

Ранее сообщалось, что взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов (тетрацианоалканонов) 1, содержащих в своей структуре конкурирующие реакционные центры, с одним из представителей О-нуклеофилов – водой в зависимости от природы реагента, катализа или строения самого тетрацианоалканона приводит к образованию гетероциклических соединений различных классов [1-5]. Так, было показано, что тетрацианоалканоны с водой в кислой среде образуют хинолин-3,4-дикарбонитрилы [1, 2] и пирроло[3,4-с]пиррол-1,3,4,6(2Н,3аН,5Н,6аН)-тетраоны [1, 3]; в основной среде – 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-диаза-спиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилы [4], а при отсутствии кислого или основного катализа – 2-оксо-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1Н-циклогепта[б]пиридин-3-карбоксамид [5]. В продолжение исследования реакционной способности 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с О-нуклеофилами нами изучено их взаимодействие с метанолом. Обнаружено, что кипячение тетрацианоэтилированных циклогексанонов 1а-в в среде абсолютного метанола приводит к образованию 2-амино-8а-метокси-5Н-хромен-4,5-дикарбонитрилов 2а-в с выходом 72-95%. Структура соединений 2а-в доказана методами ИК, ЯМР 1Н спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах соединений имеются характерные полосы поглощения валентных колебаний $C\equiv N$ группы в области 2194-2198 cm^{-1} и NH_2 -группы в области 3186-3323 cm^{-1} . В ЯМР 1Н спектрах соединений 2а-в присутствуют сигналы протонов NH_2 -группы при 7,79-7,81 м.д., CH_3O -группы при 3,17-3,18 м.д. и алкильных заместителей при 0,87-2,70 м.д. Таким образом, проведено исследование взаимодействия 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с О-нуклеофилом – метанолом, в результате которого разработан препаративный метод синтеза 2-амино-8а-метокси-5Н-хромен-4,5-дикарбонитрилов 2а-в. Экспериментальная часть Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», проявитель – УФ облучение, пары йода, термическое разложение. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР 1Н 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). Элементный анализ проводили на приборе laboratorni Přístroje. 2-Амино-8а-метокси-6,7,8,8а-тетрагидро-5Н-хромен-3,4-дикарбонитрил (2а). 1 Ммоль соответствующего 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрила 1 кипятили в 2 мл абсолютного метанола в течение 40-60 мин. По завершении реакции (ТСХ) реакционную массу охлаждали и упаривали при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из пропанола-2. Выход 0,22 г (95%), т. пл. 173-174°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2198 ($C\equiv N$), 3196 (NH), 3316 (NH). Спектр ЯМР 1Н, δ , м.д.: 1,34-1,41 м (1Н, CH_2), 1,46-1,56 м (1Н, CH_2), 1,67-1,74 м (2Н, CH_2), 1,75-1,81 м (1Н, CH_2), 2,15-2,28 м (2Н, CH_2), 2,60-2,65 м

(1H, CH₂), 3,18 с (3H, OCH₃), 7,81 с (2H, NH₂). Масс-спектр, m/z (Iотн., %): 231 (90). Найдено, %: С, 62,30; Н, 5,65; N, 18,19, C₁₂H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: С, 62,33; Н, 5,67; N, 18,17. 2-Амино-6-метил-8а-метокси-6,7,8,8а-тетрагидро-5Н-хромен-3,4-дикарбонитрил (2б). Методика аналогична получению соединения 2а. Выход 0,22 г (90%), т. пл. 179-180°С (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2195 (C≡N), 3186-3323 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, d, м.д.: 0,94 д (3H, J=6,4 Гц, CH₃), 1,22-1,29 м (1H, CH₂), 1,58-1,67 м (2H, CH₂), 1,79 тд (1H, J= 3,8, 13,6 Гц, CH₂), 1,91-1,98 м (1H, CH), 2,17 дт (1H, J=3,1, 13,5 Гц, CH₂), 2,57-2,62 м (1H, CH₂), 3,17 с (3H, OCH₃), 7,81 с (2H, NH₂). Масс-спектр, m/z (Iотн., %): 245 (22). Найдено, %: С, 63,67; Н, 6,18; N, 17,11, C₁₃H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С, 63,66; Н, 6,16; N, 17,13. 2-Амино-6-трет-бутил-8а-метокси-6,7,8,8а-тетрагидро-5Н-хромен-3,4-дикарбонитрил (2в). Методика аналогична синтезу соединения 2а. Выход 0.28 г (87%), т. пл. 169-170°С (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2194 (C≡N), 3220-3315 (NH). Спектр ЯМР ¹H, d, м.д.: 0,87 с (9H, C(CH₃)₃), 1,26-1,31 м (2H, CH₂), 1,72-1,77 м (2H, CH₂), 1,98-2,04 м (1H, CH₂), 2,20-2,24 м (1H, CH), 2,66-2,70 м (1H, CH₂), 3,17 с (3H, OCH₃), 7,79 с (2H, NH₂). Масс-спектр, m/z (Iотн., %): 287 (22). Найдено, %: С, 66,83; Н, 7,39; N, 14,64. C₁₆H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: С, 66,88; Н, 7,37; N, 14,62.