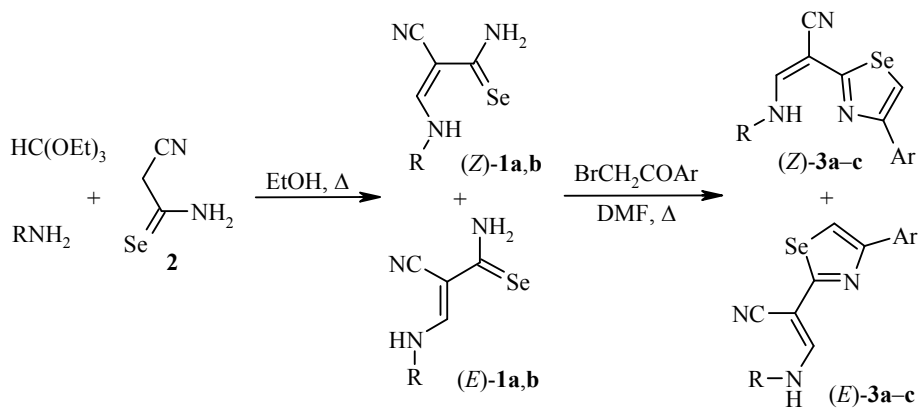


## СИНТЕЗ 3-АМИНОСЕЛЕНОАКРИЛАМИДОВ И 3-АМИНО-2-(СЕЛЕНАЗОЛ-2-ИЛ)АКРИЛОНИТРИЛОВ

**Ключевые слова:** 3-аминоселеноакриламиды, селеназолы, цианоселеноацетамид, аминометиленирование, реакция Ганча.

Благодаря доступности и высокой функциональности 3-аминотиоакриламиды зарекомендовали себя в качестве эффективных реагентов для получения S,N-содержащих гетероциклов (см. обзорные работы [1, 2]). В то же время в литературе встречаются лишь единичные упоминания о синтезе и реакциях селеновых аналогов – 3-аминоселеноакриламидов [3–7]. Последние представляют интерес как исходный материал для синтеза селенсодержащих гетероциклов, в частности, производных селенофена [8, 9].

Мы обнаружили удобный метод получения новых 3-аминоселеноакриламидов **1a,b** трёхкомпонентной конденсацией первичных ароматических аминов, триэтилортоформиата и цианоселеноацетамида (**2**). Непредельные селеноамиды **1a,b** образуются в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соотношение *E/Z*  $\approx$  8:1 для соединения **1a**, *E/Z*  $\approx$  7:1 для соединения **1b**). Селеноамиды **1a,b** легко вступают в реакцию Ганча с  $\alpha$ -бром-



**1 a** R = Ph, **1 b** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3 a** R = Ar = Ph, **3 b** R = Ph, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **3 c** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar = Ph

кетонами с образованием функционально замещённых производных селеназола **3a–c**. Последние, согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , существуют преимущественно как *Z*-изомеры. Соотношение *E*- и *Z*-изомеров оценивалось по интегральным интенсивностям сигналов фрагмента  $\text{NH}-\text{CH}=\text{C}$  с учётом того факта, что благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи [10] сигналы  $\text{NH}$ -протонов *Z*-изомеров заметно ( $\Delta\delta \sim 1.5\text{--}3.0$  м. д.) смещены в слабое поле относительно сигналов *E*-изомеров.

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц) в  $\text{DMCO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода, УФ детектор. Цианоселеноацетамид (**2**) получен известным способом [11]. Все синтезы проводили в атмосфере аргона.

**3-Аминоселеноакриламиды 1a,b** (общая методика). Смесь 3.4 ммоль первичного амина, 0.85 мл (5.1 ммоль)  $\text{HC(OEt)}_3$  и 0.50 г (3.4 ммоль) цианоселеноацетамида (**2**) в 3 мл  $\text{EtOH}$  кипятят в течение 1 мин при интенсивном перемешивании и оставляют на 24 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$ . Получают соединения **1a,b** в аналитически чистом виде.

**3-Анилино-2-цианопрор-2-енселеноамид (1a)**. Выход 0.74 г (87%). Светло-коричневый порошок. Т. пл. 214–216 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3487, 3290, 3192 ( $\text{N-H}$ ), 2193 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) ( $E/Z \approx 8:1$ ): 7.16–7.21 (1H, м, H Ph); 7.39–7.42 (4H, м, H Ph); 8.59 (0.11H, д,  $^3J = 13.7$ ,  $\text{CHNH}$  (*Z*)); 8.86 (0.89H, д,  $^3J = 12.4$ ,  $\text{CHNH}$  (*E*)); 8.94 (0.11H, с) и 9.80 (0.11H, с,  $\text{NH}_2$  (*Z*)); 9.21 (0.89H, с) и 9.77 (0.89H, с,  $\text{NH}_2$  (*E*)); 10.70 (0.89H, д,  $^3J = 12.4$ , NH (*E*)); 14.03 (0.11H, д,  $^3J = 13.7$ , NH (*Z*)). Найдено, %: С 47.88; Н 3.69; N 16.69.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: С 48.01; Н 3.63; N 16.80.

**3-[4-Метилфенил]амино-2-цианопрор-2-енселеноамид (1b)**. Выход 0.38 г (42%). Жёлто-зелёный порошок. Т. пл. 248–250 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3420, 3290, 3225 ( $\text{N-H}$ ), 2182 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) ( $E/Z \approx 7:1$ ): 2.28 (2.62H, с,  $\text{CH}_3$  (*E*)); 2.33 (0.38H, с,  $\text{CH}_3$  (*Z*)); 7.20–7.33 (4H, м, H Ar); 8.54 (0.13H, д,  $^3J = 12.6$ ,  $\text{CHNH}$  (*Z*)); 8.83 (0.87H, уш. с,  $\text{CHNH}$  (*E*)); 8.89 (0.13H, с) и 9.74 (0.13H, с,  $\text{NH}_2$  (*Z*)); 9.15 (0.87H, с) и 9.71 (0.87H, с,  $\text{NH}_2$  (*E*)); 10.67 (0.87H, уш. с, NH (*E*)); 14.01 (0.13H, д,  $^3J = 12.6$ , NH (*Z*)). Найдено, %: С 49.83; Н 4.27; N 15.83.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: С 50.01; Н 4.20; N 15.91.

**3-Амино-2-(селеназол-2-ил)акрилонитрилы 3a–c** (общая методика). Смесь 0.8 ммоль 3-аминоселеноакриламида **1a,b** и 0.8 ммоль соответствующего  $\alpha$ -бромкетона в 4 мл ДМФА нагревают до кипения при перемешивании в течение 2 мин, профильтровывают через бумажный фильтр и оставляют на 24 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$  и водой, сушат эфиром, получая соединения **3a–c** в аналитически чистом виде.

**3-Анилино-2-(4-фенилселеназол-2-ил)акрилонитрил (3a)**. Выход 0.17 г (61%). Жёлто-оранжевый мелкокристаллический порошок. Т. пл. 212–214 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3415, 3270 ( $\text{N-H}$ ), 2198 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) ( $E/Z \approx 1:12$ ): 7.11–7.19 (1H, м, H Ph); 7.31–7.47 (5H, м, H Ph); 7.50–7.54 (2H, м, H Ph); 7.96–8.00 (2H, м, H Ph); 8.43 (0.08H, д,  $^3J = 12.9$ ,  $\text{CHNH}$  (*E*)); 8.49 (0.08H, с, H-5 (*E*)); 8.50 (0.92H, д,  $^3J = 12.9$ ,  $\text{CHNH}$  (*Z*)); 8.54 (0.92H, с, H-5 (*Z*)); 10.50 (0.08H, д,  $^3J = 12.9$ , NH (*E*)); 11.99 (0.92H, д,  $^3J = 12.9$ , NH (*Z*)). Найдено, %: С 61.58; Н 3.81; N 11.94.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: С 61.72; Н 3.74; N 12.00.

**3-Анилино-2-[4-(4-метилфенил)селеназол-2-ил]акрилонитрил (3b)**. Выход 0.12 г (41%). Жёлтый мелкокристаллический порошок. Т. пл. 222–224 °С. ИК спектр,

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3440 (N–H), 2195 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (содержание *E*-изомера  $\approx 3$  моль %): 2.36 (0.09H, с,  $\text{CH}_3$  (*E*)); 2.40 (2.91H, с,  $\text{CH}_3$  (*Z*)); 7.08–7.16 (1H, м, H Ph); 7.15 (0.06H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar (*E*)); 7.25 (1.94H, д,  $^3J = 7.8$ , H Ar (*Z*)); 7.29–7.39 (4H, м, H Ph); 7.75–7.80 (2H, м, H Ar); 8.17 (1H, уш. с, H-5); 8.35 (1H, уш. д,  $^3J = 12.7$ , 2  $\text{CHNH}$ ); 10.42 (0.03H, уш. с, NH (*E*)); 12.16 (0.97H, д,  $^3J = 12.7$ , NH (*Z*)). Найдено, %: C 62.49; H 4.22; N 11.55.  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: C 62.64; H 4.15; N 11.53.

**3-[(4-Метилфенил)амино]-2-(4-фенилселеназол-2-ил)акрилонитрил (3с).**  
Выход 0.21 г (73%). Жёлтый мелкокристаллический порошок. Т. пл. 224–226 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3419 (N–H), 2200 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (содержание *E*-изомера  $\approx 5$  моль %): 2.28 (0.15H, с,  $\text{CH}_3$  (*E*)); 2.30 (2.85H, с,  $\text{CH}_3$  (*Z*)); 7.19 (0.10H, д,  $^3J = 8.6$ , H Ar (*E*)); 7.25 (1.90H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar (*Z*)); 7.31–7.34 (2H, м, H Ar); 7.38–7.44 (1H, м, H Ph); 7.50–7.54 (2H, м, H Ph); 7.95–7.99 (2H, м, H Ph); 8.36 (0.05H, уш. с,  $\text{CHNH}$  (*E*)); 8.45 (0.05H, с, H-5 (*E*)); 8.46 (0.95H, д,  $^3J = 12.9$ ,  $\text{CHNH}$  (*Z*)); 8.53 (0.95H, с, H-5 (*Z*)); 10.47 (0.05H, уш. с, NH (*E*)); 11.97 (0.95H, д,  $^3J = 12.9$ , NH (*Z*)). Найдено, %: C 62.53; H 4.19; N 11.42.  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Se}$ . Вычислено, %: C 62.64; H 4.15; N 11.53.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Liebscher, A. Knoll, B. Abegaz, *Z. Chem.*, **27**, 8 (1987).
2. J. Liebscher, B. Abegaz, A. Knoll, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **35**, 5 (1988).
3. K. Suchar, P. Kristian, *Chem. Zvesti*, **29**, 244 (1975).
4. H. Hartmann, C. Heyde, I. Zug, *Synthesis*, 805 (2000).
5. H. Hartmann, K. Eckert, A. Schroeder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 556 (2000).
6. P. K. Atanassov, A. Linden, H. Heimgartner, *Heterocycles*, **62**, 521 (2004).
7. P. K. Atanassov, A. Linden, H. Heimgartner, *Lett. Org. Chem.*, **7**, 291 (2010).
8. I. Zug, H. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, **57b**, 420 (2002).
9. I. Zug, H. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, **59b**, 439 (2004).
10. А. С. Иванов, Н. З. Тугушева, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, *Изв. АН, Сер. хим.*, 837 (2004).
11. V. P. Litvinov, V. Yu. Mortikov, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, *Synthesis*, 98 (1985).

**К. А. Фролов\*, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско**

Лаборатория "ХимЭкс",  
Восточноукраинский национальный университет  
им. Владимира Даля,  
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина  
e-mail: ka.frolov@inbox.ru

Поступило 24.09.2012