

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОВЫХ N-(2,2-ДИХЛОР-1-ЦИАНОЭТЕНИЛ)АМИДОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

© 2021 г. О. В. Шаблыкин, С. А. Чумаченко, В. С. Броварец*

Институт биоорганической химии и нефтехимии имени В. П. Кухаря Национальной академии наук Украины,
ул. Мурманская 1, Киев, 02094 Украина

*e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

Поступило в Редакцию 23 июля 2021 г.

После доработки 23 июля 2021 г.

Принято к печати 9 августа 2021 г.

При взаимодействии впервые синтезированных N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)проп-2-енамида и N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)-4-хлорбутиламида с метиламином или диметиламином получены новые представители 5-амино-1,3-оксазол-4-карбонитрилов. В случае реакции N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)-амидов с диацетатом этилендиамина образуются новые (Z)-2,3,5,6,7,8-гексагидро-7-оксо-1H-имидазо[1,2-a][1,4]дiazепин-9-карбонитрил и 4-хлор-N-(циано(имидазолидин-2-илиден)метил)бутанамид.

Ключевые слова: циклизация, 5-алкиламино-2-аминоалкил-1,3-оксазол-4-карбонитрил, (Z)-2,3,5,6,7,8-гексагидро-7-оксо-1H-имидазо[1,2-a][1,4]дiazепин-9-карбонитрил, ацильные производные 2-амино-3,3-дихлоракрилонитрила

DOI: 10.31857/S0044460X21090018

В предыдущих исследованиях показано, что замещенные 2-ациламино-3,3-дихлоракрилонитрилы можно использовать для получения разнообразных гетероциклов: производных тиофена [1], гидантоина [2], индола [3]. Однако большинство реакций 2-ациламино-3,3-дихлоракрилонитрилов с аминами приводит к производным оксазола [4–6]. При этом в зависимости от природы ацильного остатка образующиеся продукты реакции могут вступать в дальнейшие превращения с сохранением оксазольного цикла [6–8], или с его разрушением и образованием продуктов рециклизации [9].

В настоящей работе нами на основе доступного 2-амино-3,3-дихлоракрилонитрила **1** [10] были получены неизвестные ранее N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)проп-2-енамид **2** и N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)-4-хлорбутиламид **3** (схема 1) и исследованы их реакции с алифатическими аминами: метиламином, диметиламином, а также этилендиамином.

Так, при взаимодействии N-(2,2-дихлор-1-цианоэтирил)проп-2-енамида **2** с избытком метиламина или диметиламина происходит оксазольная

Схема 1.

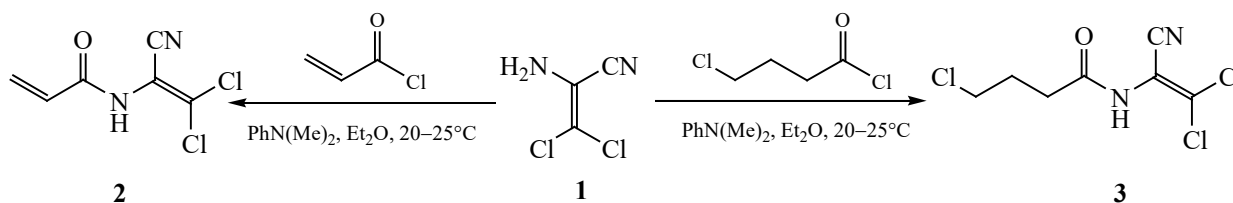


Схема 2.

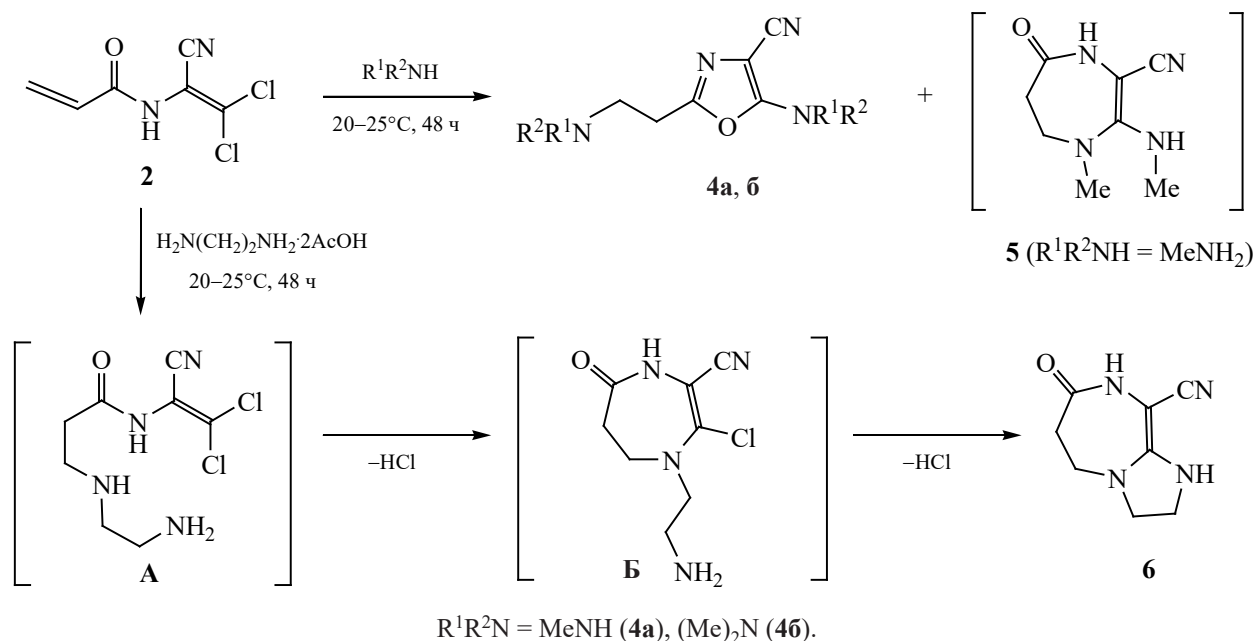
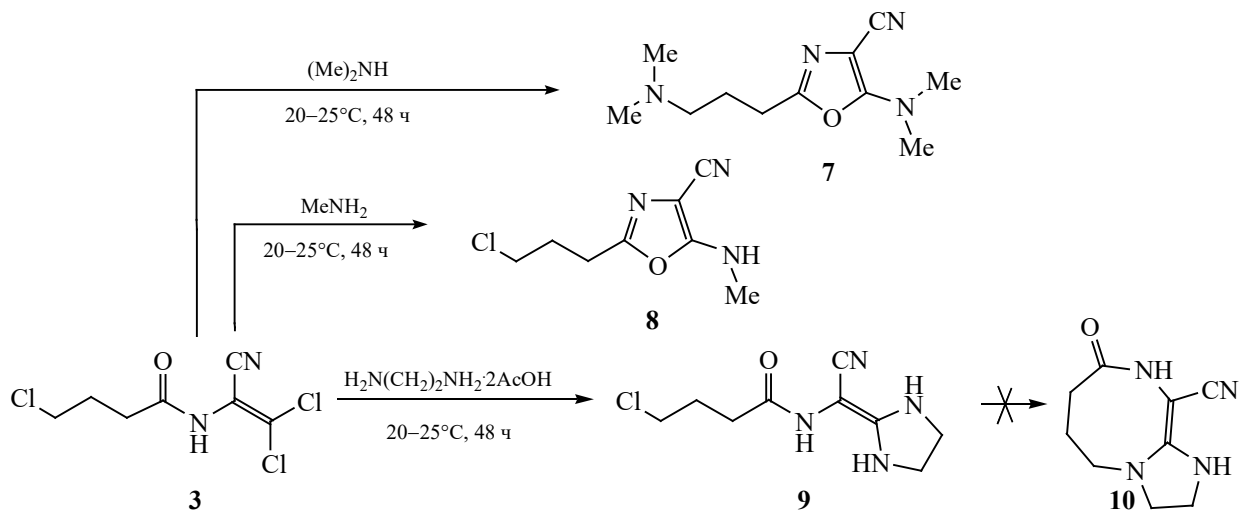


Схема 3.

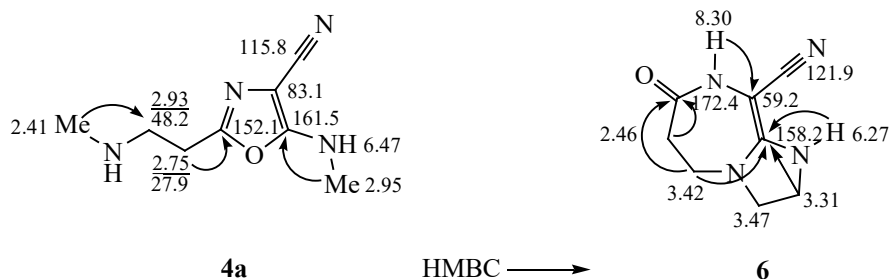


циклизация с одновременным присоединением остатка амина к двойной связи. При этом образуются 5-алкиламино-2-аминоэтил-1,3-оксазол-4-карбонитрилы **4a, 6** (схема 2). Важно отметить, что при взаимодействии соединения **2** с метиламином оксазол **4a** удалось выделить с выходом всего 20%. В реакционной смеси, за данными хромато-масс-спектров, присутствует также, вероятно, соединение **5**, однако выделить его в индивидуальном состоянии нам не удалось.

Взаимодействие дихлоракрилонитрила **2** с ди-ацетатом этилендиамина протекает более сложно: образуется (*Z*)-2,3,5,6,7,8-гексагидро-7-оксо-1*H*-имидазо[1,2-*a*][1,4]дiazепин-9-карбонитрил **6**. Возможный механизм образования соединения **6** можно представить через промежуточные соединения **A** и **B** (схема 2).

Взаимодействие реагента **3** с диметиламином протекает подобно соединению **2**. При этом об-

Схема 4.



разуется 5-(диметиламино)-2-[3-(диметиламино)пропил]-1,3-оксазол-4-карбонитрил **7** с высоким выходом (схема 3). В случае избытка метиламина образуется замещенный 5-амино-1,3-оксазол-4-карбонитрил **8** с хлорпропильным остатком во втором положении цикла. Замена атома хлора в хлорпропильном остатке не наблюдается вследствие, по-видимому, более низкой нуклеофильности метиламина по сравнению с диметиламином. Действие на нитрил **3** диацетата этилендиамин приводит к образованию кетенаминаля **9**, который был выделен в форме ацетата. Попытки провести целенаправленное внутримолекулярное алкилирование кетенаминального фрагмента хлорпропильным остатком с целью получения бициклической структуры **10** успехом не увенчались.

Строение и чистота полученных соединений были надежно доказаны данными хромато-масс-спектрометрии, ИК спектроскопии, элементного анализа, а также спектроскопии ЯМР. Эксперименты COSY, HSQC, HMBC полностью подтвердили строение соединений **4a** и **6** (схема 4). Наличие в спектрах ЯМР ^1H сигналов алифатических протонов и NH-групп, а также их мультиплетность позволяют определить соответствующие фрагменты в молекуле соединения **4a**. Протоны метиленовой (2.75 м. д.) и метильной (2.95 м. д.) групп в эксперименте HMBC коррелируют с атомами углерода C², C⁵ (152.1, 162.5 м. д.), что характерно для 5-аминооксазольного фрагмента.

Образование продукта **6** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^1H NH-протона при 8.30 м. д. То, что группа NH непосредственно связана с атомом углерода при нитрильной группе (59.2 м. д.), подтверждается корреляциями HMBC. Также протоны CH₂-групп диазепинового цикла в спектрах

NMBC коррелируют с атомом углерода карбонильной группы (172.37 м. д.). Взаимодействие протонов двух метиленовых групп (3.31 и 3.42 м. д.), а также одного NH-протона с атомом углерода при двойной связи (158.2 м. д.) свидетельствует об образовании (Z)-2,3,5,6,7,8-гексагидро-7-оксо-1*H*-имидазо[1,2-*a*][1,4]дiazепинового цикла.

Таким образом, в результате проведенной работы нами впервые были исследованы реакции N-(2,2-дихлор-1-цианоэтилен)проп-2-енамида и N-(2,2-дихлор-1-цианоэтилен)-4-хлорбутиламида с алифатическими аминами. При этом получены новые представители 5-амино-1,3-оксазол-4-карбонитрилов, а также продукты взаимодействия с этилендиамином — (Z)-2,3,5,6,7,8-гексагидро-7-оксо-1*H*-имидазо[1,2-*a*][1,4]дiazепин-9-карбонитрил и 4-хлор-N-(циано(имидазолидин-2-илиден)метил)бутанамид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex-70 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Bruker AVANCE DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆ или CDCl₃. Хромато-масс-спектры записаны с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрической системы на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series, оснащенный диодной матрицей с масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL. Параметры хромато-масс-анализа: колонка Zorbax SB-C18 1.8 мкм 4.6×15 мм (PN 821975-932); растворители: А, MeCN–H₂O, 95:5, 0.1% CF₃COOH; Б, 0.1% водная CF₃COOH; поток элюента 3 мл/мин; объем впрыскивания — 1 мкл; УФ детекторы: 215, 254, 285 нм; метод ионизации — химическая ионизация.

ция при атмосферном давлении (APCI), диапазон сканирования – m/z 80–1000. Элементный анализ проведен в аналитической лаборатории Института биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря Национальной академии наук Украины. Содержание углерода и водорода определено весовым методом Прегля, азота – газометрическим микрометодом Дюма, а хлора – титриметрическим методом Шёнигера [11]. Температуры плавления измеряли на приборе Fisher-Johns. Контроль протекания реакции и чистоту полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Macherey-Nagel ALUGRAM Xtra SIL G/UV254 в системе хлороформ–метанол (10:0.2).

2-Амино-3,3-дихлоракрилонитрил **1**, а также хлорангидриды акриловой и 4-хлорбутановой кислот – коммерческие продукты.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтил)проп-2-ен-амид (2) и **N-(2,2-дихлор-1-цианоэтил)-4-хлорбутиламид (3)** получены по описанной ранее методике [6]. К раствору 13.7 г (100 ммоль) 2-амино-3,3-дихлоракрилонитрила **1** и 12.1 г (100 ммоль) *N,N*-диметиланилина в 100 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям соответствующий хлорангидрид (100 ммоль) при 20–25°C. Раствор перемешивали 12 ч, затем прибавляли 200 мл смеси вода–гексан (1:1). В двухфазной системе образовывался осадок, который отфильтровывали, промывали 50 мл смеси гексан–диэтиловый эфир (1:1) и сушили в вакууме. Соединения **2**, **3** использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтил)проп-2-ен-амид (2). Выход 75%, т. пл. 140–142°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1495, 1599, 1630, 1670, 2230 (CN), 3033–3238 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 2.21 д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.0 Гц), 6.29–6.46 м (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 10.48 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 109.2, 110.8, 127.5, 128.2, 129.8, 161.8 (C=O). Масс-спектр, m/z : 191 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 37.17; H 2.47; Cl 37.03; N 14.40. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 37.73; H 2.11; Cl 37.12; N 14.67.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтил)-4-хлорбутиламид (3). Выход 80%, т. пл. 97–99°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1443, 1497, 1601, 1671, 2233 (CN), 3085–

3284 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.83–1.90 м (2H, CH_2), 2.35–2.38 м (2H, $\text{CH}_2 + \text{DMCO}$), 3.53–3.56 м (2H, $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 10.20 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.16–2.22 м (2H, CH_2), 2.59 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.66 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 7.09 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 25.8 (CH_2), 30.2 (CH_2), 43.1 (CH_2), 109.7, 111.3, 129.9, 169.7 (C=O). Масс-спектр, m/z : 241 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 34.77; H 3.15; Cl 43.71; N 11.36. $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 34.81; H 2.92; Cl 44.04; N 11.60.

5-Алкиламино-2-аминоэтил-1,3-оксазол-4-карбонитрилы (4а, б). К раствору 10 ммоль соединения **2** в 20 мл метанола при интенсивном перемешивании приливали 10 мл 40%-ного водного раствора диметиламина или 20 мл 20%-ного метанольного раствора метиламина при 20–25°C. Раствор перемешивали 48 ч, избыток соответствующего амина и растворитель удаляли в вакууме при 40°C. К остатку прибавляли раствор 6.9 г (50 ммоль) K_2CO_3 в 20 мл воды и соединения **4** экстрагировали хлористым метиленом (3×30 мл). Экстракт промывали водой (4×5 мл) и сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме. Полученные соединения очищали флеш-хроматографией, элюент – CH_2Cl_2 –метанол.

5-(Метиламино)-2-[2-(метиламино)этил]-1,3-оксазол-4-карбонитрил (4а). Выход 20%, т. пл. 107–109°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1473, 1489, 1604, 1679, 2198 (CN), 3056–3263 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.41 с (3H, CH_3), 2.75 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 2.93 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 2.95 с (3H, CH_3), 6.47 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 27.9 (CH_2), 29.8 (CH_3), 35.9 (CH_3), 48.2 (CH_2), 83.2 (C^4 , оксазол), 115.8 (CN), 152.1 (C^2 , оксазол), 161.5 (C^5 , оксазол). Масс-спектр, m/z : 181 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 53.27; H 6.89; N 30.78. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 53.32; H 6.71; N 31.09.

5-(Диметиламино)-2-[2-(диметиламино)этил]-1,3-оксазол-4-карбонитрил (4б). Выход 90%, т. пл. 38–40°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1464, 1604, 1654 пл, 2204 (CN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.97 с (6H, CH_3), 2.36 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.45 т (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.83 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 24.9 (CH_2), 37.4, 43.8 (2 CH_3), 54.6, 83.1 (C^4 , оксазол),

111.5 (CN), 151.3 (C², оксазол), 160.3 (C⁵, оксазол). Масс-спектр, m/z : 209 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 57.81; H 7.50; N 27.32. C₁₀H₁₆N₄O. Вычислено, %: C 57.67; H 7.74; N 26.90.

(Z)-2,3,5,6,7,8-Гексагидро-7-оксо-1H-имидазо[1,2-*a*][1,4]дiazепин-9-карбонитрил (6). К раствору 7.2 г (40 ммоль) диацетата этилендиамина в 20 мл метанола при интенсивном перемешивании прибавляли порциями (по 0.2 г) 1.9 г (10 ммоль) соединения **2** при 20–25°C. Реакционную смесь перемешивали 48 ч, осадок отфильтровывали, промывали водой (2×5 мл) и сушили при 50°C. Соединение **6** анализировали без дополнительной очистки. Выход 20%, т. разл. 190–195°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1432, 1480, 1503, 1608, 1654, 2172 (CN), 3044–3243 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.46 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 5.4 Гц), 3.29–3.34 уш. м (2H, CH₂), 3.42 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 5.4 Гц), 3.47 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 8.1 Гц), 6.27 с (1H, NH), 8.30 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ _C, м. д.: 35.2 (CH₂), 42.0 (CH₂), 49.0 (CH₂), 53.5 (CH₂), 59.2 [C=C(NCH₂)₂], 121.9 (CN), 158.2 [C=C(NCH₂)₂], 172.4 (C=O). Масс-спектр, m/z : 179 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 54.15; H 5.79; N 31.76. C₈H₁₀N₄O. Вычислено, %: C 53.92; H 5.66; N 31.44.

5-(Диметиламино)-2-[3-(диметиламино)пропил]-1,3-оксазол-4-карбонитрил (7). К раствору 10 ммоль соединения **3** в 20 мл метанола при интенсивном перемешивании приливали 10 мл 40%-ного водного раствора диметиламина при 20–25°C. Раствор перемешивали 48 ч, избыток амина и растворитель удаляли в вакууме при 40°C. К остатку прибавляли раствор 6.9 г (50 ммоль) K₂CO₃ в 20 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом (3×30 мл). Экстракт промывали водой (4×5 мл) и сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли в вакууме. Соединение **7** очищали флеш-хроматографией, элюент – CH₂Cl₂–метанол. Выход 70%, масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1444, 1600, 1641, 2207 (CN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.80–1.85 м (2H, CH₂), 2.20 с (6H, CH₃), 2.30 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 7.0 Гц), 2.62 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 7.5 Гц), 3.11 с (6H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 22.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 36.7 (2CH₃), 43.3 (2CH₃), 56.5 (CH₂), 82.2 (C⁴, оксазол), 114.9 (CN), 152.1 (C², оксазол), 159.6 (C⁵, оксазол). Масс-спектр, m/z : 223 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 59.47; H 8.42; N 25.59. C₁₁H₁₈N₄O. Вычислено, %: C 59.44; H 8.16; N 25.20.

5-(Метиламино)-2-(3-хлорпропил)-1,3-оксазол-4-карбонитрил (8) получен подобно оксазолу **7** из соединения **3** и 20 мл 20%-ного метанольного раствора метиламина. Выход 70%, т. пл. 69–71°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1446, 1467, 1599, 1660, 2206 (CN), 3078–3325 (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.86–1.93 м (2H, CH₂), 2.51 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 7.5 Гц), 2.79 д (3H, CH₃, ³J_{HH} 6.5 Гц), 3.49 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 6.5 Гц), 5.05 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 23.3, 27.5, 28.6, 42.2, 82.8 (C⁴, оксазол), 114.4 (CN), 151.9 (C², оксазол), 161.0 (C⁵, оксазол). Масс-спектр, m/z : 200 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 48.32; H 5.28; Cl 17.57; N 21.21. C₈H₁₀ClN₃O. Вычислено, %: C 48.13; H 5.05; Cl 17.76; N 21.05.

4-Хлор-N-[циано(имидазолидин-2-илиден)-метил]бутанамид (9). К раствору 7.2 г (40 ммоль) диацетата этилендиамина в 20 мл метанола при интенсивном перемешивании прибавляли порциями (по 0.2 г) 2.4 г (10 ммоль) соединения **3** при 20–25°C. Реакционную смесь перемешивали 48 ч, гидрохлорид этилендиамида отфильтровывали. Растворитель удаляли в вакууме при 40°C, к остатку прибавляли 20 мл воды и продукт экстрагировали смесью CH₂Cl₂–пропан-2-ол (8:2, 6×20 мл). Растворитель удаляли в вакууме, остаток обрабатывали 20 мл пропан-2-ола и кристаллы отфильтровывали, получая соединение **9** в виде ацетата. Выход 70%, т. пл. 61–63°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1447, 1475, 1543, 1601, 1654, 2207 (CN), 3075–3417 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 1.79 с (3H, CH₃), 2.01–2.10 м (2H, CH₂), 2.71 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 7.3 Гц), 2.85 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 6.0 Гц), 3.35 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 6.0 Гц), 3.70 т (2H, CH₂, ³J_{HH} 6.4 Гц), 6.65 уш. с (4H, 3NH, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ _C, м. д.: 22.0, 23.2, 24.5, 27.8, 42.4 (CH₂), 43.3 (CH₂), 80.8 [C=C(NHCH₂)₂], 115.7 (CN), 151.7 [C=C(NHCH₂)₂], 160.9 (C=O), 174.0 (C=O). Масс-спектр, m/z : 229 $[M + H - CH_3COOH]^+$. Найдено, %: C 45.99; H 6.21; Cl 12.20; N 19.62. C₁₁H₁₇ClN₄O₃. Вычислено, %: C 45.76; H 5.93; Cl 12.28; N 19.40.

Для получения основания **9** 2 г ацетата растворяли в 5 мл воды, прибавляли 5 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (2×3 мл) и сушили в вакууме при 40°C. Выход 85%, т. пл. 80–82°C. Масс-спектр, m/z : 229 $[M + H]^+$. Найдено,

%, С 47.04; Н 5.70; Cl 15.79; N 24.88. C₉H₁₃ClN₄O.
Вычислено, %: С 47.27; Н 5.73; Cl 15.50; N 24.50.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шаблыкин Олег Валентинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6810-9860>

Чумаченко Светлана Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7020-8622>

Броварец Владимир Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6668-3412>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда исследований Украины (проект № 2020.01/0075).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popil'nichenko S.V., Brovarets V.S., Chernega A.N., Poltorak D.V., Drach B.S. // *Heteroatom. Chem.* 2006. Vol. 17. N 5. P. 411. doi 10.1002/hc.20232
2. Kimura H., Yukitake H., Tajima Y., Suzuki H., Chikatsu T., Morimoto Sh., Funabashi Y., Omae H., Ito T., Yoneda Y., Takizawa M. // *Chem. Biol.* 2010. Vol. 17. N 1. P. 18. doi 10.1016/j.chembiol.2009.12.012
3. Чумаченко С.А., Шаблыкин О.В., Василенко А.Н., Русанов Э.Б., Броварец В.С. // *ХГС.* 2012. Т. 48. Вып. 6. С. 948; Chumachenko S.A., Shablykin O.V., Vasilenko A.N., Rusanov E.B., Brovarets V.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. Vol. 48. N 6. P. 881. doi 10.1007/s10593-012-1070-7
4. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. // *Chem. Pharm. Bull.* 1976. Vol. 24. N 5. P. 924. doi 10.1248/cpb.24.924
5. Пильо С.Г., Броварец В.С., Романенко Е.А., Драч Б.С. // *ЖОХ.* 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 182; Pil'o S.G., Brovarets V.S., Romanenko E.A., Drach B.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. Vol. 72. N 11. P. 1724. doi 10.1023/A:1023385028068
6. Moskvina V., Merzhyevskiy D., Shablykin O.V., Shablykina O.V., Kozytskiy A.V., Rusanov E.B., Brovarets V.S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. doi 10.1002/ejoc.202100412
7. Драч Б.С., Миськевич Г.Н. // *ЖОрХ.* 1978. Т. 14. Вып. 3. С. 501; Drach B.S., Mis'kevich G.N. // *J. Org. Chem. USSR.* 1978. Vol. 14. N 3. P. 501.
8. Шаблыкин О.В., Волошенюк М.А., Броварец В.С. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1207; Shablykin O.V., Volosheniuk M.A., Brovarets V.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 7. P. 1542. doi 10.1134/S1070363218070307
9. Чумаченко С.А., Шаблыкин О.В., Броварец В.С. // *ХГС.* 2014. Т. 50. Вып. 12. С. 1877; Chumachenko S.A., Shablykin O.V., Brovarets V.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. Vol. 50. N 12. P. 1727. doi 10.1007/s10593-015-1644-2
10. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. // *Chem. Pharm. Bull.* 1976. Vol. 24. N 5. P. 912. doi 10.1248/cpb.24.912
11. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Химия: Москва, 1975.

Reactions of New *N*-(2,2-Dichloro-1-cyanoethenyl)amides with Aliphatic Amines

O. V. Shablykin, S. A. Chumachenko, and V. S. Brovarets*

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 02094 Ukraine
*e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

Received July 23, 2021; revised July 23, 2021; accepted August 9, 2021

The reaction of the newly synthesized *N*-(2,2-dichloro-1-cyanoethenyl)prop-2-enamide and 4-chloro-*N*-(2,2-dichloro-1-cyanoethenyl)butanamide with methylamine or dimethylamine gave rise to previously unknown 5-amino-1,3-oxazole-4-carbonitriles. In the case of the reaction of *N*-(2,2-dichloro-1-cyanoethenyl)amides with ethylenediamine diacetate, new (*Z*)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-7-oxo-1*H*-imidazo[1,2-*a*][1,4]diazepine-9-carbonitrile and 4-chloro-*N*-(cyano(imidazolidin-2-ylidene)methyl)butanamide were obtained.

Keywords: cyclization, 5-alkylamino-2-aminoalkyl-1,3-oxazole-4-carbonitrile, (*Z*)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-7-oxo-1*H*-imidazo[1,2-*a*][1,4]diazepine-9-carbonitrile, 2-amino-3,3-dichloroacrylonitrile acyl derivatives