

УДК 547.46'052

РЕАКЦИЯ 1-(2-ОКСОЦИКЛОГЕКСИЛ)ЭТАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛА С α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

© 2019 г. В. П. Шевердов^{a,*}, В. В. Давыдова^a, О. Е. Насакин^a, М. А. Марьясов^a,
П. Б. Дороватовский^b, В. Н. Хрусталева^{b,c}

^a Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Московский пр. 15, Чебоксары, 428015 Россия
*e-mail: SheverdovVP@yandex.ru

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

^c Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 6 сентября 2018 г.

После доработки 6 сентября 2018 г.

Принято к печати 17 сентября 2018 г.

Изучены реакции 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с кротоновым и коричным альдегидом, 2-фурилакролеином, 3-фенил-2-пропиналем, 3-бутил-2-пропиналем, 2-фурилакролеином, *R*-(-)-миртеналем. Показано, что эти реакции протекают через стадию образования 8а-гидроксигексагидро-2*H*-хромен-3,3,4,4-тетракарбонитрила с последующим формированием 10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2*H*,4а*H*)-трикарбонитрила. На основании данных рентгеноструктурного анализа сделано предположение о том, что стереохимические особенности продуктов реакций определяются направлением их протекания.

Ключевые слова: 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрил, непредельные альдегиды, *R*-(-)-миртеналь, конфигурация

DOI: 10.1134/S0044460X1903003X

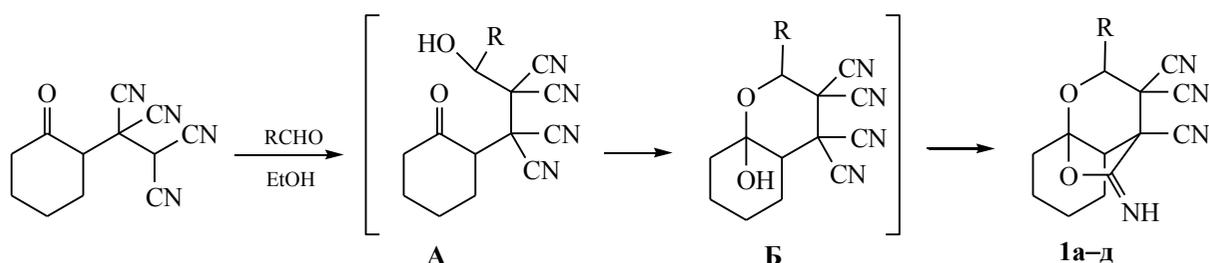
Актуальность исследований 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов обусловлена их высокой реакционной способностью, позволяющей получать из них разнообразные карбо- и гетероциклы, в том числе полифункциональные органические соединения класса пиранов [1–4], представляющих интерес для изучения их биологической активности [5, 6].

Первые представители 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов были получены реакцией тетрацианоэтилена с кетонами в присутствии «молекулярного серебра» в качестве катализатора [7]. Позже были предложены более доступные катализаторы и на основании данных рентгеноструктурных исследований было установлено, что в реакции 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с простейшими альдегидами образуются производные диоксибицикло[3.2.1]октана [8].

В ряду 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрил является одним из наиболее активных и

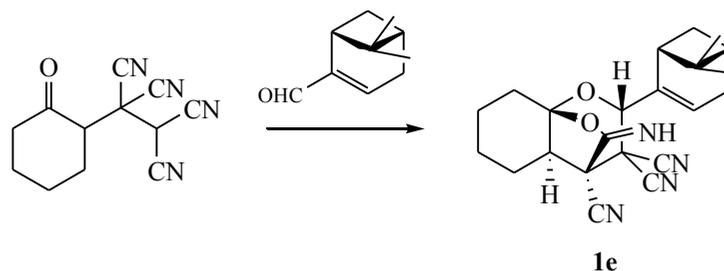
перспективных синтонов [2, 9]. Ранее нами было установлено, что 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы с акролеином образуют 4-формил-3-циклопентен-1,1,2-трикарбонитрилы [1]. Реакции с другими непредельными альдегидами более сложного строения изучены не были. Представлялось интересным изучить реакции 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с аналогами акролеина: кротоновым и коричным альдегидом, 2-фурилакролеином, *R*-(-)-миртеналем, алкиналями. Установлено, что эти реакции в сравнении с реакцией с акролеином протекают по другому направлению, общим структурным элементом образующихся соединений которого является фрагмент 10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2*H*,4а*H*)-трикарбонитрила. Реакции 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с кротоновым и коричным альдегидом, 2-фурилакролеином, *R*-(-)-миртеналем, алкиналями в этаноле проводили при комнатной температуре. Выход целевых 10-иминотетрагидро-8а,4-(эокси-

Схема 1.



R = CH₃CH=CH (а), C₆H₅CH=CH (б), 2-Fu-CH=CH (в), C₄H₉C≡CH (г), C₆H₅C≡CH (д).

Схема 2.



метано)хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрилов **1a–д** составил 88–95% (схема 1).

Вероятно, что вначале происходит присоединение 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила C(CN)₂CH-кислотным фрагментом к альдегидной группе с образованием интермедиата **A**. Далее имеет место HO⋯C=O взаимодействие и образование 10-иминотетрагидро-8*a*,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрила **B**. Интермедиат **B** в результате HO⋯CN-взаимодействия превращается в конечные соединения **1a–д**.

В реакции 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с *R*-(-)-миртеналем получен (2*R*,4*S*,4*aR*,8*aR*)-2-{(1*R*,5*S*)-6,6-диметилбисцикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил}-10-иминотетрагидро-8*a*,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрил **1e** (схема 2).

Строение соединений **1a–e** определено методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также методом

рентгеноструктурного анализа. В ИК спектрах соединений **1a–e** для фрагмента 10-иминотетрагидро-8*a*,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрила зафиксированы полосы поглощения групп NH (3280–3434 см⁻¹), C≡N (2243–2254 см⁻¹) и C=N (1714–1723 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H сигналы протона NH проявляются в области 9.74–9.89 м. д. Спектры ЯМР ¹³C характеризуются наличием трех сигналов атомов углерода цианогрупп в области 110.11–113.10 м. д. и сигналов атома углерода C=NH в области 149.87–156.04 м. д.

По данным РСА, соединения **1a**, **1в** и **1e** включают трициклическую систему из сочлененных тетрагидропиранового, дигидрофуранового и циклогексанового циклов, принимающих конформации *кресло*, *конверт* и *кресло* соответственно (рис. 1, 2, табл. 1). Объемные заместители при атоме углерода C² в молекулах этих соединений занимают наиболее стерически

 Таблица 1. Водородные связи в молекулах соединений **1a**, **1в**, **1e**^a

Соединение	D–H⋯A	<i>d</i> (D–H), Å	<i>d</i> (H⋯A), Å	<i>d</i> (D⋯A), Å	∠(DHA), град
1a	N ¹² –H ¹² ⋯O ^{1a}	0.89(3)	2.24(3)	3.050(2)	152(2)
1в	N ¹² –H ¹² ⋯O ^{1b}	0.90(2)	2.27(2)	3.070(2)	149(2)
1e	N ¹² –H ¹² ⋯O ^c	0.91(3)	2.30(3)	3.126(3)	151(3)

^a Кристаллографические операции для генерации симметрически эквивалентных атомов: ^a –*x*+1, *y*+1/2, –*z*+1/2; ^b –*x*+1, *y*+1/2, –*z*+1/2; ^c –*x*+1, *y*+1/2, –*z*+1.

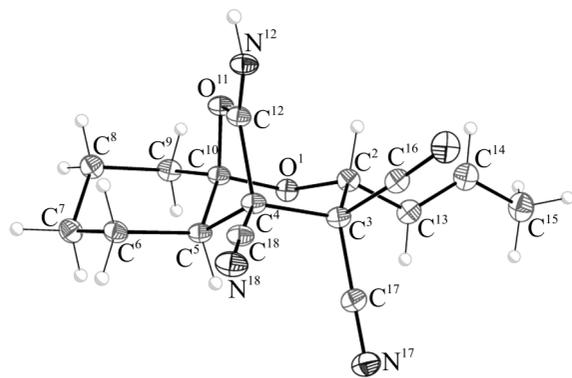


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1a** в кристалле.

предпочтительное экваториальное положение. Молекулы соединений **1a** и **1b** содержат четыре (при атомах углерода C², C⁴, C⁵ и C¹⁰), а соединения **1e** – шесть (при атомах углерода C², C⁴, C⁵, C¹⁰, C¹⁶ и C¹⁸) асимметрических центров. Кристаллы соединений **1a** и **1b** являются рацематами и состоят из энантиомерных пар диастереомера с конфигурацией центров *2R,4S,5R,10R* (рис. 1). Кристалл соединения **1e** хиральный, благодаря оптически активной молекуле исходного *R*(–)-миртеналя. Таким образом, выявлено, что молекула соединения **1e** имеет абсолютную конфигурацию *2R,4S,5R,10R,16S,18R* (рис. 2).

В кристалле, молекулы соединений **1a**, **1b** и **1e** образуют Н-связанные цепочки вдоль направления [010] за счет межмолекулярных водородных связей N–H···O (табл. 1, 2). Цепочки упакованы в стопки вдоль кристаллографической оси *a*.

Таким образом, в результате исследования реакционной способности 1-(2-оксоциклогексил)-этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила по отношению к α,β-непредельным альдегидам, замещенным в β-положении алкильными и арильными заместителями, установлено, что происходит образование 10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)-хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрилов. Реакции протекают в мягких условиях с высокими выходами. Синтезированы новые представители класса аннелированных тетрагидропиранов, перспективные как синтоны органического синтеза и в качестве объектов для исследования их биологической активности. Поскольку относительные конфигурации вновь образующихся асимметрических центров в 10-имино-2-*R*-тетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)-хромен-3,3,4(2*H*,4*aH*)-трикарбонитрилах **1a** (R = проп-1-ен-1-ил), **1b** [R =

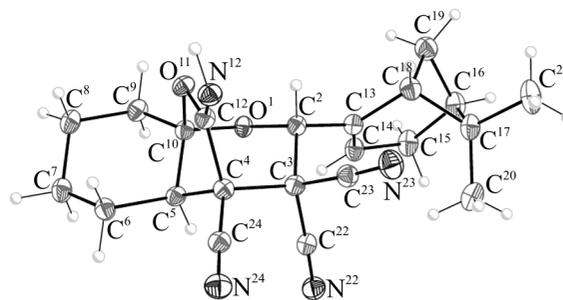


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **1e** в кристалле.

2-(фуран-2-ил)винил] и **1e** {R = 2-(6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил)} являются идентичными, можно предположить, что они определяются направлением реакции образования этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент – этилацетат, проявление в УФ свете, парами иода или термическим разложением). Температуры плавления определяли на приборе Optimelt MPA100. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре AVANCE 400 WB Bruker (400.13 и 100.61 МГц соответственно) при 293 К в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на СНН-анализаторе vario Micro cube.

Все синтезированные соединения при комнатной температуре хорошо растворимы в полярных органических растворителях, таких как ацетон, ацетонитрил, этилацетат, диметилформамид, диметилсульфоксид; при нагревании растворяются в этаноле и пропан-2-оле; в воде не растворяются.

Общая методика получения соединений 1a–e. К суспензии 2 ммоль (452 мг) 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила в 10 мл этанола добавляли 2 ммоль соответствующего альдегида. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения (контроль методом ТСХ). Раствор выдерживали

Таблица 2. Кристаллоструктурные данные для соединений **1a**, **1b**, **1c**

Параметр	1a	1b	1c
Формула	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₃	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₂
Молекулярная масса	296.33	348.36	376.45
Размеры монокристалла, мм	0.03×0.10×0.12	0.05×0.08×0.20	0.04×0.07×0.20
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	7.6959(15)	7.7601(16)	7.6801(15)
<i>b</i> , Å	10.264(2)	10.300(2)	10.420(2)
<i>c</i> , Å	19.118(4)	21.490(4)	12.340(3)
β, град	94.32(3)	96.03(3)	102.35(3)
<i>V</i> , Å ³	1505.9(5)	1708.2(6)	964.7(4)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>d</i> _c , г/см ³	1.307	1.355	1.296
<i>F</i> (000)	624	728	400
μ, мм ⁻¹	0.117	0.123	0.110
2θ _{max} , град	61.86	62.09	62.10
Количество измеренных отражений	19006	13313	12895
Количество независимых отражений	3298	3786	4292
<i>R</i> _{int}	0.081	0.075	0.042
Количество отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2739	2932	3980
Количество уточняемых параметров	204	239	259
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ [для отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.060; 0.147	0.052; 0.127	0.037; 0.092
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (все измеренные отражения)	0.072; 0.155	0.068; 0.139	0.041; 0.094
GOF по <i>F</i> ²	1.056	1.041	1.054
Коэффициент экстинкции	0.057(5)	0.018(2)	0.081(8)
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.980/0.990	0.963/0.987	0.970/0.990

при комнатной температуре на воздухе в течение 10–15 ч для максимально полной кристаллизации продукта реакции. Кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали 10 мл охлажденной до 0–5°C смесью этанол–гексан (3:1).

10-Имино-2-(проп-1-ен-1-ил)тетрагидро-8a,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)-трикарбонитрил (1a). Выход 520 мг (88%), белое вещество, т. пл. 162°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3434 (N–H), 2248 (C≡N), 1723 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.76 с (1H, NH), 6.36–6.27 м (1H, CH), 5.62–5.56 м (1H, CH), 4.87 д (1H, OCH, *J* = 7.6 Гц), 2.80 к (1H, CH,

J = 6.0 Гц), 2.02 т (2H, CH₂, *J* = 15.0 Гц), 1.79 д (3H, CH₃, *J* = 8.0 Гц), 1.75–1.69 м (2H, CH₂), 1.51–1.19 м (2H, CH₂), 1.06–0.98 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м. д.: 155.98, 155.85, 137.89, 121.83, 112.53, 110.63, 107.39, 74.23, 52.61, 45.98, 29.68, 25.29, 21.86, 20.78, 17.71, 17.67. Найдено, %: C 64.92; H 5.38; N 18.84. C₁₆H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; N 18.91.

10-Имино-2-стирилтетрагидро-8a,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)-трикарбонитрил (1b). Выход 520 мг (88%), белое вещество, т. пл. 183–185°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3285 (N–H), 2254

(C≡N), 1714 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.85 с (1H, NH), 7.55 д (2H, Ph, $J = 7.2$ Гц), 7.43–7.35 м (3H, Ph), 7.19 д (1H, CH, $J = 7.2$ Гц), 6.32 д. д (1H, CH, $J = 16.0, 7.2$ Гц), 5.17 д (1H, CH, $J = 7.2$ Гц), 2.87 к (1H, CH, $J = 7.0$ Гц), 2.06 т (2H, CH₂, $J = 14.0$ Гц), 1.76 т 1.82–1.69 м (2H, CH₂), 1.52–1.21 м (2H, CH₂), 1.09–0.99 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 155.83, 153.19, 138.84, 134.35, 131.30, 129.56, 129.05, 127.36, 118.99, 112.53, 110.57, 110.06, 107.55, 74.34, 46.05, 45.17, 52.70, 29.73, 25.33, 21.90, 20.80. Найдено, %: С 70.47; Н 5.01; N 15.69. C₂₁H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: С 70.38; Н 5.06; N 15.63.

2-[2-(Фуран-2-ил)винил]-10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)трикарбонитрил (1в). Выход 635 мг (91%), белое вещество, т. пл. 156°C (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3285 (N–H), 2251 (C≡N), 1720 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.85 с (1H, NH), 7.66 д (1H, CH, 2-Fu, $J = 1.6$ Гц), 7.09 д (1H, CH, 2-Fu, $J = 16.0$ Гц), 6.72 д (1H, CH, $J = 2.8$ Гц), 6.57 д (1H, CH, $J = 3.6$ Гц), 6.02 д. д (1H, CH, 2-Fu, $J = 15.6, 7.2$ Гц), 5.21 д (1H, OCH, $J = 8.0$ Гц), 2.85 к (1H, CH, $J = 5.5$ Гц), 2.05 т (2H, CH₂, $J = 15.0$ Гц), 1.81–1.70 м (2H, CH₂), 1.52–1.21 м (2H, CH₂), 1.08–0.98 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 155.92, 149.87, 144.80, 126.60, 116.34, 112.86, 112.54, 112.28, 110.03, 107.58, 73.78, 52.40, 29.68, 25.33, 21.87, 20.82. Найдено, %: С 65.47; Н 4.56; N 16.14. C₂₁H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 65.51; Н 4.63; N 16.08.

2-(Гекс-1-ин-1-ил)-10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)трикарбонитрил (1г). Выход 630 мг (90%), белое вещество, т. пл. 106–108°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3280 (N–H), 2251 (C≡N), 1717 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.79 с (1H, NH), 5.48 с (1H, OCH), 2.85 к (1H, CH, $J = 6.0$ Гц), 2.36 т (2H, CH₂, $J = 7.5$ Гц), 2.01 т (2H, CH₂, $J = 15.0$ Гц), 1.78–1.67 м (2H, CH₂), 1.52–1.43 м (2H, CH₂), 1.40–1.32 м (2H, CH₂), 1.31–1.21 м (2H, CH₂), 1.04–0.94 м (2H, CH₂), 0.85 т (3H, CH₃, $J = 7.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 155.8, 113.1, 111.5, 110.5, 108.4, 94.2, 72.2, 66.5, 53.1, 46.7, 46.5, 30.9, 30.3, 27.9, 26.06, 22.6, 22.4, 21.5, 18.5, 14.6. Найдено, %: С 68.67; Н 6.21; N 15.05. C₁₉H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: С 68.55; Н 6.33; N 15.99.

10-Имино-2-(фенилэтинил)тетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)трикарбонитрил (1д). Выход 680 мг (95%), белое вещество, т. пл. 175–177°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3308 (N–H), 2243 (C≡N), 1717 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.:

9.89 с (1H, NH), 7.56–7.52 м (3H, Ph), 7.51–7.45 м (2H, Ph), 5.87 с (1H, OCH), 2.94 к (1H, CH, $J = 6.0$ Гц), 2.08–2.01 м (2H, CH₂), 1.83–1.68 м (2H, CH₂), 1.52–1.42 м (2H, CH₂), 1.29–1.19 м (2H, CH₂), 1.06–0.96 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 155.8, 132.7, 131.5, 129.9, 120.1, 113.0, 111.5, 110.4, 108.6, 91.43, 80.6, 66.8, 53.3, 46.7, 46.2, 30.3, 26.1, 22.6, 21.6. Найдено, %: С 70.71; Н 4.68; N 15.53. C₂₁H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 70.77; Н 4.53; N 15.72.

(2R,4S,4aR,8aR)-2-[(1R,5S)-6,6-Диметилбицикло-[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил]-10-иминотетрагидро-8а,4-(эпоксиметано)хромен-3,3,4(2H,4aH)трикарбонитрил (1е). Выход 700 мг (93%), белое вещество, т. пл. 170–172°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3269 (N–H), 2251 (C≡N), 1717 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.74 с (1H, NH), 6.08 д (1H, CH=C, $J = 21$ Гц), 4.80 д (1H, OCH, $J = 8$ Гц), 2.88–2.83 м (1H, CH), 2.60 т (1H, CH₂, $J = 7$ Гц), 2.43–2.27 м (2H, CH₂), 2.10–1.97 м (3H, 2CH₂), 1.78–1.69 м (3H, 2CH₂), 1.52–1.42 м (1H, CH₂), 1.28 д (3H, CH₃, $J = 6$ Гц), 1.20–0.95 м (2H, CH), 0.85 д (3H, CH₃, $J = 42.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 156.04, 139.48, 138.71, 129.94, 128.48, 112.82, 111.36, 110.11, 107.81, 76.08, 53.11, 45.80, 32.12, 31.64, 31.19, 29.73, 25.75, 25.34, 21.58, 21.29, 21.13, 20.89. Найдено, %: С 70.21; Н 6.49; N 14.79. C₂₂H₂₄N₄O₂. Вычислено, %: С 70.19; Н 6.43; N 14.88.

Рентгеноструктурное исследование соединений 1а, 1в и 1е. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений измерены на синхротронной станции «БЕЛОК» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD (100 К, $\lambda = 0.80246$ Å, φ -сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [10]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [11]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода иминогрупп выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены изотропно с фиксированными параметрами смещения [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$]. Положения остальных атомов водорода

рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами по модели *наездника* и изотропными параметрами смещения [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп]. Абсолютная конфигурация асимметрических центров в соединении **1e** определена объективно на основании известной конфигурации исходной молекулы *R*-(-)-миртеналя. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [12]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений **1a**, **1в** и **1e** депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 1862746 (**1a**), 1862710 (**1в**) и 1862711 (**1e**)].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы повышения конкурентоспособности РУДН «5-100». Рентгеновские измерения были проведены на оборудовании уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения, финансируемой Министерством образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61917X0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шевердов В.П., Ершов О.В., Еремкин А.В., Насакин О.Е., Бардасов И.Н., Тафеенко В.А.* // *ЖОрХ*. 2005. Т. 41. Вып. 12. С. 1795; *Sheverdov V.P., Ershov O.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Bardasov I.N., Tafeenko V.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 41. N 12. P. 1757. doi 10.1007/s11178-006-0034-8
2. *Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.* // *Org. Lett.* Vol. 18. N 8. P. 1940. doi 10.1021/acs.orglett.6b00867
3. *Иевлев М.Ю., Ершов О.В., Васильев А.Н., Тафеенко В.А., Суражская М.Д., Насакин О.Е.* // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. Вып. 7. С. 1019; *Ievlev M.Y., Ershov O.V., Vasil'ev A.N., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Surazhskaya M.D.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 7. P. 1030. doi 10.1134/S1070428017070119
4. *Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Milovidova A.G., Tafeenko V.A., Nasakin O.E.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. Vol. 12. P. 2093. doi 10.3762/bjoc.12.198
5. *Марьясов М.А., Шевердов В.П., Насакин О.Е., Махмудов Р.Р.* // *Хим.-фарм. ж.* 2016. Т. 50. № 9. С. 56; *Mar'yasov M.A., Sheverdov V.P., Nasakin O.E., Makhmudov R.R.* // *Pharm. Chem. J.* 2016. Vol. 50. N 9. P. 580. doi 10.1007/s11094-016-1494-y
6. *Ievlev M.Yu., Ershov O.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016. Vol. 52. N 4. P. 213. doi 10.1007/s10593-016-1864-0
7. *Middleton W.J., Heckert R.E., Little E.L., Krespan C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. N 11. P. 2783. doi 10.1021/ja01544a053
8. *Каюков Я.С., Лукин П.М., Насакин О.Е., Хрусталева В.Н., Нестеров В.Н., Антипин М.Ю., Шевердов В.П.* // *ХГС*. 1997. № 4. С. 497; *Kayukov Ya.S., Lukin P.M., Khrustalev V.N., Nesterov V.N., Antipin M.Yu., Sheverdov V.P.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1997. Vol. 33. N 4. P. 423. doi 10.1007/BF02321385
9. *Шевердов В.П., Ершов О.В., Насакин О.Е., Чернушкин А.Н., Тафеенко В.А.* // *ЖОрХ*. 2002. Т. 38. Вып. 7. С. 1043; *Sheverdov V.P., Ershov O.V., Nasakin O.E., Chernushkin A.N., Tafeenko V.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 38. N 7. P. 1001. doi 10.1023/A:1020801612443
10. *Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W.* // *Acta Crystallogr. (D)*. 2011. Vol. 67. P. 271. doi 10.1107/S0907444910048675
11. *Evans P.* // *Acta Crystallogr. (D)*. 2006. Vol. 62. P. 72. doi 10.1107/S0907444905036693
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Reaction of 1-(2-Oxocyclohexyl)ethane-1,1,2,2-tetracarbonitrile with α,β -Unsaturated Aldehydes

V. P. Sheverdov^{a,*}, V. V. Davydova^a, O. E. Nasakin^a, M. A. Maryasov^a,
P. B. Dorovatovskii^b, and V. N. Khrustalev^{b,c}

^a *I. N. Ulyanov Chuvash State University, Moscoskii pr. 15, Cheboksary, 428015 Russia*

**e-mail: SheverdovVP@yandex.ru*

^b *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^c *Russian University of Peoples' Friendship, Moscow, Russia*

Received September 6, 2018; revised September 6, 2018; accepted September 17, 2018

The reactions of 1-(2-oxocyclohexyl)ethane-1,1,2,2-tetracarbonitrile with crotonic and cinnamic aldehyde, 2-furylacrolein, 3-phenyl-2-propinal, 3-butyl-2-propinal, and *R*-(-)-myrtenal proceed through the stage of formation of 8a-hydroxyhexahydro-2*H*-chromene-3,3,4,4-tetracarbonitrile followed by the formation of 10-iminotetrahydro-8a,4-(epoxymethane)chromene-3,3,4(2*H*,4*aH*)-tricarbonitriles. By X-ray diffraction data, the stereochemical features of the desired products are determined by the reaction direction.

Keywords: 1-(2-oxocyclohexyl)ethane-1,1,2,2-tetracarbonitrile, unsaturated aldehydes, *R*-(-)-myrtenal, configuration