

Я. С. Каюков, О. Е. Насакин, Я. Г. Урман,
В. Н. Хрусталеv, В. Н. Нестеров, М. Ю. Антипин,
А. Н. Лыщиков, П. М. Лукин

ДВА НАПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АРИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-3,3,4,4- ТЕТРАКАРБОНИТРИЛОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

При взаимодействии 2-арил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилов со спиртами, тиолами, оксимами кетонов в зависимости от условий проведения реакции образуются 3-амино-4-арил-1,1-ди[R-окси(тио)]-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы и 2-арил-5,6-диалкилпиридин-3,4-дикарбонитрилы.

Ранее нами было обнаружено, что 2,5-диарилпирролидин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы [1—4] способны к разнообразным химическим превращениям благодаря присущей им кольчато-цепной изомерии. С этой точки зрения представляют определенный интерес недавно нами полученные 1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы (I) [5]. Строение соединений I позволяет предположить возможность существования для них также кольчато-цепной изомерии. Сопоставляя реакционную способность соединений I и 2,5-диарилпирролидин-3,3,4,4-тетракарбонитрилов, мы обнаружили, что в противоположность последним соединения I с метиловым спиртом в присутствии метилата натрия образуют продукты присоединения по цианогруппам — 3-амино-4-арил-1,1-диметокси-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы (XI). На основании рентгеноструктурного исследования монокристалла соединения XIa (рис. 1) можно заключить, что первичная атака метоксиданиона при образовании соединений XI происходит по наименее стерически затрудненной цианогруппе. Аналогично при взаимодействии соединений I с этиленгликолем, этиловым спиртом, этантиолом, бутантиолом, оксимами ацетона, метилэтилкетона и циклопентанона в присутствии каталитических количеств соответствующих алкоголятов, тиолятов, оксиматов натрия были получены продукты присоединения по цианогруппам XII—XVIII. Замечено, что при использовании этилового спирта соединения XII образуются с невысоким выходом. Некоторые из соединений I образуют, наряду с соединениями XII, 2-арил-5,6-диалкилпиридин-3,4-дикарбонитрилы (XX). При повышении температуры и увеличения количества этилата натрия единственным продуктом в некоторых случаях оказываются соединения XX. Расширить круг соединений XX можно при использовании изопропилоата натрия в изопропиловом спирте и этилата натрия в диметилсульфоксиде. Нам удалось выделить промежуточно образующиеся 3,4-диалкил-6-арил-1,1,2,2-тетрациано-5-аза-3,5-гексациениды натрия (XIXв,ж), которые с высоким выходом превращаются в соединения XXв,ж при нагревании их в 1,4-диоксане. О строении солей XIXв,ж можно судить на основании данных ИК спектров (табл. 4), а также по их способности к превращениям в исходные соединения в воде. В ИК спектрах солей XIXв,ж наиболее информативным является наличие характерных полос поглощения аниона дицианометана в области 2140...2195 см⁻¹ [6].

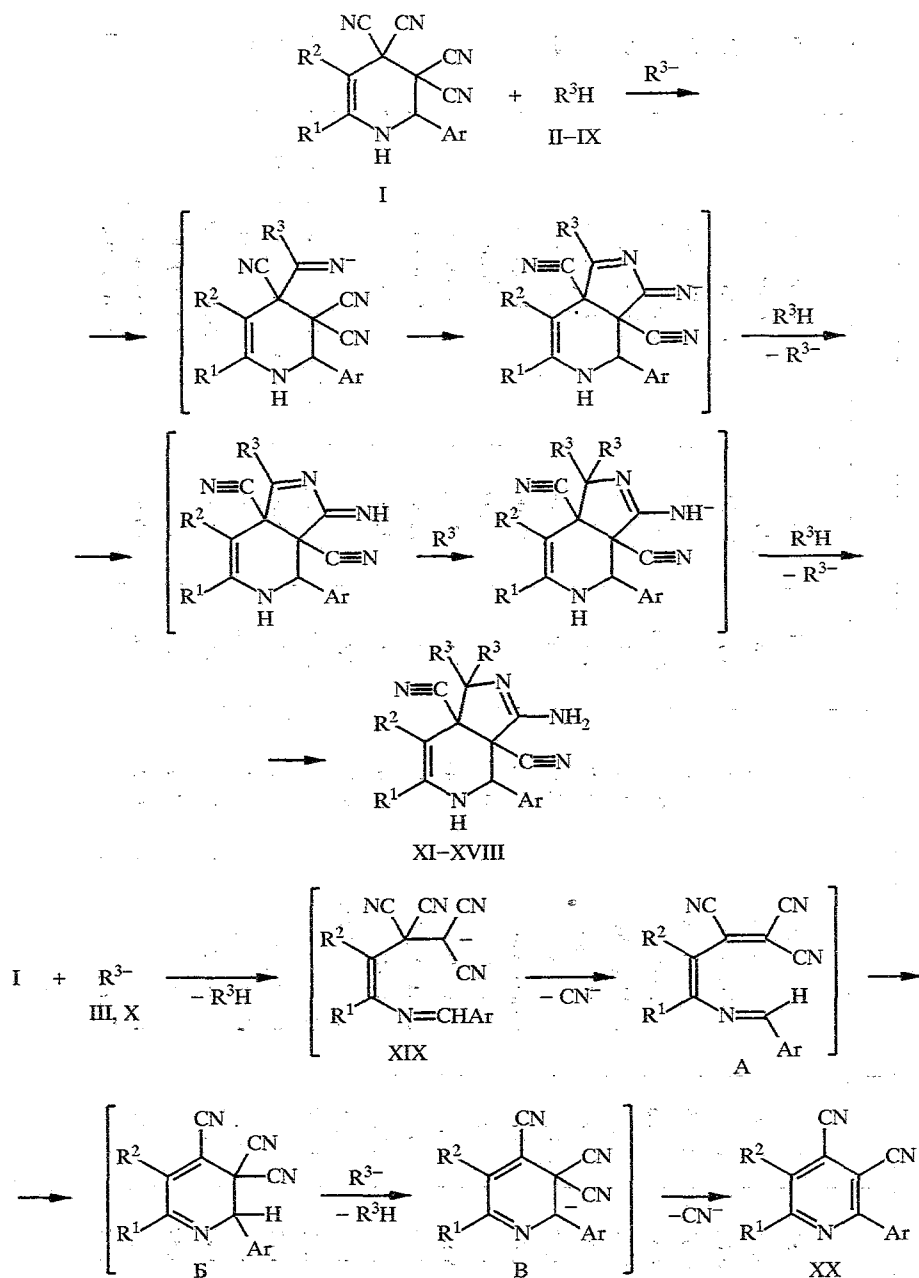
Обнаружено, что образованию пиридинов XX способствует наличие электронодонорных групп в арильном заместителе. Это позволяет предположить, что формирование пиридинового кольца происходит, скорее

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	T _{пл} (разл.), °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Растворитель для перекристаллизации	Выход, %
		C	H	N		C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XIa	186...187	72,87	4,85	22,28	C ₂₁ H ₂₃ N ₅ O ₂	66,83	6,14	18,56	1,4-Диоксан	81
XIб	>180	71,12	4,62	24,26	C ₂₀ H ₂₁ N ₅ O ₂	66,10	5,83	19,27	ДМФА—вода	85
XIв	169...170	70,42	4,10	25,48	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	64,94	6,02	19,93	1,4-Диоксан	83
XIг	176...178	72,25	4,40	23,35	C ₁₈ H ₁₉ N ₅ O ₂	64,08	5,68	20,76	1,4-Диоксан	91
XId	168...174	72,37	5,48	22,15	C ₂₁ H ₂₅ N ₅ O ₂	66,47	6,64	18,46	1,4-Диоксан	67
XIж	138...139	72,42	5,51	22,07	C ₂₂ H ₂₅ N ₅ O ₃	64,85	6,18	17,18	1,4-Диоксан	79
XIи	>110	67,25	4,31	23,17	C ₂₀ H ₂₃ N ₅ O ₃	62,99	6,08	18,36	1,4-Диоксан	65
XIм	>150	69,92	4,99	20,31	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	62,11	5,76	19,06	1,4-Диоксан	81
XIIa	205...207	68,15	4,81	17,11	C ₂₃ H ₂₇ N ₅ O ₂	68,13	6,71	17,27	1,4-Диоксан	24
XIIг	160...164	65,56	4,22	19,02	C ₂₀ H ₂₃ N ₅ O ₂	65,74	6,34	19,16	1,4-Диоксан	24
XIIе	165...167	67,64	4,04	21,07	C ₂₃ H ₂₉ N ₅ O ₂	67,79	7,17	17,18	1,4-Диоксан	42
XIIи	>135	64,46	6,52	16,97	C ₂₂ H ₂₇ N ₅ O ₃	64,53	6,65	17,10	1,4-Диоксан	18
XIIIa	244...248	64,06	3,52	18,51	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O ₂	67,18	5,64	18,65	ДМФА—вода	76
XIIIв	>240	65,18	5,33	19,88	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ O ₂	65,32	5,48	20,05	ДМФА—вода	71
XIIIг	>240	64,32	4,97	20,66	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₂	64,47	5,11	20,88	ДМФА—вода	81
XIVa	162...163	64,19	5,21	19,20	C ₂₅ H ₂₉ N ₇ O ₂	64,34	6,36	21,34	1,4-Диоксан	22

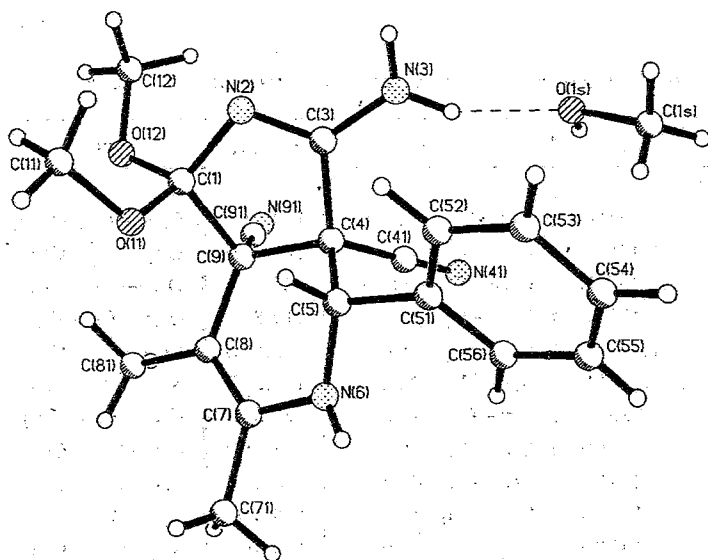
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XIVr	>110	62,85	5,87	23,17	$C_{22}H_{25}N_7O_2$	62,99	6,01	23,37	1,4-Диоксан	26
XVa	154...155	66,37	5,78	19,96	$C_{27}H_{33}N_7O_2$	66,51	6,82	20,11	1,4-Диоксан	28
XVb	147...150	64,92	6,61	21,07	$C_{25}H_{31}N_7O_2$	65,06	6,77	21,24	1,4-Диоксан	24
XVr	136...140	64,24	6,31	21,15	$C_{24}H_{29}N_7O_2$	64,41	6,53	21,29	1,4-Диоксан	35
XVIa	110...112	67,94	4,37	20,03	$C_{29}H_{33}N_7O_2$	68,08	6,50	19,16	2-Процанол	19
XVIa	168...170	65,48	7,07	14,04	$C_{27}H_{35}N_5S_2$	65,68	7,14	14,18	2-Процанол	81
XVIIb	148...150	64,08	7,04	14,84	$C_{25}H_{33}N_5S_2$	64,20	7,11	14,98	2-Процанол	74
XVIIr	143...148	63,41	4,72	15,29	$C_{24}H_{31}N_5S_2$	63,54	6,89	15,44	2-Процанол	80
XVIIa	209...211	63,95	6,01	15,86	$C_{29}H_{27}N_5S_2$	63,12	6,22	16,00	2-Процанол	84
XVIIIb	193...194	61,11	5,99	16,87	$C_{21}H_{25}N_5S_2$	61,28	6,12	17,02	2-Процанол	72
XVIIIr	177...179	60,31	5,65	16,56	$C_{20}H_{23}N_5S_2$	60,42	5,83	17,62	2-Процанол	87
XVIIIи	188...190	59,71	5,65	16,56	$C_{22}H_{27}N_5OS_2$	59,84	6,16	15,86	2-Процанол	80
XIXb	68...70	62,21	3,87	22,55	$C_{17}H_{12}N_5Na$	66,01	3,91	22,64	—	51
XIXж	>40	62,46	4,32	18,98	$C_{20}H_{16}N_5NaO$	65,75	4,41	19,17	—	80
XXa	149...150*	78,67	4,87	16,04	$C_{17}H_{13}N_3$	78,74	5,05	16,20	2-Процанол—вода (1 : 1)	18
XXb	121...122*	77,17	4,67	17,84	$C_{15}H_{11}N_3$	77,28	4,75	18,01	2-Процанол—вода (1 : 1)	8
XXж	168...170*	74,55	5,15	14,56	$C_{18}H_{15}N_3O$	74,72	5,23	14,52	2-Процанол	38
XXи	133...135*	72,83	4,84	15,86	$C_{17}H_{12}N_3$	72,99	4,97	15,96	2-Процанол	19
XXл	175...176*	60,26	3,42	12,35	$C_{17}H_{12}N_3Br$	60,37	3,58	12,42	2-Процанол	12
XXм	160...161*	72,14	4,37	16,74	$C_{15}H_{11}N_3O$	72,27	4,45	16,86	2-Процанол	11
XXн	187...189*	74,57	5,17	14,34	$C_{18}H_{15}N_3O$	74,72	5,23	14,52	2-Процанол	20

* Плавится без разложения.



XI-XVIII	R ¹	R ²	Ar	XI-XVIII	R ¹	R ²	Ar
a	(CH ₂) ₄		C ₆ H ₅	ж	(CH ₂) ₄		<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄
б	(CH ₂) ₃		C ₆ H ₅	и	CH ₃	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄
в	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	к	CH ₃	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄
г	CH ₃	H	C ₆ H ₅	л	(CH ₂) ₄		<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄
д	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	м	(CH ₂) ₄		2-Fu
е	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	н	(CH ₂) ₄		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄

II, XI R³ = CH₃O; III, XII R³ = C₂H₅O; IV, XIII R³ + R³ = OCH₂CH₂O;
 V, XIV R³ = (CH₃)₂C = NO; VI, XV R³ = C₂H₅(CH₃)C = NO; VII, XVI R³ = (CH₂)₄C = NO;
 VIII, XVII R³ = C₄H₉S; IX, XVIII R³ = C₂H₅S; X R³ = *i*-C₃H₇O



Молекулярная структура 3-амино-1,1-диметокси-6,7-тетраметилён-4-фенил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрила (XIa)

Таблица 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соединения XIa

Атом	x	y	z	U_{eq}
O(11)	-363(2)	9474(1)	13612(1)	25(1)
O(12)	-3186(2)	9221(1)	13641(1)	28(1)
N(2)	-795(2)	9298(1)	11731(1)	20(1)
N(3)	814(2)	8502(2)	9983(2)	22(1)
N(6)	2198(2)	6671(2)	13316(2)	20(1)
N(41)	116(2)	5424(1)	11399(2)	25(1)
N(91)	-4035(2)	6494(2)	13431(2)	29(1)
C(1)	-1401(3)	8962(2)	13055(2)	19(1)
C(3)	94(2)	8469(2)	11193(2)	16(1)
C(4)	382(2)	7425(2)	12084(2)	15(1)
C(41)	236(2)	6296(2)	11701(2)	16(1)
C(5)	2221(2)	7545(2)	12277(2)	16(1)
C(51)	3864(2)	7420(2)	11165(2)	19(1)
C(52)	4690(3)	8407(2)	10334(2)	30(1)
C(53)	6277(3)	8321(2)	9382(2)	38(1)
C(54)	7075(3)	7253(2)	9252(2)	30(1)
C(55)	6241(3)	6272(2)	10055(2)	27(1)
C(56)	4640(3)	6349(2)	11004(2)	22(1)
C(7)	814(3)	6681(2)	14436(2)	18(1)
C(71)	1257(3)	6116(2)	15544(2)	29(1)
C(8)	-767(2)	7125(2)	14486(2)	18(1)
C(81)	-2313(3)	7125(2)	15663(2)	27(1)
C(9)	-1130(2)	7593(2)	13310(2)	16(1)
C(91)	-2781(2)	7000(2)	13351(2)	19(1)
C(11)	-546(4)	10709(2)	13574(2)	37(1)
C(12)	-4246(4)	9640(3)	12913(3)	51(1)
O(1S)	1746(2)	6734(2)	8494(2)	40(1)
C(1S)	3512(3)	6566(2)	7762(2)	35(1)

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения XIX

Связь	λ , Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(11)—C(1)	1,404(2)	C(1)—O(11)—C(11)	114,4(2)	C(1)—O(12)—C(12)	119,3(2)
O(11)—C(11)	1,435(3)	C(3)—N(2)—C(1)	110,4(2)	C(7)—N(6)—C(5)	118,0(2)
O(12)—C(1)	1,403(2)	O(12)—C(1)—O(11)	107,6(2)	O(12)—C(1)—N(2)	113,6(2)
O(12)—C(12)	1,417(3)	O(11)—C(1)—N(2)	112,8(2)	O(12)—C(1)—C(9)	110,3(2)
N(2)—C(3)	1,297(2)	O(11)—C(1)—C(9)	105,8(2)	N(2)—C(1)—C(9)	106,4(1)
N(2)—C(1)	1,444(2)	N(2)—C(3)—N(3)	125,3(2)	N(2)—C(3)—C(4)	114,3(2)
N(3)—C(3)	1,326(2)	N(3)—C(3)—C(4)	120,3(2)	C(41)—C(4)—C(3)	113,3(2)
N(6)—C(7)	1,397(3)	C(41)—C(4)—C(9)	113,1(2)	C(3)—C(4)—C(9)	100,8(1)
N(6)—C(5)	1,448(2)	C(41)—C(4)—C(5)	110,0(2)	C(3)—C(4)—C(5)	111,2(1)
N(41)—C(41)	1,141(2)	C(9)—C(4)—C(5)	108,0(1)	N(41)—C(41)—C(4)	179,5(2)
N(91)—C(91)	1,141(3)	N(6)—C(5)—C(51)	110,0(2)	N(6)—C(5)—C(4)	106,8(1)
N(1)—C(9)	1,595(3)	C(51)—C(5)—C(4)	115,5(2)	C(56)—C(51)—C(52)	118,8(2)
C(3)—C(4)	1,535(2)	C(56)—C(51)—C(5)	121,3(2)	C(52)—C(51)—C(5)	119,8(2)
C(4)—C(41)	1,472(3)	C(53)—C(52)—C(51)	120,4(2)	C(52)—C(53)—C(54)	120,4(2)
C(4)—C(9)	1,564(2)	C(55)—C(54)—C(53)	119,2(2)	C(54)—C(55)—C(56)	120,6(2)
C(4)—C(5)	1,571(3)	C(55)—C(56)—C(51)	120,4(2)	C(8)—C(7)—N(6)	121,9(2)
C(5)—C(51)	1,523(3)	C(8)—C(7)—C(71)	124,2(2)	N(6)—C(7)—C(71)	113,9(2)
C(51)—C(56)	1,388(3)	C(7)—C(8)—C(81)	123,9(2)	C(7)—C(8)—C(9)	120,3(2)
C(51)—C(52)	1,394(3)	C(81)—C(8)—C(9)	115,7(2)	C(91)—C(9)—C(8)	107,9(2)
C(52)—C(53)	1,387(3)	C(91)—C(9)—C(4)	108,1(2)	C(8)—C(9)—C(4)	115,6(2)
C(53)—C(54)	1,389(3)	C(91)—C(9)—C(1)	107,2(2)	C(8)—C(9)—C(1)	116,7(2)
C(54)—C(55)	1,378(3)	C(4)—C(9)—C(1)	100,8(1)	N(91)—C(91)—C(9)	176,1(2)
C(55)—C(56)	1,390(3)				
C(7)—C(8)	1,337(3)				
C(7)—C(71)	1,502(3)				
C(8)—C(81)	1,502(3)				
C(8)—C(9)	1,512(3)				
C(9)—C(91)	1,484(3)				
O(15)—C(15)	1,405(3)				
C(8)—C(81)	1,502(3)				

всего, как электроциклическая реакция в интермедиате А, а не как внутримолекулярное нуклеофильное присоединение в анионе XIX. Элиминирование двух молекул цианистого водорода, возможно, идет по механизму E1cB, так как предполагаемый анион В стабилизирован резонансом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^{13}C — Gemini-300 (Varian) на частоте 75 МГц, стандарт гексаметилдисилоксан. Чистоту синтезированных соединений, а также степень завершения реакций устанавливали методом ТСХ (Silufol UV-254).

3-Амино-4-арил-1,1-диалкокси-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]-пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы (XIX—д,ж,и,м, Ха,г,е,н). Общая методика. К суспензии 5 ммоль нитрила I в 10 мл абсолютного спирта II, III приливают раствор, приготовленный из 0,01 г (0,5 ммоль) металлического натрия и I мл соответствующего спирта II, III. Реакция сопровождается небольшим экзотермическим эффектом. Через 5...15 мин по окончании реакции

ИК спектры (см^{-1}) синтезированных соединений

Соединение	ν (C=N), ν (C=C), δ (NH ₂)	ν (C $\equiv$ N)	ν (N—H)
XIa	1650	2240, 2260	3340, 3400, 3440
XIб	1630, 1665	2260	3340, 3410, 3430
XIв	1620, 1660	2240, 2255	3350, 3380, 3440
XIг	1625, 1630, 1650	2255	3290, 3320, 3400
XIд	1665	2255	3330, 3410, 3430
XIж	1600, 1630, 1655	2255	3343, 3400, 3440
XIи	1630, 1660	2240, 2255	3335, 3410, 3430
XIм	1660	2255	3345, 3375, 3450
XIIa	1665	2255, 2270	3335, 3380
XIIг	1630	2250	3355, 3400
XIIе	1670	2255	3360, 3400
XIIи	1660, 1670	2245	3385, 3465
XIIIa	1630, 1650	2250	3340, 3370, 3430
XIIIв	1625, 1650	2250	3350, 3375, 3410
XIIIг	1630, 1650	2245	3340, 3430
XIVa	1665	2245	3300, 3480
XIVг	1645	2250	3260, 3470
XVa	1660	2250	3300, 3480
XVв	1640, 1660	2250	3260, 3470
XVг	1660	2248	3400, 3480
XVIa	1630, 1640	2250	3340, 3370
XVIIa	1660	2270	3370
XVIIв	1645	2240	3355
XVIIг	1640	2240	3380
XVIIIa	1660, 1670	2250	3340, 3370
XVIIIв	1680	2260	3350
XVIIIг	1600, 1680	2260	3350
XVIIIи	1650	2240, 2260	3390, 3470
XIXв	1710	2140, 2195, 2260	—
XIXж	1700	2138, 2195, 2230	—
XXa	1535	2235	—
XXв	1535	2238	—
XXж	1600	2235	—
XXи	1580	2240	—
XXл	1595	2240	—
XXм	1575	2235	—
XXн	1595	2240	—

(ТСХ) образующийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным изопропиловым спиртом, перекристаллизовывают, сушат в вакууме.

Рентгеноструктурный анализ соединения XIв. Кристаллы соединения XIв, полученные из метанола, триклинные, при 293 К $a = 7,975(2)$, $b = 11,630(2)$, $c = 11,661(2)$ Å, $\alpha = 80,91(1)$, $\beta = 70,21(1)$, $\gamma = 88,62(1)^\circ$, $V = 1004,4(4) \cdot \text{Å}^3$, $d_{\text{выч}} = 1,268 \text{ г/см}^3$, пространственная группа P1, $Z = 2$, $F(000) = 408$. Параметры элементарных ячеек и интенсивности 3971 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC ($\lambda \text{MoK}\alpha$, графитовый мо-

нохроматор; $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\max} = 26,05^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по 3623 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Все атомы водорода объективно выявлены разностными Фурье-синтезами и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0676$ и $R_w = 0,1451$ по всем 3672 независимым отражениям. Все расчеты проведены по программам SHELXTL PLUS. Координаты атомов, длины связей, валентные углы и тепловые параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных.

3-Амино-4-арил-1,1-алкилиденаминоокси-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло-[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы (XIVa,г, XVa,в—г, XVIa) Общая методика. Растворяют в 10 мл абсолютного изопропилового спирта 0,01 г (0,5 ммоль) металлического натрия и 10 ммоль оксима кетона V, VI, VII. К полученной смеси добавляют 5 ммоль нитрила I и перемешивают, контролируя окончание реакции методом ТСХ (5...15 мин). Образующийся осадок отфильтровывают, промывают холодным изопропиловым спиртом, перекристаллизовывают и сушат в вакууме.

3-Амино-4-фенил-1,1-этилендиокси-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло-[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы (XIIIa,в—г). Получают аналогично соединением XIV—XVI, используя 2 мл абсолютного этиленгликоля и 5 ммоль соответствующего нитрила I.

3-Амино-4-арил-1,1-диалкилтио-6,7-диалкил-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло-[3,4-с]-пиридин-3а,7а-дикарбонитрилы (XVIIa,в—г, XVIIIa,в—г,и). Получают аналогично соединением XIV—XVI, используя 5 ммоль нитрила I и 2 мл соответствующего тиола VIII, IX.

3,4-Диалкил-6-арил-1,1,2,2-тетрациано-5-аза-3,5-гексадиениды натрия (XIXв,ж). Растворяют в 3 мл абсолютного этанола 0,12 г (5 ммоль) металлического натрия, удаляют основное количество этанола в вакууме. К полученному остатку добавляют 10 мл абсолютного диэтилового эфира, затем при перемешивании 5 ммоль нитрила Iв,ж. Практически непосредственно после растворения реагентов начинается образование нового осадка. Отфильтровывают осадок, промывают диэтиловым эфиром, сушат в вакууме над фосфорным ангидридом.

Взаимодействие 3,4-диалкил-6-арил-1,1,2,2-тетрациано-5-аза-3,5-гексадиенидов натрия (XIXв,ж) с водой. К суспензии 1 ммоль соли XIXв,ж в 10 мл этилацетата добавляют 3 мл воды, встряхивают до растворения соли, отделяют органический слой, промывают дистиллированной водой, сушат сульфатом магния. Затем отгоняют этилацетат, к остатку добавляют изопропиловый спирт, осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме. Полученные соединения имеют идентичные нитрилам Iв,ж ИК спектры, не дают депрессии температуры плавления. Выход соединений Iв,ж соответственно 56 и 78%.

2-(*n*-Метоксифенил)-6,7-тетраметилпиридин-3,4-дикарбонитрил (XXж). А. Растворяют 0,12 г (5 ммоль) металлического натрия в 10 мл абсолютного этанола и к полученному раствору добавляют в одну порцию 1,72 г (5 ммоль) нитрила Iж, быстро нагревают до кипения, дают самопроизвольно охладиться до комнатной температуры, выдерживают 2 ч, добавляют 1 мл воды и через 30 мин отфильтровывают. Очистку продукта проводят сначала перекристаллизацией из изопропилового спирта, а затем возгонкой под вакуумом. Получают 0,56 г (38%) бесцветного кристаллического вещества. Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- D_6): $\text{C}_{(2)}$ 162,49; $\text{C}_{(3)}$ 105,62; $\text{C}_{(4)}$ 125,87; $\text{C}_{(5)}$ 134,43; $\text{C}_{(6)}$ 164,44; $\text{C}(\text{CN})$ 114,37; 116,56; $\text{C}(\text{CH}_2)$ 22,27; 22,61; 27,98; 33,99; $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 123,75; 114,75; 131,41; 158,39 м.д.

Б. Получают аналогично, используя 10 мл изопропилового спирта. Выход продукта XXж 0,48 г (32%).

В. Растворяют в 3 мл абсолютного этанола 0,12 г (5 ммоль) металлического натрия, упаривают избыток этанола в токе сухого азота, добавляют 10 мл абсолютного диметилсульфоксида и 1,72 г (5 ммоль) нитрила Iж, нагревают до 70 °С, дают остыть, добавляют 2 мл воды, выдерживают 2 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, сушат, очищают возгонкой в вакууме. Получают 0,76 г (51,7%) вещества XXж.

Г. Растворяют в 3 мл абсолютного 1,4-диоксана 0,36 г (1 ммоль) соли XIXж, нагревают до 70 °С, охлаждают, выдерживают 2 ч, добавляют 0,5 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме. Получают 0,21 г (73%) соединения XXж.

2-Арил-5,6-диалкилпиридин-3,4-дикарбонитрилы (XXи,л,н). Получают аналогично пиридину XIXж по методу Б, используя 5 ммоль соответствующего нитрила I.

5,6-Диалкил-2-арилпиридин-3,4-дикарбонитрилы (XXа,в,м). Получают аналогично соединению XIXж по методу В, используя 5 ммоль соответствующего нитрила I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х., Тафеевко В. А., Шарбатян П. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1325.
2. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Тафеевко В. А., Булай А. Х., Медведев С. В. // ХГС. — 1992. — № 10. — С. 1325.
3. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Тафеевко В. А. // ХГС. — 1992. — № 11. — С. 1472.
4. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 42.
5. Казюков Я. С., Насакин О. Е., Урман Я. Г., Хрусталева В. Н., Нестеров В. Н., Антипин М. Ю., Лыщиков А. Н., Лукин П. М. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1395.
6. Looney C. E., Downing J. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80, N 11. — P. 2840.

Чувашский государственный университет,
Чебоксары 428015

Поступило в редакцию 27.08.96