

УДК 547.333.1, 547.422.4

С. Кузів, студ.,
О. Шабликінa, канд. хім. наук, shablykina@ukr.net,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТИЛОВИЙ ЕСТЕР {1-[2-(4-НІТРОФЕНІЛ)-2-ЦІАНОВІНІЛ]ФЕНОКСИ}ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ В РЕАКЦІЯХ ВІДНОВЛЕННЯ

Шляхом відновлення за різних умов метилового естеру {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти одержано ряд поліфункціональних молекул – похідних пропіонітрилу та пропіламіну з фрагментами аніліну, 2-феноксиоцтового естеру та 2-феноксиетанолу.

Ключові слова: метиловий естер {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти, 2,3-діарилпропіонітрил, 2,3-діарилпропіламін, 2-арилоксиетанол.

Останнім часом 3-(2-алкоксифеніл)-2-(гет)арилакрилонітрили (рис. 1) знайшли практичне застосування в різних сферах: від розробки нових лікарських засобів [1, 2] до оптики [1, 3, 4], у тому числі – галузі полімерних LED-матеріалів [5]; є відомості про дієві флуоресцентні зонди [6, 7] та спроби створити хемосенсиори [8] на основі подібних речовин. Такий широкий набір корисних властивостей обумовлено специфічною комбінацією близько розташованих у просторі функціональних груп, а унікальність кожної молекули забезпечується різною природою ароматичних та гетероароматичних систем (R^1 , рис. 1) у положенні 2 ланцюга акрилонітрилу, а також характером алкоксильного залишку (R^2) та інших замісників (R^3) в фенільному ядрі. Натомість, перетворення таких поліфункціональних сполук вивчені порівняно мало та обмежуються в основному реакціями за участю активованого кратного зв'язку, а саме: відновлення до одинарного [9–11], внутрішньомолекулярне циклоприєднання по Дільсу – Альдеру [12, 13] та фотохімічна *цис-транс* ізомеризація [14]. Відомі також приклади циклізації зображених на рис. 1 похідних у кумарини внаслідок гідролізу, що супроводжується зняттям алкоксильної групи [6, 15–18]. Але навіть ці нечисленні дані демонструють значний синтетичний потенціал подібних систем.

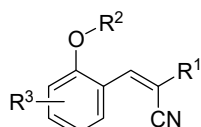


Рис. 1. Загальна формула 3-(2-алкоксифеніл)-2-(гет)арилакрилонітрилів (R^1 – ароматичний або гетероароматичний замісник)

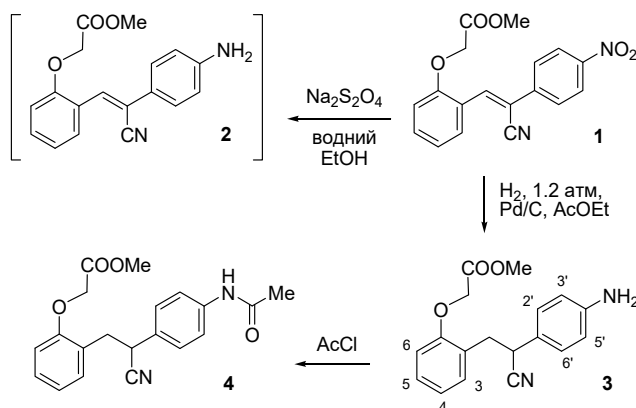


Рис. 2. Схема синтезу сполук 2–4

Першим етапом дослідження було відновлення нітрогрупи; окрім створення додаткової активної функції таке перетворення могло б забезпечити зниження активності акрилонітрильного фрагменту та, як наслідок, підвищення стійкості таких сполук у нуклеофільних середовищах. Але, на жаль, застосування хімічних відновників

У попередній публікації нами було представлено зручну методику синтезу великого масиву 3-(2-алкоксифеніл)-2-(гет)арилакрилонітрилів, яка забезпечує досить широкі межі варіативності за усіма трьома позиціями (за умови достатньої високої електронегативності замісника R^1) [19, 20]. Поєднання електроноакцепторного ароматичного або гетероароматичного ядра та фрагменту акрилонітрилу створює кілька сильних електронodefіцитних центрів, отже, такі структури мають бути особливо чутливими до дії нуклеофілів, зокрема, відновників. І дійсно, деякі із цих сполук вдалося відновити борогідридом натрію: звісно, при цьому відбувається насичення активованого $C=C$ зв'язку (потрібно відразу уточнити, що основні труднощі таких процесів пов'язані зі швидким осмоленням надмірно активних акрилонітрилів в основному середовищі). Але в результаті дії $NaBH_4$ на естери {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти, водночас з активованим кратним зв'язком неочікувано легко відновлювалась естерна група до спиртової [19]. Це показує, наскільки пліднішими можуть бути відновлювальні трансформації молекули, зображеної на рис. 1, у випадку, коли окрім акрилонітрильного фрагменту до відновлення здатні також групи у складі замісників R^1 – R^3 . Власне у структурі естеру {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти (рис. 2) можна виділити мінімум чотири сприйнятливі до відновлення реакційні центри: активований $C=C$ зв'язок, нітрогрупа, нітрильний та естерний фрагменти (групи розташовано в очікуваному нами порядку зниження їх активності). Таким чином, у даній роботі ми представляємо результати вивчення поведінки естеру **1** (рис. 2) у реакціях відновлення за різних умов.

(сульфіди натрію та амонію, залізо, дітроніт натрію) не змогло забезпечити достатній вихід та чистоту продукту **2** – переважно утворювались складні суміші, в яких продукт було зафіксовано лише спектрально.

Каталітичне відновлення виявилось значно продуктивнішим: внаслідок гідрування за кімнатної температури в

присутності Pd/C і при тиску, дещо більшому, ніж атмосферний, утворюється лише одна речовина і з препаративним виходом. Проте за вказаних умов відбувається одночасне відновлення і нітрогрупи, і C=C зв'язку, тобто, продуктом є пропіонітрил **3**. У спектрі ^1H ЯМР речовини **3** сигнал ароматичної аміногрупи має вигляд злегка уширеного двопротонного синглету при 5,14 м.ч. (див. експериментальну частину), а для підтвердження правильності цього віднесення було отримано ацетат **4**. І дійсно, порівняно із аміном **3**, у спектрі сполуки **4** замість двопротонного синглету групи NH_2 спостерігається сигнал фрагменту NH амідної групи – однопротонний синглет у слабкому полі (10,01 м.ч.). Протони метиленової ланки фрагменту оксидного естеру в структурах **3** та **4** – нееквівалентні і мають вигляд двох бли-

зько розташованих дублетів, на відміну від сполуки **1**, в спектрі ^1H ЯМР якої відповідна група має вигляд двопротонного синглету [20]. Це може бути обумовлене як появою при відновленні асиметричного центру, так і більш ускладненим обертанням *орто*-алкоксильного замісника. Для гідратування нітрильної групи потрібно застосувати більш жорсткі умови, а саме – значно вищий тиск водню (80 атм); таким чином ми змогли синтезувати сполуку **5**, що містить дві первинні аміногрупи – ароматичну й аліфатичну. Оскільки гідратування не зачіпає естерну групу, для відновлення останньої було успішно застосовано алюмогідрид літію. Звісно, спирт **6** можна отримати відновленням безпосередньо речовини **3** (відновлення групи CN та COOEt за допомогою LiAlH_4 проходить одночасно), але вихід цільової сполуки у цій реакції суттєво нижчий.

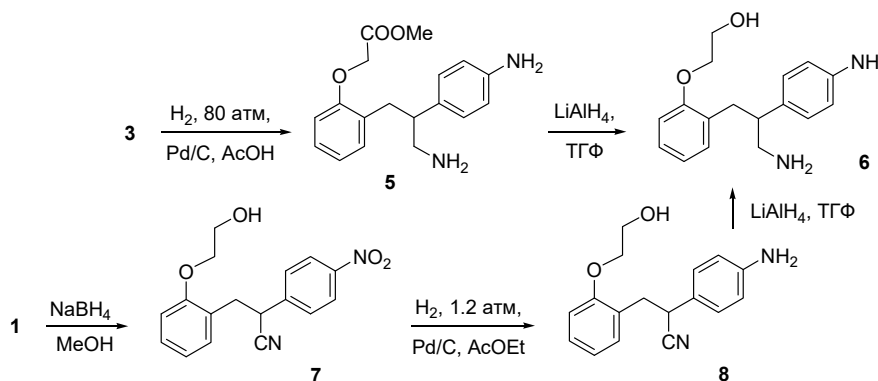


Рис. 3. Схема синтезу сполук 5, 6 та 8

Існує і альтернативний шлях одержання аміноспирту **6** – через раніше синтезований [19] нітроспирт **7**. Нітрогрупу та нітрильну функцію в такій молекулі можна відновити поетапно: перша відновлюється під час гідратування при 1,2 атм (за умов, аналогічних синтезу ароматичного аміну **3**), а друга – дією LiAlH_4 .

Таким чином, етиловий естер {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]феноксид}оцтової кислоти демонструє у реакціях відновлення хемоселективність, достатню для того, щоб на базі лише однієї цієї молекули, змінюючи реагенти та умови реакції, можна було отримати набір цікавих поліфункціональних структур – похідних пропіонітрилу та пропіламіну з фрагментами аніліну, 2-феноксидного естеру та 2-феноксидетанолу.

Експериментальна частина. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – CHCl_3 –MeOH, 19:1. Спектри ^1H ЯМР виміряні на приладі Varian 400, робоча частота – 400 МГц, розчинник – $\text{DMSO}-d_6$. Хімічні зсуви наведено в мільйонних частках відносно внутрішнього еталону – тетраметилсилану. Дані мас-спектроскопії одержані за допомогою приладу Agilent 1100 LC/MSD з хімічною іонізацією при атмосферному тиску; ІЧ спектри – за допомогою приладу Perkin Elmer BX II.

Методику синтезу та фізичні характеристики метилового естеру {1-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]феноксид}оцтової кислоти **1** наведено у роботі [20]; а 3-[2-(2-гідроксидетокси)феніл]-2-(4-нітрофеніл)пропіонітрилу **7** – у роботі [19].

Метилловий естер {2-[2-(4-амінофеніл)-2-ціаноетил]феноксид}оцтової кислоти **3.** Розчиняємо у круглодонній колбі об'ємом 100 мл в 20 мл етилацетату 0,70 г (2 ммоль) сполуки **1**, додаємо 0,42 г (0,2 екв) 10 % Pd/C та дегазуємо колбу за допомогою мембранного насоса. Наповнюємо колбу воднем при тиску 1,2 атм та перемішуємо за кімнатної температури 12 год (падіння тиску в системі, що свідчить про початок реакції, можна помітити вже за 1 год після початку процесу). По завершенню реакції каталізатор відфільтровуємо, розчинник – упарюємо за допомогою роторного випарювача (тиск

10 мм. рт. ст., температура водяної бані – 60 °С). Отримуємо 0,55 г (90 %) спектрально чистої речовини у вигляді світло-жовтих кристалів; т. плав. 150 °С. Спектр ^1H ЯМР (δ , м. ч.; J, Гц): 3,00–3,10 (2H, м, CH_2CHCN), 3,73 (3H, с, COOMe), 4,32 (1H, уш. т, J=8,0, CH_2CHCN), 4,83 (1H, д, J=16,2, CH_2COOMe), 4,89 (1H, д, J=16,2, CH_2COOMe), 5,14 (2H, с, NH_2), 6,56 (2H, д, J=8,4, H-3',5'), 6,90 (1H, т, J=7,8, H-4), 6,94 (1H, д, J=7,8, H-6), 7,04 (2H, д, J=8,4, H-2',6'), 7,16 (1H, д, J=7,8, H-3), 7,23 (1H, т, J=7,8, H-5). ІЧ (cm^{-1} , KBr): 3456, 3372, 3032, 3013, 2955, 2240, 1748, 1626, 1520, 1493, 1436, 1287, 1225, 1116, 1076, 982, 832, 751.

Метилловий естер {2-[2-(4-ацетиламінофеніл)-2-ціаноетил]феноксид}оцтової кислоти **4.** Кип'ятимо впродовж 2 годин 0,31 г (1 ммоль) аміну **3** в 2,0 мл ацетилхлориду. Реакційну суміш виливаємо у 25 мл води та додаємо насичений розчин поташу до нейтральної реакції. Продукт екстрагуємо з водного розчину етилацетатом (двічі по 15 мл), органічну фазу висушуємо над безводним сульфатом натрію, а розчинник упарюємо за допомогою роторного випарювача. Отримуємо 0,29 г (92%) спектрально чистої речовини у вигляді безбарвного масла, яке поступово застигає з утворенням дрібних безбарвних кристалів, т. плав. 184 °С. Спектр ^1H ЯМР (δ , м. ч.; J, Гц): 2,04 (3H, с, NHCOMe), 3,12 (2H, д, J=7,6, CH_2CHCN), 3,73 (3H, с, COOMe), 4,50 (1H, т, J=7,6, CH_2CHCN), 4,84 (1H, д, J=16,6, CH_2COOMe), 4,90 (1H, д, J=16,6, CH_2COOMe), 6,91 (1H, т, J=7,8, H-4), 6,96 (1H, д, J=7,8, H-6), 7,17 (1H, д, J=7,8, H-3), 7,23 (1H, т, J=7,8, H-5), 7,33 (2H, д, J=8,4, H-3',5'), 7,59 (2H, д, J=8,4, H-2',6').

Метилловий естер {2-[3-аміно-2-(4-амінофеніл)пропіл]феноксид}оцтової кислоти **5.** Поміщаємо в автоклав розчин 0,70 г (2 ммоль) сполуки **1** у 20 мл льодяної оцтової кислоти, додаємо 0,32 г (0,15 екв) 10 % Pd/C, доводимо тиск водню до 80 атм та перемішуємо за кімнатної температури 12 год. Після завершення реакції каталізатор відфільтровуємо, більшу частину оцтової кислоти упарюємо за допомогою роторного випарювача, до залишку додаємо розведений розчин амоніаку до рН

8–9. Продукт екстрагуємо з водного розчину етилацетатом (двічі по 15 мл), органічну фазу висушуємо над безводним сульфатом натрію, а розчинник упарюємо за допомогою роторного випарювача. Отримуємо 0,50 г (80%) спектрально чистої речовини у вигляді безбарвного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м. ч.; J , Гц): 2,68–2,84 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 2,88–2,89 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 3,72 (3H, с, COOMe), 4,00–4,07 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 4,74 (1H, д, $J=16,4$, CH_2COOMe), 4,79 (1H, д, $J=16,4$, CH_2COOMe), 6,47 (2H, д, $J=8,0$, H-3',5'), 6,82 (1H, т, $J=7,8$, H-4), 6,83 (1H, д, $J=7,8$, H-6), 6,87 (2H, д, $J=8,0$, H-2',6'), 6,96 (1H, д, $J=7,8$, H-3), 7,10 (1H, т, $J=7,8$, H-5). ІЧ (cm^{-1} , KBr): 3364, 3227, 3030, 2928, 1754, 1612, 1519, 1412, 1236, 1118, 831, 756.

2-{2-[3-Аміно-2-(4-амінофеніл)пропіл]феноксид}етанол 6. До суспензії 0,15 г (4 ммоль) алюмогідриду літію у 15 мл абсолютного ТГФ при перемішуванні повільно додаємо краплями розчин 0,31 г (1 ммоль) естеру **5** у 15 мл абсолютного ТГФ, після того кип'ятимо реакційну суміш при інтенсивному перемішуванні продовж 10 год. Після проходження реакції розкладаємо надлишок LiAlH_4 сумішшю ТГФ і водного розчину KOH , фільтруємо від алюмогелю і упарюємо розчинник за допомогою роторного випарювача. Отримуємо 0,23 г (80%) речовини у вигляді безбарвного масла; чистота за даними спектрів LCMS та ^1H ЯМР 94%. За такою ж методикою на основі 0,28 г (1 ммоль) нітрилу **8** (див. нижче) отримали 0,21 г (73%) речовини **6**. Спектр ^1H ЯМР (δ , м. ч.; J , Гц): 2,56–2,66 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 2,69–2,83 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 2,88–2,98 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 3,34–3,47 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$), 3,74 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,95 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6,44 (2H, д, $J=8,0$, H-3',5'), 6,72 (1H, т, $J=7,8$, H-4), 6,81 (2H, д, $J=8,0$, H-2',6'), 6,85–6,91 (2H, м, H-6,3), 7,07 (1H, т, $J=7,8$, H-5); встановити точне положення сигналів OH та NH_2 -груп не вдалося внаслідок обмінних процесів. Мас-спектр, m/z : 287 $[\text{M}+1]^+$.

2-(4-Амінофеніл)-3-[2-(2-гідроксиетокси)феніл]пропіонітрил 8. Синтезований гідруванням 0,62 г (2 ммоль) сполуки **7** за методикою, аналогічною синтезу аміну **3**. Отримали 0,44 г (78%) спектрально чистої речовини у вигляді безбарвного масла, яке поступово застигає з утворенням дрібних безбарвних кристалів, т. плав. 97 °С. Спектр ^1H ЯМР (δ , м. ч.; J , Гц): 2,95–3,09

(2H, м, CH_2CHCN), 3,74–3,82 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,04 (2H, уш. т, $J=4,5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,32 (1H, дд, $J=9,3$, $J=6,3$, CH_2CHCN), 4,91 (1H, т, $J=5,2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5,13 (2H, уш. с, NH_2), 6,55 (2H, д, $J=8,4$, H-3',5'), 6,86 (1H, т, $J=7,8$, H-4), 6,98 (1H, д, $J=7,8$, H-6), 7,03 (2H, д, $J=8,4$, H-2',6'), 7,15 (1H, д, $J=7,8$, H-3), 7,22 (1H, т, $J=7,8$, H-5).

Список використаних джерел

- Jarag K.J., Jagtap A.R., Borse B.N., Shukla S.R., Shankarling G.S. J. Het. Chem., 2012, 49 (5), 1196–1201.
- Madadi N.R., Zong H., Ketkar A., Zheng C., Penthalala N.R., Janganani V., Bommagan S., Eoff R.L., Guzman M.L., Crooks P.A., Med. Chem. Commun., 2015, (5), 788–794.
- Umape P.G., Gawale Y., Sekar N. J. Fluorescence, 2014, 24 (4), 1087–1098.
- Ryu H., Subramanian L.R., Hanack M. Tetrahedron, 2006, 62 (26), 6236–6247.
- Cho N.S., Hwang D.-H., Jung B.-J., Lim E., Lee J., Shim H.-K. Macromolecules, 2004, 37 (14), 5265–5273.
- Park J., Kim Y. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2013, 23 (8), 2332–2335.
- Kim J., Park J., Lee H., Choi Y., Kim Y. Chem. Commun., 2014, 50 (66), 9353–9356.
- Yen Y.-P., Huang T.-P. J. Chinese Chem. Soc., 2004, 51 (2), 377–382.
- Yamamura S., Oda K., Mizoguchi T., Saito S., Iwasawa Y., Ohashi M., Kiyomoto A. Chem. Pharm. Bull., 1978, 26 (12), 3613–3623.
- Orito K., Kaga H., Itoh M., De Silva S.O., Manske R.H., Rodrigo R. J. Het. Chem., 1980, 17 (3), p. 417–423.
- Chen W., Liu B., Yang C., Xie Y. Tetrahedron Lett., 2006, 47 (40), 7191–7193.
- Sakamoto M., Nozaka A., Shimamoto M., Ozaki H., Suzuki Y., Yoshioka S., Nagano M., Okamura K., Date T., Tamura O. Chem. Pharm. Bull., 1994, 42 (6), 1367–1369.
- Bogdanowicz-Szwd K., Palasz A. Monatsh. Chem., 1999, 130 (6), 795–807.
- Vande Velde C.M.L., Blockhuys F., Van Alsenoy C., Lenstra A.T.H., Geise H.J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2002, (7), 1345–1351.
- Elgazzar E., Dere A., Özen F., Koran K., Al-Sehemid A.G., Al-Ghamdi A.A., Orhan Görgülü A., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F. Physica B: Cond. Matt., 2017, 515, 8–17.
- Hopa E., Basaran I., Sinan S., Turan Y., Cakir U. J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2014, 29 (5), 728–732.
- Nakkady S.S., Roaiah A.H.F., Mahmoud S.S. Egyptian J. Chem., 2004, 47 (2), 225–239.
- Guenduz C., Bulut M. J. Het. Chem., 2009, 46 (1), 105–107.
- Шабליкіна О., Козловська Х., Кузів С., Іщенко В., Хілія В. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2017, 53 (1), 9–12.
- Shablykina O., Kozlovska K., Kuziv S., Ishchenko V., Khilya V. Visnyk Kyivivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiya, 2017, 53 (1), 9–12.
- Шабליкіна О.В., Іщенко В.В., Хілія В.П. Доповіді НАН України, 2011, (8), 130–135.
- Shablykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Dopovidi NAN Ukrayini, 2011, (8), 130–135.

Надійшла до редколегії 16.08.17

С. Кузів, студ.,

О. Шабליкіна, канд. хим. наук, shablykina@ukr.net,

В. Хілія, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР {1-[2-(4-НИТРОФЕНИЛ)-2-ЦИАНОВИНИЛ]ФЕНОКСИ}УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Путем восстановления в различных условиях метилового эфира {1-[2-(4-нитрофеніл)-2-циановинил]феноксид}уксусной кислоты получен ряд полифункциональных молекул – производных пропониотрила и пропиламина с фрагментами анилина, 2-феноксидуксусного эфира и 2-феноксидэтанол.

Ключевые слова: метиловый эфир {1-[2-(4-нитрофеніл)-2-циановинил]феноксид}уксусной кислоты, 2,3-диарилпропониотрил, 2,3-диарилпропиламин, 2-арилоксиэтанол.

S. Kuziv, student,

O. Shablykina, PhD, shablykina@ukr.net,

V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

METHYL ESTER OF {2-[2-CYANO-2-(4-NITROPHENYL)VINYL]PHENOXY}ACETIC ACID IN REDUCTION PROCESSES

3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles are very practical polyfunctional molecules for organic synthesis; in particular difficult objects with near placed active groups can be easily obtained by the reduction of 3-(het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles fragments. But now only reduction of activated C=C bond in such molecules mostly investigated. Previously it was shown by us that the action of sodium borohydride on esters of {2-[2-cyano-2-(4-nitrophenyl)viny]phenoxy}acetic acid caused not only saturation of C=C bond but also reduction of ester group to alcohol. So the results of reduction of 3-(het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles can be more interest when other electrophilic fragment presents in molecule. And the aim of current work is the investigation of methyl ester of {2-[2-cyano-2-(4-nitrophenyl)viny]phenoxy}acetic acid behaviour in different reductive medium.

Because of the very high electrophilicity of observed molecule it's unfeasible to obtain good result in reactions with strong nucleophiles or with chemical reduction agents; that's why the hydrogenation in mild condition was used on the first step. It was found that the nitro group and the activated C=C bond were reduced simultaneously by H_2 at 1.2 atm pressure and room temperature with Pd/C catalyzing; so methyl ester of {2-[2-(4-aminophenyl)-2-cyanoethyl]phenoxy}acetic acid was formed. Further hydrogenation took place on higher H_2 pressure (80 atm); and as a result of the saturation of C=N bond methyl ester of {2-[3-amino-2-(4-aminophenyl)propyl]phenoxy}acetic acid creation occurred. The last compound can be transformed into 2-{2-[3-amino-2-(4-aminophenyl)propyl]phenoxy}ethanol by the LiAlH_4 action. Such interesting structure also can be synthesized through the reduction of 3-[2-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-(4-nitrophenyl)propionitrile that was obtained earlier: in the first step hydrogenation (1.2 atm H_2) produced 3-[2-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-(4-aminophenyl)propionitrile which nitrite group was reduced by LiAlH_4 in the second step.

Keywords: methyl ester of {2-[2-cyano-2-(4-nitrophenyl)viny]phenoxy}acetic acid, 2,3-diarylpropionitrile, 2,3-diarylpropylamine, 2-aryloxyethanol.