

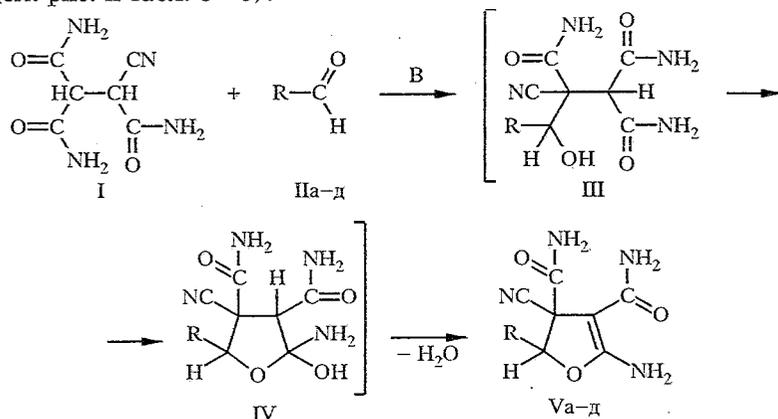
О. Е. Насакин, В. В. Павлов, А. Н. Лыщиков, П. М. Лукин,  
В. Н. Хрусталеv, Ю. Т. Стручков, М. Ю. Антипин

**1,1,2-ТРИКАРБАМОИЛ-2-ЦИАНОЭТАН  
В ПРОЦЕССАХ КОНДЕНСАЦИИ С АЛЬДЕГИДАМИ**

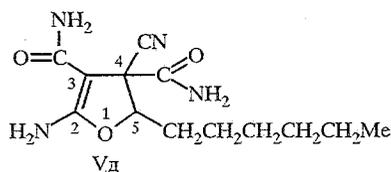
Взаимодействием 1,1,2-трикарбамоил-2-цианоэтана с карбонильными соединениями в присутствии каталитических количеств триэтиламина в водной среде синтезированы 5-алкил-2-амино-3,4-дикарбамоил-4-циано-4,5-дигидрофураны. Структура дигидрофурана Vб была доказана рентгеноструктурным исследованием монокристалла.

Ранее сообщалось о синтезе 1,1,2-трикарбамоил-2-цианоэтана (I) гидролизом симметричного тетрацианоэтана в присутствии пировиноградной кислоты (III). Соединение I, являющееся СН-кислотой, включает в себе широчайшие синтетические перспективы, связанные с возможностями внутримолекулярных циклизаций как по амидным фрагментам, так и по цианогруппе.

В качестве простейших объектов для изучения превращений триамида I нами были выбраны карбонильные соединения и их азотистые производные — азометины. Являясь, по-видимому, довольно слабой СН-кислотой, а также вследствие плохой растворимости, соединение I с карбонильными соединениями при их смешении в растворителе не реагирует. Однако использование каталитического количества основания позволило вовлечь триамидоэтан I во взаимодействие с альдегидами II. В результате реакции в водном ацетонитриле или водном изопропиловом спирте, проходящей, вероятно, через интермедиаты III и IV, были выделены 5-алкил-2-амино-3,4-дикарбамоил-4-циано-4,5-дигидрофураны (Va—д). Строение дигидрофурана Vб установлено с помощью рентгеноструктурного исследования монокристалла (см. рис. и табл. 3—5).



Данные спектра ЯМР <sup>13</sup>C дигидрофурана Vд согласуются с предложенной структурой.



Vд δ, м. д.: C<sub>(2)</sub> 169,83; C<sub>(3)</sub> 79,64; C<sub>(4)</sub> 58,96; C<sub>(5)</sub> 84,96; C(CN) 117,58; C(CONH<sub>2</sub>) 166,72;  
166,84; C(CH<sub>2</sub>) 32,32; 31,22; 28,44; 84,80; 22,18; C(CH<sub>3</sub>) 14,12

Характеристики 5-алкил-2-амино-3,4-дикарбамоил-4-циано-4,5-дигидрофуранов Va—д

Соединение	R	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (растворитель)	Выход, %
Va	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	195...200 (разл.) (из CH <sub>3</sub> CN—H <sub>2</sub> O, 1 : 1)	58
Vб	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	188...190 (из H <sub>2</sub> O)	26
Vв	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	168...170 (из H <sub>2</sub> O)	22
Vг	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	156...158 (из H <sub>2</sub> O)	22
Vд	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	171...173 (из CH <sub>3</sub> CN—H <sub>2</sub> O, 1 : 4)	12

Результаты ИК и масс-спектрометрии (табл. 2) соединений Va,в,г согласуются со спектральными данными соединений Vб,д.

Исходя из строения соединений Va—д мы предполагаем, что описываемое взаимодействие осуществляется через нуклеофильное присоединение триаида I по карбонильной группе более сильным СН-кислотным центром. Далее аддукт III внутримолекулярно циклизуется с участием одной из терминальных карбамоильных групп с образованием тетрагидрофурана IV. Этот процесс сходен с гидролизом амидов, но в данном случае стабилизация путём элиминирования воды в дигидрофуран V, по-видимому, более предпочтительна, чем образование соответствующего лактона.

Как и следовало ожидать, альдегиды вступают в эту реакцию легче, чем кетоны, с которыми не удалось выделить целевые соединения — большинство реакций с ними приводят к смолообразным массам, не поддающимся идентификации.

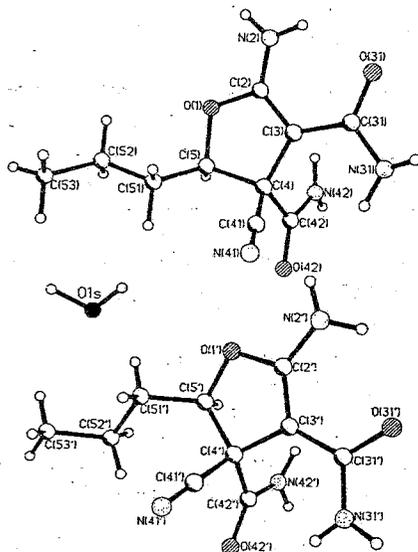
Стадия образования аддукта III проходит довольно быстро: исходные вещества растворяются в течение нескольких минут и не обнаруживаются в реакционной массе. Процессы циклизации и элиминирования воды,

Таблица 2

Параметры ИК и масс-спектров дигидрофуранов Va—д

Соединение	ИК спектры, см <sup>-1</sup>					Масс-спектры*, $m/z$ (относительная интенсивность, %)
	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
Va	3415, 3310, 3200	2254	1675, 1645	1630, 1625	1595	210 (2), 193 (9), 183 (11), 167 (19), 165 (96), 150 (11), 149 (23), 140 (11), 122 (48), 52 (52), 44 (100)
Vб	3430, 3310, 3200	2250	1675, 1645	1625, 1615	1575	238 (2), 236 (85), 219 (9), 193 (24), 166 (12), 165 (11), 135 (15), 121 (13), 79 (17), 55 (23), 44 (100)
Vв	3470, 3420, 3315, 3210	2255	1675, 1650	1615, 1600	1575	238 (0,5), 221 (4), 211 (3), 196 (4), 195 (10), 194 (55), 160 (27), 151 (23), 135 (21), 123 (13), 43 (100)
Vг	3440, 3330, 3270	2250	1675, 1645	1615, 1610	1585	252 (1), 225 (2), 209 (15), 208 (100), 191 (9), 174 (18), 165 (32), 148 (7), 106 (8), 79 (11), 55 (9)
Vд	3445, 3330, 3260, 3170	2250	1675, 1650	1625, 1610	1585	280 (0,5), 257 (6), 238 (15), 237 (20), 221 (33), 145 (77), 194 (100), 180 (31), 164 (73), 163 (61), 123 (81)

\* Приведены пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных осколочных ионов.



Независимая часть кристаллической структуры соединения V6

по-видимому, происходят медленно. Соединения V6—д выкристаллизовывались в течение 14...20 дней с образованием большого количества смолообразных продуктов разложения. Эти факты, по нашему мнению, определяют низкие выходы дигидрофуранов V.

Взаимодействие этана I с шиффовыми основаниями, обладающими основными свойствами, протекает легко без использования катализатора (триэтиламина), однако в итоге азотсодержащие гетероциклы не были получены, а были выделены дигидрофураны V. Вероятно, в условиях проведения реакции происходит гидролиз азометиновых соединений, а выделяющийся амин катализирует взаимодействие триамида I с образующимся при гидролизе альдегидом. Пробы смешения этих соединений с дигидрофуранами V, полученными из альдегидов, не дают депрессии температуры плавления.

Таблица 3

Длины связей в молекуле V6

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1)—C(2)	1,353(5)	N(42')—C(42')	1,319(5)	C(1)—C(52)	1,529(6)
O(31)—C(31)	1,255(5)	C(3')—C(4')	1,511(5)	O(1')—C(2')	1,354(5)
N(2)—C(2)	1,306(5)	C(4')—C(5')	1,571(5)	O(31')—C(31')	1,254(5)
N(41)—C(41)	1,142(5)	C(4')—C(42')	1,549(5)	N(2')—C(2')	1,328(5)
C(2)—C(3)	1,376(5)	C(51')—C(52')	1,523(6)	N(41')—C(41')	1,141(5)
C(3)—C(31)	1,438(5)	O(1)—C(5)	1,450(5)	C(2')—C(3')	1,363(6)
C(4)—C(41)	1,478(6)	O(42)—C(42)	1,236(5)	C(3')—C(31')	1,431(6)
C(5)—C(51)	1,493(6)	N(31)—C(31)	1,343(5)	C(4')—C(41')	1,484(5)
C(52)—C(53)	1,513(6)	N(42)—C(42)	1,301(5)	C(5')—C(51')	1,504(5)
O(1')—C(5')	1,453(5)	C(3)—C(4)	1,504(5)	C(52')—C(53')	1,509(7)
O(42')—C(42')	1,220(5)	C(4)—C(5)	1,587(5)		
N(31')—C(31')	1,336(5)	C(4)—C(42)	1,556(5)		

Таблица 4

## Валентные углы молекулы Вб

Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
C(2)—O(1)—C(5)	109,8(3)	O(1)—C(2)—N(2)	116,8(3)
O(1)—C(2)—C(3)	113,5(3)	N(2)—C(2)—C(3)	129,7(3)
C(2)—C(3)—C(4)	109,3(3)	C(2)—C(3)—C(31)	122,0(3)
C(4)—C(3)—C(31)	128,7(3)	C(3)—C(4)—C(5)	101,6(3)
C(3)—C(4)—C(41)	111,8(3)	C(5)—C(4)—C(41)	111,1(3)
C(3)—C(4)—C(42)	114,9(3)	C(5)—C(4)—C(42)	107,4(3)
C(41)—C(4)—C(42)	109,7(3)	O(1)—C(5)—C(4)	105,6(3)
O(1)—C(5)—C(51)	109,6(3)	C(4)—C(5)—C(51)	116,0(3)
O(31)—C(31)—N(31)	121,0(3)	O(31)—C(31)—C(3)	119,9(3)
N(31)—C(31)—C(3)	119,1(3)	N(41)—C(41)—C(4)	176,2(4)
O(42)—C(42)—N(42)	125,1(3)	O(42)—C(42)—C(4)	119,5(3)
N(42)—C(42)—C(4)	115,4(3)	C(5)—C(51)—C(52)	113,8(3)
C(51)—C(52)—C(53)	112,4(4)	C(2')—O(1')—C(5')	108,6(3)
O(1')—C(2')—N(2')	115,0(3)	O(1')—C(2')—C(3')	113,7(3)
N(2')—C(2')—C(3')	131,3(4)	C(2')—C(3')—C(4')	109,0(3)
C(2')—C(3')—C(31)	123,6(4)	C(4')—C(3')—C(31')	127,3(3)
C(3')—C(4')—C(5')	100,9(3)	C(3')—C(4')—C(41')	109,9(3)
C(5')—C(4')—C(41')	111,4(3)	C(3')—C(4')—C(42')	114,8(3)
C(5')—C(4')—C(42')	112,9(3)	C(41')—C(4')—C(42')	106,9(3)
C(1')—C(5')—C(4')	105,4(3)	O(1')—C(5')—C(51')	108,6(3)
C(4')—C(5')—C(51')	117,6(3)	O(31')—C(31')—N(31')	119,7(4)
O(31')—C(31')—C(3')	121,3(4)	N(31')—C(31')—C(3')	119,0(3)
N(41')—C(41')—C(4')	176,8(4)	O(42')—C(42')—N(42')	112,0(4)
O(42')—C(42')—C(4')	119,5(4)	N(42')—C(42')—C(4')	116,3(3)
C(5')—C(51')—C(52')	114,0(3)	C(51')—C(52')—C(53')	112,0(4)

Таблица 5

Координаты атомов молекулы Вб ( $\times 10^4$ )

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
O(1)	3664(2)	1432(3)	6468(1)	O(1')	5877(2)	1477(3)	6033(1)
O(31)	5695(2)	1734(3)	7307(1)	O(31')	4949(2)	1689(3)	4958(1)
O(42)	2042(2)	4404(3)	7159(1)	O(42')	7569(2)	5058(3)	5444(1)
N(2)	4966(2)	331(3)	6729(1)	N(2')	4940(3)	308(3)	5629(1)
N(31)	5021(3)	3772(3)	7452(1)	N(31')	5800(3)	3647(3)	4917(1)
N(41)	4106(3)	5842(4)	6729(1)	N(41')	5362(3)	5615(4)	5805(1)
N(42)	2485(3)	2291(3)	7331(1)	N(42')	8062(2)	2875(3)	5430(1)
C(2)	4367(3)	1381(4)	6731(1)	C(2')	5519(3)	1382(4)	5692(1)
C(3)	4333(3)	2470(4)	6964(1)	C(3')	5808(3)	2427(4)	5473(1)
C(4)	3468(3)	3374(4)	6863(1)	C(4')	6431(3)	3416(4)	5690(1)
C(5)	3065(3)	2654(4)	6508(1)	C(5')	6599(3)	2582(4)	6047(1)
C(31)	5054(3)	2642(4)	7249(1)	C(31')	5498(3)	2563(4)	5105(1)
C(41)	3798(3)	4781(4)	6787(1)	C(41')	5848(3)	4674(4)	5760(1)
C(42)	2592(3)	3394(4)	7141(1)	C(42')	7425(3)	3858(4)	5509(1)
C(51)	3119(3)	3476(4)	6170(1)	C(51')	6475(3)	3322(4)	6400(1)
C(52)	2724(3)	2733(4)	5836(1)	C(52')	7306(3)	4338(4)	6480(1)
C(53)	2824(4)	3575(5)	5496(1)	C(53')	7147(4)	5056(5)	6836(1)
O(1S)	4901(3)	-2001(3)	6245(1)				

Данные элементного анализа дигидрофуранов Va—д

Соединение	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	С	Н	N		С	Н	N
Va	45,77	4,83	26,53	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	45,71	4,79	26,66
Vб	50,37	5,82	23,55	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	50,41	5,9	23,52
Vв	50,43	5,98	23,47	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	50,41	5,92	23,52
Vг	52,45	6,46	22,15	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	52,37	6,39	22,21
Vд	55,74	7,23	19,85	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	55,70	7,19	19,99

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за чистотой синтезированных соединений и ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках типа Silufol UV-254, проявитель — пары йода. ИК спектры записаны на приборе UR-20 для суспензии в вазелиновом масле. Масс-спектры получены на приборе МХ-1321А при энергии ионизации 70 эВ.

Результаты элементного анализа (табл. 6) соответствуют рассчитанным величинам.

Рентгеноструктурные исследования проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex-P2<sub>1</sub>, (–90 °С, λMoKα, β-фильтр, θ/2θ-сканирование, θ<sub>max</sub> = 27°).

2-Амино-3,4-дикарбамоил-5-метил-4-циано-4,5-дигидрофуран (Va). К раствору 2 г (4,5 ммоль) уксусного альдегида в 7 мл смеси ацетонитрил—вода в соотношении 2:1 добавляют 0,5 г (2,7 ммоль) 1,1,2-трикарбамоил-2-цианэтана I и затем 0,12 г (1 ммоль) триэтиламина. Перемешивают реакционную смесь до полного растворения исходных веществ. Через 20 мин после растворения выпадает осадок, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил—вода, 1:1. Получают 0,33 г (58%) соединения Va (табл. 1).

5-Алкил-2-амино-3,4-дикарбамоил-4-циано-4,5-дигидрофураны (Vб—д). К раствору 12 ммоль соответствующего карбонильного соединения IIб—д в 25 мл смеси ацетонитрил—вода в соотношении 1:1 добавляют в один прием 10 ммоль соединения I и при перемешивании около 1,5 ммоль триэтиламина. Перемешивают до полного растворения соединения I в реакционной смеси. Выдерживают реакционную смесь почти до полного испарения растворителя (15...20 сут). Остаток промывают изопропиловым спиртом, отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход и температуры плавления приведены в табл. 1.

Основные кристаллографические данные:  $a = 13,340(7)$ ,  $b = 9,832(4)$ ,  $c = 37,04(2)$  Å,  $V = 4858(4)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{вдч}} = 1,352$  г/см<sup>3</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Пространственная группа Pbc<sub>2</sub>,  $Z = 16$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. В разностном синтезе Фурье выявлена сольватация молекулы воды. Атомы водорода, локализованные объективно в разностном синтезе Фурье, включены в уточнение с фиксированными тепловыми ( $U_{\text{изо}} = 0,04$  Å<sup>2</sup>) параметрами. Окончательные факторы расходимости  $R = 0,05$  и  $R_w = 0,061$  по 1976 независимым отражениям с  $I > 3\sigma(I)$ . Молекула изображена на рисунке, длины связей и валентные углы приведены в табл. 3 и 4, координаты атомов — в табл. 5. (Указанные величины и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных.)

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК РФ по высшему образованию, научно-техническая программа «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.

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

Поступило в редакцию 23.01.96

Институт элементоорганических  
соединений РАН, Москва 117813