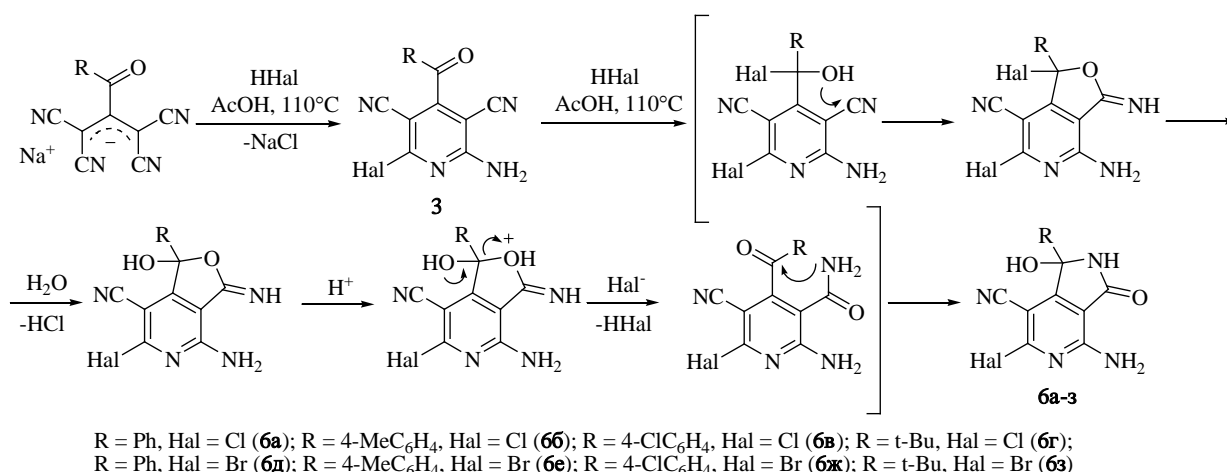
Схема 4



Структура соединений **5a,6** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР ¹H – спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ¹H 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 был 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 HCl или HBr через кипящий раствор 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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 ¹H – спектроскопии и масс-спектрометрии. Строение **6з** также было установлено методом РСА (рис. 2)

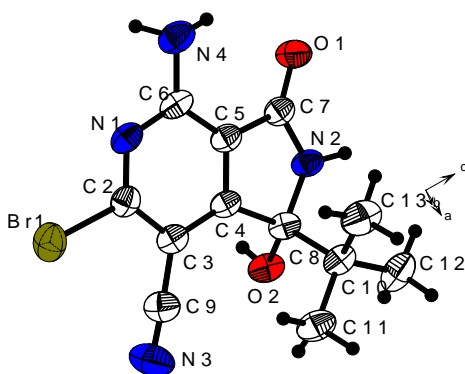
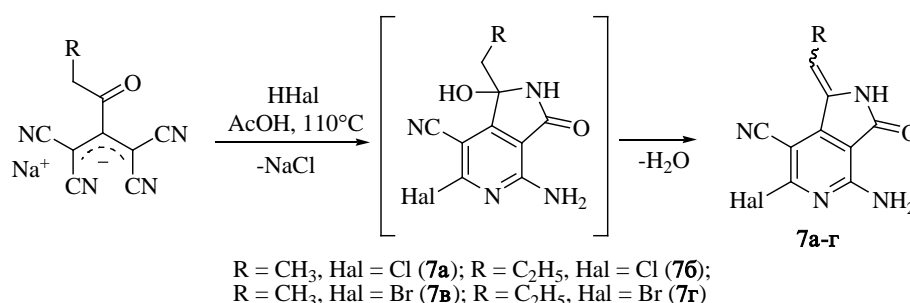


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **6b**

Вовлечение во взаимодействие с хлоро- и бромоводородом в этих условиях 2-пропионил- и 2-бутирил-1,1,3,3-тетрацианопренидов реализуется сходным образом, но, вследствие наличия атомов водорода в α -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



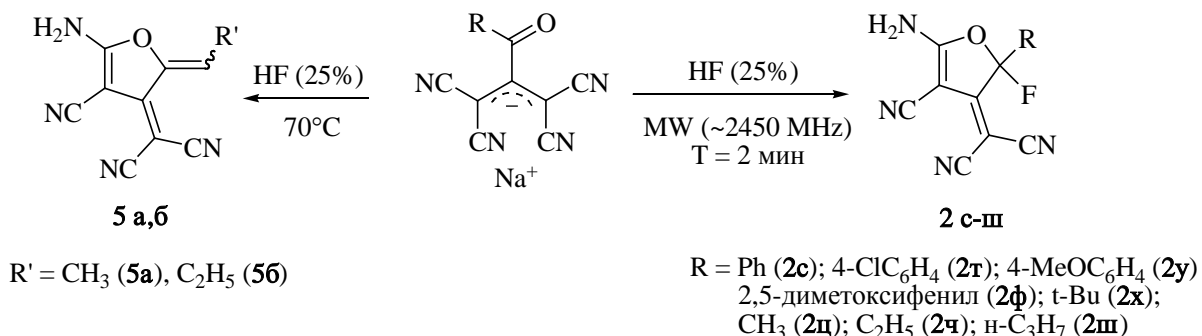
Структура соединений **7а-г** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР ^1H – спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ^1H , соединений **7** не происходит удвоения количества сигналов протонов, связанного с возможной *E,Z*-изомерией при двойной связи алкилиденового фрагмента, вследствие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

3. Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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 **11**. 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-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов происходит ее осмоление, а склонные к енолизации 2-пропионил- и 2-

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

Схема 7



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

Структура соединений **2c-ш** и **5a,б** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР ^1H , ЯМР ^{19}F – спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектры ЯМР ^1H , ИК спектры, а также $T_{\text{пл}}$ полученных таким образом соединений **5a,б** и синтезированных, согласно схеме 4 полностью идентичны. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2ц-ш** наблюдается расщепление сигналов протонов, находящихся в α -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-фторпиридин-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

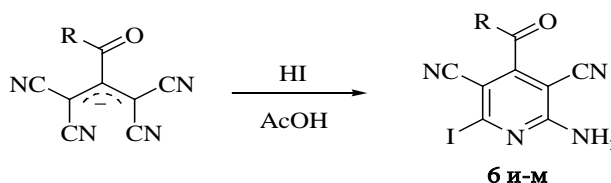
Взаимодействие АТЦП с йодоводородом подчиняется тем же закономерностям, что и реакции между ними и HCl (HBr), но отличается проявлением восстановительных свойств HI в большей части протекающих реакций. Следствием этого является образование ряда новых гетероциклических структур, как содержащих иод, так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

В среде органических растворителей взаимодействие 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов с сухим HI протекает с

образованием
дикарбонитрилов **3и-м**.

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

Схема 8

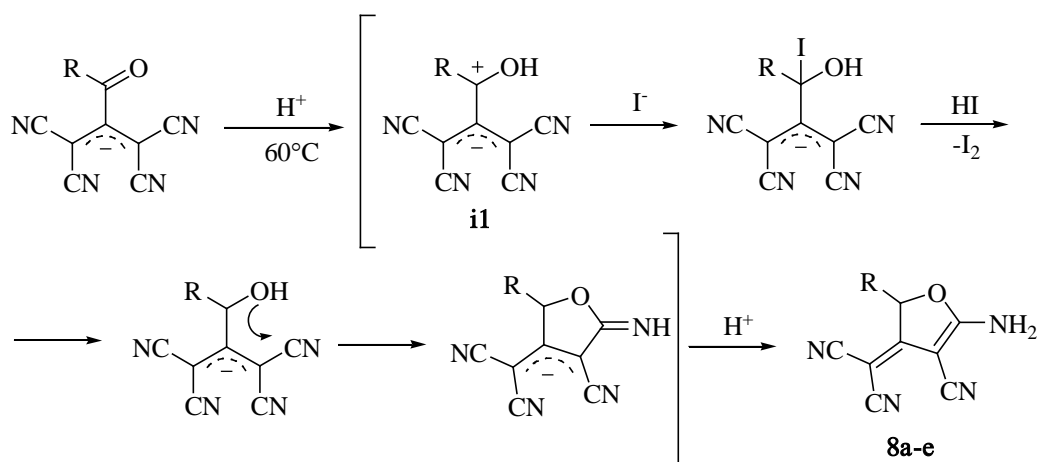


R = Ph (**6и**); 4-ClC₆H₄ (**6к**); 4-MeC₆H₄ (**6л**); t-Bu (**6м**)

Структура соединений **3и-м** была установлена на основании данных ИК-, ЯМР ¹H – 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 ¹²⁷I⁺ (*m/z* 127).

При взаимодействии 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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

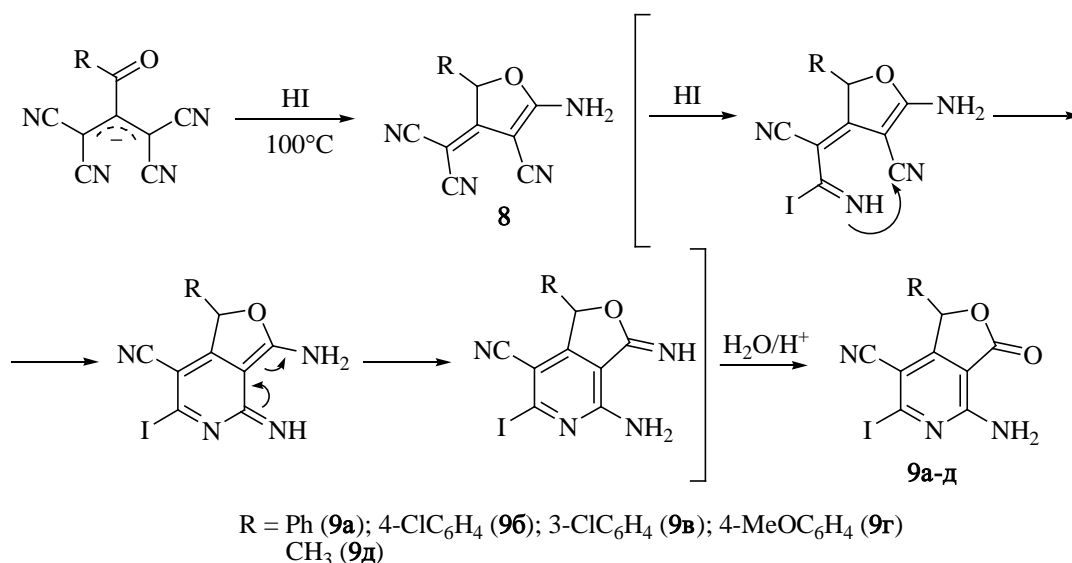


R = Ph (**8а**); 4-ClC₆H₄ (**8б**); 2,5-дихлорфенил (**8в**); 4-MeC₆H₄ (**8г**)
4-MeOC₆H₄ (**8д**); 2,5-диметоксифенил (**8е**)

Строение соединений **8а-е** было предложено на основании данных ИК-, ЯМР ¹H - спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерным отличием спектров ЯМР ¹H 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 ¹²⁷I⁺ (*m/z* 127) отсутствует.

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

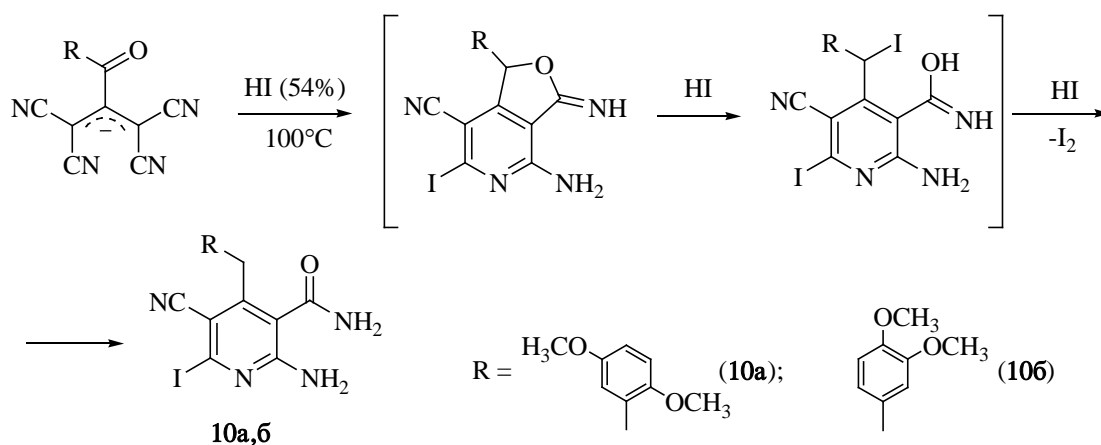
Схема 10



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 дигидрофуранов **8**, что было доказано экспериментально. Строение соединений **9а-д** было установлено на основании данных ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C - спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектре **9а-д** наблюдается характерный пик с интенсивностью 56-60 отн. %, соответствующий иону $^{127}\text{I}^+$ (m/z 127).

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

Схема 11



Строение соединений **10а,б** было установлено на основании данных ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C - спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерным отличием спектров ЯМР ^1H 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_2 - группы, в области 3.91-3.92 м.д.

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

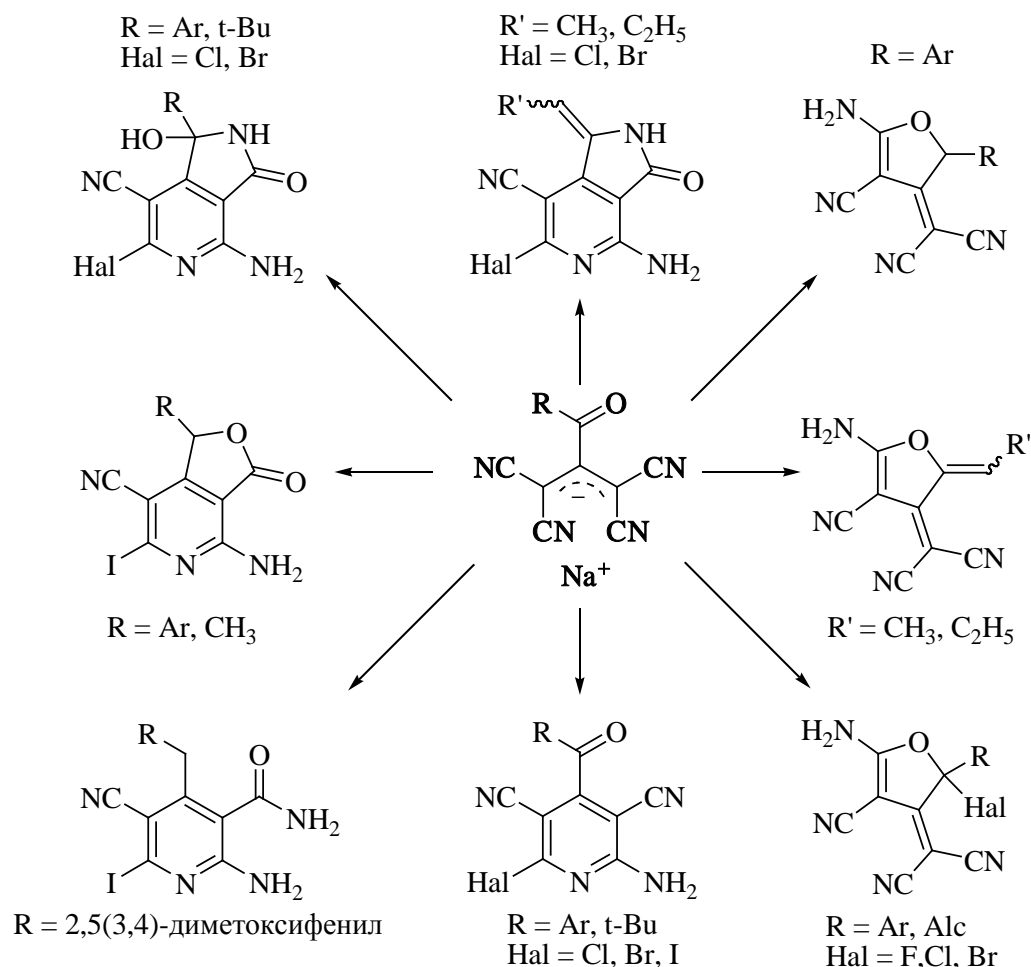


Рис. 3. Основные направления взаимодействия АТЦП с галогеноводородами

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствован метод синтеза 2-ароил-1,1,3,3-тетрациано-пропенидов натрия, основой которого является взаимодействие арилглиокселей с эквимольной смесью моноброммалондинитрила и малонитрила в водной среде, с последующим раскрытием цикла образующихся тетрацианоциклопропилкетонов 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]малонитрилов.

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

5. Установлено, что проведение взаимодействия 2-ароил(пивалоил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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-тетрацианопренидов 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-тетрацианопренидов.

7. При взаимодействии 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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]малонитрилов. При кипячении реакционной массы взаимодействие протекает более глубоко и продуктами реакции являются либо 4-амино-1-арил-6-иодо-3-оксо-1,3-дигидрофурано[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 ароильном заместителе соответственно.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Карпов, С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопрениды I. Синтез 2-[5-амино-2-арил-2-хлор-4-цианофуран-3(2*H*)-илиден]малонитрилов взаимодействием 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопренидов 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.