

Научная статья
УДК 547.461.3'052.2
DOI: 10.14529/chem250315

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОБУТА-1,3-ДИЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ

А.Р. Чикава¹, А.А. Русских¹, А.А. Амирханян¹, А.А. Долганов¹, Д.С. Бурый¹,
А.В. Беспалов¹, Н.А. Рыжкова¹, В.В. Доценко^{✉1,2}, С.Г. Кривоколыско²

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия

✉ victor_dotsenko_@mail.ru

Аннотация. Реакция калиевой соли димера малононитрила с ароматическими альдегидами в среде водной уксусной кислоты при температуре 40–50 °С приводит к образованию 3-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов. Необходимый для конденсации Кнёвенагеля катализатор (ацетат калия) генерируется в реакционной среде *in situ*. Полученные с выходами 71–95 % 3-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы могут быть использованы как исходные реагенты для гетероциклического синтеза.

Ключевые слова: малононитрил, калиевая соль димер малононитрила, конденсация Кнёвенагеля, енаминонитрилы.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки и Минздрава России в рамках государственных заданий (коды научных тем: FREE-2023-0002, ZUNP-2024-0002).

Для цитирования: Новый способ получения замещенных 2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов / А.Р. Чикава, А.А. Русских, А.А. Амирханян и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 144–151. DOI: 10.14529/chem250315

Original article
DOI: 10.14529/chem250315

A NEW METHOD FOR PREPARATION OF SUBSTITUTED 2-AMINO BUTA-1,3-DIENE-1,1,3-TRICARBONITRILES

A.R. Chikava¹, A.A. Russkikh¹, A.A. Amirkhanyan¹, A.A. Dolganov¹, D.S. Buryi¹,
A.V. Bespalov¹, N.A. Ryzhkova¹, V.V. Dotsenko^{✉1,2}, S.G. Krivokolysko²

¹ Kuban State University, Krasnodar, Russia

² Vladimir Dahl Lugansk State University, Lugansk, Russia

✉ victor_dotsenko_@mail.ru

Abstract. The reaction of the potassium salt of malononitrile dimer with aromatic aldehydes in aqueous acetic acid at 40–50 °C leads to formation of 3-aryl-2-aminobuta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitriles. The catalyst required for Knoevenagel condensation (potassium acetate) is generated *in situ* in the reaction medium. The 3-aryl-2-aminobuta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitriles have been prepared in 71–95% yields and can be used as initial reagents for heterocyclic synthesis.

Keywords: malononitrile, potassium salt of malononitrile dimer, Knoevenagel condensation, enaminonitriles

© Чикава А.Р., Русских А.А., Амирханян А.А., Долганов А.А., Бурый Д.С., Беспалов А.В., Рыжкова Н.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., 2025.

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science and the Ministry of Health of the Russian Federation within the framework of state assignments (codes of scientific topics: FREE-2023-0002, ZUNP-2024-0002).

For citation. Chikava A.R., Russkikh A.A., Amirkhanyan A.A., Dolganov A.A., Buryi D.S., Bespalov A.V., Ryzhkova N.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. A new method for preparation of substituted 2-aminobuta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitriles. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 144–151 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250315

Введение

Димер малононитрила и его производные представляют собой важные полупродукты в синтезе различных гетероциклических соединений, которые обладают широким спектром биологической активности и другими полезными свойствами [1–4]. Продукты конденсации Кнёвенагеля димера малононитрила с ароматическими альдегидами, 4-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы, являются перспективными реагентами для реакций гетероциклизации. Так, эти соединения были использованы для получения активных флуорофоров и красителей [5–7], хромоинофоров [8]. Некоторые 3-(4-гидроксифенил)-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы являются [9] ингибиторами кальциневрина – серин-треониновой фосфатазы, участвующей в кальций-кальмодулиновом контроле и являющейся ключевым регулятором иммунной системы. Ряд продуктов реакции димера малононитрила с альдегидами являются важными интермедиатами синтеза биологически активных молекул [10].

Классический подход к синтезу 3-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов **1** основан на конденсации димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) **2** с альдегидами RCHO в присутствии оснований в различных условиях. Необходимый для этого димер малононитрила **2** получают реакцией димеризации малононитрила в присутствии металлического натрия либо иных сильных оснований – этилата натрия, NaOH, KOH – с последующим подкислением образующейся соли димера малононитрила **3** избытком HCl [11–14] (Схема 1). Наиболее эффективным и приводящим к максимальному выходу димера малононитрила **1** (87% в расчете на малононитрил) является способ, описанный в работе Мартина Миттельбаха [14], заключающийся во взаимодействии малононитрила с KOH в абсолютном этиловом спирте, с выделением калиевой соли димера малононитрила **3**, последующим ее растворением в минимальном объеме воды и подкислении концентрированной соляной кислотой до pH 4. Полученный димер малононитрила **2** требует дополнительной очистки через перекристаллизацию из воды.

В литературе описан ряд модификаций синтеза соединений **1** через реакцию димера малононитрила **2** с альдегидами. Так, в работе [15] для получения соединений **1** димер малононитрила **2** кипятили с альдегидами в присутствии пиперидина в метаноле в течение 1 ч. Синтез также можно осуществлять в чуть более мягких условиях – в присутствии триэтиламина при 40–50 °C в этаноле в течение 10 минут с последующим выдерживанием в течение 24 ч для полного осаждения [16]. При реализации синтеза в воде наряду с основным катализатором можно использовать неионогенный ПАВ Тритон X-100 [17]. Одним из наиболее ранних исторически является подход Юнека и Вольны, основанный на использовании ацетата пиперидиния в кипящей смеси бензола и ледяной уксусной кислоты [18]. Из результатов работ [18–20] следует, что реакция может катализироваться и относительно слабыми основаниями – такими, как ацетат-ион.

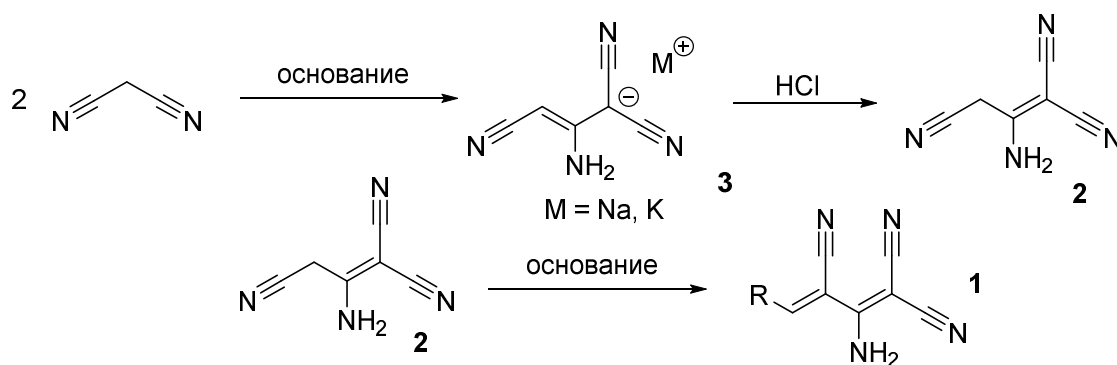


Схема 1

В целом общим недостатком вышеуказанных подходов является необходимость использования димера малононитрила **2**, который требует двух стадий получения, а выход в максимуме достигает 87 %, согласно литературным данным.

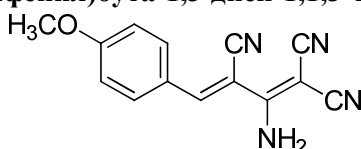
Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz в растворе ДМСО- d_6 . Химические сдвиги приведены относительно сигналов дейтерорастворителя $(CD_3)_2SO$: δ_H 2,48 м.д. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в герцах (Гц); мультиплетности обозначены как: с (синглет); д (дублет); кв (квартет); уш.с (уширенный синглет); д.д (дублет дублетов) и м (мультиплет). ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НРВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение 4 cm^{-1} . Элементный анализ на С,Н,N проводили на приборе Carlo Erba 1106. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker Maxis spectrometer (метод ионизации ESI–TOF) в растворе MeCN с использованием $HCO_2Na-HCO_2H$ для калибровки.

Индивидуальность полученных соединений, а также контроль над ходом реакции реализовывались с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ). ТСХ осуществляли на пластинах «Сорбфил А» (ООО Имид, Краснодар), проявитель – пары йода, раствор перманганата калия в водной серной кислоте.

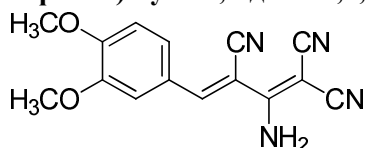
Исходная калиевая соль димера малононитрила **3** получена димеризацией малононитрила в присутствии KOH по методу Миттельбаха [14].

Синтез 2-амино-4-(4-метоксифенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (**1a**).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,35 мл (2,92 ммоль) 4-метоксибензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды. Смесь нагревают до 40 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся красно-оранжевый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1), затем смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 2 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролевым эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(4-метоксифенил)-бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 87 %. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3336, 3203 (N–H); 2229, 2214, 2201 (3 $C\equiv N$), 1672 ($C=C$). ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,88 (с, 3H, OCH_3), 7,11 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,4$ Гц), 7,85 (с, 1H, Ar-CH=), 7,96 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,4$ Гц), 8,81 (уш с, 1H, NH_2), 8,92 (уш. с, 1H, NH_2). Масс-спектр (ESI) m/z ($I_{отн.}$, %): 251,6 $[M+H]^+$, 268,8 $[M+H_2O+H]^+$, 329,6 $[M+DMCO+H]^+$, 501,6 $[2M+H]^+$, 518,7 $[2M+H_2O+H]^+$.

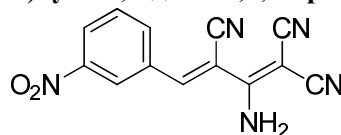
Синтез 2-амино-4-(3,4-диметоксифенил)-бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (**1b**).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,48 г (2,92 ммоль) 3,4-диметоксибензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 50 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся красно-оранжевый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролевым эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(3,4-диметоксифенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 94 %. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3360, 3327,

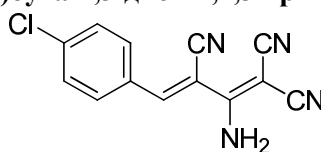
3201 (N–H); 2220, 2202 (3 C≡N), 1682 (C=C). ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,84 (с, 3H, OCH₃), 3,89 (с, 3H, OCH₃), 7,13 (д, 1H, Ar, $^3J = 8,6$ Гц), 7,56 (д, 1H, Ar, $^3J = 8,6$ Гц), 7,68 (уш. с, 1H, Ar), 7,85 (с, 1H, Ar-CH=), 8,81 (уш. с, 1H, NH₂), 8,92 (уш. с, 1H, NH₂). Масс-спектр (ESI) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281,9 [M+H]⁺, 298,9 [M+H₂O+H]⁺, 359,6 [M+ДМСО+H]⁺, 561,8 [2M+H]⁺, 578,7 [2M+H₂O+H]⁺.

Синтез 2-амино-4-(3-нитрофенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1с)



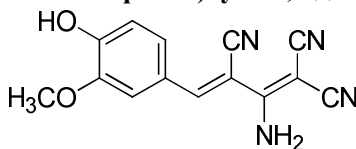
В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,44 г (2,92 ммоль) 3-нитробензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 50 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(3-нитрофенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде желто-коричневого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 95 %. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3365, 3335, 3221 (N–H); 2226, 2214 (3 C≡N), 1655 (C=C), 1537 (NO₂), 1354 (NO₂). ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,64–7,72 (м, 2H, Ar), 7,85 (д, 1H, Ar, $^3J = 7,2$ Гц), 7,87 (с, 1H, Ar-CH=), 8,13 (д, 1H, Ar, $^3J = 7,2$ Гц), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: C 58,80; H 2,73; N 26,50. C₁₃H₇N₅O₂ (M 265,23). Вычислено, %: C 58,87; H 2,66; N 26,41.

Синтез 2-амино-4-(4-хлорфенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1d)



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,41 г (2,92 ммоль) 4-хлорбензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 50 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(4-хлорфенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 90 %. ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,22 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,5$ Гц), 7,96 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,5$ Гц), 7,99 (с, 1H, Ar-CH=), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: C 61,30; H 2,83; N 22,02. C₁₃H₇ClN₄ (M 254,67). Вычислено, %: C 61,31; H 2,77; N 22,00.

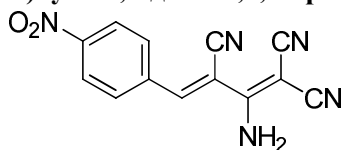
Синтез 2-амино-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1e)



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,44 г (2,92 ммоль) ванилина, 1 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды. Смесь нагревают до 45 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 74 %. ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,82 (с, 3H,

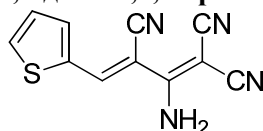
ОСН₃), 6,94 (д, 1H, Ar, $^3J = 8,2$ Гц), 7,45 (д, 1H, Ar, $^3J = 8,2$ Гц), 7,68 (уш. с, 1H, Ar), 7,85 (с, 1H, Ar-CH=), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂), 10,30 (уш.с, 1H, OH). Найдено, %: С 63,20; Н 3,80; N 21,01. C₁₄H₁₀N₄O₂ (М 266,25). Вычислено, %: С 63,15; Н 3,79; N 21,04.

Синтез 2-амино-4-(4-нитрофенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1f)



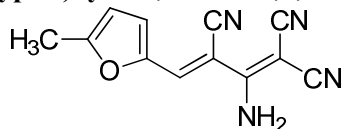
В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малонитрила **3**, 0,43 г (2,92 ммоль) 4-нитробензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 50 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции и выпадения осадка продукта (около 10 минут) (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролевым эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(4-нитрофенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 75 %. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 7,92 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,5$ Гц), 7,95 (с, 1H, Ar-CH=), 8,29 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,5$ Гц), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: С 58,82; Н 2,72; N 26,40. C₁₃H₇N₅O₂ (М 265,23). Вычислено, %: С 58,87; Н 2,66; N 26,41.

Синтез 2-амино-4-(2-тиенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1g).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малонитрила **3**, 0,27 мл (2,92 ммоль) тиофен-2-карбальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 40 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся коричневый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролевым эфиром (3 л), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(2-тиенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-желтого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 77 %. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3340, 3217 (N–H); 2220, 2204 (3 C≡N), 1664 (C=C). ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 7,15–7,17 (м, 1H, Ar), 7,75–7,77 (м, 1H, Ar), 7,85–7,90 (м, 2H, Ar, CH=), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: С 58,42; Н 2,75; N 24,70. C₁₁H₆N₄S (М 226,26). Вычислено, %: С 58,39; Н 2,67; N 24,76.

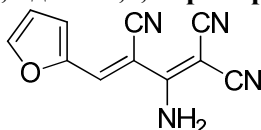
Синтез 2-амино-4-(5-метил-2-фурил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1h).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малонитрила **3**, 0,30 мл (2,92 ммоль) 5-метилфурфурола, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь нагревают до 40 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся коричневый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции (контроль по результатам тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Сорбфил-А, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролевым эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(5-метил-2-фурил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде желто-коричневого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 74 %. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3344, 3205 (N–H); 2229, 2216, 2197 (3 C≡N), 1678 (C=C). ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 6,52 (д, 1H, Ar, $^3J =$

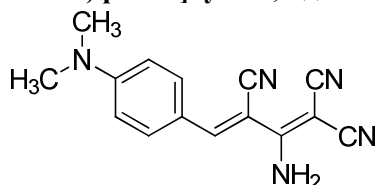
3,2 Гц), 7,36 (д, 1H, Ar, $^3J = 3,2$ Гц), 7,87 (с, 1H, Ar-CH=), 8,80 (уш с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: С 64,22; Н 3,70; N 24,90. C₁₂H₈N₄O (М 224,22). Вычислено, %: С 64,28; Н 3,60; N 24,99.

Синтез 2-амино-4-(2-фурил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1i)



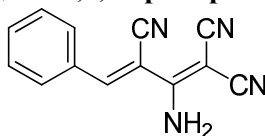
В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,26 мл (2,92 ммоль) свежеперегнанного фурфурола, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл воды. Смесь перемешивают без нагревания, при этом смесь гомогенизируется. Образовавшийся коричневый раствор перемешивают при 25 °С температуре до завершения реакции (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-(2-фурил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде коричневого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 71 %. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 6,88–6,89 (м, 1H, Ar), 7,49–7,50 (м, 1H, Ar), 7,92 (с, 1H, CH=), 8,22–8,23 (м, 1H, Ar), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: С 62,82; Н 2,90; N 26,70. C₁₁H₆N₄O (М 210,19). Вычислено, %: С 62,86; Н 2,88; N 26,66.

Синтез 2-амино-4-[4-(диметиламино)фенил]бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1j).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,44 г (2,92 ммоль) 4-(диметиламино)бензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды. Смесь нагревают до 50 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся красно-оранжевый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции и выпадения осадка продукта (контроль по результатам ТСХ, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-[4-(диметиламино)фенил]бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в виде ярко-оранжевого порошка в аналитически чистом виде (ТСХ), выход 88 %. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3,08 (с, 6H, N(CH₃)₂), 6,95 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,6$ Гц), 7,86 (д, 2H, Ar, $^3J = 8,6$ Гц), 7,90 (с, 1H, Ar-CH=), 8,80 (уш. с, 1H, NH₂), 8,90 (уш. с, 1H, NH₂). Найдено, %: С 68,37; Н 5,06; N 26,55. C₁₅H₁₃N₅ (М 263,30). Вычислено, %: С 68,42; Н 4,98; N 26,60.

Синтез 2-амино-4-фенилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила (1k).



В химический стакан объемом 25 мл помещают 0,50 г (2,92 ммоль) калиевой соли димера малононитрила **3**, 0,30 мл (2,92 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды. Смесь нагревают до 40 °С, что обеспечивает полную гомогенизацию реакционной массы. Образовавшийся желто-оранжевый раствор перемешивают при указанной температуре до завершения реакции и выпадения осадка продукта (контроль по результатам тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Сорбфил-А, элюент – ацетон : гексан = 2 : 1). Смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 мл), охлажденным 40%-ным этанолом (3 мл) и затем петролейным эфиром (3 мл), высушивают при 60 °С. Получают 2-амино-4-фенилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил в

виде желтого порошка в аналитически чистом виде (TCX), выход 85 %. ЯМР ^1H (200 МГц, DMSO-d_6), δ , м.д.: 7,42–7,55 (м, 5H, Ph), 7,95 (с, 1H, Ar-CH=), 8,85 (уш. с, 1H, NH_2), 8,97 (уш. с, 1H, NH_2). Найдено, %: C, 70,84; H, 3,76; N, 25,37. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4$ (М 220,23). Вычислено, %: C 70,90; H 3,66; N 25,44.

Обсуждение результатов

Нами установлено, что методика получения соединений **1** может быть оптимизирована введением в реакцию вместо димера малононитрила **2** его калиевой соли **3** в среде водной кислоты (Схема 2). Таким образом достигается сокращение числа стадий при увеличении общего выхода, поскольку калиевая соль димера малононитрила по методу Миттельбаха [14] образуется практически количественно. При этом основание (ацетат калия), необходимое для синтеза, генерируется *in situ* под действием уксусной кислоты. Водная AcOH является оптимальным растворителем, который обеспечивает достаточное значение pH среды, растворяет исходные реагенты и не растворяет продукты реакции.

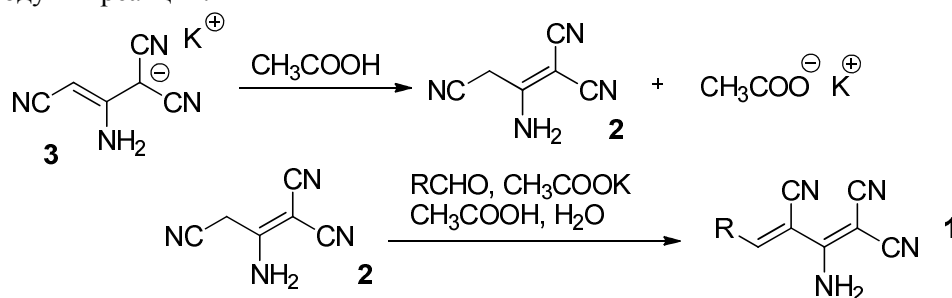


Схема 2

Строение продуктов подтверждено комплексом спектральных методов, а также встречным синтезом по литературным методикам.

Выводы

Предложен новый способ получения замещенных 2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов, основанный на реакции калиевой соли димера малононитрила с ароматическими альдегидами в среде водной уксусной кислоты при температуре 40–50 °С. Способ предполагает сокращение числа стадий и итоговое увеличение выходов целевых продуктов в расчете на малононитрил. Принципиальным отличием предложенного способа является использование калиевой соли димера малононитрила вместо свободного димера, и генерирование катализатора *in situ*. Полученные с выходами 71–95 % 3-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы могут быть использованы как исходные реагенты для гетероциклического синтеза.

Список источников

1. Erian A.W. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1991. DOI: 10.1021/cr00022a002
2. Shaabani A., Hooshmand S.E. // Mol. Diver. 2018. V. 22. P. 207. DOI: 10.1007/s11030-017-9807-y
3. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. // Chem. Heterocycl. Comp. 2018. V. 54. P. 989. DOI: 10.1007/s10593-018-2383-y
4. Elinson M.N., Ryzhkova Y.E., Ryzhkov F.V. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90, No. 1. P. 94. DOI: 10.1070/RCR4972
5. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Ershov O.V. // Synth. Commun. 2018. V. 48, No. 19. P. 2600. DOI: 10.1080/00397911.2018.1515959
6. Parthasarathy V., Pandey R., Stolte M., Ghosh S., Castet F., Würthner F., Das P., Blanchard-Desce M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21, No. 40. P. 14211. DOI: 10.1002/chem.201501800
7. Ghanavatkar C.W., Mishra V.R., Sekar N. // Dyes Pigments. 2021. V. 191. P. 109367. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109367
8. Boila-Göckel A., Junek H. // J. prakt. Chem. 1999. V. 341, No. 1. P. 20. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(199901)341:1<20::AID-PRAC20>3.0.CO;2-V

9. *Martin B.L.* // Biochem. pharmacol. 1998. V. 56, No. 4. P. 483. DOI: 10.1016/S0006-2952(98)00181-6
10. *Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Ershov O.V., Mar'yasov M. A.* // Pharm. Chem. J. 2021. Vol. 55. P. 644. DOI: 10.1007/s11094-021-02473-2
11. *Carboni R.A., Coffman D.D., Howard E.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80, No. 11. P. 2838. DOI: 10.1021/ja01544a061
12. *Carboni R.A.* 2-Amino-1,3,3-tricyano-2-propene and preparation of same. US Patent, No. 2,719,861. 4 Oct. 1955.
13. *Taylor E.C., Hartke K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81, No. 10. P. 2452. DOI: 10.1021/ja01544a061
14. *Mittelbach M.* // Monatsh. Chem. 1985. V. 116, No. 5. P. 689. DOI: 10.1007/BF00798796
15. *Banerjee S., Wang J., Pfeffer S., Ma D., Pfeffer L.M., Patil S.A., Li W., Miller D.D.* // Molecules. 2015. V. 20, No. 9. P. 17152. DOI: 10.3390/molecules200917152
16. *Dotsenko V.V., Ismiev A.I., Khrustaleva A.N., Frolov K.A., Krivokolysko S.G., Chigorina E.A., Snizhko A.P., Gromenko V.M., Bushmarinov I.S., Askerov R.K., Pekhtereva T.M., Suykov S.Yu., Papayannina E.S., Mazepa A.V., Magerramov A.M.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2016. V. 52, No. 7. P. 473. DOI: 10.1007/s10593-016-1918-3
17. *Ershova A.I., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Bardasov I.N.* // Dyes and Pigments. 2022. V. 197. P. 109914. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109914
18. *Junek H., Wolny B.* // Monatsh. Chem. 1976. V. 107, No. 4. P. 999. DOI: 10.1007/BF00904489
19. *Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Mihailov D.L., Ershov O.V., Grishanov D.A.* // Tetrahedron Letters. 2015. V. 56, No. 14. P. 1830. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.02.081
20. *Levchenko A.G., Dahno P.G., Chikava A.R., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91, No. 11. P. 2129. DOI: 10.1134/S1070363221110025

Чикава Александра Руслановна – аспирант кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: latypova9419@mail.ru

Русских Алена Андреевна – преподаватель кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

Амирханян Артем Ашотович – аспирант кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: junk.93@bk.ru

Долганов Алексей Алексеевич – студент кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: alexsm2004@gmail.com

Бурый Дмитрий Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: buryu.ds@gmail.com

Беспалов Александр Валерьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: bespalov-alex@mail.ru

Рыжкова Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: ryzhkova.natal@gmail.com

Доценко Виктор Викторович – доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия; ведущий научный сотрудник НИЛ «Химэкс», Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия. E-mail: victor_dotsenko@mail.ru

Кривоколыско Сергей Геннадиевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и инновационных химических технологий, Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия. E-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2025 г.

The article was submitted 3 April 2025.