

П. А. Гуревич, С. В. Федосеев, О. В. Ершов,
К. В. Липин, О. Е. Насакин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ОКСОАЛКАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛОВ С МЕТАНОЛОМ

Ключевые слова: нитрилы, 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, 5H-хромены, метанол.

Исследовано взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с метанолом и разработан препаративный метод синтеза 2-амино-8а-метокси-5H-хромен-3,4-дикарбонитрилов.

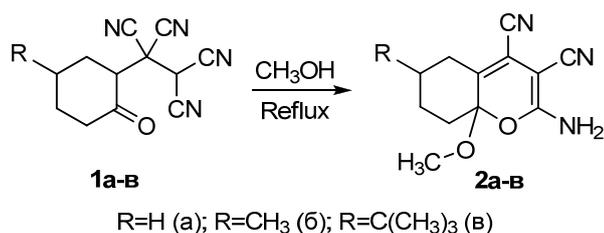
Keywords: nitriles, 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles, 2H-chromenes, methanol.

The interaction of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with methanol, and preparative method of synthesis of 2-amino-8a-methoxy-5H-chromene-3,4-dicarbonitriles.

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(2H,3aH,5H,6aH)-тетраоны [1, 3]; в основной среде – 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-диазаспиро[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-1H-циклогепта[b]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 **1a-в** в среде абсолютного метанола приводит к образованию 2-амино-8а-метокси-5H-хромен-4,5-дикарбонитрилов **2a-в** с выходом 72-95%.



Структура соединений **2a-в** доказана методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах соединений имеются характерные полосы поглощения валентных колебаний C≡N группы в области 2194-2198 см⁻¹ и NH₂-группы в области 3186-3323 см⁻¹. В ЯМР ¹H спектрах соединений **2a-в** присутствуют сигналы протонов NH₂-группы при 7,79-7,81 м.д., CH₃O-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-тетракарбо-

нитрилов с О-нуклеофилом – метанолом, в результате которого разработан препаративный метод синтеза 2-амино-8а-метокси-5H-хромен-4,5-дикарбонитрилов **2a-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 ¹H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 МГц, растворитель – ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT.INCOS 50 (электронный удар 70 эВ). Элементный анализ проводили на приборе laboratorni Pfiroje.

2-Амино-8а-метокси-6,7,8,8а-тетрагидро-5H-хромен-3,4-дикарбонитрил (2a). 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, см⁻¹: 2198 (C≡N), 3196 (NH), 3316 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,34-1,41 м (1H, CH₂), 1,46-1,56 м (1H, CH₂), 1,67-1,74 м (2H, CH₂), 1,75-1,81 м (1H, CH₂), 2,15-2,28 м (2H, CH₂), 2,60-2,65 м (1H, CH₂), 3,18 с (3H, OCH₃), 7,81 с (2H, NH₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 231 (90). Найдено, %: C, 62,30; H, 5,65; N, 18,19, C₁₂H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C, 62,33; H, 5,67; N, 18,17.

2-Амино-6-метил-8а-метокси-6,7,8,8а-тетрагидро-5H-хромен-3,4-дикарбонитрил (2б). Методика аналогична получению соединения **2a**. Выход 0,22 г (90%), т. пл. 179-180°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2195 (C≡N), 3186-3323 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, 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 (I_{отн.}, %): 245 (22). Найдено, %: C, 63,67; H, 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°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2194 (C≡N), 3220-3315 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, 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 (I_{отн.}, %): 287 (22). Найдено, %: С, 66,83; Н, 7,39; N, 14,64. C₁₆H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: С, 66,88; Н, 7,37; N, 14,62.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31600 мол_а.

Литература

1. *Беликов, М.Ю.* Синтез пирроло[3,4-с]пирролов и хинолин-3,4-дикарбонитрилов на основе 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов / М.Ю. Беликов, О.В. Ершов, И.В. Липовская, О.Е. Насакин, Л.Ф. Сагтарова, Б.П. Струнин, В.А. Антипов, П.А. Гуревич // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №4. – С. 112-115.
2. *Беликов, М.Ю.* Взаимодействие тетрацианоэтилированных циклогексанонов с водой в кислой среде / М.Ю. Беликов [и др.] // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1757-1758.
3. *Ершов, О.В.* Взаимодействие 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с хлороводородной кислотой / О.В. Ершов [и др.] // Журн. орг. химии. – 2009. – Т. 45. – №3. – С. 484-485.
4. *Fedoseev, S.V.* Domino synthesis of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles / S.V. Fedoseev, O.V. Ershov, B.M. Belikov, K.V. Lipin, I.N. Bardasov, O.E. Nasakin, V.A. Tafenko // Tetrahedron Lett. – 2013. – Vol. 54. – Issue 17. – P. 2143-2145.
5. *Гуревич, П.А.* Синтез и биологическая активность 2-оксо-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1H-циклогепта[b]пиридин-3-карбоксамиды / П.А. Гуревич, С.В. Федосеев, О.В. Ершов, К.В. Липин, В.П. Швердов, Л.Ф. Сагтарова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15 – №15. – С. 231-232.

© **П. А. Гуревич** – д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии КНИТУ; **С. В. Федосеев** – аспирант кафедры органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова», sergey.fedoseev88@gmail.com; **О. В. Ершов** – канд. хим. н, доцент кафедры органической и фармацевтической химии химико-фармацевтического факультета ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова»; **К. В. Липин** – канд. хим. н, доцент кафедры химической технологии и защиты окружающей среды ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова»; **О. Е. Насакин** – д-р хим. наук, проф. кафедры органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова».