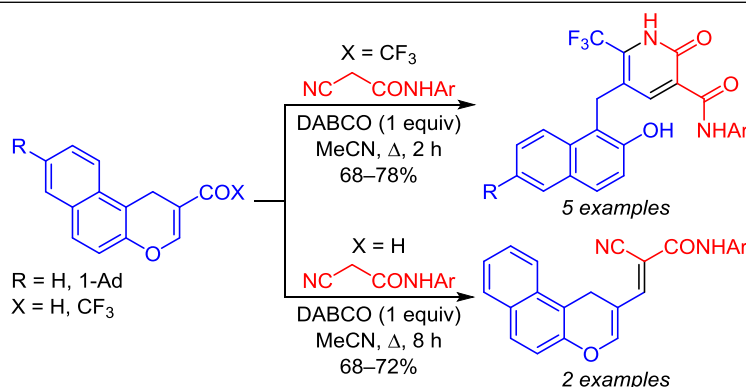


## Взаимодействие 2-карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хромонов с *N*-ариламидами циануксусной кислоты

Дмитрий В. Осипов<sup>1</sup>, Павел Е. Красников<sup>1\*</sup>, Алина А. Артеменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия  
e-mail: osipovdv25@mail.ru, pavel\_krasnikov@mail.ru

Поступило 9.04.2024  
Принято после доработки 7.05.2024



Взаимодействием 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромонов с *N*-ариламидами циануксусной кислоты получена серия 6-трифторметил-2-оксопиридин-3-карбоксамидов как продуктов каскадной реакции, включающей карбо-реакцию Михаэля, циклизацию по Торпу–Циглеру и перегруппировку Димрота. В случае 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов выделены соответствующие аддукты Кнёвенагеля.

**Ключевые слова:** *N*-арил-2-цианацетамиды, 1*H*-бензо[*f*]хромены, метиленактивные нитрилы, 2-пиридоны, перегруппировка Димрота, реакция Михаэля, циклизация Торпа–Циглера.

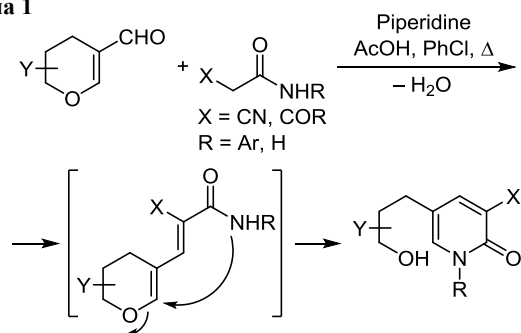
Метиленактивные нитрилы широко используются при построении самых разнообразных гетероциклических систем.<sup>1</sup> Их синтетический потенциал определяется, с одной стороны, наличием СН-кислотного центра, депротонирование которого приводит к генерированию активного нуклеофила, а с другой стороны, присутствием электрофильного(ых) центра(ов), что позволяет рассматривать метиленактивные нитрилы как амбифильные реагенты.

Повышенная восприимчивость пиранового цикла β-карбонилзамещенных 4*H*-хромонов к действию различных нуклеофилов делает эти соединения ценными строительными блоками при синтезе различных гетеро- и карбоциклических соединений.<sup>2</sup> Особый интерес представляют β-трифторацетилзамещенные 4*H*-хромены,<sup>3</sup> поскольку трифторметильная группа обладает свойством значительно увеличивать реакционную способность электрофильных субстратов и влиять на региональную направленность реакций с участием нуклеофилов. Из-за высокой электроотрицательности группы CF<sub>3</sub>

(3.4 в шкале Полинга), сравнимой с электроотрицательностью атома кислорода, ее введение в молекулу часто способствует легкому протеканию реакций, которые не идут даже в самых жестких условиях при отсутствии этого заместителя. При этом стерическое влияние жесткой трифторметильной группы на протекание реакции больше, чем, например, плоской фенильной или конформационно подвижной *n*-бутильной группы, несмотря на то, что общий ее объем значительно меньше и сравним с объемом *втор*-бутильной группы.<sup>4</sup>

В литературе описана реакция родственных 2-формилгликалей с метиленактивными нитрилами при катализе ацетатом пиперидиния, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или NaOAc, которая приводит к соответствующим аддуктам Кнёвенагеля. В более жестких условиях (кипячение в PhCl) из *N*-ариламидов циануксусной, ацетоуксусной кислот или цианацетамида образуются замещенные 2-пиридоны, то есть используемые амиды выступают в роли 1,3-С,N-бинуклеофилов<sup>5</sup> (схема 1). При этом следует отметить все возрастающий интерес к синтезу новых производ-

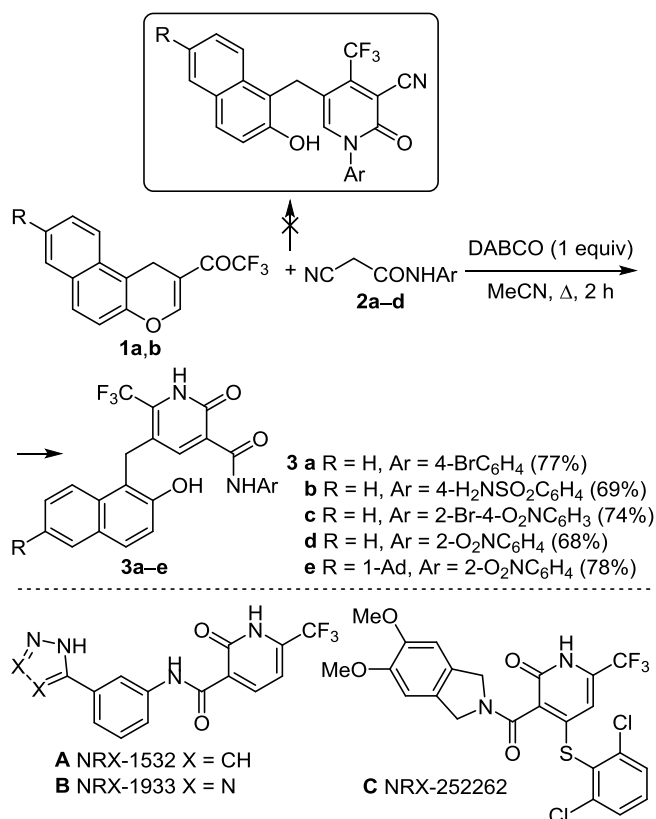
Схема 1



ных 2-пиридонов,<sup>6</sup> что обусловлено прежде всего широким спектром их биологической активности.<sup>7</sup> Кроме того, фрагмент 2-пиридона присутствует в структуре большого числа алкалоидов.<sup>8</sup>

Мы предположили, что взаимодействие 2-трифтор-ацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов **1a,b** с *N*-ариламидами циануксусной кислоты **2a–d** будет протекать аналогичным образом и приводить к 3-циано-2-пиридонам. Реакцию проводили в кипящем MeCN в присутствии 1 экв. DABCO. Однако выделенными продуктами оказались *N*-арил-2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамиды **3a–e** (схема 2). Среди подобных структур найдены соединения с потенциальным противораковым действием (соединения **A–C**, схема 2),<sup>9</sup> при этом единственным описанным способом их получения является взаимодействие первичных ароматических аминов с соответствующими 2-оксопиридин-3-карбонными кислотами.<sup>9,10</sup>

Схема 2



В реакцию удается ввести *N*-ариламидами, содержащие в бензольном цикле акцепторные заместители (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Br), в том числе и в *орто*-положении. При этом для очистки продуктов достаточно однократной перекристаллизации. В то же время *N*-ариламидами с донорными заместителями в ароматическом фрагменте в данное взаимодействие не вступают из-за их пониженной СН-кислотности, а в случае *N*-(2,4-динитрофенил)-2-цианацетамида получена сложная смесь неидентифицированных продуктов. Также с амидами **2a–d** не взаимодействуют 1*H*-бензо[*f*]хромены, содержащие вместо трифторацетильной ацетильную, адамантаноильную или ариольную группу.

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **3a–e** метиленовые атомы углерода резонируют в области 23.7–24.3 м. д., атомы углерода двух карбонильных групп проявляются при 163.2–164.1 и 167.8–168.5 м. д. Присутствие трифторметильной группы обнаруживается по характерному квартетному сигналу при 120.5 м. д. с <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.4–275.1 Гц, а также по сигналу атома углерода, связанному с ней, в области 137.2–138.8 м. д. с <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.5 Гц. В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F атомы фтора проявляются в виде синглетного сигнала при –63.4––62.8 м. д. Сигналы метиленовых протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются в области 4.09–4.13 м. д. В спектрах DEPT число протонов, непосредственно связанных с атомами углерода, согласуется с приведенными структурами.

В случае основного катализа вероятный механизм образования пиридонов **3a–e** включает сопряженное присоединение аниона *N*-арилцианацетамида к α-углеродному атому пиранового цикла с образованием енолятиона, который в результате циклизации по Торпу–Циглеру (или реакции Пиннера во внутримолекулярном варианте) и раскрытия дигидропиранового цикла приводит к 2*H*-пиран-2-имину. Таким образом, *N*-арил-2-цианацетамида **2a–d** выступают в роли 1,2-амбифильных реагентов, а не 1,3-*C,N*-бинуклеофилов. Последующая перегруппировка Димрота приводит к 2-пиридонам **3** (схема 3). Следует отметить, что подобные каскадные превращения, включающие внутримолекулярную реакцию Пиннера и перегруппировку Димрота, ранее уже хорошо зарекомендовали себя при синтезе самых разнообразных конденсированных гетероциклов.<sup>11</sup>

Перегруппировка Димрота, по-видимому, начинается с нуклеофильного присоединения молекулы DABCO по α-углеродному атому иминопиранового цикла и последующего его раскрытия. Повторная нуклеофильная атака по атому углерода и отщепление молекулы DABCO приводят к формированию пиридинового цикла (схема 4). Таким образом, DABCO выполняет функцию не только основания, но и нуклеофильного катализатора, и перегруппировку можно рассматривать как пример реализации механизма ANRORC.<sup>12</sup>

В случае 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида (**4**) и цианамидов **2c,e** были выделены ожидаемые аддукты Кнёвенагеля – соответствующие (*E*)-*N*-(арил)-3-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-цианакриламида **5a,b** (схема 5).

Схема 3

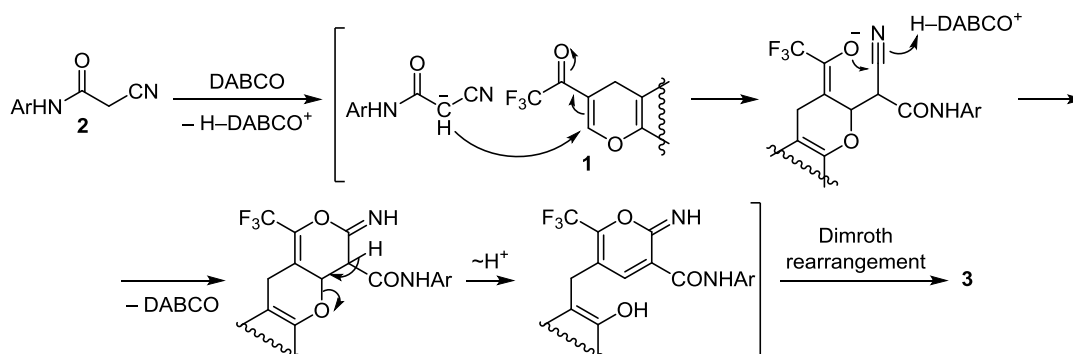


Схема 4

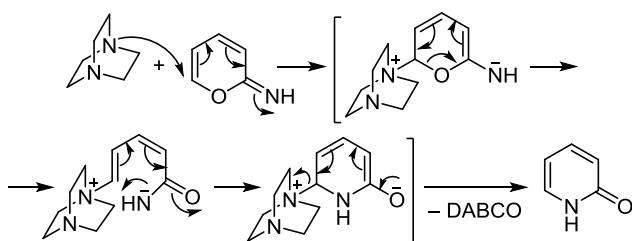
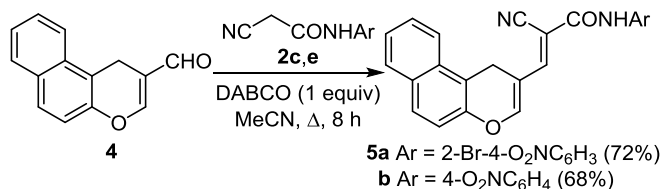


Схема 5



Реакцию также проводили в кипящем MeCN в присутствии DABCO.

Конденсация Кнёвенагеля протекает диастереоселективно с образованием одного геометрического изомера, которому была приписана термодинамически более выгодная *E*-конфигурация вследствие меньшего стерического объема нитрильной группы по сравнению с амидной. Это предположение подтверждается литературными данными,<sup>5a,d</sup> а также спектрами ЯМР <sup>13</sup>C, записанными в режиме без подавления спин-спинового взаимодействия между ядрами атомов углерода и водорода. Спин-спиновое взаимодействие между атомом углерода карбонильной группы и протоном 1'-СН, проявляющимся в виде дублета, характеризуется КССВ <sup>3</sup>J<sub>СН</sub> = 6.8 Гц.<sup>13</sup> В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **5a,b** метиленовый, карбонильный и α-пирановый атомы углерода резонируют соответственно при 25.7, 158.0–158.6 и 150.7–151.4 м. д. В ИК спектрах соединений **5a,b** полоса валентных колебаний нитрильной группы обнаруживается при 2234 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, взаимодействием 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хроменов с *N*-ариламидами циануксусной кислоты получена серия 6-трифторметил-2-оксопиридин-3-карбоксамидов. В случае 1*H*-бензохромен-2-карбальдегида первоначальная атака *N*-арил-2-цианацетамида направлена на карбонильный атом углерода, в случае же 2-трифторацетилбензохроменов образование 2-оксопиридин-3-карбоксамидов начинается с реакции Михаэля.

## Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащённом приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F (400, 100 и 376 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя (2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C) и CFC1<sub>3</sub> (0.0 м. д. для ядер <sup>19</sup>F). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, проявление в УФ свете и парах I<sub>2</sub>.

*N*-Арил-2-цианацетамиды **2a–e** синтезированы по разработанному ранее методикам.<sup>14</sup>

**Получение 2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамидов 3a–e** (общая методика). Смесь 1 ммоль 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромена **1a,b**, 1 ммоль *N*-арил-2-цианацетамида **2a–d** и 112 мг (1 ммоль) DABCO в 20 мл MeCN нагревают при кипении и интенсивном перемешивании в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–MeOH, 1:5.

***N*-(4-Бромфенил)-5-[(2-гидроксинафталин-1-ил)-метил]-2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид (3a)**. Выход 395 мг (77%), желтые кристаллы, т. пл. 250–251°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3500–2800, 1685, 1659, 1620, 1585, 1520, 1485, 1389, 1288, 1231, 1180, 1126, 1072, 1007, 922, 822, 806, 768, 745. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.09 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.27–7.30 (2H, м, H Ar); 7.48–7.53 (3H, м, H Ar); 7.63–7.66 (3H, м, H Ar); 7.70 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.83 (1H, с, OH); 7.88 (1H, д, *J* = 9.1, H Ar); 7.95 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.07 (1H, с, NH); 10.10 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 24.3 (CH<sub>2</sub>); 111.0; 113.7; 116.3; 117.1 (CH); 120.5 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.1, CF<sub>3</sub>); 122.8 (CH); 122.9 (2CH); 125.9 (CH); 128.0 (CH); 129.1 (CH); 129.5 (CH); 130.1 (CH); 131.1; 131.2; 132.0 (2CH); 137.1; 137.2 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.5, CCF<sub>3</sub>); 138.4; 146.4; 163.8 (C=O); 167.8 (C=O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –63.4 (с, CF<sub>3</sub>). Найдено, %: С 55.68; Н 3.09; N 5.37. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 55.72; Н 3.12; N 5.42.

**5-[(2-Гидроксинафталин-1-ил)метил]-2-оксо-*N*-(4-сульфамилфенил)-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид (3b)**. Выход 355 мг (69%), желтые кристаллы, т. пл. 325–327°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3500–2900, 1676, 1647, 1589, 1533, 1470, 1435, 1400, 1371, 1333, 1312, 1288, 1231, 1188, 1155, 1132, 1101, 1076, 1015, 918, 827, 808, 768, 750. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.09 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.27–7.30 (3H, м, H Ar); 7.32 (1H, д,  $J = 1.8$ , H Ar); 7.51–7.54 (1H, м, H Ar); 7.62–7.66 (1H, м, H Ar); 7.70 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.76–7.90 (6H, м, H Ar, OH,  $\text{NH}_2$ ); 7.95 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.10 (1H, с, NH); 10.30 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 24.3 ( $\text{CH}_2$ ); 111.0; 113.6; 117.1 (CH); 120.5 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 275.1$ ,  $\text{CF}_3$ ); 120.6 (2CH); 122.8 (CH); 125.9 (CH); 127.1 (2CH); 128.0 (CH); 129.1 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (CH); 131.1; 131.2; 136.9; 137.3 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 34.5$ ,  $\text{CCF}_3$ ); 139.7; 141.9; 146.4; 164.1 (C=O); 167.8 (C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –63.4 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: С 55.74; Н 3.49; N 8.05; S 6.10.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 55.71; Н 3.51; N 8.12; S 6.20.

***N*-(2-Бром-4-нитрофенил)-5-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метил]-2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид (3c)**. Выход 415 мг (74%), оранжевые кристаллы, т. пл. 226–228°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3400–2800, 1697, 1651, 1620, 1603, 1584, 1535, 1502, 1466, 1435, 1391, 1342, 1310, 1288, 1275, 1229, 1180, 1126, 1117, 1074, 1032, 1013, 891, 808, 766, 741. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.12 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.30 (1H, д,  $J = 9.1$ , H Ar); 7.51–7.55 (1H, м, H Ar); 7.61–7.67 (2H, м, H Ar); 7.71 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.89 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.96 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.28 (1H, д,  $J = 9.1$ ,  $J = 2.8$ , H Ar); 8.31 (1H, уш. с, OH); 8.39 (1H, уш. с, NH); 8.49 (1H, д,  $J = 2.8$ , H Ar); 8.54 (1H, д,  $J = 9.1$ , H Ar); 10.45 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –63.2 (с,  $\text{CF}_3$ ). Получить спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  удовлетворительного качества не удастся из-за плохой растворимости образца в большинстве органических растворителей. Найдено, %: С 51.22; Н 2.69; N 7.36.  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 51.27; Н 2.69; N 7.47.

**5-[(2-Гидроксинафталин-1-ил)метил]-*N*-(2-нитрофенил)-2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид (3d)**. Выход 330 мг (68%), желтые кристаллы, т. пл. 243–245°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3408, 3289, 3169, 1690, 1655, 1620, 1605, 1584, 1549, 1508, 1435, 1406, 1341, 1325, 1288, 1267, 1231, 1186, 1161, 1148, 1119, 1082, 1015, 806, 791, 768, 741. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.13 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.29 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.33–7.38 (1H, м, H Ar); 7.50–7.56 (2H, м, H Ar); 7.63–7.67 (1H, м, H Ar); 7.70 (1H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.73–7.78 (1H, м, H Ar); 7.88 (1H, д,  $J = 9.1$ , H Ar); 7.96 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.10 (1H, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.6$ , H Ar); 8.18 (1H, с, OH); 8.26–8.29 (2H, м, H Ar, NH); 10.90 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 23.7 ( $\text{CH}_2$ ); 111.0; 113.2; 117.1 (CH); 120.5 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 274.1$ ,  $\text{CF}_3$ ); 122.8 (CH); 124.6 (CH); 125.5 (CH); 126.0 (2CH); 128.1 (CH); 129.1 (CH); 129.6 (CH); 131.1; 131.2; 131.3 (CH); 132.9; 135.4; 135.6 (CH); 138.8 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 34.5$ ,  $\text{CCF}_3$ ); 140.1; 146.2; 163.2 (C=O); 168.5 (C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –62.8 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: С 59.66;

Н 3.31; N 8.62.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 59.63; Н 3.34; N 8.69.

**5-[[6-(Адамантан-1-ил)-2-гидроксинафталин-1-ил]-метил]-*N*-(2-нитрофенил)-2-оксо-6-(трифторметил)-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид (3e)**. Выход 480 мг (78%), желтые кристаллы, т. пл. 272–274°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3416, 3285, 2907, 2851, 1690, 1661, 1622, 1603, 1582, 1547, 1495, 1447, 1435, 1425, 1337, 1315, 1288, 1267, 1246, 1234, 1211, 1188, 1163, 1148, 1128, 1084, 1013, 808, 739. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.73 (6H, уш. с,  $\text{CH}_2$  Ad); 1.93 (6H, уш. с,  $\text{CH}_2$  Ad); 2.05 (3H, уш. с, CH Ad); 4.10 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.23 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.33–7.37 (1H, м, H Ar); 7.51 (1H, д,  $J = 2.0$ , H Ar); 7.64 (1H, д,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.70–7.77 (2H, м, H Ar); 7.80 (1H, с, H Ar); 7.84 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 8.10 (1H, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 1.1$ , H Ar); 8.15 (1H, с, OH); 8.28 (1H, с, NH); 8.29 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 10.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 23.8 ( $\text{CH}_2$ ); 28.8 (3CH Ad); 36.4 (C Ad); 36.7 (3CH<sub>2</sub> Ad); 43.0 (3CH<sub>2</sub> Ad); 110.7; 113.0; 116.7 (CH); 120.5 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 275.1$ ,  $\text{CF}_3$ ); 122.7 (CH); 124.1 (CH); 124.5 (CH); 125.4 (CH); 126.0 (2CH); 129.3; 129.6 (CH); 131.3; 131.6 (CH); 133.0; 135.2; 135.6 (CH); 138.8 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 34.5$ ,  $\text{CCF}_3$ ); 139.9; 145.8; 148.4; 163.2 (C=O); 168.5 (C=O). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –62.8 (с,  $\text{CF}_3$ ). Найдено, %: С 66.06; Н 4.94; N 6.71.  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 66.12; Н 4.90; N 6.80.

**Получение (*E*)-3-(1H-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-циан-*N*-(арил)акриламидов 5a,b** (общая методика). К раствору 105 мг (0.5 ммоль) 1H-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида (4) и 0.5 ммоль *N*-арил-2-цианацетамида 2c,e в 10 мл MeCN добавляют 55 мг (0.5 ммоль) DABCO. Смесь нагревают при кипении и перемешивании в течение 8 ч, охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH.

**(*E*)-3-(1H-Бензо[*f*]хромен-2-ил)-*N*-(2-бром-4-нитрофенил)-2-цианакриламид (5a)**. Выход 170 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. 210–212°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3302, 2234, 1657, 1649, 1628, 1607, 1541, 1528, 1514, 1470, 1437, 1341, 1298, 1277, 1265, 1242, 1219, 1115, 1061, 1032, 991, 891, 818, 770, 743. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.13 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.20–7.27 (2H, м, H Ar); 7.38–7.42 (1H, м, H Ar); 7.69 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.75 (1H, д,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.86 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.89 (1H, с, H Ar); 7.93 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 8.12 (1H, с, H Ar); 8.35 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 8.61 (1H, с, H Ar); 9.99 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.7 ( $\text{CH}_2$ ); 104.8; 116.3; 116.4; 118.7 (CH); 119.8; 122.5; 123.1 (CH); 123.2 (CH); 124.6 (CH); 127.2 (CH); 128.8 (2CH); 129.0 (CH); 129.2 (CH); 131.6 (CH); 133.3; 142.0 (CH); 144.5; 148.9; 151.4 (CH); 153.3; 158.0 (C=O). Найдено, %: С 58.04; Н 2.94; N 8.77.  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58.00; Н 2.96; N 8.82.

**(*E*)-3-(1H-Бензо[*f*]хромен-2-ил)-*N*-(4-нитрофенил)-2-цианакриламид (5b)**. Выход 135 мг (68%), желтые кристаллы, т. пл. 260–261°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3252, 2234, 1643, 1601, 1578, 1520, 1493, 1454, 1439, 1350, 1315, 1292, 1265, 1219, 1061, 988, 961, 856, 829, 814, 772, 745. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.13 (2H, с,

CH<sub>2</sub>); 7.21 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.23–7.27 (1H, м, H Ar); 7.40–7.44 (1H, м, H Ar); 7.69 (1H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 7.71–7.76 (3H, м, H Ar); 8.00 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 8.03–8.07 (2H, м, H Ar); 8.33 (2H, д,  $J = 8.9$ , H Ar); 10.00 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 25.7 (CH<sub>2</sub>); 104.7; 116.5; 116.7; 118.7 (CH); 119.6; 123.1 (CH); 123.2 (CH); 125.1 (2CH); 127.2 (CH); 128.8 (2CH); 128.9; 129.1 (2CH); 133.3; 142.1 (CH); 145.2; 147.8; 150.7 (CH); 153.2; 158.6 (C=O). Найдено, %: C 69.48; H 3.78; N 10.48. C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 69.52; H 3.80; N 10.57.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F всех синтезированных соединений, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-10104, <https://rscf.ru/project/22-73-10104/>) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

#### Список литературы

- (a) Shestopalov, A. M.; Shestopalov, A. A.; Rodinovskaya, L. A. *Synthesis* **2008**, 1. (b) Litvinov, V. P. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, 68, 39.
- (a) Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Krasnikov, P. E.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 651. (b) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 305. (c) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 588. (d) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Semenova, I. A.; Korzhenko, K. S.; Lukashenko, A. V.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *RSC Adv.* **2020**, 10, 34344.
- (a) Semenova, I. A.; Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Krasnikov, P. E.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2023**, 59, 96. (b) Osyanin, V. A.; Popova, Yu. V.; Sakhnenko, D. V.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 559. (c) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Popova, Yu. V.; Semenova, I. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 1012.
- Nagai, T.; Nishioka, G.; Koyama, M.; Ando, A.; Miki, T.; Kumadaki, I. *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 233.
- (a) Bari, A.; Milicevic, S.; Feist, H.; Michalik, D.; Michalik, M.; Peseke, K. *Synthesis* **2005**, 2758. (b) Rudloff, I.; Michalik, M.; Montero, A.; Peseke, K. *Synthesis* **2001**, 1686. (c) Bari, A. *Z. Naturforsch.* **2014**, 69b, 98. (d) Rudloff, I.; Peseke, K.; Reinke, H. *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 334. (e) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Targets Heterocycl. Syst.* **2018**, 22, 436.
- (a) Amer, M. M. K.; Aziz, M. A.; Shehab, W. S.; Abdellatif, M. H.; Mounair, S. M. *J. Saudi Chem. Soc.* **2021**, 25, 101259. (b) Hurtado-Rodríguez, D.; Salinas-Torres, A.; Rojas, H.; Becerra, D.; Castillo, J.-C. *RSC Adv.* **2022**, 12, 35158. (c) Hamama, W. S.; Waly, M.; EL-Hawary, I.; Zoorob, H. H. *Synth. Commun.* **2014**, 44, 1730. (d) Heravi, M. M.; Hamidi, H. *J. Iran. Chem. Soc.* **2013**, 10, 265. (e) Torres, M.; Gil, S.; Parra, M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 1757.
- (a) Zhang, Y.; Pike, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2021**, 38, 127849. (b) Lin, S.; Liu, C.; Zhao, X.; Han, X.; Li, X.; Ye, Y.; Li, Z. *Front. Chem.* **2022**, 10, 869860.
- Jessen, H. J.; Gademann, K. *Nat. Prod. Rep.* **2010**, 27, 1168.
- Simonetta, K. R.; Taygerly, J.; Boyle, K.; Basham, S. E.; Padovani, C.; Lou, Y.; Cummins, T. J.; Yung, S. L.; von Soly, S. K.; Kayser, F.; Kuriyan, J.; Rape, M.; Cardozo, M.; Gallop, M. A.; Bence, N. F.; Barsanti, P. A.; Saha, A. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1402.
- Vacca, J. WO Patent 2021/003295 A1.
- (a) Mamedov, V. A.; Zhukova, N. A.; Kadyrova, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 342. (b) Qiu, F.; Yang, J.; Shi, D.; Zhang, Q.; Li, J. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1210. (c) Ebrahimi, Z.; Davoodnia, A.; Motavalizadehkakhky, A.; Mehrzad, J. *Org. Prep. Proced. Int.* **2019**, 51, 357. (d) Su, Z.; Chai, H.; Xu, J.; Li, J. *RSC Adv.* **2021**, 11, 29906. (e) Liu, M.; Li, J.; Zheng, K.; Yao, H.; Zhang, Q.; Shi, D. *Tetrahedron* **2015**, 71, 7658. (f) Asadian, M.; Davoodnia, A.; Beyramabadi, S. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, 88, 2658. (g) Tang, J.-H.; Shi, D.-X.; Zhang, L.-J.; Zhang, Q.; Li, J.-R. *Synth. Commun.* **2010**, 40, 632.
- Vodolazhenko, M. A.; Gorobets, N. Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 894.
- Rudloff, I.; Bari, A.; Feist, H.; Michalik, M.; Reinke, H.; Peseke, K. *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 398.
- (a) Yuan, W. Y.; Chen, X.; Liu, N. N.; Wen, Y. N.; Yang, B.; Andrei, G.; Wu, Q. P. *Med. Chem.* **2019**, 15, 801. (b) Sohn, D. H.; Park, J. I.; Cho, S. J.; Kang, J. *Tetrahedron* **2017**, 73, 212. (c) Al-Awadi, N. A.; Elnagdi, M. H.; Mathew, T.; Khalik, M. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 749. (d) Slaett, J.; Romero, I.; Bergman, J. *Synthesis* **2004**, 2760. (e) Rabari, H.; Makwana, S. *Pharm. Sci. Monit.* **2017**, 8, 328. (f) Ammar, Y. A.; Aly, M. M.; Al-Sehemi, A. G.; Mohamed, Y. A.; Salem, M. A.; El-Gaby, M. S. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, 183, 1710. (g) Ahmad, Y.; Habib, M. S. *Tetrahedron* **1964**, 20, 1107.