

Нуклеофильная деароматизация 3-нитробензофуранов под действием 2-(1-арилэтилиден)малонитрилов

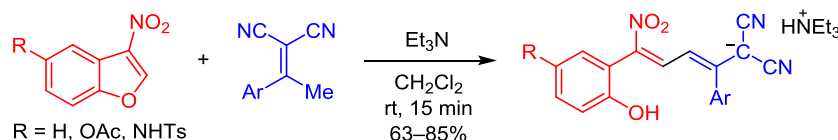
Дмитрий В. Осипов¹, Дарья А. Ращепкина¹, Алина А. Артёменко¹,
Олег П. Демидов², Виталий А. Осянин^{1*}

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: VOsyenin@mail.ru, osipovdv25@mail.ru

² Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия; e-mail: odemidov@gmail.com

Поступило 5.05.2021

Принято после доработки 16.09.2021



При действии на 3-нитробензофураны 2-(1-арилэтилиден)малонитрилов в присутствии триэтиламина происходит раскрытие фуранового цикла и образование 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идов триэтиламмония. Полученные соли, содержащие хромофорный 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент, представляют интерес в качестве анионных красителей полиметинового ряда.

Ключевые слова: 2-(1-арилэтилиден)малонитрилы, 1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид-анион, 3-нитробензофураны, нуклеофильная деароматизация, реакция Михаэля.

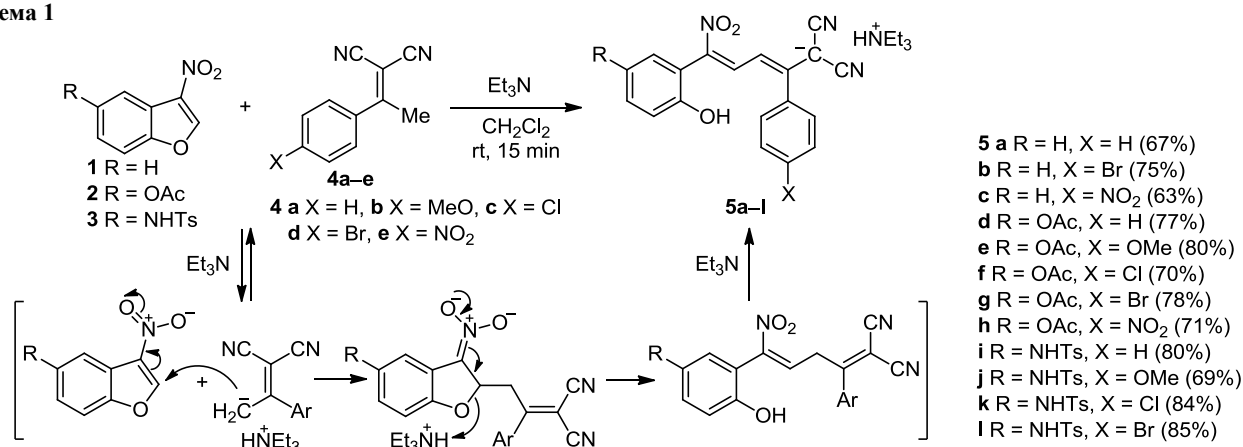
Реакции деароматизации гетероароматических соединений¹ в последнее время вызывают значительный интерес в связи с тем, что они позволяют получать высокофункционализированные полициклические соединения, в том числе природного происхождения,² в результате различных типов циклоприсоединения из доступных исходных веществ. Превращения бензофуранов в другие гетеро- и карбоциклические системы через реакции раскрытия цикла уже зарекомендовали себя как удобный инструмент в органическом синтезе.³ Что касается нитрозамещенных пятичленных бензаннелированных гетероциклов, то наибольшее число таких примеров описано для 2- и 3-нитроиндолов, 2-нитробензофуранов и 3-нитробензотиофенов.⁴ Однако примеры деароматизации 3-нитробензофуранов⁵ в результате реакций диполярных [3+2]-⁶ и [4+2]-циклоприсоединений⁷ или сопряженного⁸ присоединения единичны. В то же время наличие в фурановом цикле прямого сопряжения между атомом кислорода и электроноакцепторной нитрогруппой в β-положении приводит к сильной поляризации двойной связи и понижению ароматичности пятичленного гетероцикла, что придает ему пуш-пульный характер.

Мы обнаружили, что реакции 3-нитробензофурана (1), 5-ацетокси-3-нитробензофурана (2) или 3-нитро-

5-тозиламинобензофурана (3) с 2-(1-арилэтилиден)малонитрилами 4a–e при комнатной температуре в безводном CH₂Cl₂ в присутствии Et₃N происходят с раскрытием фуранового цикла и образованием 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идов триэтиламмония 5a–l с выходами 63–85% (схема 1). Реакции завершаются менее чем за 15 мин, при этом в случае N-тозиламинопроизводных 5i–l продукты, как правило, выпадают в осадок. Полученные 1,1-дицианопентадиенидные производные 5a–l стабильны при хранении на воздухе, являются глубоко окрашенными кристаллами из-за наличия длинной цепи сопряжения в анионе и хорошо растворимы во многих полярных органических растворителях. Следует отметить, что нам удалось обнаружить в литературе только один пример соединения с 5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диенильным анионным фрагментом, не являющимся частью ароматической системы.⁹

Механизм реакции включает депротонирование 2-(1-арилэтилиден)малонитрила 4a–e под действием Et₃N и присоединение по Михаэлю аниона к нитрофурановому фрагменту. Последующее раскрытие дигидрофуранового цикла и повторное депротонирование приводят к солям 5a–l. При этом существенных различий в реакционной способности нитробензо-

Схема 1



фуранов **1–3** отмечено не было. В реакцию могут быть успешно введены 2-(1-арилэтилиден)малононитрилы, содержащие в бензольном цикле как донорные, так и акцепторные заместители. В то же время *N*-тозил-3-нитроиндол с 2-(1-фенилэтилиден)малононитрилом в указанных условиях не взаимодействует, что можно объяснить большей ароматичностью индольного цикла по сравнению с бензофурановым (для бензофурана энергия резонанса составляет 55.4 ккал/моль, а для индола 73.8 ккал/моль).¹⁰ Кроме того, на легкость раскрытия пятичленного цикла сильное влияние оказывает природа уходящей группы, которой в случае бензофуранов является фенолят-анион. Интересно, однако, отметить, что 3-нитроиндолы и 3-нитробензотиофен в реакциях с алкилиденмалононитрилами при нагревании в MeCN образуют не соли, а производные соответственно карбазола и дибензо[*b,d*]-тиофена.¹¹

Наиболее характерные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **5a–l** представлены на рис. 1. Особенности спектров ЯМР ¹³C являются низкая интенсивность сигналов нитрильных атомов углерода и атомов углерода пентадиенильного фрагмента (атомы C-1–5), а также сильное альтернирование химических сдвигов в сопряженной цепи. При этом атом углерода C-1 наиболее экранирован,¹² что свидетельствует о преимущественной локализации на нем отрицательного заряда в пентадиенильном фрагменте. *транс*-Расположение атомов 3-СН и 4-СН подтверждается большим значением КССВ (³*J* = 13.3 Гц). В спектрах ацетоксипроизводных **5d–h** карбонильный и метильный атомы углерода проявляются соответственно при

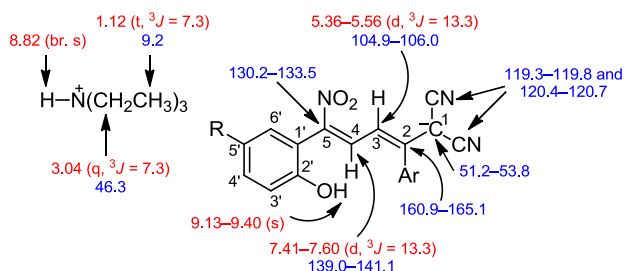


Рисунок 1. Характеристические сигналы в спектрах ЯМР ¹H (красный цвет) и ¹³C (синий цвет) соединений **5a–l** (δ в м. д., *J* в Гц).

169.9 и 21.4 м. д., а протоны метильной группы обнаруживаются при 2.19 м. д. В спектрах ЯМР ¹H *N*-тозиламинопроизводных **5i–l** протоны группы NH резонируют в области 9.56–9.58 м. д., а протоны метильной группы проявляются при 2.29 м. д. в виде синглета.

Строение соединения **5e** также было подтверждено данными PCA (рис. 2). В структуре соединения **5e** присутствует внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода гидроксильной группы, длина которой равна 1.789 Å. Длины связей C(1)–C(2), C(2)–C(3), C(3)–C(4), C(4)–C(5) и C(5)–N (согласно нумерации атомов на рис. 1) составляют соответственно 1.382, 1.434, 1.359, 1.417 и 1.356 Å. Для сравнения: в β-нитростироле длина связи C–N около 1.46 Å.¹³ Данные факты свидетельствуют о значительном переносе отрицательного заряда на атом кислорода нитрогруппы.

С целью получения более подробной информации об электронном строении синтезированных соединений были записаны их спектры поглощения в растворителях с различной полярностью (табл. 1, рис. 3).

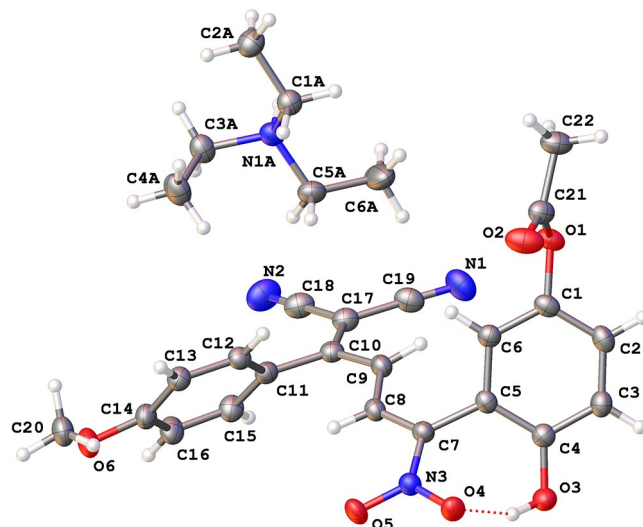
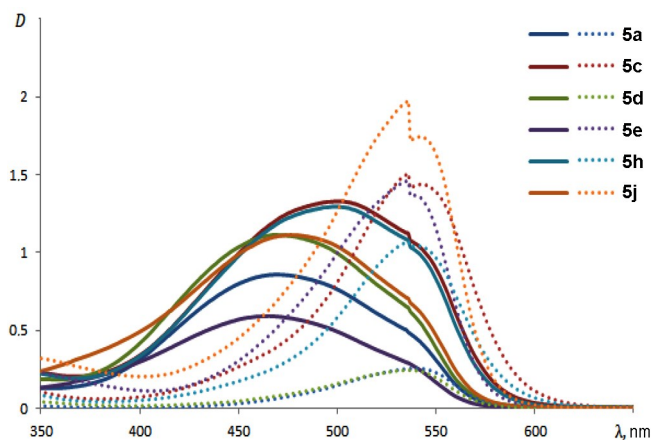


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **5e** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таблица 1. Спектральные характеристики солей **5a,c–e,h,j**

Соединение	<i>i</i> -PrOH		ДМСО		H ₂ O	
	λ_{\max} , нм	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{\max} , нм	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)	λ_{\max} , нм	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^4$, л/(моль·см)
5a	536	2.6	536	8.5	466	1.6
5c	536	2.8	536	5.3	499	2.6
5d	536	0.5	536	7.2	466	2.2
5e	536	1.2	536	6.9	466	1.2
5h	536	2.1	–	–	499	2.6
5j	536	3.9	536	10.1	466	2.2

**Рисунок 3.** Спектры поглощения растворов солей **5a,c–e,h,j** в H₂O (сплошная линия) и *i*-PrOH (пунктир).

Как видно из приведенных на рис. 3 спектров поглощения, характерной особенностью полученных соединений является наличие в видимой области спектра одного максимума. В растворе *i*-PrOH или ДМСО влияние электронных эффектов заместителей в бензольных циклах не проявляется, что свидетельствует об отсутствии электронного взаимодействия этих групп с π -системой полиметинового фрагмента. Спектры поглощения, записанные в H₂O, значительно отличаются, наблюдается гипсохромный сдвиг и уширение полос поглощения. Кроме того, становится выраженным влияние нитрогруппы, максимумы поглощения для соединений **5c,h** сдвигаются в длинноволновую область спектра. Благодаря интенсивной окраске как в растворе, так и в кристаллической форме полученные дицианозамещенные полиметиновые соли представляют интерес в качестве анионных красителей.¹⁴

Таким образом, в реакции с 2-(1-арилэтилиден)малонитрилами 3-нитробензофураны выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к раскрытию фуранового цикла. Полученные 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-иды триэтиламмония, содержащие хромофорный 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент, представляют интерес в качестве анионных красителей полиметинового ряда.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C (400 и 100 МГц соответственно), ДЕРТ-135 а также спектры ¹H–¹³C НМВС, ¹H–¹³C НМРС зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт –

остаточные сигналы растворителя (2.50 м. д. для ядер ¹H и 39.5 м. д. для ядер ¹³C). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UVmini 1240 при температуре 24°C в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см при концентрациях растворенных веществ 10⁻⁵–10⁻⁴ моль/л в диапазоне длин волн от 700 до 200 нм с максимальной интенсивностью поглощения 3.99 А. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100.

Исходные 2-(1-арилэтилиден)малонитрилы **4a–e**¹⁵ и 5-гидрокси-3-нитробензофуран¹⁶ получены по известным методикам.

5-Ацетокси-3-нитробензофуран (2). Суспензию 0.54 г (3 ммоль) 5-гидрокси-3-нитробензофурана в 7 мл Ac₂O нагревают при перемешивании до 70°C, добавляют 0.02 мл 96% H₂SO₄ и продолжают перемешивать при 70°C еще в течение 15 мин. Смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 25 мл ледяной H₂O и перемешивают в течение 10 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H₂O и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 525 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 117–119°C. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.28 (3H, с, CH₃); 7.28 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 2.4, H-6); 7.76 (1H, д, *J* = 2.4, H-4); 7.84 (1H, д, *J* = 8.9, H-7); 9.41 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.4 (CH₃); 113.9 (CH); 114.2 (CH); 119.9; 121.9 (CH); 135.6; 148.9; 151.6 (CH); 152.1; 169.9. Найдено, %: С 54.25; Н 3.22; N 6.28. C₁₀H₇NO₅. Вычислено, %: С 54.31; Н 3.19; N 6.33.

3-Нитро-5-тозиламинобензофуран (3). К раствору 1.04 г (6.6 ммоль) 4-(2-нитровинил)морфолина в 50 мл AcOH при перемешивании при 20°C добавляют 1.57 г (6 ммоль) *N*-тозил-1,4-бензохинонмоноимина и 1.25 г (6.6 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, выливают в 200 мл H₂O, выпавший осадок отфильтровывают, промывают H₂O и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 1.67 г (84%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 192–194°C. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.26 (3H, с, CH₃); 7.22 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 2.3, H-6); 7.28 (2H, д, *J* = 8.0, H Ts); 7.61 (2H, д, *J* = 8.0, H Ts); 7.68 (1H, д, *J* = 8.9, H-7); 7.77 (1H, д, *J* = 2.3, H-4); 9.29 (1H, с, H-2); 10.45 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.5 (CH₃); 111.7 (CH); 114.0 (CH); 119.7 (CH); 120.5 (CH); 127.3 (2CH); 130.3 (2CH); 135.5; 136.5; 136.8; 143.9; 151.3 (CH); 151.5. Найдено, %: С 54.29; Н 3.63; N 8.35; S 9.54. C₁₅H₁₂N₂O₅S. Вычислено, %: С 54.21; Н 3.64; N 8.43; S 9.65.

Получение 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идов триэтиламмония 5a–l (общая методика). К раствору 1 ммоль 3-нитробензофурана **1–3** и 1 ммоль 2-(1-арилэтилиден)малонитрила **4a–e** в 8 мл CH₂Cl₂ добавляют 0.17 мл (1.2 ммоль) Et₃N, смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, растворитель отгоняют при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывают из MeOH.

(2Z,4Z)-5-(2-Гидроксифенил)-5-нитро-2-фенил-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5a).

Выход 290 мг (67%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 156–158°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.55 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.79 (1H, т, $J = 7.3$, Н-5'); 6.83 (1H, д, $J = 8.1$, Н-3'); 6.99 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.2$, Н-6'); 7.13–7.17 (1H, м, Н-4'); 7.22–7.25 (2H, м, Н Ph); 7.41–7.48 (3H, м, Н Ph); 7.55 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.21 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 52.7 (C-1); 105.5 (3-CH); 116.2 (3'-CH); 119.2 (5'-CH); 119.8 (CN); 120.7 (CN, C-1'); 128.8 (3CH Ph); 129.4 (2CH Ph); 129.9 (4'-CH); 132.0 (C-5); 132.6 (6'-CH); 137.4 (C Ph); 140.5 (4-CH); 156.1 (C-2'); 164.4 (C-2). Найдено, %: С 66.36; Н 6.50; N 12.84. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.42; Н 6.53; N 12.95.

(2Z,4Z)-2-(4-Бромфенил)-5-(2-гидроксифенил)-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5b). Выход 385 мг (75%), темно-красные кристаллы, т. пл. 164–165°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.53 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.79 (1H, т, $J = 7.3$, Н-5'); 6.83 (1H, д, $J = 8.1$, Н-3'); 6.99 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.2$, Н-6'); 7.13–7.17 (1H, м, Н-4'); 7.20 (2H, д, $J = 8.5$, Н бромфенил); 7.49 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.66 (2H, д, $J = 8.5$, Н бромфенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.23 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 51.9 (C-1); 105.3 (3-CH); 116.2 (3'-CH); 119.2 (5'-CH); 119.7 (CN); 120.5 (C-1'); 120.6 (CN); 122.8 (CBr); 130.0 (4'-CH); 131.6 (2CH бромфенил, C-5); 131.8 (2CH бромфенил); 132.6 (6'-CH); 136.7 (C бромфенил); 139.8 (4-CH); 156.1 (C-2'); 162.5 (C-2). Найдено, %: С 58.68; Н 5.27; N 10.84. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BrN}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 58.71; Н 5.32; N 10.96.

(2Z,4Z)-5-(2-Гидроксифенил)-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5c). Выход 300 мг (63%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 142–144°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.55 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.80 (1H, т, $J = 7.3$, Н-5'); 6.84 (1H, д, $J = 8.1$, Н-3'); 7.00 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.2$, Н-6'); 7.14–7.18 (1H, м, Н-4'); 7.41 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.54 (2H, д, $J = 8.7$, Н нитрофенил); 8.30 (2H, д, $J = 8.7$, Н нитрофенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.28 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 51.2 (C-1); 105.0 (3-CH); 116.3 (3'-CH); 119.2 (5'-CH); 119.5 (CN); 120.2 (C-1'); 120.5 (CN); 124.0 (2CH нитрофенил); 130.2 (4'-CH); 131.0 (2CH нитрофенил); 132.6 (6'-CH); 133.5 (C-5); 139.0 (4-CH); 144.5 (C нитрофенил); 148.2 (CNO₂); 156.2 (C-2'); 160.9 (C-2). Найдено, %: С 62.95; Н 5.65; N 14.57. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: С 62.88; Н 5.70; N 14.67.

(2Z,4Z)-5-(5-Ацетокси-2-гидроксифенил)-5-нитро-2-фенил-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5d). Выход 380 мг (77%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 133–137°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 2.19 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.55 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.75 (1H, д, $J = 2.8$, Н-6'); 6.82 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.91 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.20 (2H, д, $J = 8.5$, Н бромфенил); 7.47 (1H, д, $J = 13.3$,

$J = 8.7$, Н-3'); 6.91 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.22–7.25 (2H, м, Н Ph); 7.43–7.48 (3H, м, Н Ph); 7.53 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.31 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 21.4 (CH_3); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 53.5 (C-1); 105.5 (3-CH); 116.4 (3'-CH); 119.5 (CN); 120.4 (CN); 121.1 (C-1'); 123.0 (4'(6')-CH); 125.2 (6'(4')-CH); 128.8 (3CH Ph); 129.4 (2CH Ph); 130.6 (C-5); 137.3 (C Ph); 140.7 (4-CH); 142.8 (C-5'); 153.7 (C-2'); 165.0 (C-2); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 66.20; Н 6.10; N 11.37. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 66.11; Н 6.16; N 11.42.

(2Z,4Z)-5-(5-Ацетокси-2-гидроксифенил)-2-(4-метоксифенил)-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5e). Выход 415 мг (80%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 81–84°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 2.19 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 3.80 (3H, с, CH_3O); 5.54 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.75 (1H, д, $J = 2.8$, Н-6'); 6.81 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.90 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.01 (2H, д, $J = 8.7$, Н метоксифенил); 7.18 (2H, д, $J = 8.7$, Н метоксифенил); 7.60 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.28 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 21.4 (CH_3); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 53.8 (C-1); 55.7 (CH_3O); 105.8 (3-CH); 114.1 (2CH метоксифенил); 116.4 (3'-CH); 119.6 (CN); 120.6 (CN); 121.2 (C-1'); 122.9 (4'(6')-CH); 125.2 (6'(4')-CH); 129.2 (C метоксифенил); 130.2 (C-5); 131.0 (2CH метоксифенил); 141.1 (4-CH); 142.8 (C-5'); 153.7 (C-2'); 160.3 (COMe); 165.1 (C-2); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 64.55; Н 6.17; N 10.65. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: С 64.60; Н 6.20; N 10.76.

(2Z,4Z)-5-(5-Ацетокси-2-гидроксифенил)-5-нитро-2-(4-хлорфенил)-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5f). Выход 365 мг (70%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 89–92°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 2.19 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.53 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.75 (1H, д, $J = 2.8$, Н-6'); 6.82 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.91 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.27 (2H, д, $J = 8.5$, Н хлорфенил); 7.48 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.52 (2H, д, $J = 8.5$, Н хлорфенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.34 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 21.4 (CH_3); 46.3 ($3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 52.9 (C-1); 105.3 (3-CH); 116.4 (3'-CH); 119.4 (CN); 120.4 (CN); 120.8 (C-1'); 123.1 (4'(6')-CH); 125.2 (6'(4')-CH); 128.9 (2CH хлорфенил); 131.2 (C-5); 131.4 (2CH хлорфенил); 134.2 (C-Cl); 136.2 (C хлорфенил); 140.2 (4-CH); 142.8 (C-5'); 153.8 (C-2'); 163.2 (C-2); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 61.85; Н 5.56; N 10.55. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClN}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.77; Н 5.57; N 10.67.

(2Z,4Z)-5-(5-Ацетокси-2-гидроксифенил)-2-(4-бромфенил)-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5g). Выход 445 мг (78%), темно-красные кристаллы, т. пл. 95–98°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 2.19 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$); 5.52 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.75 (1H, д, $J = 2.8$, Н-6'); 6.81 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.91 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.20 (2H, д, $J = 8.5$, Н бромфенил); 7.47 (1H, д, $J = 13.3$,

4-CH); 7.66 (2H, д, $J = 8.5$, Н бромфенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.33 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.4 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 52.8 (C-1); 105.2 (3-CH); 116.4 (3'-CH); 119.4 (CN); 120.4 (CN); 120.8 (C-1'); 122.9 (4'(6')-CH); 125.2 (6'(4')-CH); 123.1 (CBr); 131.2 (C-5); 131.6 (2CH бромфенил); 131.9 (2CH бромфенил); 136.6 (C бромфенил); 140.1 (4-CH); 142.8 (C-5'); 153.8 (C-2'); 163.2 (C-2); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 56.86; Н 5.19; N 9.77. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BrN}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 56.95; Н 5.13; N 9.84.

(2Z,4Z)-5-(5-Ацетокси-2-гидроксифенил)-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5h). Выход 380 мг (71%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 135–137°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 2.19 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 5.56 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.77 (1H, д, $J = 2.8$, Н-6'); 6.83 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.94 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.8$, Н-4'); 7.40 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.55 (2H, д, $J = 8.7$, Н нитрофенил); 8.31 (2H, д, $J = 8.7$, Н нитрофенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.40 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.4 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 52.1 (C-1); 104.9 (3-CH); 116.5 (3'-CH); 119.3 (CN); 120.3 (CN); 120.5 (C-1'); 123.3 (4'(6')-CH); 125.2 (6'(4')-CH); 124.1 (2CH нитрофенил); 131.0 (2CH нитрофенил); 132.1 (C-5); 139.3 (4-CH); 142.8 (C-5'); 144.3 (C нитрофенил); 148.2 (CNO₂); 153.8 (C-2'); 161.5 (C-2); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 60.62; Н 5.44; N 12.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$. Вычислено, %: С 60.55; Н 5.46; N 13.08.

(2Z,4Z)-5-{2-Гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфон-амидо]фенил}-5-нитро-2-фенил-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5i). Выход 480 мг (80%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 179–181°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 2.29 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 5.39 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.58 (1H, д, $J = 2.5$, Н-6'); 6.66 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.79 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, Н-4'); 7.19–7.23 (2H, м, Н Ph); 7.27 (2H, д, $J = 8.0$, Н Ts); 7.43–7.48 (4H, м, Н Ph, 4-CH); 7.51 (2H, д, $J = 8.0$, Н Ts); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.15 (1H, с, OH); 9.57 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.6 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 53.2 (C-1); 105.6 (3-CH); 116.5 (3'-CH); 119.6 (CN); 120.5 (CN); 120.9 (C-1'); 124.8 (4'-CH); 127.3 (2CH Ts, 6'-CH); 128.8 (2CH Ph); 128.9 (C-5'); 129.41 (2CH Ph); 129.46 (CH Ph); 130.0 (2CH Ts); 130.7 (C-5); 137.1 (C Ts); 137.4 (C Ph); 140.8 (4-CH); 143.2 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); 153.7 (C-2'); 164.9 (C-2). Найдено, %: С 63.93; Н 5.83; N 11.55; S 5.25. $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 63.88; Н 5.86; N 11.64; S 5.33.

(2Z,4Z)-5-{2-Гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфон-амидо]фенил}-2-(4-метоксифенил)-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5j). Выход 435 мг (69%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 157–161°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 2.29 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 3.79 (3H, с, CH_3O); 5.37 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.57 (1H, д, $J = 2.5$, Н-6'); 6.66 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.79 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, Н-4'); 7.01 (2H, д, $J = 8.7$, Н метоксифенил); 7.16 (2H, д, $J = 8.7$, Н метоксифенил);

7.27 (2H, д, $J = 8.2$, Н Ts); 7.51 (2H, д, $J = 8.2$, Н Ts); 7.53 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.13 (1H, с, OH); 9.57 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.6 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 53.7 (C-1); 55.7 (CH_3O); 106.0 (3-CH); 114.2 (2CH метоксифенил); 116.5 (3'-CH); 119.7 (CN); 120.6 (CN); 121.1 (C-1'); 124.7 (4'-CH); 127.3 (2CH Ts, 6'-CH); 128.8 (C-5'); 129.2 (C метоксифенил); 130.0 (2CH Ts); 130.3 (C-5); 131.0 (2CH метоксифенил); 137.1 (C Ts); 141.1 (4-CH); 143.2 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); 153.7 (C-2'); 160.4 ($\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$); 165.0 (C-2). Найдено, %: С 62.70; Н 5.85; N 10.99; S 4.95. $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 62.74; Н 5.90; N 11.09; S 5.07.

(2Z,4Z)-5-{2-Гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфон-амидо]фенил}-5-нитро-2-(4-хлорфенил)-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-ид триэтиламмония (5k). Выход 535 мг (84%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 171–175°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 2.29 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 5.37 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.59 (1H, д, $J = 2.5$, Н-6'); 6.66 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.79 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, Н-4'); 7.23–7.28 (4H, м, Н Ts, Н хлорфенил); 7.42 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.49–7.54 (4H, м, Н Ts, Н хлорфенил); 8.82 (1H, уш. с, NH^+); 9.19 (1H, с, OH); 9.58 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.6 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 52.9 (C-1); 105.4 (3-CH); 116.5 (3'-CH); 119.5 (CN); 120.5 (CN); 120.7 (C-1'); 124.9 (4'-CH); 127.3 (2CH Ts, 6'-CH); 128.9 (C-5'); 129.0 (2CH хлорфенил); 130.0 (2CH Ts); 131.3 (2CH хлорфенил, C-5); 134.2 (CCl); 136.2 (C хлорфенил); 137.1 (C Ts); 140.2 (4-CH); 143.2 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); 153.7 (C-2'); 163.1 (C-2). Найдено, %: С 60.36; Н 5.44; N 10.91; S 4.94. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 60.42; Н 5.39; N 11.01; S 5.04.

2-(4-Бромфенил)-5-{2-гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфонамидо]фенил}-5-нитро-1,1-дицианопента-1,4-диен-3-ид триэтиламмония (5l). Выход 580 мг (85%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 188–190°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, т, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 2.29 (3H, с, CH_3); 3.04 (6H, к, $J = 7.3$, $3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 5.36 (1H, д, $J = 13.3$, 3-CH); 6.57 (1H, д, $J = 2.5$, Н-6'); 6.65 (1H, д, $J = 8.7$, Н-3'); 6.78 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.5$, Н-4'); 7.16 (2H, д, $J = 8.4$, Н бромфенил); 7.25 (2H, д, $J = 8.0$, Н Ts); 7.42 (1H, д, $J = 13.3$, 4-CH); 7.49 (2H, д, $J = 8.0$, Н Ts); 7.64 (2H, д, $J = 8.4$, Н бромфенил); 8.80 (1H, уш. с, NH^+); 9.15 (1H, с, OH); 9.56 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.2 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 21.6 (CH_3); 46.3 ($3\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$); 52.8 (C-1); 105.3 (3-CH); 116.5 (3'-CH); 119.4 (CN); 120.5 (CN); 120.7 (C-1'); 122.9 (CBr); 124.9 (4'-CH); 127.3 (2CH Ts, 6'-CH); 128.9 (C-5'); 130.0 (2CH Ts); 131.3 (C-5); 131.6 (2CH бромфенил); 131.9 (2CH бромфенил); 136.6 (C бромфенил); 137.1 (C Ts); 140.1 (4-CH); 143.2 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); 153.7 (C-2'); 163.1 (C-2). Найдено, %: С 56.54; Н 5.00; N 10.19; S 4.62. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BrN}_5\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 56.47; Н 5.04; N 10.29; S 4.71.

Рентгеноструктурный анализ соединения 5e проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для РСА, выращены медленным испарением MeOH при ком-

натной температуре. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).¹⁷ Структура расшифрована с помощью программы ShelXT,¹⁸ уточнена с помощью программы ShelXL,¹⁹ молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2, версия 1.2.10.²⁰ Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2083592).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех полученных соединений, спектры ¹H–¹³C HMQC и ¹H–¹³C HMBC соединения **5j**, а также основные кристаллографические данные и параметры уточнения PCA соединения **5e**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-10109) с использованием научного оборудования центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Список литературы

- (a) Ding, Q.; Zhou, X.; Fan, R. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4807. (b) Bertuzzi, G.; Bernardi, L.; Fochi, M. *Catalysts* **2018**, *8*, 632. (c) Zheng, C.; You, S.-L. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 432.
- Roche, S. P.; Porco, J. A., Jr. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4068.
- (a) Tsuchiya, S.; Saito, H.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5557. (b) Perego, L. A.; Wagschal, S.; Grüber, R.; Fleurat-Lessard, P.; El Kaïm, L.; Grimaud, L. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *361*, 151. (c) Wang, K.; Jiang, C.; Zhang, Z.; Han, C.; Wang, X.; Li, Y.; Chen, K.; Zhao, J. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12817.
- (a) Abou-Hamdan, H.; Kouklovsky, C.; Vincent, G. *Synlett* **2020**, 1775. (b) Zhang, Y.; Ji, P.; Gao, F.; Dong, Y.; Huang, H.; Wang, C.; Zhou, Z.; Wang, W. *Commun. Chem.* **2021**, *4*, article number 20. (c) Krishnan, R. A.; Babu, S. A.; Nitha, P. R.; Krishnan, J.; John, J. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1814. (d) Rkein, B.; Bigot, A.; Birbaum, L.; Manneveau, M.; De Paolis, M.; Legros, J.; Chataigner, I. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 27.
- Osyenin, V. A.; Osipov, D. V.; Rashchepkina, D. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 615. [Химия гетероцикл. соединений **2021**, *57*, 615.]
- (a) Ling, J.; Laugeois, M.; Michelet, V.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Vitale, M. R. *Synlett* **2018**, 928. (b) Lee, S.; Diab, S.; Queval, P.; Sebban, M.; Chataigner, I.; Piettre, S. R. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 7181. (c) Pasturaud, K.; Rkein, B.; Sanselme, M.; Sebban, M.; Lakhdar, S.; Durandetti, M.; Legros, J.; Chataigner, I. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7494. (d) Birbaum, L.; Gillard, L.; Gérard, H.; Oulyadi, H.; Vincent, G.; Moreau, X.; De Paolis, M.; Chataigner, I. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 13688. (e) Ling, J.; Mara, D.; Roure, B.; Laugeois, M.; Vitale, M. R. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3838.
- Della Rosa, C. D.; Sanchez, J. P.; Kneeteman, M. N.; Mancini, P. M. E. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2316.
- (a) Lyubchanskaya, V. M.; Alekseeva, L. M.; Nikolaeva, I. S.; Il'ina, M. G.; Fomina, A. N.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 260. [Хим.-фарм. журн. **1991**, *25*(4), 35.] (b) Andreini, M.; Chapellas, F.; Diab, S.; Pasturaud, K.; Piettre, S. R.; Legros, J.; Chataigner, I. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2833. (c) De Wit, A. D.; Trompenaars, W. P.; Pennings, M. L. M.; Reinhoudt, D. N.; Harkema, S.; Van Hummel, J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 172.
- Schäfer, H.; Gewald, K. *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 328.
- Bird, C. W. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9945.
- Cao, D.; Ying, A.; Mo, H.; Chen, D.; Chen, G.; Wang, Z.; Yang, J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12568.
- (a) Kiselev, A. S.; Gakh, A. A.; Samet, A. V.; Semenov, V. V. *Mendeleev Commun.* **1992**, *2*, 25. (b) Hartke, K.; Sauerbier, M.; Richter, W. F. *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1992**, *325*, 279.
- Harada, J.; Harakawa, M.; Ogawa, K. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 638.
- (a) Abbotto, A.; Bradamante, S.; Facchetti, A.; Pagani, G. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5755. (b) Hao, W. H.; Yan, P.; Li, G.; Wang, Z. Y. *Dyes Pigm.* **2014**, *111*, 145. (c) Krasnaya, Zh. A.; Stytsenko, T. S.; Bogdanov, V. S.; Monich, N. V.; Kul'chitskii, M. M.; Pazenok, S. V.; Yagupol'skii, L. M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1989**, *38*, 562. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1989**, 636.] (d) Krasnaya, Zh. A.; Tretyakova, E. O.; Zlotin, S. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 2258. [Изв. АН, Сер. хим. **2007**, 2182.] (e) Li, Z.; Mukhopadhyay, S.; Jang, S.-H.; Brédas, J.-L.; Yen, A. K.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11920.
- Longstreet, A. R.; Campbell, B. S.; Gupton, B. F.; McQuade, D. T. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5298.
- Lyubchanskaya, V. M.; Granik, V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26*, 503. [Химия гетероцикл. соединений **1990**, 597.]
- CrysAlisPro, version 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction. 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *A71*, 3.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.