

Енаминотрилы 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 аминоэтиленотрикарбонитрил 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-этиленотрикарбонитрила [3,4]. Особое внимание к данному соединению связано с изучением пути реакции синтеза 2-(5-амино-2-алкил-2,3-дигидро-4Н-имидазол-4-илиден)малонотрилов, 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-этиленотрикарбонитриле (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 аминоэтиленотрикарбонитрила, нами в качестве донора аммиака был использован ацетат аммония. Накапливающаяся в

реакционной массе уксусная и синильная кислоты дополнительно стабилизируют енаминотрицианонитрил 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-дитиона 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-дитиона была выбрана методика, основанная на взаимодействии цианодитиоформиата натрия в виде комплекса на три молекулы диметилформамида с хлором [7]. Цианодитиоформиат 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 С=С 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 – DMCO-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 кружном автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы "Enraf Nonius", Mo K α 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 Pca21