

П. А. Гуревич, А. В. Еремкин, К. В. Липин,
О. В. Ершов

СИНТЕЗ 2-АМИНОЭТИЛЕН-1,1,2-ТРИКАРБОНИТРИЛА

Ключевые слова: енаминонитрил, тетрацианоэтилен, нитрилы.

Проведен метод получения 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила, описаны особенности его строения.

Keywords: Enaminonitril, Tetracyanoethylene, Nitriles.

Conducted using the preparation of 2-aminoethene-1,1,2-tricarbonitrile, describes features of its structure.

Енаминонитрилы и трициановиниламины в частности используются в качестве исходных веществ в синтезе широкого ряда гетероциклических структур [1]. Среди них и их производных найдены соединения применяемые в качестве фармацевтических препаратов [2].

Классическим подходом к синтезу R-аминотрицианоэтиленов является реакция аминов с тетрацианоэтиленом [3,4]. Реакция реализуется как последовательное присоединение амина по электронодефицитной двойной связи тетрацианоэтилена с последующим отщеплением синильной кислоты [3]. В то же время получить незамещенный аминоэтилен-трикарбонитрил при взаимодействии с аммиаком не удастся, так как реализуются дальнейшие превращения, приводящие к образованию аммонийной соли 2-[(1,2,2-трициановинил)амино]-1,1,2-этилен-трикарбонитрила [3,4].

Особое внимание к данному соединению связано с изучением пути реакции синтеза 2-(5-амино-2-алкил-2,3-дигидро-4H-имидазол-4-илиден)малононитрилов, которые согласно предварительным исследованиям обладают существенной противомикробной активностью [5]. Методы получения 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила не позволяют выделить значительные количества стабильного продукта и направлены лишь на его фиксирование в реакционной массе и выращивание отдельного единичного кристалла. В связи с этим отдельной задачей стала разработка препаративного метода получения 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила из доступного сырья.

Первоначально нами было проведено изучение структуры 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила с использованием квантово-химических методов.

Ранее был проведен расчет зарядов на атомах с помощью программы Gaussian98 в B3LYP/6-311G приближении (табл. 1) [8]. Для сравнения был выбран этилен-1,1,2-трикарбонитрил.

Полученные данные указывают на то, что в соединении (1) отрицательные заряды на атомах N² и N³ (нумерация атомов в соответствии с рис. 1) увеличиваются по сравнению с молекулой (10), в то время как на атоме N¹ он уменьшается. Это позволяет сделать вывод о различной реакционной способности цианогрупп, находящихся у разных атомов углерода. Так, наибольшей активностью в реакциях присоединения электроноизбыточных реагентов обладает цианогруппа при том же атоме углерода,

что и аминогруппа. Данное представление согласуется с эмпирическими выводами, говорящими о том, что данная цианогруппа находится лишь в кросс-сопряжении с неподеленной электронной парой аминогруппы, в то время как цианогруппы дицианометиленового фрагмента находятся в сопряжении с ней.

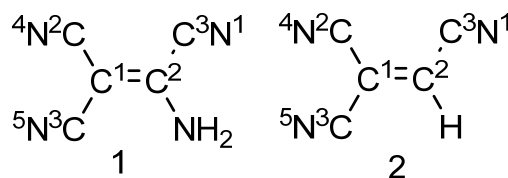
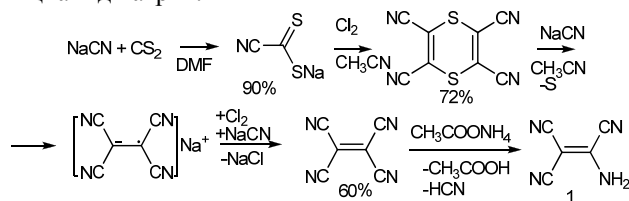


Таблица 1 - Рассчитанные заряды на атомах в 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитриле (1) и 1,1,2-этилен-трикарбонитриле (2)

Атомы	1	2	Атомы	1	2
C1	0.004	0.069	C4	0.026	0.067
C2	0.354	0.054	N2	-0.196	-0.167
C3	0.048	0.056	C5	0.071	0.093
N1	-0.162	-0.177	N3	-0.201	-0.177

На основании вышеизложенного, для исключения дальнейших превращений полученного аминоэтилен-трикарбонитрила, нами в качестве донора аммиака был использован ацетат аммония. Накапливающаяся в реакционной массе уксусная и синильная кислоты дополнительно стабилизируют енаминонитрил 1. Для доказательства предложенной схемы нами проведена реакция тетрацианоэтилена с избытком ацетата аммония в среде 1,4-диоксана. При этом с выходом 94% был получен аминотрицианоэтилен (1). Структура последнего была определена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Для синтеза тетрацианоэтилена в рамках данного проекта был применен метод, исходными реагентами которого являлись сероуглерод и цианид натрия.



В ходе разработки схемы синтеза 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила был выбран

подход, базирующийся на превращении тетрациано-1,4-дитиена при действии избытка цианистого натрия в анион-радикальную соль тетрацианоэтилена. Более подробно данная стадия описана в патенте [6], на схеме представлен лишь итог данного превращения. Полученную соль превращают в тетрацианоэтилен без выделения при обработке хлором [6]. Для получения тетрациано-1,4-дитиена была выбрана методика, основанная на взаимодействии цианодиоформата натрия в виде комплекса на три молекулы диметилформамида с хлором [7]. Цианодиоформат натрия может быть получен при реакции сероуглерода с цианидом натрия в диметилформамиде [7]. Полученный таким образом тетрацианоэтилен для дальнейшего использования следует подвергнуть дополнительной очистке методом возгонки.

Реакция тетрацианоэтилена, приводящая к образованию 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила, по нашему мнению, начинается с присоединения по кратной C=C связи с последующим отщеплением цианистого водорода. Накапливающиеся в растворе уксусная и синильная кислоты способствуют предотвращению дальнейших превращений. Для выделения продукта нами был использован метод упаривания в вакууме, а для последующей очистки применена перекристаллизация из уксусной кислоты.

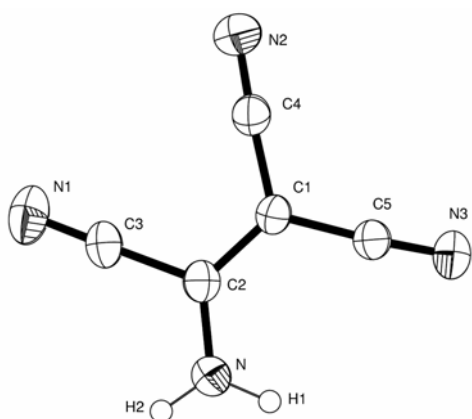


Рис. 1 - Молекулярная структура 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила

Строение 2-аминоэтилен-1,1,2-трикарбонитрила было подтверждено соотношением кристаллографических параметров [8]. Молекулярная структура приведена на рисунке 1.

Экспериментальная часть

Контроль над ходом реакций и чистотой синтезированных веществ осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», проявитель – УФ облучение, пары иода, термическое разложение. ИК-спектры снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в

вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 МГц, растворитель – $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT.INCOS 50 (электронный удар 70 эВ).

К суспензии 0.97 г ацетата аммония в 5 мл 1,4-диоксана добавляли 0.64 г (0.005 моль) тетрацианоэтилена. Через 20 мин (проба на гидрохинон) раствор отфильтровывали и выпаривали в вакууме с использованием роторного испарителя. Остаток перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Выход 0.55 г (94%).

Исследование монокристаллов проводили на 4-х круглом автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы “Enraf Nonius”, $\text{Mo K}\alpha$ излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование.

Прозрачные кристаллы желтого цвета относятся к ромбической сингонии. Кристаллографические параметры: a 13.3146 (8), b 5.7488 (4), c 7.1774 (6) Å, Z 4, R 0.032, пространственная группа $Pca2_1$.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ проект №12-03-31673.

Литература

1. Бабичев, Ф.С. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп [текст] / Бабичев Ф.С., Шаранин Ю.А., Промоненков В.К. и др. // Киев: Наукова Думка. -1987. -240 с.
2. Swati Tewari 1,1'-Dicyano-2-substituted ethylenes : a new class of glucose uptake inhibitors in antifilarial chemotherapy [текст] / Swati Tewari, P.M.S. Chauhan, A.P. Bhaduri, S.N. Singh, Nigar Fatma, R.K. Chatterjee, V.M.L. Srivastava. // Bioorg. & Med. Chem. Lett. - 1997. - Vol. 7, - № 14. - P. 1891 – 1896.
3. Зефилов, Н.С. Успехи химии пернитрилов [текст] / Н.С.Зефилов, Д.И.Махонькое // Усп. химии. -1980. -Т. 49. -С. 637-678.
4. Mc Kusick, B.B. Cyanocarbon chemistry. IV. Tricyanovinylamines [текст] / B.B. Mc Kusick, R.E.Heckert, T.L.Cairns, D.D.Coffman, H.F. Mower // J. Am. Chem. Soc. -1958. -Vol.80. -N.11. -P.2806-2815.
5. Еремкин, А.В. Трехкомпонентный синтез 2-(5-амино-2,3-дигидро-4Н-имидазол-4-илиден)малонитрилов [текст] / Еремкин А.В., Ершов О.В., Каюков Я.С., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. // Журнал органической химии 2008. Т.44. Вып. 4. С. 575–581.
6. Vest, R.D. US Patent 3 101 365 (1960).
7. Vest, R.D. US Patent 3 101 344 (1961).
8. Tafeenko, V. A. The twofold interpenetrated three-connected three-dimensional (10,3)-net in 2-aminoethene-1,1,2-tricarbonitrile [текст] / Tafeenko V. A., Paseshnichenko K. A., Ershov O. V., Eremkin A. V., Aslanov L. A. // Журнал органич. химии. - 2010. - Т46. - Вып. 12 С. – С. 1868-1869.