

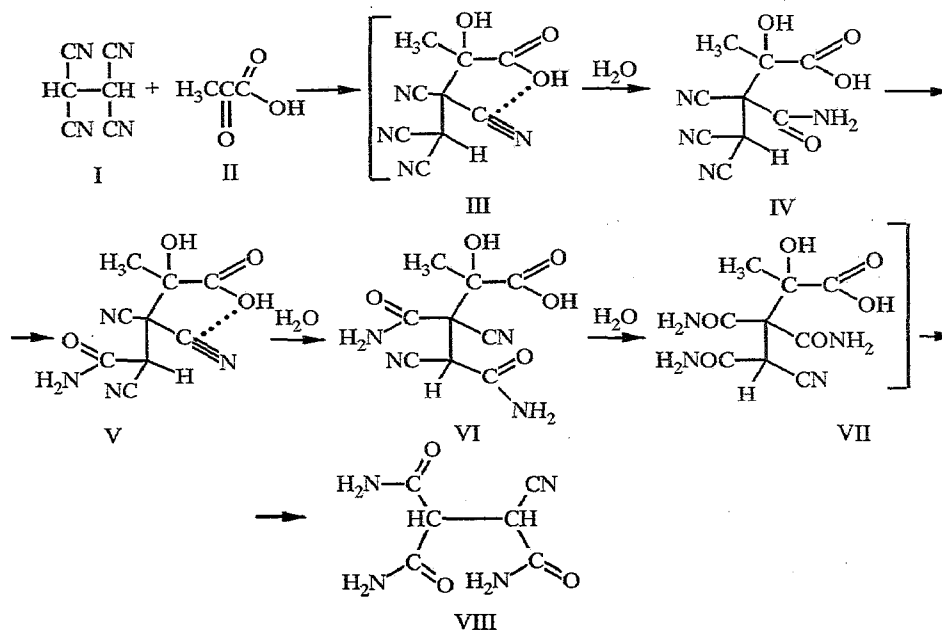
О. Е. Насакин, В. В. Павлов, А. Н. Лыщиков,
П. М. Лукин, В. Н. Хрусталеv, М. Ю. Антипин

НЕОБЫЧНО ЛЕГКИЙ ГИДРОЛИЗ НИТРИЛЬНЫХ ГРУПП В 1,1,2,2-ТЕТРАЦИАНОЭТАНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Предложена схема необычно легкого избирательного гидролиза трех цианогрупп в 1,1,2,2-тетрацианоэтane под действием пировиноградной кислоты до 2-цианоэтан-1,1,2-трикарбоксамид. При взаимодействии с натриевой солью пировиноградной кислоты гидролизу подвергается лишь одна цианогруппа и в ходе реакции образуется 2-амино-5-метил-3,4-дициано-4,5-дигидрофуран-4,5-дикарбоксимид, структура которого определена рентгеноструктурным исследованием монокристалла.

Для гидролиза органических нитрилов требуются довольно жесткие условия. Ранее нами было показано, что 1,1,2,2-тетрацианоэтан (I) с небольшим экзотермическим эффектом в водном растворе пировиноградной или хлорпировиноградной кислот превращается в 2-цианоэтан-1,1,2-трикарбоксамид [1]. Нас заинтересовал этот необычный избирательный гидролиз трех нитрильных групп в *сим*-тетрацианоэтane I и сам образующийся этан VIII, представляющий собой новую СН-кислоту с большими синтетическими возможностями (за счет наличия в структуре карбоксамидных фрагментов и цианогруппы).

В результате проведенной работы было установлено, что эфиры этих кислот с тетрацианоэтаном в аналогичных условиях не приводят к цианоэтану VIII. Этот факт свидетельствует о решающей роли карбоксильной группы в процессе гидролиза. При сопоставлении с другими данными мы предположили следующую схему образования соединения VIII.



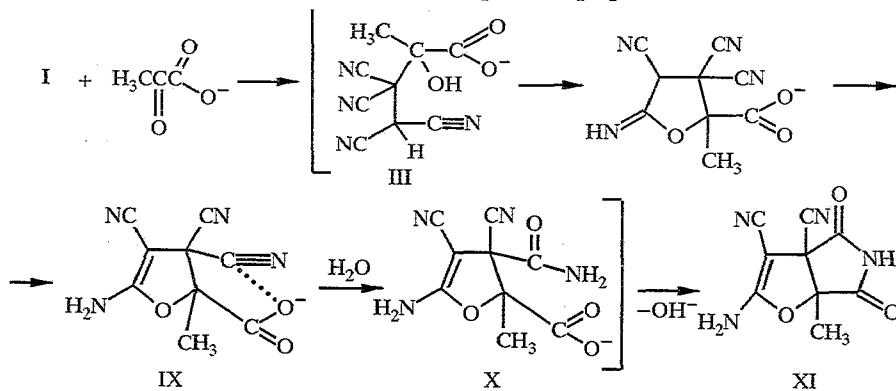
На первой стадии происходит присоединение тетрацианоэтана по карбонильной группе пировиноградной кислоты аналогично другим карбонильным соединениям [2] с образованием аддукта III, в котором карбоксильная группа координирована по одной из ближних цианогрупп, что, по-видимому, способствует легкому присоединению молекулы воды. Так как цианогруппа является более сильным акцептором электронов, чем карбамоильная, аддукт VI превращается в аддукт V путем ретроальдольного расщепления и последующего присоединения более сильным СН-кислотным центром по карбонильной группе, т. е. более сильная кислота замещает более слабую. Экспериментально доказано, что замена нитрильной группы на карбамоильную понижает СН-кислотность. Так, 2-цианоэтан-1,1,2-трикарбоксимид VIII присоединяется к кротоновому альдегиду [3] и диметилгидразону кротонового альдегида [4] более сильным кислотным центром (а именно тем, который связан с цианогруппой), что было обнаружено рентгеноструктурным анализом структур соответствующих соединений. В свою очередь, ретроальдольный распад подобных аддуктов был обнаружен при исследовании взаимодействия тетрацианоэтана с карбонильными соединениями [2].

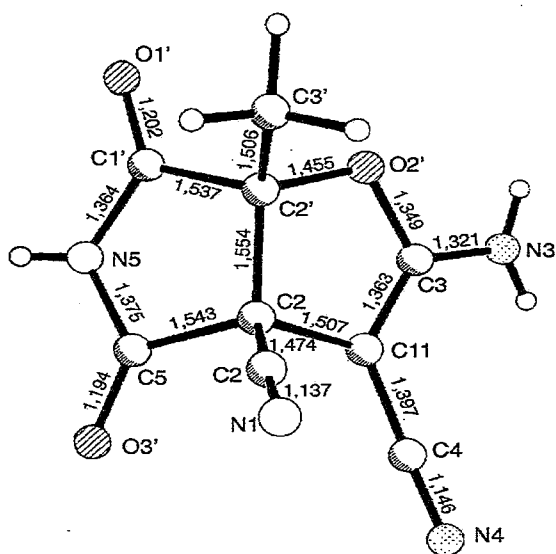
В образующемся аддукте V становится возможным присоединение воды сначала по одной, а затем по второй нитрильной группам с образованием соединения VII, распад которого приводит к 2-цианоэтан-1,1,2-трикарбоксимиду VIII. Его дальнейшее присоединение к пировиноградной кислоте не происходит, вероятно, вследствие более низкой нуклеофильности и пространственной затрудненности, вызываемой присутствием более объемного карбамоильного фрагмента.

Ранее было показано, что в 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилах под действием пировиноградной кислоты происходит гидролиз одной из терминальных нитрильных групп. Вторая цианогруппа не гидролизуется вследствие ретроальдольного расщепления, так как в образующемся монокарбамоильном производном происходит внутримолекулярная циклизация амидным фрагментом с образованием пиридонов [5]. Этот факт также не противоречит нашему предположению.

Таким образом, взаимодействие тетрацианоэтана с пировиноградной кислотой, приводящее к избирательному гидролизу трех нитрильных групп, носит специфический характер. Сама пировиноградная кислота после синтеза соединения VIII не выделялась, а маточный раствор был еще раз использован в синтезе без добавления кислоты II. При этом выход сильно загрязненного вещества VIII был, однако, в два раза ниже.

По результатам исследования обсуждаемая реакция является общей для α -кетокислот, тем не менее для синтеза трикарбоксимидоэтана VIII применима только пировиноградная кислота. При использовании в этом процессе других α -оксокислот, таких, как щавелевоуксусная и α -кетоглутаровая, не удалось синтезировать соединение VIII. С этими кислотами реакция идет очень медленно, с образованием большого количества продуктов разложения, а вещество VIII обнаруживается в реакционной смеси лишь с помощью тонкослойной хроматографии.





Молекулярная структура соединения XI (длины связей, Å)

Координаты атомов в молекуле XI ($\times 10^4$)

Атом	x	y	z
C(1)	5477(1)	3014(2)	6194(1)
C(2)	4568(1)	4115(2)	6335(1)
C(3)	5124(1)	1562(2)	5949(1)
C(4)	6520(1)	3448(2)	6254(1)
C(5)	4412(1)	4438(2)	7140(1)
C(6)	4651(1)	5660(2)	5946(1)
N(3)	5623(1)	236(2)	5755(1)
N(4)	7376(1)	3817(3)	6281(1)
N(5)	3587(1)	3504(2)	7357(1)
N(6)	4765(2)	6836(2)	5641(1)
C(1')	3097(1)	2658(2)	6830(1)
C(2')	3639(1)	3024(2)	6117(1)
C(3')	2900(2)	3639(3)	5556(1)
O(1')	2368(1)	1766(2)	6900(1)
O(2')	4085(1)	1505(1)	5870(1)
O(3')	4937(1)	5302(2)	7501(1)
H(3NA)	6274(18)	151(26)	5857(11)
H(3NB)	5283(18)	-676(29)	5640(13)
H(5N)	3359(16)	3476(25)	7792(11)
H(3'A)	2359(17)	2811(27)	5439(11)
H(3'B)	3284(17)	3850(26)	5096(12)
H(3'C)	2567(20)	4576(30)	5723(12)

Неожиданный результат, подтверждающий возможность содействия карбоксильной группы легкому присоединению воды по ближней цианогруппе, был получен при взаимодействии тетрацианоэтана с водным раствором пирувата натрия в присутствии уксусной кислоты. В результате этой реакции вместо ожидаемого 2-цианоэтан-1,1,2-трикарбоксимида VIII был выделен 2-амино-5-метил-3,4-дициано-4,5-дигидрофуран-4,5-дикарбоксимид XI. Его структура определена рентгеноструктурным исследованием монокристалла.

Известно, что основания катализируют циклизацию, протекающую по типу Торпа. При проведении реакции с солью пировиноградной кислоты вследствие повышения основности среды, по-видимому, первоначально происходит внутримолекулярная циклизация гидроксильной группы по одной из терминальных нитрильных групп в аддукте III с образованием дигидрофурана IX. После этого он превращается в 4-карбамоилдигидрофуран X путем присоединения молекулы воды по ближайшей к карбоксильному фрагменту цианогруппе. Легкость такого присоединения обусловлена, вероятно, содействием карбоксильной группы. Такой эффект наблюдался также при взаимодействии тетрацианоэтана с α -дикарбонильными соединениями, где вследствие влияния карбонильной группы облегчено подобное присоединение воды [6]. В дигидрофуране X происходит внутримолекулярная циклизация карбамоильным фрагментом по находящейся в той же плоскости карбоксильной группе с образованием дикарбоксимида XI. Замена уксусной кислоты на соляную в этой реакции приводит к образованию этана VIII. Это указывает на тонкую зависимость направления процесса от небольших изменений основности среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках типа Silufol UV-254, проявитель пары йода, УФ облучение. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Масс-спектр получен на приборе MX-1321A при энергии ионизации 70 эВ. Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (153 К, λ MoK α , графитовый монокроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\max} = 27^\circ$).

Реакции тетрацианоэтана с пировиноградной кислотой и ее эфирами проводили по аналогии с методом [1].

2-Амино-5-метил-3,4-дициано-4,5-дигидрофуран-4,5-дикарбоксимид (XI). К раствору 10 г (0,09 моль) пирувата натрия в 20 мл воды добавляют 9 г (0,15 моль) ледяной уксусной кислоты, а затем при перемешивании небольшими порциями 10,4 г (0,08 моль) 1,1,2,2-тетрацианоэтана. Полученный раствор оставляют при комнатной температуре. Через 15...18 дней отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают водой и перекристаллизуют из воды. После сушки получают 3,5 г (20%) вещества, которое разлагается выше 275°C . ИК спектр: 3390, 3350, 3290, 3230, 3110 (ν_{NH}); 2265, 2200 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$); 1780, 1725 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1645 (δ_{NH}); 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): M^+ 218(84), 175(80), 148(55), 147(100), 105(55), 103(37), 92(57), 77(82), 76(84), 44(68), 43(73).

Рентгеноструктурное исследование монокристалла XI. Основные кристаллографические данные: кристаллы орторомбические, $a = 12,893(3)$, $b = 8,260(2)$, $c = 18,729(4)$ Å, $V = 1994,6(10)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,453$ г/см³, пространственная группа Pbc_a, $Z = 4$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, локализованные объективно в разностном Фурье-синтезе, уточнены в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости $R = 0,041$ по 2160 независимым отражениям с $I > 3\sigma(I)$ и $R_w = 0,038$ по всем 3752 независимым отражениям. Все расчеты проведены по программам SHELXTL PLUS. Координаты атомов приведены в табл. 1 (молекула изображена на рисунке).

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК РФ по высшему образованию, НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-22).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Лукин П. М., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Хаскин Б. А., Захаров В. Я. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 662.
2. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Промоненков В. К., Булай А. Х., Сильвестрова С. Ю. // ХТС. — 1981. — № 6. — С. 744.
3. Nasakin O. E., Pavlov V. V., Lyshchikov A. N., Lukin P. M., Khrustalev V. N., Struchkov Yu. T. // Mendeleev Commun. — 1995. — N 6. — P. 236.
4. Насакин О. Е., Шевердов В. П., Лукин П. М., Тафеенко В. А., Булай А. Х. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 1841.
5. А. с. 1168554 СССР / Насакин О. Е., Николаев Е. Г., Шевницын Л. С., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Шелудяков В. Д., Поливанов А. Н., Данилов С. Д. // Б. И. — 1985. — № 27. — С. 90.
6. Насакин О. Е., Лукин П. М., Шевердов В. П., Лыщиков А. Н., Булай А. Х., Терентьев П. Б., Золотой А. Б. // ХТС. — 1990. — № 6. — С. 821.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова, Чебоксары 428015

Поступило в редакцию 03.02.97
