

И. А. Дорофеев, А. Г. Малькина, Б. А. Трофимов

ЦИАНОАЦЕТИЛЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

29*. НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ОКСАТИОЛАН-2-ОНОВ

Найдены условия проведения реакции 4-алкил-4-гидрокси-2-алкинонитрилов, содержащих объемистые или спироциклические заместители, с системой $KSCN-KHSO_4$, приводящей к 5,5-диалкил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-онам с количественным выходом (для этого потребовалось увеличить продолжительность реакции и использовать 10-кратный избыток гидротииоцианирующей системы по сравнению с известными условиями). 5,5-Диметил-4-цианометил-1,3-оксатиолан-2-он взаимодействует с метанолом в присутствии триэтиламина (20 ± 2 °C), образуя 5,5-диметил-2-[(1-метил-1-метоксикарбонилоксиэтил)]-2-цианометил-4-цианометилен-1,3-дитиолана (выход 90%).

Ключевые слова: 4-алкил-4-гидрокси-2-алкинонитрилы, 5,5-диалкил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-оны, 5,5-диметил-2-(1-метил-1-метоксикарбонилоксиэтил)-2-цианометил-4-цианометилен-1,3-дитиолан, внутримолекулярная циклизация, гидролиз, гидротииоцианирование, тиолиз.

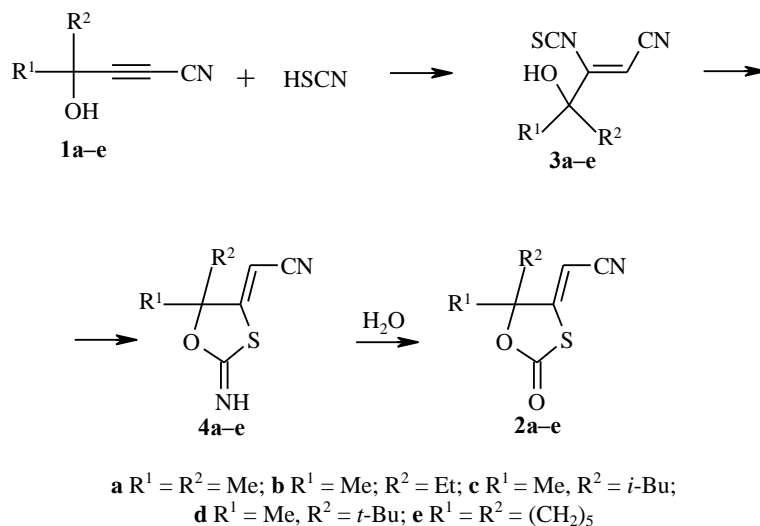
Реакция 4-алкил-4-гидрокси-2-алкинонитрилов **1a,b** с тиоциановой кислотой, генерируемой *in situ* из $KSCN$ и $KHSO_4$, в мягких условиях (мольное соотношение $1:KSCN:KHSO_4$ 1 : 1.1 : 2.2, 20 ± 2 °C, 1 ч, диоксан) приводит к получению 5,5-диалкил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-онов **2a,b** с количественным выходом.

В настоящей работе с целью синтеза 5,5-диалкил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-онов **2** с объемистыми заместителями и спироциклическими фрагментами, предположительно способных элиминировать при пиролизе более устойчивые цианометилентираны, мы проверили применимость этой реакции к 4,4-диалкил-4-гидрокси-2-алкинонитрилам, содержащим изобутильный, *трет*-бутильный и пентаметиленовый заместители. Кроме того, можно было ожидать, что объемистое окружение гидроксильной группы в первичных аддуктах **3** воспрепятствует циклизации и позволит остановить реакцию на стадии присоединения тиоциановой кислоты.

Как и ожидалось, условия реакции гидротииоцианирования зависят от строения исходных алкинонитрилов **1**. Так, при переходе от алкинонитрилов **1a,b** с метильными и этильными заместителями, использованных в этой реакции [2], к алкинонитрилам с объемистыми заместителями **1c,d** или спироциклическими фрагментами **1e** продолжительность реакции резко увеличивается (с 1 до 15 ч). Кроме того,

* Сообщение 28 см. [1].

получить с количественным выходом 5,5-диалкил-4-цианометил-1,3-оксатиолан-2-оны **2c–e** удастся только при 10-кратном и большем мольном избытке гидротиюцианирующей системы (**1c–e**:KSCN:KHSO₄ 1:10:20).



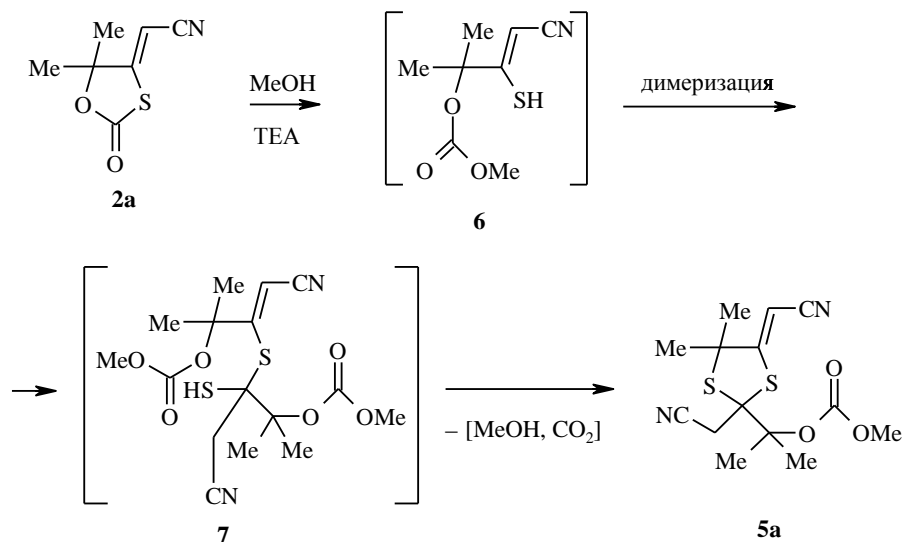
Удивительно, что введение в нитрилы **1** объемистых (**c, d**) или спироциклических (**e**) заместителей не останавливает реакцию на стадии образования промежуточных гидроксیتیоцианатов **3** или 2-имино-1,3-оксатиоланов **4**. И в этом случае, несмотря на очевидные стерические препятствия, внутримолекулярная циклизация и последующий гидролиз интермедиатов **3** и **4** все-таки имеют место, хотя и протекают с гораздо меньшей скоростью и при принципиально ином соотношении реагентов.

Синтезированные 1,3-оксатиолан-2-оны **2c–e** – кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. В их ИК спектрах присутствуют полосы поглощения 3051–3050 (C–H), 2220–2218 (C–C≡N), 1764–1752 (C=O), 1608–1602 (C=C) см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H 1,3-оксатиолан-2-онов **2c–e** наблюдаются синглет олефинового протона в области 5.35–5.38 м. д. и сигналы алкильных протонов, значения химических сдвигов которых приведены в экспериментальной части.

Ранее мы показали [6, 7], что 5,5-диметил-4-цианометил-1,3-оксатиолан-2-он (**2a**) с аминами (первичные, вторичные, аммиак) в метаноле (20±2 °С, 2–5 ч) образует 5,5-диметил-4-цианометил-2-цианометил-[1-метил-1-(карбамоилокси)этил]-1,3-дитиоланы. Оказалось, что тот же 1,3-оксатиолан-2-он **2a** в присутствии триэтиламина (ТЭА) взаимодействует с метанолом (20±2 °С, 5 ч) с образованием 5,5-диметил-2-[(1-метил-1-метоксикарбонилксиэтил)]-2-цианометил-4-цианометил-1,3-дитиолана (**5a**) (выход 90%). По-видимому, на первой стадии под действием ТЭА происходит нуклеофильное раскрытие 1,3-оксатиоланового цикла в соединении **2a** и присоединение метанола с образованием интермедиата **6**, последующая димеризация которого путем присоединения меркапто-

группы одной молекулы к двойной связи второй молекулы приводит к интермедиату **7**. Далее происходит внутримолекулярный тиолиз карбонатной группировки с замыканием 1,3-дитиоланового цикла **5a**.



1,3-Дитиолан **5a** – кристаллическое вещество, растворимое в большинстве органических растворителей. В его ИК спектре содержатся характерные полосы поглощения 3050 (C=CH), 2240 (CH₂-CN), 2205 (C=CH-CN), 1740 (C=O), 1580 (C=C) см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H (DMCO-d₆) присутствует один сигнал олефинового протона в области 5.98 м. д. Химические сдвиги сигналов алкильных протонов приведены в экспериментальной части.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений сняты на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H получены на приборах Jeol FX-90Q (90 МГц) и Bruker DPX-250 (250 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС.

4-Алкил-4-гидрокси-2-алкинонитрилы (1с-е) получены по методу, описанному в работах [8, 9]. Метод получения 1,3-оксатиолан-2-онов **2a,b** описан в работе [2]. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии на Al₂O₃ (элюент хлороформ-бензол-спирт, 20:4:1).

5-изо-Бутил-5-метил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-он (2с). К раствору 2.42 г (25 ммоль) KSCN и 6.80 г (50 ммоль) KHSO₄ в 50 мл воды добавляют в течение 30 мин при 20±2 °С раствор 0.38 г (2.5 ммоль) 4-гидрокси-4,6-диметил-2-гептинонитрила **1с** в 10 мл диоксана. Смесь перемешивают 15 ч. Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. Из фильтрата удаляют основную часть растворителя, добавляют эфир, эфирный раствор промывают водой, сушат MgSO₄. После удаления эфира выделяют 0.44 г (83%) соединения **2с**. Т. пл. 30–32 °С (из эфира). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3051, 2961, 2935, 2874, 2218, 1755, 1608, 1468, 1453, 1383, 1368, 1278, 1208, 1179, 1113, 1053, 969, 943, 877, 795, 671, 645, 627, 587. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J (Гц): 5.35 (1H, с, =CH); 1.84 (1H, м, CH); 1.73–1.90 (2H, д, д, J_{AB} = 14, ³J_{CH-CH₂} = 5.6, ³J = 5.8, CH₂); 1.64 (3H, с, CH₃); 0.99 (3H, д, CH₃); 0.97 (3H, д, CH₃). Найдено, %: С 56.40; Н 6.51; N 6.79; S 15.38. С₁₀H₁₃NO₂S. Вычислено, %: С 56.87; Н 6.16; N 6.63; S 15.16.

5-трет-Бутил-5-метил-4-цианометилен-1,3-оксатиолан-2-он (2d). Из 2.42 г (25 ммоль) KSCN, 6.80 г (50 ммоль) KHSO₄ в 50 мл воды и 0.38 г (2.5 ммоль) 4-гидрокси-4-трет-бутил-2-пентинитрила (**1d**) получают 0.38 г (72%) соединения **2d**. Т. пл. 28–30 °С (из эфира). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050, 2970, 2931, 2876, 2220, 1764, 1599, 1481, 1468, 1399, 1373, 1227, 1115, 1085, 983, 935, 917, 852, 771, 725, 625, 576, 559, 500 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 5.37 (1H, с, =CH); 1.47 (3H, с, CH₃); 1.03 (9H, с, 3CH₃). Найдено, %: С 57.05; Н 5.95; N 7.00; S 14.87. C₁₀H₁₃NO₂S. Вычислено, %: С 56.87; Н 6.16; N 6.63; S 15.16.

2-(2-Оксо-1-окса-3-тиаспиро[4.5]дец-4-илиден)ацетонитрил (2e). Из 2.42 г (25 ммоль) KSCN, 6.80 г (50 ммоль) KHSO₄ в 50 мл воды и 0.50 г (3.6 ммоль) 3-(1-гидрокси-1-циклогексил)-2-пропинитрила **1e** получают 0.64 г (92%) соединения **2e**. Т. пл. 88–90 °С (из эфира). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3051, 2940, 2865, 2218, 1752, 1602, 1444, 1365, 1348, 1282, 1179, 1154, 1112, 1029, 974, 957, 909, 881, 861, 800, 776, 734, 674, 638, 622, 582, 568, 508 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 5.38 (1H, с, =CH); 1.58–2.10 (10H, м, 5CH₂). Найдено, %: С 57.47; Н 5.26; N 6.59; S 14.45. C₁₀H₁₁NO₂S. Вычислено, %: С 57.42; Н 5.22; N 6.70; S 15.31.

5,5-Диметил-2-[(1-метил-1-метоксикарбонилоксиэтил)]-2-цианометил-4-цианометилен-1,3-дитиолан (5a). Раствор 0.17 г (1 ммоль) 1,3-оксатиолан-2-она **2a**, 0.5 г ТЭА в 2 мл метанола перемешивают при 20±2 °С 6 ч и оставляют на ночь. Растворитель удаляют в вакууме, получают 0.15 г (90%) соединения **5a**. Т. пл. 140–142 °С (из эфира). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050, 2990, 2980, 2880, 2240, 2205, 1740, 1580, 1430, 1395, 1380, 1280, 1115, 940, 880, 800, 660, 590, 540. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 5.98 (1H, с, =CH); 3.73 (3H, с, OCH₃); 3.61 (2H, д, CH₂); 1.82 (3H, с, CH₃); 1.78 (3H, с, CH₃); 1.73 (3H, с, CH₃); 1.69 (3H, с, CH₃). Найдено, %: С 50.97; Н 5.26; N 8.65; S 19.45. C₁₄H₁₈N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 51.51; Н 5.56; N 8.58; S 19.67.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 99-03-33128a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Носырева, Л. В. Андриянкова, А. Г. Малькина, А. В. Афонин, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, В печати.
2. А. Г. Малькина, Ю. М. Скворцов, Е. И. Мошевитина, Б. А. Трофимов *ЖОрХ*, **24**, 2454 (1988).
3. Б. А. Трофимов, Ю. М. Скворцов, Е. И. Мошевитина, А. Г. Малькина, В. К. Бельский, *ЖОрХ*, **27**, 1188 (1991).
4. Б. А. Трофимов, А. Г. Малькина, Ю. М. Скворцов, *ЖОрХ*, **29**, 1268 (1993).
5. В. А. Trofimov, A. G. Mal'kina, *Heterocycles*, **51**, 2485 (1999).
6. А. Г. Малькина, Ю. М. Скворцов, Е. И. Мошевитина, В. К. Бельский, Б. А. Трофимов, *ХГС*, 855 (1989).
7. А. Г. Малькина, Ю. М. Скворцов, Е. И. Мошевитина, В. К. Бельский, Б. А. Трофимов, *ХГС*, 335 (1992).
8. S. R. Landor, V. Demetriou, R. Grzeskowiak, D. Pavey, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 129 (1975).
9. Ю. М. Скворцов, А. Г. Малькина, А. Н. Волков, Б. А. Трофимов, Е. Б. Олейникова, И. В. Казин, В. В. Гедымин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 872 (1978).

*Иркутский институт химии СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: nastya@iriokh.irk.ru*

Поступило в редакцию 25.01.2000