

УДК 547.812.4

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ВПЕРВЫЕ ПОЛУЧЕННОГО ЭТИЛ-3,3,5,5-ТЕТРАЦИАНО-2-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛ- 4,6-ДИФЕНИЛЦИКЛОГЕКСАН КАРБОКСИЛАТА

© 2019 г. М. М. Курбанова\*, А. З. Садыгова, Э. М. Кадырова,  
Р. К. Аскеров, А. М. Магеррамов

Бакинский Государственный Университет, AZ-1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова 23

\*e-mail: kurbanova1972@rambler.ru

Поступила в редакцию 13 июня 2018 г.

После доработки 26 июня 2018 г.

Принята к публикации 18 августа 2018 г.

Впервые синтезирован этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат на основе трехкомпонентной конденсации бензальдегида с ацетоуксусным эфиром и малонитрилом в присутствии трихлоруксусной кислоты. Структура синтезированного соединения доказана методом РСА.

**Ключевые слова:** этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат, этил 6-амино-5-циано-2-метил-4-фенил-4*H*-пиран-3-карбоксилат, трехкомпонентная конденсация, структура, РСА.

**DOI:** 10.1134/S0514749219030194

Важным аспектом современной органической химии является разработка методов и подходов, позволяющих синтезировать соединения с практически важными свойствами при наименьших затратах реагентов, растворителей, энергии, времени. Это позволяет сделать органический синтез более эффективным с экологической и экономической точек зрения. Одним из таких подходов является использование мультикомпонентных реакций, которые в настоящее время прочно вошли в арсенал методов синтетической органической химии. «Каскадные реакции» и «реакции домино» обеспечивают доступ к гетероциклическим системам, синтез которых затруднен или невозможен обычными методами. Производные пирана занимают значимое место в ряду гетероциклических соединений как природного происхождения, так и синтезированных искусственно. Среди них функционализированные 2-амино-4*H*-пираны, содержащие электроноакцепторные группы в 3 положении представляют собой один из их наиболее интенсивно изучаемых подклассов. Наличие в структурах известных 2-амино-4*H*-пиранов функциональных групп, таких

как аминогруппа, нитрильная, карбонильные группы, делает их перспективными полупродуктами для синтеза аннелированных гетероциклов. Многие аннелированные 2-амино-4*H*-пираны проявляют биологическую и фармакологическую активность [1–4].

Учитывая вышеизложенное, были исследованы трехкомпонентные конденсации малонитрила с различными альдегидами и метиленактивными карбонильными соединениями [5]. Продолжая исследования в этом направлении нами была изучена трехкомпонентная конденсация бензальдегида с ацетоуксусным эфиром и малонитрилом в присутствии трихлоруксусной кислоты. Было установлено, что в зависимости от условия проведения конденсации продуктами реакции стали ожидаемый продукт этил 6-амино-5-циано-2-метил-4-фенил-4*H*-пиран-3-карбоксилат (**1**) и впервые полученный этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат **2** (схема 1).

Исследования показали, что перемешивание реакционной смеси в этаноле с обратным холо-

Схема 1.

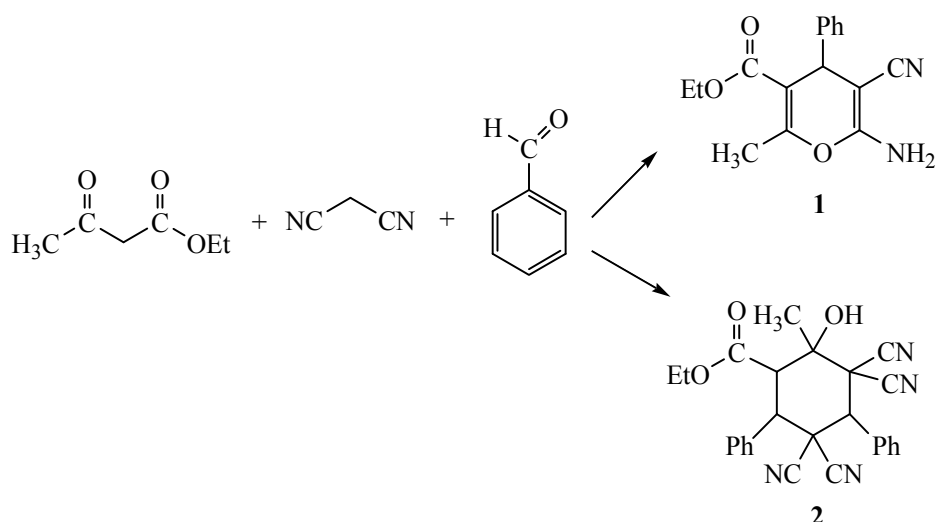
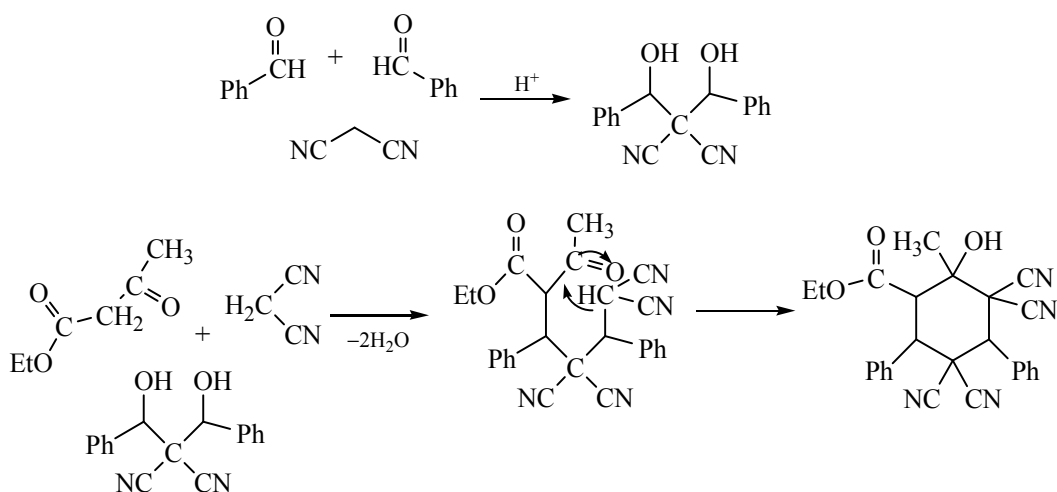


Схема 2.

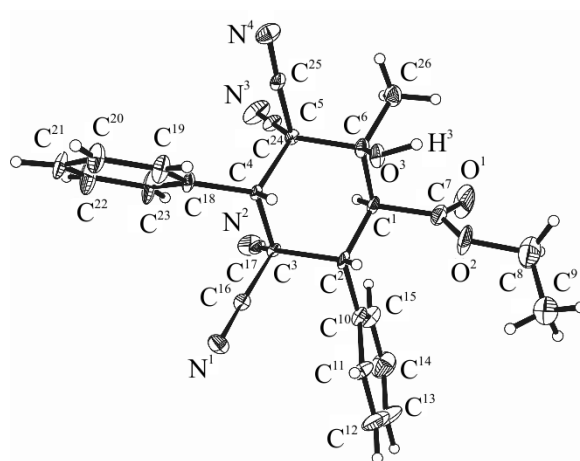


дильником в течение 1–2 ч приводит к образованию этил 6-амино-5-циано-2-метил-4-фенил-4H-пиран-3-карбоксилата (**1**). В отличие от ожидаемого продукта **1** новое соединение этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат **2** был синтезирован при комнатной температуре в течение 7–9 ч. За ходом реакции наблюдали методом ТСХ. Структура синтезированных соединений было доказано ИК и ЯМР спектроскопией, а также методом РСА.

Предполагаемый механизм реакции показан на схеме 2.

**Соединения 1 и 2 (общая методика).** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, добавляли 0.102 мл (1 ммоль) бензальдегид, 0.07 г (1 ммоль) малононитрил, 0.127 мл (1 ммоль) ацетоуксусный

эфир,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (25 мг) и 10 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали. За ходом реакции наблюдали используя метод ТСХ. После


 Молекулярная структура соединения **2**.

завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, кристаллический продукт отделяли фильтрованием. Продукт реакции промывали этанолом, высушивали, и затем перекристаллизовывали из водного этанола.

**Этил 6-амино-5-циано-2-метил-4-фенил-4H-пиран-3-карбоксилат (1).** Выход 72%, т. пл. 112–114°C [6]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.30 т (1H, Ar), 7.25 м (1H, Ar), 7.17 д (1H, Ar), 6.89 с (2H, NH<sub>2</sub>), 4.33 с (1H), 3.93 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 т (3H, CH<sub>3</sub>); Найдено, %: С 67.63; Н 5.59; N 9.89. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.60; Н 5.63; N 9.85.

**Этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат (2).** Выход, 63%, т. пл. 120–124°C. Найдено %: С 71.29; Н 5.09; N 12.72. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 71.23; Н 5.02; N 12.78

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО-*d*<sub>6</sub> зарегистрированы на спектрометре BRUKER-300(300МГц) при 25°C. ИК спектры записаны на приборе Specord 75IR в вазелиновом масле. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil, элюент – этилацетат:бензол 1:3; хроматограммы проявляли парами иода.

**Рентгенографические исследования.** Кристал соединения **2** для проведения РСА был получен двукратной кристаллизацией из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения **2** проведено на дифрактометре «Bruker APEX II CCD» ( $T = 100$  К,  $\lambda\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ ). Структура соединения расшифрована прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода гидроксигрупп выявлены объективно в разностных Фурье-

синтезах и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Координаты остальных атомов водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL PLUS и SADABS [7, 8]. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 1839026 и может быть запрошен по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McGlacken G.P., Fairlamb I.J.S. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 369.
2. Williams D.R., Heidebrecht R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1843.
3. Pandey G., Singh R.P., Gary A., Singh V.K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2137.
4. Danishefsky S.J., Selnick H.G., Zelle R.E., DeNinno M.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4368.
5. Магеррамов А.М., Курбанова М.М., Садыгова А.З., Курбанова Б.А., Назаров Р.Н. *Вестник Бакинского Университета* **2017**, 1, 5.
6. Noha M.Hilmy Elnagdi, Noura Saad Al-Hokbsny *Molecules* **2012**, 17, 4300.
7. Sheldrick G.M. *SHELXTL*, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
8. Sheldrick G.M. *SADABS*, v. 2.03, Bruker Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2003**.

# Synthesis and Structure of the First Received Ethyl-3,3,5,5-tetracyano-2-hydroxy-2-methyl-4,6-diphenyl Cyclohexane Carboxylate

M. M. Kurbanova\*, A. Z. Sadigova, E. M. Gadirova, R. K. Askerov, and A. M. Magerramov

*Baku State University, AZ-1148, Azerbaijan, Baku, ul. Z. Halilova 23*

*\*e-mail: kurbanova1972@rambler.ru*

Received June 13, 2018

Revised July 26, 2018

Accepted August 18, 2018

For the first time, ethyl-3,3,5,5-tetracyano-2-hydroxy-2-methyl-4,6-diphenylcyclohexane carboxylate was synthesized based on three-component condensation benzaldehyde with acetoacetic ether and malononitrile in the presence of trichloroacetic acid. The structure of the synthesized compound was proved by X-ray.

**Keywords:** ethyl 3,3,5,5-tetracyano-2-hydroxy-2-methyl-4,6-diphenylcyclohexane carboxylate, ethyl 6-amino-5-cyano-2-methyl-4-phenyl-4H-pyran-3-carboxylate, three-component condensation, structure, X-ray