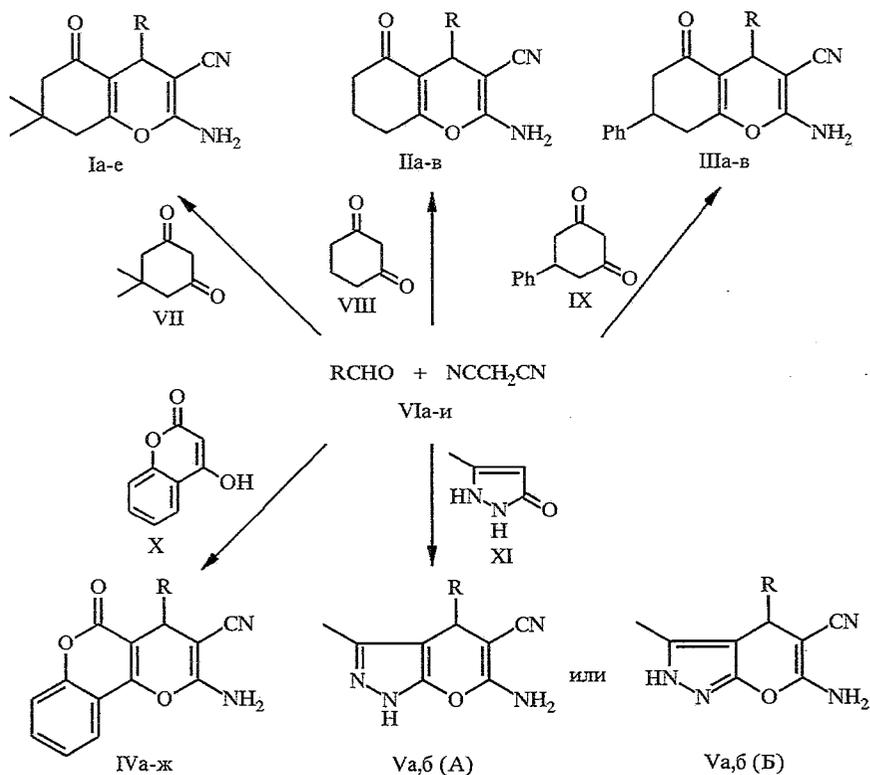


Г. В. Клокол, С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко,  
В. П. Литвинов

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ В СИНТЕЗЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
4-АЛКИЛ(ЦИКЛОАЛКИЛ)-2-АМИНО-3-ЦИАНО-4Н-ПИРАНОВ

Взаимодействием алифатических альдегидов с малононитрилом и некоторыми другими СН-кислотами в присутствии N-метилморфолина получены замещенные 4-алкил(циклоалкил)-2-амино-3-циано-4Н-пираны.

Недавно в литературе появилось первое сообщение о синтезе 4-алкил-2-амино-4Н-тетрагидробензопиранов, основанном на взаимодействии непредельных нитрилов с циклогексан-1,3-дионом [1]. Указанный путь, однако, связан со сложностями получения исходных нитрилов. Нами ранее конденсацией димедона, малононитрила, пропионового или изомаляного альдегидов с количественными выходами были синтезированы соответствующие 4-алкил-2-амино-3-цианобензопираны [2]. В продолжение этих исследований мы разработали удобный способ получения 4-алкил(циклоалкил)-2-амино-3-циано-4Н-пиранов I—V, конденсированных с различными карбо- и гетероциклическими соединениями.



I, II, VI a R = *i*-Bu, б R = PhCH<sub>2</sub>, в R = циклогекс-3-енил, г R = Pr, д R = циклогексил, е R = Me,  
 ж R = *i*-Pr, з R = гептил, и R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; III a R = *i*-Pr, б R = PhCH<sub>2</sub>, в R = циклогексил;  
 IVa R = *i*-Pr, б R = PhCH<sub>2</sub>, в R = циклогексил; г R = гептил, д R = циклогекс-3-енил,  
 е R = *i*-Bu, ж R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; V a R = *i*-Pr, б R = *i*-Bu

Показано, что взаимодействие алифатических альдегидов VIa—и с малонитрилом и СН-кислотой — димедоном, циклогексан-1,3-дионом, 5-фенил-1,3-циклогександионом, 4-гидроксикумарином и 3-метил-3-пиразолин-5-оном (VII—XI соответственно) при 20 °С в этаноле в присутствии эквимолярного количества N-метилморфолина приводит к образованию соответствующих производных 4Н-пиранов I—V. На данном этапе исследования сделать однозначный вывод о строении пиразолопиранов (VA или VB) не представляется возможным. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений I—V

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T <sub>пл</sub> , °С	Выход, %
		С	Н	N		
Ia	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69,80	8,19	9,91	156...157	78
		70,04	8,08	10,21		
Iб	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74,16	6,33	9,29	144...146	90
		74,00	6,54	9,08		
Iв	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,28	7,57	9,13	224...226	81
		72,46	7,43	9,39		
Iг	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,97	7,94	10,50	165...167	75
		69,20	7,74	10,76		
Iд	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,67	8,29	9,19	203...205	92
		71,97	8,05	9,33		
Ie	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,00	7,26	12,25	171...173	64
		67,22	6,94	12,06		
IIa	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,10	7,25	11,21	155...157	83
		68,27	7,37	11,37		
IIб	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,72	5,85	9,81	178...180	83
		72,84	5,75	9,99		
IIв	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,20	6,59	10,22	207...209	81
		71,09	6,71	10,36		
IIIa	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74,30	6,70	8,75	185...187	84
		74,51	6,88	8,69		
IIIб	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77,30	5,96	7,60	178...180	75
		77,51	5,66	7,86		
IIIв	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75,52	6,72	8,36	201...203	93
		75,83	6,94	8,04		
IVa	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,35	5,13	9,67	265...267	80
		68,08	5,00	9,92		
IVб	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,50	4,42	8,30	230...232	77
		72,72	4,27	8,48		
IVв	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,60	5,89	8,51	278...280	66
		70,79	5,63	8,69		
IVг	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,80	6,80	8,35	195...196	59
		70,99	6,55	8,28		
IVд	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,00	5,30	8,52	250...252	90
		71,24	5,03	8,74		
IVe	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,68	5,73	9,11	205...207	87
		68,91	5,44	9,45		
IVж	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,36	4,51	8,31	198...200	61
		73,24	4,68	8,13		
Va	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	60,30	6,71	25,35	215...217	62
		60,53	6,47	25,67		
Vб	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	62,30	6,71	24,33	186...188	76
		62,05	6,94	24,12		

## Спектральные характеристики соединений I—V

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектр ПМР, $\delta$ , м. д.
1	2	3
Ia	3210, 3270, 3345, 3435 (NH <sub>2</sub> ), 2183, 2200 пл (CN), 1620, 1680, 1710 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,87 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> в R); 1,02 (6H, д, 2CH <sub>3</sub> ); 4,23 (2H, т, CH <sub>2</sub> в R); 2,23 и 2,39 (4H, д и уш. с, 2CH <sub>2</sub> ); 3,15 (1H, т, 4-H); 6,86 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
Iб	3190, 3315...3390 (NH <sub>2</sub> ), 2200 (CN), 1610, 1650, 1710 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,96 (6H, д, 2CH <sub>3</sub> ); 2,16 и 2,27 (4H, д и с, 2CH <sub>2</sub> ); 2,76 (2H, т, CH <sub>2</sub> в R); 3,49 (1H, т, 4-H); 6,79 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 6,99 и 7,21 (5H, два м, НР <sub>н</sub> )
Iв	3210, 3300, 3415 (NH <sub>2</sub> ), 2175 (CN), 1590, 1645, 1665 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,03 (6H, д, 2CH <sub>3</sub> ); 1,65 и 1,95 (7H, два м, 3CH <sub>2</sub> и CH в R); 2,23 и 2,42 (4H, два уш. с, 2CH <sub>2</sub> ); 3,47 (1H, м, 4-H); 5,59 (2H, уш. с, CH=CH); 6,93 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
Iг	3180, 3330 (NH <sub>2</sub> ), 2186 (CN), 1620, 1680, 1700 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,84 и 1,35 (7H, два м, R); 1,01 (6H, д, CH <sub>3</sub> ); 2,24 и 2,39 (4H, два с, 2CH <sub>2</sub> ); 3,16 (1H, м, 4-H); 6,90 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
Id	3210, 3330, 3430 (NH <sub>2</sub> ), 2189 (CN), 1600, 1650, 1680 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,03 (6H, д, 2CH <sub>3</sub> ); 1,17...1,65 (11H, м, R); 2,25 и 2,43 (4H, два с, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ); 6,91 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
Ie	3210, 3330, 3420 (NH <sub>2</sub> ), 2230 (CN), 1635, 1680, 1710 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,01 и 1,10 (6H, уш. с и 3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2,23 и 2,37 (4H, два с, 3CH <sub>2</sub> ); 3,09 (1H, к, 4-H); 6,84 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
IIa	3225, 3360 (NH <sub>2</sub> ), 2185 (CN), 1625, 1675, 1710 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,86 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> в R); 1,22 (2H, т, CH <sub>2</sub> в R); 1,81 (1H, м, CH в R); 1,93 и 2,45 (6H, два м, 3CH <sub>2</sub> ); 3,14 (1H, т, 4-H); 6,85 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
IIб	3195, 3313, 3390 (NH <sub>2</sub> ), 2189 (CN), 1600, 1663, 1680 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,80...2,53 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> ); 2,70 (2H, т, CH <sub>2</sub> в R); 3,50 (1H, т, 4-H); 6,72 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 6,93 и 7,21 (5H, два м, НР <sub>н</sub> )
IIв	3180, 3330 (NH <sub>2</sub> ), 2190 (CN), 1620, 1663, 1695 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,00...1,94 и 2,36...2,53 (13H, два м, 6CH <sub>2</sub> и CH); 3,16 (1H, д, 4-H); 5,61 (2H, уш. с, CH=CH); 6,94 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )
IIа	3210, 3270, 3325, 3465 (NH <sub>2</sub> ), 2187 (CN), 1600, 1670, 1685 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,87 (6H, м, 2CH <sub>3</sub> ); 1,25 (2H, м, CH <sub>2</sub> в R); 1,75 (1H, м, CH в R); 2,73 (5H, м, CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ); 3,21 (1H, м, 4-H); 6,92 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7,32 (5H, уш. с, НР <sub>н</sub> )
IIб	3195, 3300...3400 (NH <sub>2</sub> ), 2190 (CN), 1620, 1670, 1705 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	2,15...2,90 (7H, м, CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> и CH <sub>2</sub> в R); 3,53 (1H, т, 4-H); 6,79 (2H, д, NH <sub>2</sub> ); 6,85...7,34 (10H, м, НР <sub>н</sub> )
IIв	3195, 3330, 3410 (NH <sub>2</sub> ), 2174 (CN), 1607, 1655, 1680 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,12...1,58 (11H, м, R); 2,50...2,90 (5H, м, 2CH <sub>2</sub> и CH); 3,43 (1H, м, 4-H); 6,94 (2H, д, NH <sub>2</sub> ); 7,31 (5H, д, НР <sub>н</sub> )
IVa	3180, 3300...3390 (NH <sub>2</sub> ), 2195 (CN), 1615, 1675, 1720 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,71 и 1,02 (6H, два д, 2CH <sub>3</sub> в R); 2,00 (1H, м, CH в R); 3,32 (1H, м, 4-H); 7,30...7,88 (6H, м, NH <sub>2</sub> и 4H <sub>аром</sub> )
IVб	3195, 3300, 3420 (NH <sub>2</sub> ), 2187 (CN), 1610, 1640, 1725 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	2,93 (2H, два к, CH <sub>2</sub> в R); 3,75 (1H, т, 4-H); 6,95...7,80 (11H, м, NH <sub>2</sub> и 9H <sub>аром</sub> )
IVв	3150...3300, 3390 (NH <sub>2</sub> ), 2190 (CN), 1615, 1650, 1690, 1740 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	1,07...1,59 (11H, м, R); 3,28 (1H, д, 4-H); 7,33 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7,40...7,95 (4H, м, H <sub>аром</sub> )
IVг	3210, 3320...3450 (NH <sub>2</sub> ), 2182 (CN), 1620, 1664, 1695, 1740 (CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> )	0,81, 1,20 и 1,64 (15H, т, уш. с и м, R); 3,43 (1H, т, 4-H); 7,30 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7,40...7,87 (4H, м, H <sub>аром</sub> )

1	2	3
IVe	3195, 3300, 3390 (NH <sub>2</sub> ), 2174 (CN), 1625, 1660, 1695, 1735 (CO, δNH <sub>2</sub> )	0,89 (6H, к, 2CH <sub>3</sub> ); 1,47 (2H, т, CH <sub>2</sub> ); 1,84 (1H, м, CH); 3,39 (1H, т, 4-H); 7,30 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7,45...7,85 (4H, м, H <sub>аром</sub> )
IVж	3180, 3300...3390 (NH <sub>2</sub> ), 2185 (CN), 1620, 1655, 1690, 1740 (CO, δNH <sub>2</sub> )	1,75...2,30 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 3,53 (1H, т, 4-H); 7,12 (5H, уш. с, H <sub>рн</sub> ); 7,36 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7,45...7,87 (4H, м, H <sub>аром</sub> )
Va	3240, 3505 (NH, NH <sub>2</sub> ), 2188 (CN), 1590, 1640 (δNH <sub>2</sub> )	0,78 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> в R); 1,80 (1H, м, CH в R); 2,17 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3,36 (1H, д, 4-H); 6,77 (2H, с, NH <sub>2</sub> ); 12,01 (1H, с, NH)
Vб	3285, 3480 (NH, NH <sub>2</sub> ), 2186 (CN), 1620, 1655 (δNH <sub>2</sub> )	0,84 (6H, д-д, 2CH <sub>3</sub> в R); 1,46 (2H, м, CH <sub>2</sub> в R); 1,65 (1H, м, CH в R); 2,15 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3,50 (1H, т, 4-H); 6,72 (2H, с, NH <sub>2</sub> ); 12,01 (1H, с, NH)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-100 SY (100 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон—гептан, 3 : 5.

Конденсированные производные 4-алкил(циклоалкил)-2-амино-3-циано-4Н-пиранов (Ia—e, IIa—v, IIIa—v, IVa—ж, Va,б). (Общая методика). Смесь 10 ммоль альдегида VIa—и, 0,66 г (10 ммоль) малонитрила и 1 мл (10 ммоль) N-метилморфолина в 15 мл этанола перемешивают 1 мин при 20 °С, после чего добавляют 10 ммоль соответствующего соединения VII—XI и выдерживают реакционную смесь 12 ч при той же температуре. Образовавшийся кристаллический осадок продукта отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Украины (код ЭК 1170) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32012a).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kandeel Z. E., Farag A. M., Shaaban M. R., Elnagdi M. H. // *Heteroat. Chem.* — 1996. — Vol. 7, N 1. — P. 35; C. A. — 1996. — Vol. 124. — 289214.
2. Дяченко В. Д., Нестеров В. Н., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // *ХГС.* — 1997. — № 6. — С. 785.

Луганский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко, Луганск 348011, Украина

Поступило в редакцию 08.06.98  
После доработки 16.11.98

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117813, Россия  
e-mail: vpl@sacr.ioc.ac.ru