

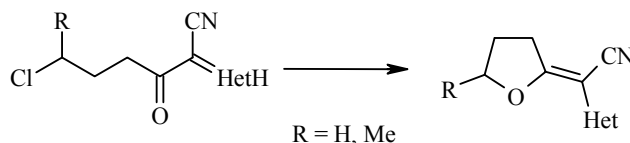
О. В. Хиля\*, Т. А. Воловненко, А. В. Туров,  
Р. И. Зубатюк<sup>а</sup>, О. В. Шишкин<sup>а</sup>, Ю. М. Воловенко

### СИНТЕЗ 2-(2-ГЕТАРИЛ)-6-ГИДРОКСИ-3-(R-АМИНО)- 2-ГЕКСЕННИТРИЛОВ

Изучено взаимодействие 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов и 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилов с аминами. Показано, что взаимодействие первичных алифатических аминов с 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилами происходит через стадию образования 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов с последующим раскрытием фуранилиденового фрагмента последних и образованием 2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилов.

**Ключевые слова:** гетарилацетонитрилы, 2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилы, 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы, первичные амины, аминирование.

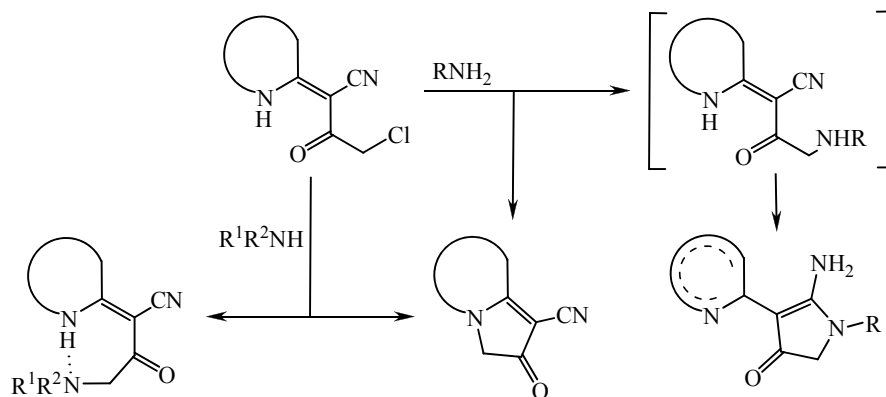
Ранее [1–3] нами был разработан метод синтеза 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов из соответствующих 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексан(гептан)нитрилов.



Исходные нитрилы содержат фрагмент  $\gamma$ -хлормасляной кислоты, что вызвало интерес к дальнейшим исследованиям этих веществ как субстратов для аминирования. Учитывая, что  $\gamma$ -аминомасляная кислота является медиатором центральной нервной системы, замена атома хлора на аминогруппу в этих соединениях могла бы привести к появлению полезных биологических свойств.

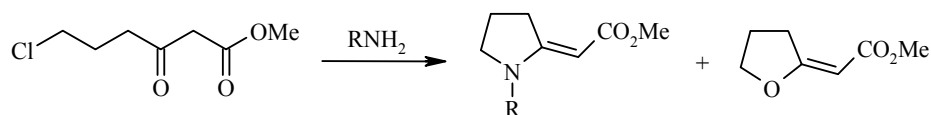
Хорошо изучено аминирование  $\alpha$ -бромацетилфенилацетонитрила, завершающееся образованием 3-гидрокси-4-диалкиламино-2-фенил-2-бутеннитрилов [4]. Возможна их последующая внутримолекулярная циклизация взаимодействием нитрильной и аминогрупп, завершающаяся образованием 1-R-2-амино-3-фенил-4(5H)-оксопирролов. В случае использования вторичных алифатических и жирно-ароматических аминов последняя стадия сопровождается дезалкилированием аминогруппы [4].

Замена арильного фрагмента азагетарильным приводит к увеличению количества возможных продуктов реакции. Так, взаимодействие 2-(2-азагетарилиден)-3-кето-4-хлорбутаннитрилов с первичными алифатическими аминами может проходить по двум направлениям [5]: алкилирование амина с последующим присоединением вторичной аминогруппы к нитрильной, приводящее к 1-алкил-2-амино-3-(2-азагетарил)-4(5H)-оксопирролам [5, 6] или внутримолекулярное алкилирование с образованием пирроло[1,2-*a*]азагетероциклов [7]. Взаимодействие с первичными ароматическими аминами также завершается циклизацией в 1-алкил-2-амино-3-(2-азагетарил)-4(5H)-оксопирролы [5, 8].



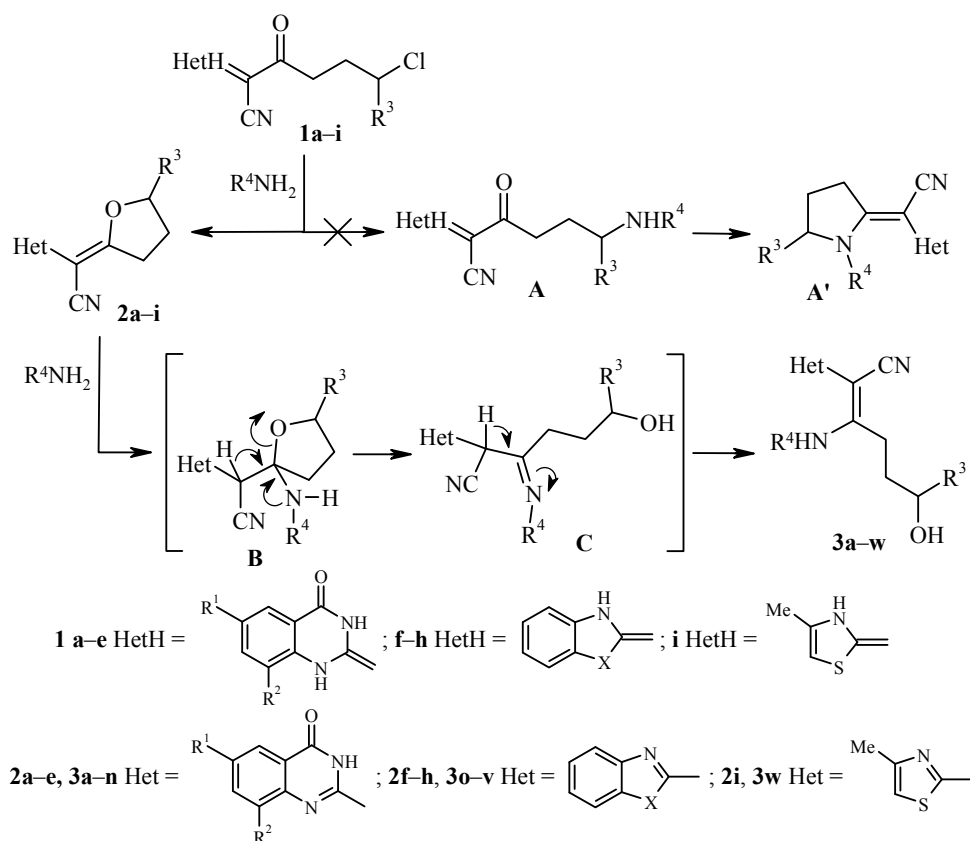
Реакция 2-(2-азагетарилиден)-3-кето-4-хлорбутаннитрилов с высокоосновными вторичными аминами также проходит неоднозначно: наряду с продуктами замещения атома галогена аминогруппой образуются продукты внутримолекулярного алкилирования – пирроло[1,2-*a*]азагетероциклы [5]. Аминированием заканчивается и взаимодействие с *N,N*-дизамещённым гидразином [6]. Алкилированию аминогруппы способствует уменьшение основности атома азота гетероцикла и его пространственное экранирование [5].

Известно также [9, 10], что при аминировании метилового эфира 6-хлор-3-оксогексановой кислоты, содержащей  $\gamma$ -хлорбутирильный фрагмент, первичными аминами происходит замещение атома хлора на аминный остаток и циклизация в производные 2-метиленпирролидина. Кроме того, основность амина способствует образованию побочного продукта – 2-метилентетрагидрофурана.



В данной работе изучено взаимодействие 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилов **1a–i** с первичными алифатическими аминами. Учитывая результаты вышеупомянутых исследований, при нагревании соединений **1a–i** в диоксане с двукратным избытком амина мы ожидали получить 6-амино-2-(2-гетарилиден)-3-оксогексаннитрилы **A**, 2-гетарил-2-(тетрагидро-1*H*-2-пирролилиден)ацетонитрилы **A'** или 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы **2a–i**.

По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  продукты внутримолекулярной циклизации – 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы **2a–i** [3] – присутствуют во всех продуктах реакции лишь в небольшом количестве. Проведение реакции с эквимолярным количеством амина повышает выход циклических соединений **2a–i** до 40–60% (табл. 1). Использование 1.1 экв. амина с предварительной обработкой нитрилов **1a–i** 1 экв.  $\text{Et}_3\text{N}$  позволило получить в чистом виде основной продукт реакции (без примесей соединений **2a–i**). Однако по спектральным характеристикам он не соответствует ожидаемой структуре **A** или **A'**: кроме необходимых для этих структур сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует дополнительный триплет в области 4.5–4.8 м. д., обменивающийся с  $\text{D}_2\text{O}$ , что характерно для протонов гидроксигрупп.

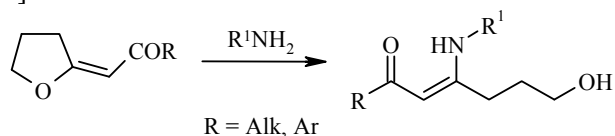


**1, 2 f, 3o-r** X = NH; **1, 2 g, 3s** X = NMe; **1, 2 h, 3t-v** X = S; **1, 2 a, e, 3a-g** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H;  
**1, 2 b, 3h-k** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H; **1, 2 c, 3m, n** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; **1, 2 d, 3l** R<sup>1</sup> = Br, R<sup>2</sup> = H;  
**1, 2 a-d, f-h, 3a-e, g-w** R<sup>3</sup> = H; **1, 2 e, 3f** R<sup>3</sup> = Me; **3 a, o** R<sup>4</sup> = H; **b, r** R<sup>4</sup> = Me;  
**c, f, h, l, p** R<sup>4</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe; **d, k, n, s, t** R<sup>4</sup> = Bn; **e, u** R<sup>4</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph; **g, q, w** R<sup>4</sup> = 3-CH<sub>2</sub>Py;  
**i** R<sup>4</sup> = CH(Me)Ph; **j** R<sup>4</sup> = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; **m** R<sup>4</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OMe; **v** R<sup>4</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>

Следует отметить, что взаимодействие соединений **2a-i** с эквимольным количеством соответствующего амина приводит к тем же соединениям. Спектральные характеристики, хроматографические данные, а также отсутствие депрессии температуры плавления в пробе смешения с достоверным образцом подтверждают идентичность продуктов, полученных из соединений **1a-i** и **2a-i** при действии аминов.

В ходе дальнейших исследований установлено, что действие аминов как на соединения **1a-i**, так и на производные фурана **2a-i** приводит к образованию (*Z*)-2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(*R*-амино)-2-гексеннитрилов **3a-w**. Таким образом, при использовании в качестве исходных реагентов ацилпроизводных **1a-i** на первой стадии амин действует как основание и приводит к циклизации в продукты **2a-i**, которые далее реагируют со вторым эквивалентом амина как с нуклеофилом, образуя аминопроизводные **3a-w**.

Подобное превращение реализуется для производных 2-(ацилметил)-тетрагидрофурана при их взаимодействии с первичными алифатическими аминами [11, 12].



Физико-химические характеристики синтезированных соединений **3a–w**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл. *, °С	Выход, %
		С	Н	N	Br		
<b>3a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>62.28</u>	<u>5.36</u>	<u>20.81</u>	–	211–212	88
		62.21	5.22	20.73			
<b>3b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.30</u>	<u>5.86</u>	<u>19.85</u>	–	216–217	73
		63.37	5.67	19.71			
<b>3c</b>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>62.27</u>	<u>6.19</u>	<u>17.31</u>	–	182–183	91
		62.18	6.14	17.06			
<b>3d</b>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.91</u>	<u>5.77</u>	<u>15.78</u>	–	179–181	81**, 36***
		69.98	5.59	15.55			
<b>3e</b>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.69</u>	<u>5.86</u>	<u>15.23</u>	–	177–178	83**
		70.57	5.92	14.96			
<b>3f</b>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>63.21</u>	<u>6.62</u>	<u>16.57</u>	–	153–154	96
		63.14	6.48	16.36			
<b>3g</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>66.60</u>	<u>5.43</u>	<u>19.44</u>	–	189–190	76
		66.47	5.30	19.38			
<b>3h</b>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>63.10</u>	<u>6.59</u>	<u>16.60</u>	–	164–165	94
		63.14	6.48	16.36			
<b>3i</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.23</u>	<u>6.44</u>	<u>14.65</u>	–	169–170	82
		71.11	6.23	14.42			
<b>3j</b>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>68.91</u>	<u>7.25</u>	<u>15.41</u>	–	196–197	81
		68.83	7.15	15.29			
<b>3k</b>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.74</u>	<u>6.07</u>	<u>15.23</u>	–	186–187	91
		70.57	5.92	14.96			
<b>3l</b>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>50.27</u>	<u>4.89</u>	<u>13.90</u>	<u>19.85</u>	175–176	74**
		50.14	4.70	13.76	19.62		
<b>3m</b>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>64.96</u>	<u>7.21</u>	<u>15.33</u>	–	187–188	88
		64.84	7.07	15.13			
<b>3n</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.22</u>	<u>6.17</u>	<u>14.71</u>	–	237–239	78**
		71.11	6.23	14.42			
<b>3o</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	<u>64.40</u>	<u>5.96</u>	<u>23.27</u>	–	170–171	78
		64.45	5.82	23.13			
<b>3p</b>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.90</u>	<u>6.88</u>	<u>18.88</u>	–	151–152	85
		63.98	6.71	18.65			
<b>3q</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	<u>68.50</u>	<u>5.69</u>	<u>21.15</u>	–	180–181	84
		68.45	5.74	21.01			
<b>3r</b>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	<u>65.54</u>	<u>6.44</u>	<u>21.77</u>	–	162–163	83
		65.61	6.29	21.86			
<b>3s</b>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	<u>72.89</u>	<u>6.52</u>	<u>16.31</u>	–	137–139	76, 41***
		72.81	6.40	16.17			
<b>3t</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS* <sup>4</sup>	<u>68.82</u>	<u>5.39</u>	<u>12.30</u>	–	129–130	78
		68.74	5.48	12.02			
<b>3u</b>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> OS* <sup>5</sup>	<u>69.58</u>	<u>5.93</u>	<u>11.73</u>	–	160–161	80
		69.39	5.82	11.56			
<b>3v</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>62.59</u>	<u>7.16</u>	<u>16.22</u>	–	103–104	85
		62.76	7.02	16.26			
<b>3w</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>61.25</u>	<u>5.98</u>	<u>17.89</u>	–	74–75	81
		61.12	5.77	17.82			

\* Соединения **3a,g,o–w** перекристаллизовали из EtOH, соединения **3b,c,f,m** – из *n*-BuOH, соединения **3d,e,h–l,n** – из 2-PrOH.

\*\* Синтез по методу Б.

\*\*\* Синтез с использованием дибензиламина.

\*<sup>4</sup> Найдено: S 9.44%. Вычислено: S 9.18%.

\*<sup>5</sup> Найдено: S 9.08%. Вычислено: S 8.82%.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a–w** сигналы ароматических протонов наблюдаются в области 6.97–8.07 м. д., присутствуют три протона, обменивающихся с  $\text{D}_2\text{O}$  (протоны гидроксильной группы и двух аминогрупп). В частности, протон NH-группы гетероцикла резонирует при 9.93–11.96 м. д., а в области 4.6–4.8 м. д. наблюдается триплет гидроксильной группы. Сигналы метиленовых протонов проявляются при 1.45–3.60 м. д. (табл. 2). Однозначное отнесение сигналов сделано на основе корреляционных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (COSY). Спектр COSY соединения **3f** показал наличие взаимодействия между слабопольным сигналом NH-группы (12.32 м. д.) и сигналом метиленовой группы при 3.68 м. д., а также выявил связи между алифатическими протонами, позволил сделать однозначное отнесение сигналов NH-групп.

Особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3f,i** является магнитная неэквивалентность протонов метиленовых групп (4,5- $\text{CH}_2$  (соединение **3f**) и 5- $\text{CH}_2$  (соединение **3i**)) вследствие наличия в молекулах этих соединений хиральных центров.

Реакция циклических нитрилов **2a–i**, очевидно, начинается с нуклеофильной атаки атома С-2 тетрагидрофуранового цикла, входящего в состав акрилонитрильного фрагмента, приводящей к аддукту Михаэля (структура **B**). Далее происходит раскрытие тетрагидрофуранового цикла с образованием интермедиата **C**, который в результате прототропии переходит в (*Z*)-2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(*R*-амино)-2-гексеннитрилы **3a–w**.

Следует отметить, что при взаимодействии соединений **2a,b,g** с дибензиламином вместо ожидаемых продуктов, содержащих дибензиламиногруппу, наблюдалось образование соединений, идентичных продуктам **3d,k,s**, в которых есть только один бензильный заместитель. Выходы (*Z*)-3-бензиламино-6-гидрокси-2-гетарил-2-гексеннитрилов **3d,k,s** в этой реакции невысокие. Идентичность этих веществ подтверждена спектральными характеристиками, отсутствием депрессии температуры плавления в пробе смешения с достоверным образцом и данными рентгеноструктурного анализа. В литературе известны примеры элиминирования бензильного [4, 13] и этильного [13] катионов в процессе циклизации  $\omega$ -диалкиламинонитрилов. Возможно, элиминирование бензильной группы происходит вследствие стерического напряжения, возникающего при размещении объёмных заместителей в *Z*-конфигурации, или на стадии образования интермедиата **C**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3d,k** из ароматических протонов в наиболее сильном поле наблюдается сигнал Н-8 хиназолинового цикла в результате экранирования кольцевыми токами фенильного кольца. Данные ЯЭО подтверждают пространственное сближение протона Н-8 хиназолинона с бензиламинным фрагментом. Так, при дополнительном облучении на частоте NH-протона бензиламиногруппы наблюдается увеличение интенсивности сигналов протонов фенильного кольца и протона Н-8 хиназолинового фрагмента.

Окончательно строение соединений **3a–w** подтверждено с помощью рентгеноструктурного исследования 3-бензиламино-6-гидрокси-2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-2-гексеннитрила **3d** (рис. 1).

В молекуле соединения **3d** кроме хиназолинового и бензольного ядер можно выделить ещё несколько планарных фрагментов: атомы С(7), С(9), С(11), N(4), С(12), С(13), С(19) вместе с нитрильной группой, а также неводородные атомы пропанольного заместителя. Углы их поворота относительно плоскости хиназолинового бицикла составляют 8.3 и 76.5° соответ-

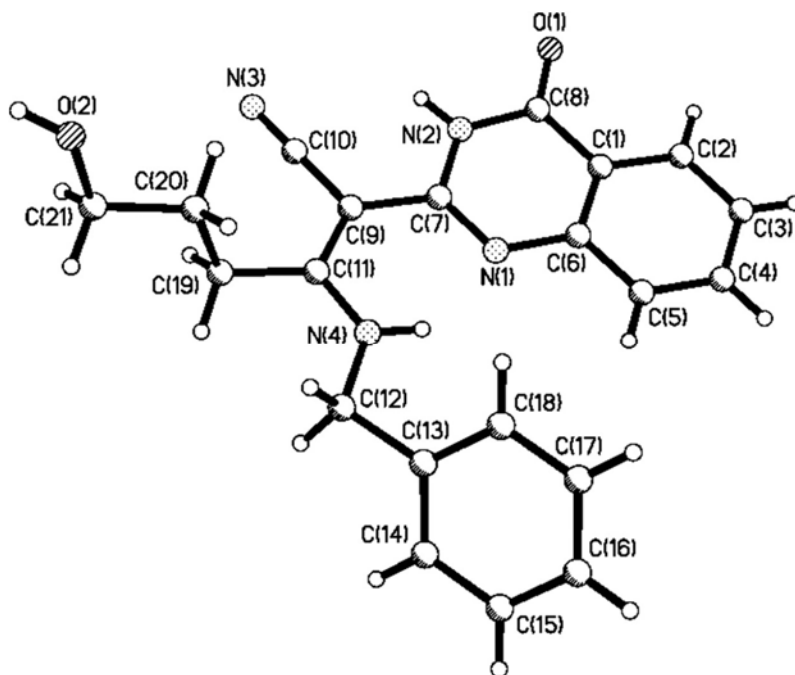


Рис. 1. Строение соединения **3d** по данным РСА

ственно. Бензольное кольцо повернуто относительно хиназолинового фрагмента на  $46.4^\circ$ . Пропанольный заместитель имеет *транс-транс* конфигурацию (торсионные углы  $C(11)-C(19)-C(20)-C(21)$   $-179.9(2)^\circ$  и  $C(19)-C(20)-C(21)-O(2)$   $-176.9(2)^\circ$ ). Близкая к копланарной ориентация хиназолинового и аминобутенового фрагментов дополнительно стабилизируется образованием внутримолекулярной резонансно-усиленной водородной связи  $N(4)-H \cdots N(1)$  ( $H \cdots N$   $1.96 \text{ \AA}$ ,  $N-H \cdots N$   $138^\circ$ ).

Сильное сопряжение в фрагменте между донором и акцептором протона приводит к укорочению связей  $N(4)-C(11)$   $1.327(2) \text{ \AA}$  (среднее значение  $1.34 \text{ \AA}$  [14]),  $C(7)-C(9)$   $1.448(3) \text{ \AA}$  ( $1.46 \text{ \AA}$ ) и удлинению связей  $C(9)-C(11)$   $1.394(3) \text{ \AA}$  ( $1.33 \text{ \AA}$ ),  $N(1)-C(7)$   $1.304(2) \text{ \AA}$  ( $1.28 \text{ \AA}$ ). Таким образом, исходя из значений длин связей, можно предполагать существенный вклад цвиттер-ионной резонансной структуры в строение соединения **3d** (рис. 2).

В кристалле молекулы **3d** образуют центросимметричные димеры за счёт межмолекулярных водородных связей  $O(2)-H \cdots O(1)$  [ $1-x, 2-y, 1-z$ ] ( $H \cdots O$   $2.00 \text{ \AA}$ ,  $O-H \cdots O$   $168^\circ$ ), что приводит к удлинению связи  $O(1)-C(8)$  до  $1.233(2) \text{ \AA}$  (среднее значение  $1.210 \text{ \AA}$ ).

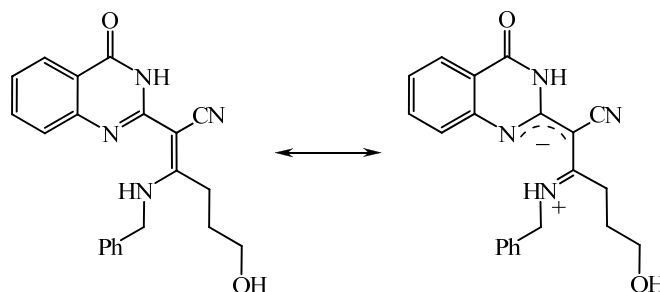


Рис. 2. Поляризация электронной плотности в кристалле соединения **3d** по данным РСА

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры соединений 3a–w

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)		
	CO	CN	H Het	NHR <sup>4</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(R)OH
1	2	3	4	5	6
<b>3a</b>	1650	2200	10.22 (1H, уш. с, NH); 7.99 (1H, уш. д, $^3J = 8.2$ , H-5); 7.66 (1H, уш. т, $^3J = 8.2$ , H-7); 7.58 (1H, уш. д, $^3J = 8.2$ , H-8); 7.31 (1H, уш. т, $^3J = 8.2$ , H-6)	10.80 (1H, уш. с) и 8.81 (1H, уш. с, NH <sub>2</sub> );	4.54 (1H, уш. с, OH); 3.52–3.47 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.57 (2H, уш. т, $^3J = 6.8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.85–1.78 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3b</b>	1665	2180	9.93 (1H, уш. с, NH); 7.99 (1H, уш. д, $^3J = 8.2$ , H-5); 7.66 (1H, уш. т, $^3J = 8.2$ , H-7); 7.56 (1H, уш. д, $^3J = 8.2$ , H-8); 7.29 (1H, уш. т, $^3J = 8.2$ , H-6)	11.86 (1H, уш. с, NH); 3.20 (3H, уш. с, CH <sub>3</sub> )	4.57 (1H, уш. с, OH); 3.58–3.52 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.73–2.67 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.80–1.74 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3c</b>	1675	2210	10.50 (1H, уш. с, NH); 7.99 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-5); 7.75 (1H, уш. т, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.45 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-8); 7.35 (1H, уш. т, $^3J = 8.0$ , H-6)	12.92 (1H, уш. с, NH); 3.76–3.58 (4H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.41 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	4.72 (1H, т, $^3J = 5.6$ , OH); 3.53–3.47 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.67 (2H, уш. т, $^3J = 7.8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.77–1.69 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3d</b>	1668	2180	10.13 (1H, уш. с, NH); 8.00 (1H, уш. д, $^3J = 8.1$ , H-5); 7.60 (1H, уш. т, $^3J = 8.1$ , H-7); 7.28 (1H, уш. т, $^3J = 8.1$ , H-6); 7.16 (1H, уш. т, $^3J = 8.1$ , H-8)	12.49 (1H, уш. с, NH); 7.43–7.27 (5H, м, H Ph); 4.79 (2H, д, $^3J = 5.6$ , NHCH <sub>2</sub> Ph)	4.59 (1H, т, $^3J = 4.8$ , OH); 3.58–3.51 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.77 (2H, уш. т, $^3J = 6.8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.85–1.78 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3e</b>	1665	2210	10.50 (1H, уш. с, NH); 7.97 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-5); 7.65 (1H, уш. т, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.30–7.22 (1H, м, H-6); 7.07 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-8)	11.99 (1H, уш. с, NH); 7.42–7.30 (5H, м, H Ph); 3.88–3.80 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph); 3.06–2.98 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph)	4.78 (1H, уш. с, OH); 3.54–3.48 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.70–2.64 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.76–1.68 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3f</b>	1680	2210	10.10 (1H, уш. с, NH); 7.99 (1H, уш. д, $^3J = 7.7$ , H-5); 7.68 (1H, уш. т, $^3J = 7.7$ , H-7); 7.42 (1H, уш. д, $^3J = 7.7$ , H-8); 7.31 (1H, уш. т, $^3J = 7.7$ , H-6);	12.32 (1H, уш. с, NH); 3.77–3.61 (4H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.46 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	4.56 (1H, уш. с, OH); 3.77–3.61 (1H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH); 2.82–2.73 (1H, м) и 2.68–2.59 (1H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH); 1.73–1.55 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH); 1.14 (3H, д, $^3J = 7.0$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH)
<b>3g</b>	1670	2200	10.04 (1H, уш. с, NH); 8.00 (1H, уш. д, $^3J = 7.4$ , H-5); 7.63 (1H, уш. т, $^3J = 7.4$ , H-7); 7.34–7.22 (2H, м, H-6,8);	12.48–12.44 (1H, м, NH); 8.65 (1H, д, $^4J = 1.2$ , H-2 Py); 8.54 (1H, д, д, $^3J = 4.2$ , $^4J = 1.2$ , H-6 Py); 7.84 (1H, д, $^3J = 7.6$ , H-4 Py); 7.41 (1H, д, д, $^3J_{5,6} = 4.2$ , $^3J_{5,4} = 7.6$ , H-5 Py); 4.84 (2H, д, $^3J = 5.7$ , NHCH <sub>2</sub> Py)	4.62 (1H, т, $^3J = 4.8$ , OH); 3.58–3.54 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.80–2.76 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.85–1.79 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )

1	2	3	4	5	6
<b>3h</b>	1670	2180	10.43 (1H, уш. с, NH); 7.82 (1H, уш. с, H-5); 7.60 (1H, уш. д, $^3J = 7.6$ , H-7); 7.38 (1H, д, $^3J = 7.6$ , H-8); 2.40 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> )	12.25 (1H, уш. с, NH); 3.75–3.55 (4H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.42 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	4.74 (1H, уш. с, OH); 3.55–3.48 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.71–2.62 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.79–1.72 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3i</b>	1670	2180	10.55 (1H, уш. с, NH); 7.84 (1H, уш. с, H-5); 7.60 (1H, уш. д, $^3J = 7.6$ , H-7); 7.41 (1H, д, $^3J = 7.6$ , H-8); 2.42 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> )	12.64 (1H, уш. с, NH); 5.13–5.09 (1H, м, NHCH(Me)Ph); 7.47–7.39 (5H, м, H Ph); 1.65 (3H, д, $^3J = 6.0$ , NHCH(CH <sub>3</sub> )Ph)	4.75 (1H, т, $^3J = 5.2$ , OH); 3.50–3.42 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.65–2.58 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.78–1.45 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3j</b>	1665	2180	9.93 (1H, уш. с, NH); 7.83 (1H, уш. с, H-5) 7.50–7.30 (2H, м, H-7,8); 2.45 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> )	12.26 (1H, уш. с, NH); 3.85–3.81 (1H, м, NHCH); 1.95–1.25 (10H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> )	4.75 (1H, т, $^3J = 5.6$ , OH); 3.56–3.50 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.70 (2H, уш. т, $^3J = 8.0$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.83–1.76 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3k</b>	1665	2180	10.46 (1H, уш. с, NH); 7.80 (1H, уш. с, H-5); 7.52 (1H, уш. д, $^3J = 7.2$ , H-7); 7.18 (1H, д, $^3J = 7.2$ , H-8); 2.38 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> )	12.36 (1H, уш. с, NH); 7.48–7.34 (5H, м, H Ph); 4.80 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> Ph)	4.80 (1H, м, OH); 3.56–3.48 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.77–2.70 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.82–1.74 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3l</b>	1680	2210	10.75 (1H, уш. с, NH); 8.07 (1H, с, H-5); 7.91 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.40 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-8)	12.22 (1H, уш. с, NH); 3.77–3.56 (4H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.41 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	4.73 (1H, уш. с, OH); 3.55–3.49 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.72–2.65 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.78–1.70 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3m</b>	1660	2180	9.97 (1H, уш. с, NH); 7.67 (1H, с, H-5); 7.38 (1H, с, H-7); 2.40 (3H, с, 8-CH <sub>3</sub> ); 2.39 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> )	11.79 (1H, уш. с, NH); 3.63–3.57 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.44 (2H, т, $^3J = 5.8$ , NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.27 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 1.96–1.88 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	4.59 (1H, т, $^3J = 5.2$ , OH); 3.57–3.52 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.71 (2H, уш. т, $^3J = 7.8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.81–1.74 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3n</b>	1670	2200	10.55 (1H, уш. с, NH); 7.65 (1H, с, H-5); 7.33 (1H, с, H-7); 2.32 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 1.76 (3H, с, 8-CH <sub>3</sub> )	12.06 (1H, уш. с, NH); 7.44–7.31 (5H, м, H Ph); 4.77 (2H, д, $^3J = 5.9$ , NHCH <sub>2</sub> Ph)	4.77 (1H, уш. с, OH); 3.57–3.52 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.79 (2H, уш. т, $^3J = 8.0$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.84–1.77 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3o</b>	–	2200	11.81 (1H, уш. с, NH); 7.42–7.33 (2H, м, H-4,7); 7.06–7.00 (2H, м, H-5,6)	10.19 (1H, уш. с) и 8.15 (1H, уш. с, NH <sub>2</sub> );	4.48 (1H, уш. с, OH); 3.54–3.48 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.57 (2H, уш. т, $^3J = 7.8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.89–1.82 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3p</b>	–	2200	11.82 (1H, уш. с, NH); 7.42–7.33 (2H, м, H-4,7); 7.08–7.01 (2H, м, H-5,6)	11.24 (1H, уш. с, NH); 3.72–3.57 (4H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe); 3.41 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	4.56 (1H, т, $^3J = 5.2$ , OH); 3.56–3.51 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.75–2.69 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.79–1.72 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )



<b>3q</b>	–	2196	11.96 (1H, c, NH); 7.42–7.35 (2H, м, H-4,7); 7.09–7.01 (2H, м, H-5,6)	11.55–11.51 (1H, м, NH); 8.61 (1H, д, $^4J = 1.6$ , H-2 Py); 8.50 (1H, д, д, $^3J = 4.6$ , $^4J = 1.6$ , H-6 Py); 7.76 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-4 Py); 7.42–7.35 (1H, м, H-5 Py); 4.82 (2H, д, $^3J = 6.0$ , NHCH <sub>2</sub> Py)	4.60 (1H, т, $^3J = 5.2$ , OH); 3.57–3.53 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.77–2.72 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.84–1.77 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3r</b>	–	2190	11.82 (1H, c, NH); 7.44–7.34 (2H, м, H-4,7); 7.07–7.01 (2H, м, H-5,6)	10.96–10.94 (1H, м, NH); 3.20 (3H, уш.с, CH <sub>3</sub> )	4.54 (1H, уш. с, OH); 3.58–3.54 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.72 (2H, уш. т, $^3J = 8$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.81–1.76 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3s</b>	–	2200	7.42–7.27 (2H, м, H-4,7); 7.18–7.08 (2H, м, H-5,6); 3.96 (3H, с, NCH <sub>3</sub> )	11.84 (1H, уш. с, NH); 7.42–7.27 (5H, м, H Ph); 4.76 (2H, д, $^3J = 5.2$ , NHCH <sub>2</sub> Ph)	4.58 (1H, уш. с, OH); 3.57–3.53 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.76 (2H, уш. т, $^3J = 7.0$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.85–1.79 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3t</b>	–	2195	7.97 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.64 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-4); 7.34–7.26 (2H, м, H-5,6)	11.39 (1H, уш. с, NH); 7.47–7.34 (5H, м, H Ph); 4.82 (2H, д, $^3J = 6.0$ , NHCH <sub>2</sub> Ph)	4.71 (1H, уш. с, OH); 3.54–3.47 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.74 (2H, уш. т, $^3J = 10.0$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.83–1.74 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3u</b>	–	2195	7.98 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.65 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , H-4); 7.28–7.22 (2H, м, H-5,6)	11.40 (1H, уш. с, NH); 7.41–7.29 (5H, м, H Ph); 3.89–3.81 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph); 3.06–2.97 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph)	4.63 (1H, уш. с, OH); 3.57–3.50 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.70 (2H, уш. т, $^3J = 7.0$ , 4-CH <sub>2</sub> ); 1.80–1.71 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3v</b>	–	2195	7.86 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-4); 7.69 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-7); 7.38 (1H, т, $^3J = 8.0$ , H-6); 7.25 (1H, т, $^3J = 8.0$ , H-5)	11.04 (1H, уш. с, NH); 3.60–3.53 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ); 2.41 (2H, т, $^3J = 6.8$ , NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ); 2.22 (6H, с, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1.85–1.78 (2H, м, NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )	4.56 (1H, уш. с, OH); 3.60–3.53 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.75–2.70 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.85–1.78 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )
<b>3w</b>	–	2200	6.97 (1H, с, H-5); 2.28 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	11.07–11.01 (1H, м, NH); 8.58 (1H, уш. с, H-2 Py); 8.49 (1H, д, $^3J = 4.0$ , H-6 Py); 7.74 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-4 Py); 7.49–7.40 (1H, м, H-5 Py); 4.75 (2H, д, $^3J = 5.6$ , NHCH <sub>2</sub> Py)	4.70 (1H, т, $^3J = 5.2$ , OH); 3.52–3.44 (2H, м, 6-CH <sub>2</sub> ); 2.70–2.63 (2H, м, 4-CH <sub>2</sub> ); 1.77–1.69 (2H, м, 5-CH <sub>2</sub> )

Таким образом, 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы, образующиеся из соответствующих 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилов, способны претерпевать селективное аминирование и являются перспективными полифункциональными реагентами для получения (Z)-2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Pye-Unicam SP 3-300 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на приборе vario MICRO cube. Температуры плавления определены на малогабаритном нагревательном столике типа Voetius с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 9:1.

**Синтез (Z)-2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилов 3a–w из 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов 2a–i.**

**(Z)-3-Амино-2-гетарил-6-гидрокси-2-гексеннитрилы 3a,o** (общая методика). Раствор 3 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрила **2a,f** в 20–25 мл MeOH, насыщенного аммиаком, кипятят в течение 3–4 ч, контролируя завершение реакции хроматографически. Реакционную смесь охлаждают, осадок продукта отфильтровывают, промывают водой, охлаждённым EtOH, сушат. Часть продукта дополнительно можно выделить после упаривания фильтрата в вакууме. К сухому остатку добавляют 5–10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , осадок отфильтровывают.

**(Z)-6-Гидрокси-3-метиламино-2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)-2-гексеннитрил (3b)** получают аналогично, добавляя к спиртовому раствору соответствующего ацетонитрила **2** вместо метанольного раствора аммиака 3.5-кратный избыток 40% водного раствора метиламина.

**(Z)-2-(2-Гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилы 3c,e,f,h–j,l,m,p,r,u,v** (общая методика). К суспензии 8.0 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрила **2a–h** в 20 мл диоксана добавляют 8.4 ммоль соответствующего амина и кипятят в течение 30–60 мин до исчезновения исходного соединения. Кристаллизация продукта начинается, как правило, через 10–20 мин после начала реакции. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают охлаждённым EtOH. Фильтрат упаривают в вакууме. К сухому остатку добавляют 1–2 мл 2-PrOH или EtOH, растирают и отфильтровывают осадок, промывают охлаждённым EtOH, таким образом выделяют дополнительное количество продукта. Целевые нитрилы получают в достаточно чистом виде, но при необходимости они могут быть перекристаллизованы из подходящего растворителя (табл. 1).

**(Z)-3-Бензиламино-2-гетарил-6-гидрокси-2-гексеннитрилы 3d,k,n,s,t** (общая методика). К суспензии 2.0 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрила **2a–c,g,h** в 7–10 мл диоксана добавляют 0.26 мл (2.4 ммоль) бензиламина и кипятят в течение 2–3 ч, контролируя завершение реакции хроматографически. Реакционную смесь охлаждают, осадок продукта отфильтровывают (в случае соединения **3s** к реакционной смеси добавляют 1–1.5 мл PhMe для инициирования кристаллизации продукта), промывают охлаждённым EtOH. Фильтрат упаривают в вакууме. К сухому остатку добавляют 1–2 мл EtOH, растирают смесь, отфильтровывают дополнительное количество продукта, промывают охлаждённым EtOH.

**(Z)-2-Гетарил-6-гидрокси-3-(3-пиридилметил)амино-2-гексеннитрилы 3g,q,w** (общая методика). К раствору 2.0 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрила **2a,f,i** в 20 мл диоксана добавляют 2.8 ммоль 3-пиридинилметиламина. Реакционную смесь кипятят в течение 10–15 ч, контролируя завершение реакции

хроматографически. К охлаждённому раствору добавляют небольшое количество воды, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O, EtOH, сушат.

**Синтез (Z)-3-бензиламино-2-гетарил-6-гидрокси-2-гексеннитрилов 3d,k,s из 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов 2a,b,g и дибензиламина.** При получении соединений **3d,k,s** из 2-гетарил-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилов **2a,b,g** и дибензиламина используют трёхкратный избыток последнего, смесь реагентов кипятят в течение 24–30 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме. К остатку добавляют 3–5 мл 2-PrOH, растирают смесь, отфильтровывают осадок соединений **3d,k,s**.

**Синтез (Z)-2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-(R-амино)-2-гексеннитрилов 3a–w из 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилов 1a–i.** К суспензии 5.0 ммоль 2-(2-гетарилиден)-3-оксо-6-хлоргексаннитрилла **1a–i** добавляют 5.0 ммоль Et<sub>3</sub>N и кипятят в течение 1–2 ч до исчезновения исходного соединения (по данным ТСХ). К реакционной смеси добавляют 5.5 ммоль соответствующего амина (в случае бензиламина – 6.0 ммоль) и кипятят в течение 0.5–3 ч, контролируя завершение реакции хроматографически. Осадок из нейтрального раствора отфильтровывают, промывают охлаждённым EtOH, H<sub>2</sub>O, сушат. Фильтрат упаривают досуха в вакууме, добавляют 5–10 мл 2-PrOH или EtOH, растирают осадок, отфильтровывают, промывают холодным EtOH. Таким образом выделяют дополнительное количество продукта.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 3d.** Кристаллы соединения **3d** (C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) триклинные, при 20 °C: *a* 8.586(2), *b* 10.867(2), *c* 11.016(3) Å; α 90.03(2), β 108.82(2), γ 109.73(2)°; *V* 908.8(4) Å<sup>3</sup>; *M* 360.41; *Z* 2; пространственная группа *P*1̄, *d*<sub>выч</sub> 1.317 г/см<sup>3</sup>; μ(MoKα) 0.087 мм<sup>-1</sup>; *F*(000) 380. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3439 отражений (3208 независимых, *R*<sub>int</sub> 0.035) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoKα, графитовый монохроматор, 2θ/θ-сканирование, 2θ<sub>max</sub> 50°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездник" с *U*<sub>iso</sub> = *nU*<sub>eq</sub> (*n* = 1.5 для атомов водорода гидроксигруппы и *n* = 1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по *F*<sup>2</sup> полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*<sub>2</sub> 0.109 по 3200 отражениям (*R*<sub>1</sub> 0.041 по 1605 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* 0.914). Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 887982).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. В. Хиля, Дис. канд. хим. наук, Киев, 2003.
2. Ю. М. Воловенко, О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, *ХТС*, 439 (2003). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **39**, 394 (2003).]
3. О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, А. В. Туров, Р. И. Зубатюк, О. В. Шишкин, Ю. М. Воловенко, *ХТС*, 1385 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1141 (2011).]
4. В. О. Ковтуненко, І. П. Купчевська, В. М. Кисіль, *Укр. хим. журн.*, **67**, 36 (2001).
5. Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, А. С. Меркулов, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, **59**, 55 (1993).
6. А. В. Твердохлебов, Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, *ХТС*, 50 (1998). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **34**, 44 (1998).]
7. Y. M. Volovenko, E. V. Resnyanskaya, *Mendeleev Commun.*, № 3, 119 (2002).
8. Е. В. Реснянская, Т. В. Шокол, Ю. М. Воловенко, А. В. Твердохлебов, *ХТС*, 1412 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 1230 (1999).]
9. J. P. Michael, G. D. Hosken, A. S. Howard, *Tetrahedron*, **44**, 3025 (1988).
10. S. Calvet, O. David, C. Vanucci-Bacqué, M.-C. Fargeau-Bellassoued, G. Lhomme, *Tetrahedron*, **59**, 6333 (2003).

11. S. Batra, S. Srivastava, K. Singh, R. Chander, A. K. Khannab, A. P. Bhaduri, *Bioorg. Med. Chem.*, **8**, 2195 (2000).
12. M. R. Detty, *J. Org. Chem.*, **44**, 2073 (1979).
13. Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, Ю. М. Воловенко, *Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп*, Наук. думка, Киев, 1987.
14. H. B. Burgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlation*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p.741.
15. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина  
e-mail: olgakhilya@mail.ru

Поступило 4.07.2012

<sup>a</sup> НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,  
пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина  
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

---