

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СПИРОПИРАЗОЛИНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕНЗГИДРАЗИДОВ

© 2023 г. А. А. Мещерякова*, К. С. Неумоина, В. В. Сорокин

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»,
Институт химии, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, к. 1

*e-mail: meshcheryakova321@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 24.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

Трехкомпонентной конденсацией получены 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрилы, 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрилы. С помощью спектральных методов ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , двумерных корреляций (HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$) установлено строение полученных систем.

Ключевые слова: трехкомпонентные реакции, 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрилы, 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрилы

DOI: 10.31857/S0514749223080037, **EDN:** JOWUZF

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные пиразолы и их производные обладают широким спектром биологической активности, включая противомикробную, противовоспалительную, противораковую, антиоксидантную, противогрибковую и др. [1–3]. Пиразолы, содержащие в своем составе аминокарбонитрильный фрагмент, представляют интерес для прикладных исследований и синтеза на их основе различных конденсированных полигетероциклических систем [4]. Введение дополнительных фармакофорных фрагментов в подобные системы возможно при использовании в синтезе гидразидов нитроаренов и изоникотиновой кислоты в качестве исходных бинуклеофилов. Целью данной работы является исследование синтетических возможностей гидразидов ароматических и гетероароматических кислот в качестве *N*-нуклеофильных реагентов в трехкомпонентных реакциях с циклоалканами и малонитрилом для получения ранее неизвестных спиропиразолинкарбонитрилов.

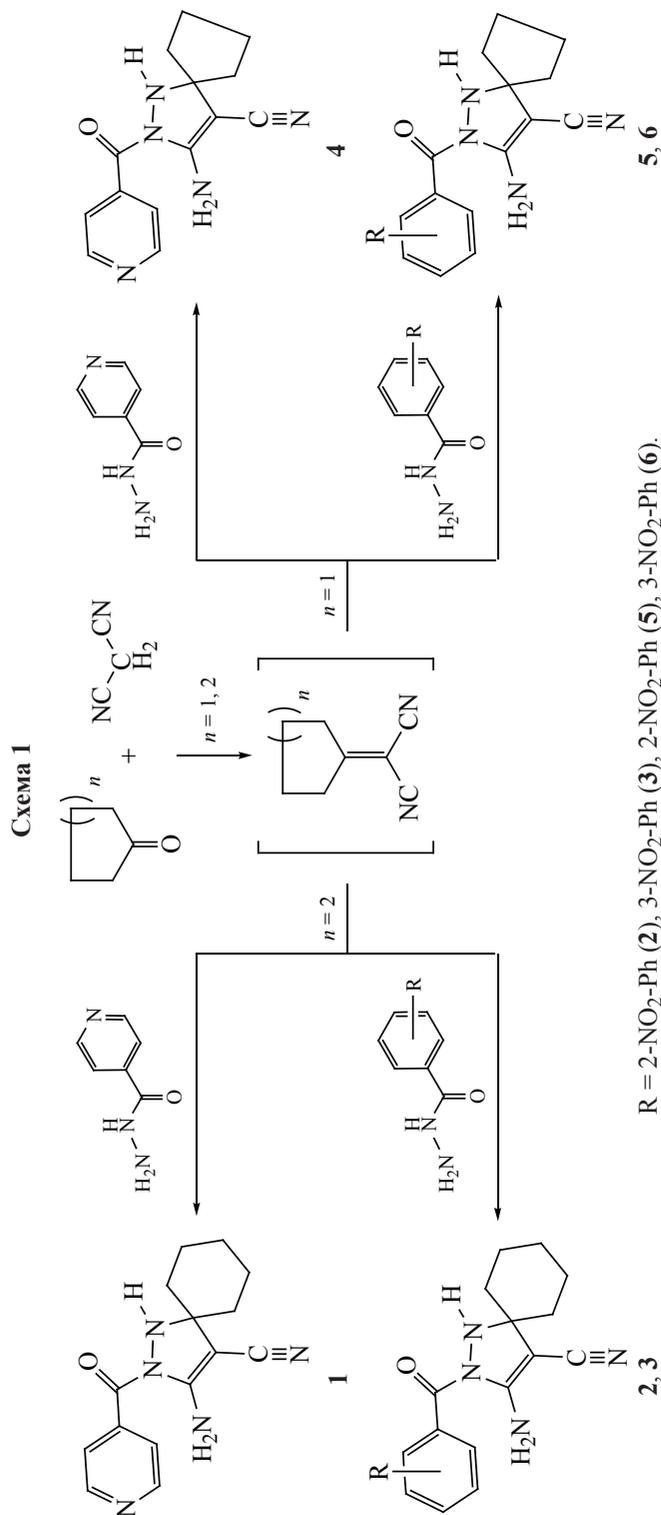
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в результате одностадийной трехкомпонентной конденсации эквимолярных количеств гидразинов, малонитрила и ароматических альдегидов или циклогексанона нами были получены аминокарбонитрилы ряда аминопиразолкарбонитрила [5, 6].

Целью настоящего исследования было изучение реакции изониазида и ароматических гидразидов в качестве ароматических *N,N*-нуклеофильных агентов для синтеза новых спиропиразолинкарбонитрилов трехкомпонентной конденсацией.

Спиропиразолинкарбонитрилы **1–3** были получены при нагревании эквимолярных количеств малонитрила, циклогексанона и ароматических гидразидов (изониазида, 2,3-нитрогидразидов) в этаноле в присутствии основного катализатора триэтиламина (схема 1).

Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа, а строение – методами ИК и ЯМР-спектроскопии. В



спектрах ЯМР ^1H 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]-дека-3-ен-4-карбонитрилов **1–3** характерными являются синглеты аминогрупп [7.47 м.д. (соединение **1**), 7.07 м.д. (соединение **2**), 6.20 м.д. (соединение **3**)] и иминогрупп [6.13 м.д. (соединение **1**), 5.44 м.д. (соединение **2**), 7.49 м.д. (соединение **3**)]. В спектре ЯМР ^{13}C характерным является сигнал спироуглеродного атома: 63.73 м.д. (соединение **1**), 63.99 м.д. (соединение **2**), 63.63 м.д. (соединение **3**). В спектре НМВС ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) наблюдается корреляция протонов вторичной аминогруппы с sp^3 -гибридным атомом углерода алицикла и спироуглеродным атомом – 6.13/34.8 и 63.73 м.д. (соединение **1**), 5.44/35.2 и 63.99 м.д. (соединение **2**), 7.49/34.9 и 63.63 м.д. (соединение **3**) и первичной аминогруппы с атомом C^4 пиразольного кольца – 7.47/70.23 м.д. (соединение **1**) (рис. 1), 7.07/70.5 м.д. (соединение **2**), 6.20/70.17 м.д. (соединение **3**), что свидетельствует о нахождении заместителя в положении 2.

При использовании в качестве карбонильной компоненты циклопентанона трехкомпонентная реакция протекает подобным образом с образованием новых 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрилов **4–6**.

Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа, а строение – методами ИК и ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрилов **4–6** характерными являются синглеты аминогрупп [7.44 и 7.53 (соединение **4**), 7.49 (соединение **5**), 7.43 (соединение **6**) м.д.] и иминогрупп [6.13 (соединение **4**), 5.95 (соединение **5**), 5.92 (соединение **6**) м.д.]. В спектре ЯМР ^{13}C характерными являются сигналы спироуглеродного атома [50.30 (соединение **4**), 66.9 (соединение **5**), 69.61 (соединение **6**) м.д.]. В двумерном спектре НМВС ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) наблюдается корреляция протонов вторичной аминогруппы с sp^3 -гибридизованным атомом углерода алицикла [6.12/34.8 (соединение **4**), 5.95/36.59 (соединение **5**), 5.92/35.33 и 36.64 (соединение **6**) м.д.] и первичной аминогруппы с атомом C^4 пиразольного кольца и спироуглеродным атомом [7.44–7.54/77.31–77.5 и 50.30 (соединение **4**), 7.49/66.9 (соединение **5**), 7.41/69.61 (соединение **6**) м.д.] (рис. 2).

Вероятная схема образования спиропиразолин-карбонитрилов представляет собой первоначально

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 8 2023

ную конденсацию Кнёвенагеля малононитрила и циклоалканона в присутствии основного катализатора триэтиламина. Образовавшийся интермедиат илиденмалононитрил подвергается нуклеофильной атаке изониазида и циклизации с образованием конечного продукта.

На примере соединения **1** проведен двухстадийный синтез с целью доказательства предполагаемого пути протекания реакции. Сначала был получен 2-циклогексилиденмалононитрил (**7**) конденсацией Кнёвенагеля малононитрила с циклогексаноном при нагревании в изопропиловом спирте в присутствии триэтиламина. Затем полученное соединение ввели в реакцию с изониазидом при нагревании в этаноле, в результате которой также образовывался 3-амино-2-изоникотиноил-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрил (**1**) (схема 2).

При использовании бензгидразидов, содержащих электроноакцепторную NO_2 группу, значительных изменений во времени протекания реакций и выходах продуктов не отмечено. Из этого следует, что наличие заместителя не оказывает существенного влияния на реакционную способность субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$, HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ записывали на спектрометре Varian (США) 400 МГц (400 МГц – ^1H) в CDCl_3 , $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе VarioMICROcube (Германия). Температуру плавления определяли в открытом капилляре. Контроль

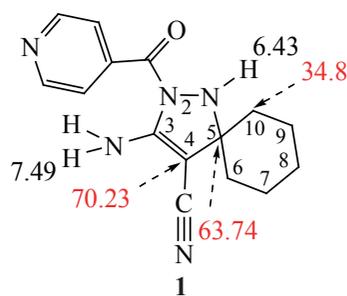


Рис. 1. Корреляции в спектре ЯМР HMBC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) 3-амино-2-изоникотиноил-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрила (**1**) ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, δ , м.д.)

за протеканием реакций осуществляли с помощью ТСХ; элюент гексан–этилацетат–хлороформ, 2:2:1; пластины FlukaSilicagel/TLC cards 254 нм проявляли в УФ-свете и в парах йода. Ультразвуковой синтез проводили на ультразвуковой бане Сапфир ТТЦ (2.8 л, с нагревом). Для проведения реакций использовали микроволновый реактор Anton Paar Monowave 300 (методика постоянного температурного режима). Контроль за температурой осуществляли с помощью оптоволоконного температурного сенсора, мощность – 630 Вт.

2-Циклогексилиденмалононитрил (**7**) и 2-циклопентилиденмалононитрил (**8**) получали по методике [7].

Соединения 1–6 (общая методика) а. Эквивалентные количества гидразида (0.002 моль), малононитрила (0.13 г, 0.002 моль) и циклоалканона (0.002 моль) нагревали в этаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина (0.028 мл, 10 мол.%) на ультразвуковой бане при температуре 55°C в течение 4.5 ч. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в эксикаторе.

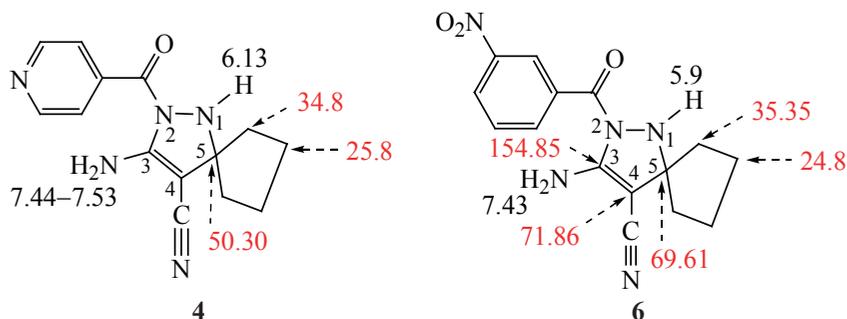
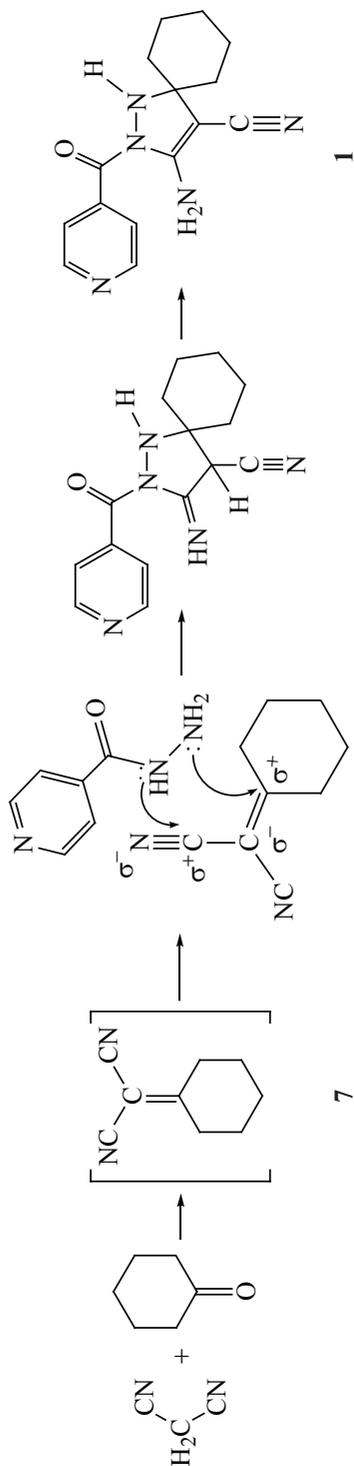


Рис. 2. Корреляции в спектре ЯМР HMBC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) 3-амино-2-изоникотиноил-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрила (**4**) и 3-амино-2-(3-нитробензоил)-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрила (**6**) ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, δ , м.д.)

Схема 2



b. Эквимолярные количества гидразида (0.002 моль), малононитрила (0.13 г, 0.002 моль), циклоалканона (0.002 моль) подвергали микроволновому излучению в воде в присутствии каталитических количеств триэтиламина (0.028 мл, 10 мол %) в течение 6–10 мин. Кристаллы отфильтровывали и промывали водой, сушили в эксикаторе.

3-Амино-2-изоникотиноил-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрил (1). *c.* Эквимолярные количества изониазида (0.27 г, 0.002 моль) и 2-циклогексилденмалононитрила (7) (0.29 г, 0.002 моль) нагревали в этаноле на ультразвуковой бане при температуре 55°C в течение 4.5 ч. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в эксикаторе. Выход 0.39 г (70%, метод *a*), 0.45 г (80%, метод *b*), 0.41 г (73%, метод *c*). Желтые кристаллы, т.пл. 188–190°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3427.51, 3253.91 (N–H), 3032.1, 3052.35, 1562.34 (CH_2 , Ar–H), 2934.69, 2853.68 (C_{sp^3} -H), 2174.74 (CN), 1665.53 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 1.12–1.64 м [10H, (CH_2)₅], 6.13 с (1H, =NH), 7.47 с (1H, NH₂), 7.59–7.60 д (2H, пиридин), 8.69–8.70 д (2H, пиридин). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 22.6 (C^7 , C^9), 24.9 (C^8), 34.8 (C^6 , C^{10}), 63.73 (C^5). Спектр ЯМР HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 7.60/149.99, 8.70/122.70 [пиридиновый фрагмент]. Спектр ЯМР HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 6.13/34.8 (NH₂/C⁴, NH₂/C¹⁰), 6.13/63.73 (NH₂/C⁵), 7.47/70.23 (=NH/C⁴). Найдено, %: C 63.61; H 6.40; N 24.98. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 63.59; H 6.05; N 24.72.

3-Амино-2-(2-нитробензоил)-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрил (2). *c.* Эквимолярные количества 2-нитробензидразида (0.36 г, 0.002 моль), малононитрила (0.13 г, 0.002 моль), циклогексанона (0.2 мл, 0.002 моль) кипятили в этаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина (0.028 мл, 10 мол %) в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в эксикаторе. Выход 0.44 г (68%, метод *a*), 0.51 г (78%, метод *b*), 0.44 г (68%, метод *c*). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 185–186°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420.76, 3361.93, 3252.95 (N–H), 3095.75, 3049.46, 1576.81 (CH_2 , Ar–H), 2951.09, 2929.87, 2860.43 (C_{sp^3} -H), 2189.21 (CN), 1654.92 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$), δ ,

м.д.: 1.11–1.67 м [10H, (CH₂)₅], 5.44 с (1H, =NH), 7.07 с (1H, NH₂), 7.64–7.66 д (H_{аром}¹⁷), 7.76–7.80 т (H_{аром}¹⁵), 7.89–7.93 т (H_{аром}¹⁶), 8.24–8.26 д (H_{аром}¹⁴). Спектр ЯМР ¹³C (C₃D₆O), δ, м.д.: 22.27 (C⁷, C⁹), 24.66 (C⁸), 35.22 (C⁶, C¹⁰), 63.99 (C⁵), 70.5 (C⁴), 116.3 (CN), 154.9 (C³). Спектр ЯМР HSQC ¹H/¹³C (C₃D₆O), δ, м.д.: 1.18/24.6, 1.42/24.6 (H⁸–H⁸/C⁸), 1.19/22.3, 1.50/22.3 (H⁷–H⁷/C⁷, H⁹–H⁹/C⁹), 1.50/35.2, 1.63/35.2 (H¹⁰–H¹⁰/C¹⁰, H⁶–H⁶/C⁶), 7.65/129.06 (H¹⁷/C_{аром}¹⁷), 7.91/134.56 (H¹⁶/C_{аром}¹⁶), 8.25/123.9 (H¹⁴/C_{аром}¹⁴). Спектр ЯМР HMBC ¹H/¹³C (C₃D₆O), δ, м.д.: 5.44/35.2 (=NH/C⁶, C¹⁰), 5.44/63.99 (=NH/C⁵), 7.07/70.5 (NH₂/C⁴). Найдено, %: C 58.69; H 5.75; N 21.64. C₁₆H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: C 58.71; H 5.23; N 21.39.

3-Амино-2-(3-нитробензил)-1,2-диазаспиро-[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрил (3). Выход 0.48 г (74%, метод *a*), 0.52 г (80%, метод *b*). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 177–179°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3429.43, 3297.31 (N–H), 3072.60, 1560.41 (CH₂, Ar–H), 2936.62, 2857.54 (C_{sp3}–H), 2174.74 (CN), 1676.14 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.13–1.68 м [10H, (CH₂)₅], 6.20 с (1H, NH₂), 7.49 с (1H, =NH), 7.73–7.77 т (H_{аром}¹⁶), 8.13–8.15 д (H_{аром}¹⁷), 8.34–8.36 д (H_{аром}¹⁵), 8.62 с (H_{аром}¹³). Спектр ЯМР ¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 22.62 (C⁷, C⁹), 25.03 (C⁸), 34.94 (C⁶, C¹⁰), 63.63 (C⁵). Спектр ЯМР COSY ¹H/¹H (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.13/1.47, 1.20/1.45, 1.47/1.20, 1.47/1.45, 1.65/1.42, 1.48/1.64 [(CH₂)₅], 6.19/6.19 (NH₂). Спектр ЯМР HSQC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.17/25.03 (H⁸–H⁸/C⁸), 1.30/22.39, 1.54/22.71 (H⁹–H⁹/C⁹, H⁷–H⁷/C⁷), 1.45/35.02 (H⁶–H⁶/C⁶, H¹⁰–H¹⁰/C¹⁰), 7.74/136.31 (H¹⁶/C_{аром}¹⁶), 8.14/137.23 (H¹⁷/C_{аром}¹⁷), 8.34/124.6 (H¹⁵/C_{аром}¹⁵). Спектр ЯМР HMBC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 6.20/70.17 (NH₂/C⁴), 7.49/34.9 (=NH/C¹⁰, =NH/C⁶), 7.49/63.63 (=NH/C⁵). Найдено, %: C 59.01; H 5.61; N 21.77. C₁₆H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: C 58.71; H 5.23; N 21.39.

3-Амино-2-изоникотиноил-1,2-диазаспиро-[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрил (4). с. Эквимолярные количества изониазида (0.27 г, 0.002 моль) и циклогексилиденмалонитрила (8) (0.26 г, 0.002 моль) нагревали в этаноле на ультразвуковой бане при температуре 55°C в течение 3.5 ч. Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в эксика-

торе. Выход 0.3 г (54%, метод *a*), 0.38 г (70%, метод *b*), 0.40 г (64%, метод *c*). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 158–161°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3341.67, 3245.23 (N–H), 3096.71, 3049.46, 1641.42 (CH₂, Ar–H), 2938.55, 2854.65 (C_{sp3}–H), 2206.57 (CN), 1648.17 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.14–2.12 м (4H, H⁷–H⁷, H⁸–H⁸, циклопентановый фрагмент), 3.09–2.23 м (4H, H⁶–H⁶, H⁹–H⁹, циклопентановый фрагмент), 6.12 с (1H, =NH), 7.44 с, 7.53 с (2H, NH₂), 7.58–7.60 д (1H, H_{аром}¹⁶), 7.69–7.74 д (1H, H_{аром}¹²), 8.66–8.76 д (2H, H¹³, H_{аром}¹⁵). Спектр ЯМР ¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 25.8 (C⁷, C⁸), 34.8 (C⁶, C⁹), 50.30 (C⁵), 77.31 (C⁴). Спектр ЯМР HSQC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 7.59/122.69 (H¹⁶/C_{аром}¹⁶), 7.70/122.16 (H¹²/C_{аром}¹²), 8.68/150.07 (H¹³/C¹³, H¹⁵/C_{аром}¹⁵). Спектр ЯМР HMBC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 6.12/34.83 (=NH/C⁹), 7.44/50.30 (NH₂/C⁵), 7.44/77.31, 7.54/77.5 (NH₂/C⁴). Найдено, %: C 62.69; H 5.57; N 25.97. C₁₄H₁₅N₅O. Вычислено, %: C 62.44; H 5.61; N 26.01.

3-Амино-2-(2-нитробензил)-1,2-диазаспиро-[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрил (5). Выход 0.41 г (67%, метод *a*), 0.5 г (80%, метод *b*). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 172–174°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3361.11, 3251.16, 3190.40 (N–H), 3075.63, 3042.84, 1651.14 (CH₂, Ar–H), 2959.9, 2938.68, 2859.59 (C_{sp3}–H), 2189.30 (CN), 1673.32 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.34–1.92 м [8H, (CH₂)₄], 5.95 с (1H, =NH), 7.49 с (2H, NH₂), 7.58–7.6 м (1H, H_{аром}¹²), 7.69–7.72 м (1H, H_{аром}¹⁴), 7.84–7.88 м (1H, H_{аром}¹³), 8.14–8.19 д (1H, H_{аром}¹⁵). Спектр ЯМР ¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 24.7 (C⁷, C⁸), 36.59 (C⁶), 36.67 (C⁹), 66.9 (C⁵), 71.8 (C⁴), 117.6 (CN), 123.6 (C_{аром}¹¹), 124.11 (C_{аром}¹⁵), 129.78 (C_{аром}¹²), 131.9 (C_{аром}¹⁴), 135.13 (C_{аром}¹³), 145.6 (C_{аром}¹⁶), 155.83 (C³). Спектр ЯМР HSQC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 1.33/24.7 (H⁸–H⁸/C⁸), 1.48/24.04 (H⁷–H⁷/C⁷), 1.52/36.67 (H⁶–H⁶/C⁶), 7.59/129.78 (H¹²/C_{аром}¹²), 7.71/131.39 (H¹⁴/C_{аром}¹⁴), 7.86/135.13 (H¹³/C_{аром}¹³), 8.13/124.11 (H¹⁵/C_{аром}¹⁵). Спектр ЯМР HMBC ¹H/¹³C (C₂D₆OS), δ, м.д.: 5.95/36.59 (=NH/C⁶), 5.95/71.8 (=NH/C⁴), 7.49/66.9 (NH₂/C⁵). Найдено, %: C 57.54; H 5.02; N 22.24. C₁₅H₁₅N₅O₃. Вычислено, %: C 57.50; H 4.83; N 22.35.

3-Амино-2-(3-нитробензил)-1,2-диазаспиро-[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрил (6). Выход 0.40 г (65%, метод *a*), 0.47 г (75%, метод *b*). Светло-

желтые кристаллы, т.пл. 169–170°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3358.07, 3245.23, 3222.0 (N–H), 3088.03, 3049.46, 1676.14 (CH_2 , Ar–H), 2958.80, 2938.55, 2872.01, 2858.5 (C_{sp^3} –H), 2187.28 (CN), 1616.35 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 1.01–2.37 м [8H, (CH_2)₄], 5.92 с (1H, =NH), 7.43 с (2H, NH_2), 7.48 с (1H, H12), 8.20–7.58 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 24.85 (C^8), 35.35 (C^9), 63.55 (C^5), 71.86 (C^4), 117.57 (CN), 124.1 ($\text{C}_{\text{аром}}^{14}$), 129.83 ($\text{C}_{\text{аром}}^{16}$), 135.08 ($\text{C}_{\text{аром}}^{15}$), 131.41 ($\text{C}_{\text{аром}}^{12}$), 145.61 ($\text{C}_{\text{аром}}^{13}$), 154.85 (C^3), 166 (C^{11}). Спектр ЯМР HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 1.05/24.93 (H^7 – H^7/C^7 , H^8 – H^8/C^8), 1.49/36.71 (H^6 – H^6/C^6 , H^9 – H^9/C^9), 7.60/129.76 ($\text{H}^{16}/\text{C}_{\text{аром}}^{16}$), 8.13/124.11, 8.17/124.22 ($\text{H}^{14}/\text{C}_{\text{аром}}^{14}$). Спектр ЯМР HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), δ , м.д.: 5.92/35.33 (=NH/ C^9), 5.94/36.64 (=NH/ C^6), 5.92/63.54 (=NH/ C^5), 5.93/71.86 (=NH/ C^4), 5.92/154.85 (=NH/ C^3). Найдено, %: C 57.85; H 5.01; N 22.19. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 57.50; H 4.83; N 22.35.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трехкомпонентная реакция циклоалканонов, малонитрила и гидразидов ароматических и гетероароматических кислот приводит к образованию ранее неизвестных спиропиразолинкарбонитрилов **1–6**.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мещерякова Анна Аркадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Сорокин Виталий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Desai N.C., Vaja D.V., Jadeja K.A., Joshi S.B., Khedkar V.M. *Anti-Infective Agents*. **2020**, *18*, 306–314. doi 10.2174/2211352517666190627144315
- Wang G., Liu W., Peng Z., Huang Y., Gong, Z., Li Y. *Bioorg. Chem.* **2020**, *103*, 104141. doi 10.1016/j.bioorg.2020.104141
- Nayak S.G., Boja P., Vinuta K. *Arch. Pharm.* **2020**, *353*, 2000103. doi 10.1002/ardp.202000103
- Mohamed S., Dawoud, N., Shabaan, S.N., Fathall N., Hosni G., Anwer K.E. *Egypt. J. Chem.* **2021**, *64*, 3187–3203. doi 10.21608/EJCHEM.2021.62916.3350
- Ивонин М.А., Бурьгин, Г.Л., Мещерякова А.А., Тюлькина И.Р., Сорокин В.В. *Межвуз. сборник науч. трудов XIII Всероссийской конференции молодых ученых с межд. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»*. Саратов: «Саратовский источник». **2018**, 37–39.
- Ивонин М.А., Бычок О.Ю., Сафарова Н.В., Сорокин В.В. *ЖОХ*. **2017**, *87*, 1728–1731. [Ivonin M.A., Bychok O.Y., Safarova N.V., Sorokin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 1728–1731.] doi 10.1134/S1070363217100322
- Weir M.R.S., Hune J.B. *Canad. J. Chem.* **1963**, *41*, 2905.

Three-Component Synthesis of Benzhydrazide-Based Spiropyrazolines

A. A. Meshcheryakova*, K. S. Neumoina, and V. V. Sorokin

*N.G. Chernyshevsky Saratov National Research State University (SSU), Institute of Chemistry,
ul. Astrakhanskaya, 83/1, Saratov, 410012 Russia
e-mail: meshcheryakova321@gmail.com

Received July 18, 2022; revised July 24, 2022; accepted July 25, 2022

New 3-Amino-1,2-diazaspiro[4.5]non-3-ene-4-carbonitriles, 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]deca-3-ene-4-carbonitriles were obtained by the three-component condensation of malononitrile, cycloalkanones and benzhydrazides. The structures of the synthesized compounds were established by spectroscopic methods.

Keywords: three-component reaction, 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]non-3-ene-4-carbonitriles, 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]deca-3-ene-4-carbonitriles, NMR ^1H , ^{13}C , spectroscopy, IR-spectroscopy