УДК 547.46.052

# РАЗЛИЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-(2-ОКСОЦИКЛОАЛКИЛ)ЭТАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБО-НИТРИЛОВ С ВОДНЫМ АММИАКОМ

## © 2019 г. М. Ю. Беликов\*, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15 \*e-mail: belikovmil@mail.ru

> Поступила в редакцию 23 мая 2018 г. После доработки 11 июня 2018 г. Принята к публикации 25 октября 2018 г.

Взаимодействие аддуктов тетрацианоэтилена и циклоалканонов – 1-(2-оксоциклоалкил)этан-1,1,2,2тетракарбонитрилов с водным аммиаком при комнатной температуре в зависимости от размера циклоалкильного фрагмента исходных соединений и условий проведения процессов приводит к образованию трех групп азотсодержащих гетероциклических соединений. Взаимодействие тетрацианоэтилированных циклогексанонов с 20-25% водным аммиаком приводит к образованию производных 10,11-диазатрицикло $[5.3.2.0^{1,6}]$ додек-8-ена, тогда как аддукты тетрацианоэтилена с циклогептаноном (циклооктаноном) в этих же условиях переходят в производные пирроло[3,4-d]пиридина. Для 1-(2-оксоциклооктил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила показана также возможность образования диаминозамещенного 3H-пиррола при взаимодействии 10-15% водным аммиаком. Данное производное 3H-пиррола образуется в виде диастереомерной смеси, что доказано с использованием метода ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, водный аммиак, *N*-нуклеофилы, цианогруппа, циклоалканоны, *3H*-пирролы.

**DOI:** 10.1134/S0514749219040074

4-Оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы 1 являются перспективными субстратами в синтезе различных групп гетероциклических соединений и линейных структур. Одним из направлений исследований химических превращений данных веществ является изучение их взаимодействия с азотсодержащими нуклеофилами и основаниями [1–11]. Известно, что при реакции соединений типа 1 с морфолином могут быть получены 3,3дизамещенные ЗН-пирролы [1], в том числе спиросочлененные с фурановым циклом [2], а также 2-(3*H*-пиррол-3-илиден)малононитрилы [3]. Взаимодействие кетонов 1 с диэтиламином приводит к образованию пиридин-3,4-дикарбонитрилов [4]. Соединения 1 под действием пиридина претерпевают элиминирование малононитрильного фрагмента с образованием линейных илиденмалононитрильных производных [5]. В свою очередь кетали на основе кетонов 1 при воздействии пиридина переходят в производные циклопента[b]-

пиридина [6, 7]. Реакция с водным аммиаком протекает неоднозначно: в случае структур 1 с циклоалканоновым фрагментом описывается формирование диазабициклов [8], тогда как для соединений 1 алкилзамещенных показано образование изоникотиновых кислот [9]. Описаны процессы взаимодействия тетрацианотакже кетонов 1 с основаниями в неводной среде, протекающие с элиминированием HCN: при взаимодействии с триэтиламином образуются трициановинильные производные [10], тогда как под действием аммиака формируются аммонийные соли, имеющие в структуре фрагмент аниона малононитрила [11].

Развивая исследования в области взаимодействия 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов 1 с *N*-нуклеофилами в представленной работе описывается влияние размера цикла циклоалканонового фрагмента соединений 1 на



результат их взаимодействия с водным аммиаком. Выяснено, что в ходе данных процессов могут образовываться представители трех типов азагетероциклов – структуры **2–4** (схема 1).

Найдено, что при взаимодействии тетрацианоэтилированных циклогексанонов **1а–е** с 20–25% водным аммиаком при комнатной температуре образуются 9-амино-12-оксо-10,11-диазатрицикло-[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7,8-дикарбонитрилы **2а–е** с выходами 72–85% (схема 2).

Вероятно, аммиак на первой стадии выступает в качестве основания и взаимодействует с СН-кислотным центром структур 1. В дальнейшем происходит

нуклеофильное присоединение аммиака по группе С=О, что приводит к аминоспиртам А. В солях А происходит делокализация отрицательного заряда по малононитрильному фрагменту, следствием чего является понижение электрофильных свойств терминальных цианогрупп и последующее превращение идет по внутренней цианогруппе. Далее за счет взаимодействия гидрокси- и β-цианогруппы образуется иминофурановые производные В, в которых аминогруппа реагирует с цианогруппой с образованием структур С. На завершающей стадии реализуется иминолактон–лактамная перегруппировка [12] структур C через промежуточные амиды D с образованием конечных диазатрициклов 2а-е.



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 4 2019



Структура соединений 2 предложена исходя из данных комплекса физико-химических методов. В ИК спектрах присутствуют полосы колебаний аминогруппы при 3225-3473 см<sup>-1</sup>, интенсивные полосы сопряженных цианогрупп при 2167-2183 см<sup>-1</sup>, малоинтенсивные сигналы несопряженных цианогрупп при 2256-2262 см<sup>-1</sup>, а также пики карбонильной группы при 1709–1715 см<sup>-1</sup>. В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах имеются сигналы протонов алифатических составляющих в области 0.58-2.10 м.д., сигналы атомов водорода сопряженных аминогрупп при 5.86-5.89 м.д., пики протонов фрагмента NH тетрагидропиридиновых составляющих в области 7.38-7.42 м.д., сигналы протонов NH циклических амидных фрагментов при 8.46-8.50 м.д. В масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 1–12%, а также сигналы продуктов дегидроцианирования (5-42%). Исключением является диазатрицикл 2е, полученный на основе 2-метилциклогексанонового аддукта 1е, в котором из-за наличия метильной группы невозможно элиминирование циановодорода. Строение соединений 2 схоже с описанными ранее [8] диазабициклами.

Далее было обнаружено, что взаимодействие 4оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **1f**, **g**, полученных на основе тетрацианоэтилена и циклогептанона или циклооктанона, с водным аммиаком, в аналогичных для синтеза веществ **2** условиях, приводит к образованию ранее неизвестных 4-амино-3-иминопирроло[3,4-*d*]пиридин-1-онов **3a**, **b** с выходами 71–77% (схема 3).

По-видимому, начальные этапы взаимодействия тетрацианокетонов **1f**, **g** с аммиаком аналогичны тем, что описаны для тетрацианоэтилированных циклогексанонов **1а–е** (схема 2). В случае формирования пирролопиридинов **3** ключевой промежуточной структурой, определяющей отличный от показанного на схеме 2 результат взаимодействия, является интермедиат А (схема 3). По сравнению с дигидропиридином **D** схемы 2, в структуре А схемы 3 не происходит циклизации амидной группы на C=N связь тетрагидропиридинового цикла, а осуществляется дегидроцианирование и гетероциклизация амидной группы на цианогруппу в положении 3 пиридинового кольца, в результате чего формируются пирролопиридины 3. Такое направление трансформации интермедиата А можно объяснить особенностями конформаций семи- и восьмичленных циклов, а именно, склонностью средних циклов к снятию трансаннулярного напряжения за счет образования кратной связи, из-за чего создаются благоприятные условия для дегидроцианирования. Кроме того, семи- и восьмичленные циклы могут вносить стерические затруднения для взаимодействия амидной группы с связью C=N пиридинового цикла. Образование соединений 3 примечательно трансформацией сразу всех четырех цианогрупп и карбонильной группы структур 1f, g в одну синтетическую стадию.

Структура соединений 3 предложена исходя из данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н, ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах наблюдаются полосы имино- и аминогруппы при 3165–3405 см<sup>-1</sup>, полосы карбонильной группы в составе пирролидонового цикла при 1710–1714 см<sup>-1</sup>. Необходимо отметить отсутствие полос в области 2100-2270 см<sup>-1</sup>, что подтверждает превращение всех цианогрупп при образовании соединений 3. В <sup>1</sup>Н спектрах имеются сигналы атомов ЯМР водорода алициклических составляющих в области 1.25-1.84 м.д., характерные пики протонов метиленовых звеньев, находящихся при пиридиновом кольце, в области 2.82-3.20 м.д. Сигналы двух протонов аминогрупп проявляются в виде уширенных пиков при 6.69-6.72 м.д., тогда как сигналы атомов водорода фрагмента NH имидной



функции наблюдаются в области 8.36–8.41 м.д. Пики протонов NH иминной группы зафиксированы при 9.94–10.37 м.д. В масс-спектрах соединений **3a**, **b** присутствуют интенсивные пики (62–70%) молекулярных ионов.

Детальное исследование взаимодействия циклооктанонового производного 1g с водным аммиаком показало, что изменение условий реакции приводит к образованию продукта иного строения. Обнаружено, что на основе тетранитрила 1g и 10–15% водного аммиака при интенсивном перемешивании в течение 5–10 мин образуется 2,5диамино-3-(2-оксоциклоалкил)-3*H*-пиррол-3,4-дикарбонитрил 4 с выходом 61% (схема 4).

В отличие от описанных на схемах 2 и 3 процессов. в данном случае происходит сохранение карбонильной группы в структуре продукта. Различные результаты конечного реакций водного аммиака с соединением 1g могут быть связаны с конкурентными направлениями начального взаимодействия аммиака со структурами 1 из-за наличия в структуре последних нескольких электрофильных центров. При образовании 3*H*-пиррола 4 мы предполагаем начальное образование иминофурана А за счет взаимодействия енольного гидроксила с βцианогруппой. Образование енола А (схема 4), а не аминоспирта А как в случае тетрацианокетонов на основе циклогексанонов (схема 2), может быть связано со склонностью средних циклов к снятию трансаннулярного напряжения за счет образования эндоциклической двойной связи. Далее в А

происходит нуклеофильное присоединение аммиака к иминофурановому фрагменту, что приводит к геминальному диамину В. В последнем амино- и цианогруппы сближены и их внутримолекулярная циклизация обуславливает образование пиррола С. Дальнейшая дециклизация фурановой составляющей в С через енольный анион D приводит к конечному пирролу 4.

Строение 3Н-пиррола 4 доказано с использованием методом, ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н, ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии, масс-спектрометрии. Масс-спектр характеризуется наличием пика молекулярного иона с интенсивностью 4%. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения аминогрупп при 3204-3371 см<sup>-1</sup>, несопряженной и сопряженной цианогрупп при 2165 и 2236 см<sup>-1</sup> соответственно, а также полоса карбонильной группы при 1717 см<sup>-1</sup>. В ЯМР <sup>1</sup>Н и ЯМР <sup>13</sup>С спектрах соединения 4 сигналы протонов и углеродных атомов дублируются, что можно объяснить образованием диастереомерной пары вследствие наличия двух асимметрических атомов углерода. Описанные ниже значения химических сдвигов относятся к мажорному диастереомеру. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н имеются сигналы протонов алициклических составляющих в области 1.12-2.05 м.д., пики протонов α-СН<sub>2</sub> (2.20–2.54 м.д.) и α-СН (3.32 м.д.) звеньев при карбонильной группе, при этом последний пик проявляется в виде дублета дублетов с КССВ 3.1 и 11.7 Гц. Данный факт обусловлен спин-спиновым взаимодействием с магнитно-неэквивалентными протонами соседнего

СН<sub>2</sub>-звена (СНСН<sub>2</sub>, спиновая система *ABX*). Сигналы протонов аминогруппы енаминонитрильного фрагмента зафиксированы при 7.30 м.д., тогда как уширенные сигналы водородных атомов аминогруппы фрагмента N=CNH<sub>2</sub> проявляются двумя пиками при 8.24 и 8.52 м.д. В ЯМР <sup>13</sup>С спектре сигнал атома углерода карбонильной группы проявляется при 213.82 м.д., тогда как пики С-атомов двух цианогрупп зафиксированы при 117.61 и 119.31 м.д. Углеродные атомы 3Нпиррольного цикла в положениях 2 и 5 проявляются сигналами при 172.10 и 117.24 м.д. Отметим, что разделение диастереомеров структуры 4 оказалось затруднительно, что вероятно связано с инверсией конфигурации СН-фрагмента при карбонильной группе через енольную форму.

Таким образом, на основе взаимодействия 1-(2оксоциклоалкил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с водным аммиаком могут быть получены ранее неизвестные полифункциональные производные 10,11-диазатрицикло[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ена, пирроло[3,4-*d*]пиридина, 3*H*-пиррола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 (<sup>1</sup>Н) и 125.76 (<sup>13</sup>С) МГц, растворитель -ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Массспектры снимали на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Контроль протекания реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом TCX на пластинах Silufol UV-254 (проявление с помощью УΦ облучения, парами иода, термическим разложением).

**9-Амино-12-оксо-10,11-диазатрицикло-**[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7,8-дикарбонитрил (2а). К 3–4 мл 20–25% водного раствора аммиака добавляли 0.226 г (1 ммоль) тетрацианоэтилированного циклогексанона **1а**, перемешивали до растворения, что сопровождалось образованием желто-красного раствора. Реакционную массу оставляли закрытой при комнатной температуре в течение 2–3 суток. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, охлажденным пропан-2-олом. Сушили в вакуумэксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.180 г (74%), т.пл. 274–275°C (разл.) (273–274°C [8]). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3223–3448 (NH, NH<sub>2</sub>), 2261 (С=N), 2182 (С=N сопр.), 1709 (СОNН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д.: 0.85–0.93 м (1H, С<u>H</u>CH<sub>2</sub>), 1.22–1.28 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.46–1.52 м (1H, CH), 1.57–1.61 м (1H, CH), 1.67–1.71 м (1H, CH), 1.86–1.97 м (2H, 2CH), 2.05 м (1H, CH), 5.86 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.38 с (1H, NH), 8.48 с (1H, NHCO). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 243 (12) [*M*]<sup>+</sup>, 216 (42) [*M* – HCN]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 59.14; Н 5.49; N 28.86. С<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 59.25; Н 5.39; N 28.79.

Соединения 2b-е, 3а, b получали аналогично.

**9-Амино-4-метил-12-оксо-10,11-диазатрицикло[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7,8-дикарбонитрил (2b).** Выход 0.218 г (85%), т.пл. 227–228°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3244–3446 (NH, NH<sub>2</sub>), 2262 (С≡N), 2177 (С≡N сопр.), 1714 (СОNН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.60 м (1H, С<u>Н</u>СН<sub>2</sub>), 0.90 д (3H, СН<sub>3</sub>, *J* 6.5 Гц), 0.92–0.99 м (1H, С<u>Н</u>СН<sub>3</sub>), 1.45–1.58 м (3H, 3СН), 1.82–1.96 м (2H, 2CH), 2.10 м (1H, CH), 5.89 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.42 с (1H, NH), 8.47 с (1H, NHCO). Массспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 257 (9) [*M*]<sup>+</sup>, 230 (32) [*M* – HCN]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 60.61; Н 5.81; N 27.29. С<sub>13</sub>Н<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 60.69; Н 5.88; N 27.22.

9-Амино-4-трет-бутил-12-оксо-10,11-диазатрицикло[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7.8-дикарбонитрил (2с). Выход 0.233 г (78%), т.пл. 244-245°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3264–3424 (NH, NH<sub>2</sub>), 2258 (C=N), 2183 (C=N сопр.), 1715 (CONH). Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.65 м (1Н, СНСН<sub>2</sub>), 0.85 с (9Н, t-Bu), 0.97-1.05 м (1Н, СН), 1.15-1.20 м (1Н, СН), 1.50-1.56 м (1Н, СН), 1.63-1.68 м (1Н, СН), 1.90-1.94 м (1Н, СН), 1.99-2.03 м (1Н, СН), 2.08 м (1H, CH), 5.88 c (2H, NH<sub>2</sub>), 7.41 c (1H, NH), 8.47 c (1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, б, м.д.: 21.29, 26.47, 27.59, 30.58, 32.39, 45.26, 46.40, 48.79, 49.10, 69.48, 116.67, 120.20, 155.89, 168.83. Масс-спектр, *m/z*  $(I_{\text{отн}}, \%)$ : 299 (1)  $[M]^+$ , 272 (5)  $[M - \text{HCN}]^+$ . Найдено, %: С 64.10; Н 6.99; N 23.47. С<sub>16</sub>Н<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: C 64.19; H 7.07; N 23.39.

**9-Амино-12-оксо-4-***н***-пропил-10,11-диазатрицикло[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7,8-дикарбонитрил (2d).** Выход 0.205 г (72%), т.пл. 215–216°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3255–3478 (NH, NH<sub>2</sub>), 2257 (С≡N), 2170 (С≡N сопр.), 1710 (СОNН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.58 м (1Н, С<u>Н</u>СН<sub>2</sub>), 0.86 т (3H, СН<sub>3</sub>, *J* 7.3 Гц); 0.90–1.62 м (8H, 8CH), 1.86–1.91 м (1H, CH), 1.93– 1.98 м (1H, CH), 2.10 м (1H, CH), 5.89 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.41 с (1H, NH), 8.46 с (1H, NHCO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 285 (2) [*M*]<sup>+</sup>, 258 (13) [*M* – HCN]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63.08; Н 6.65; N 24.63. С<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 63.14; Н 6.71; N 24.54.

9-Амино-6-метил-12-оксо-10,11-диазатрицикло[5.3.2.0<sup>1,6</sup>]додек-8-ен-7,8-дикарбонитрил (2е). Выход 0.198 г (77%), т.пл. 185–186°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3225–3423 (NH, NH<sub>2</sub>), 2256 (С≡ N), 2167 (С≡N сопр.), 1713 (СОNН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.95 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.12–1.73 м [8H, (CH<sub>2</sub>) 4], 5.88 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.38 с (1H, NH), 8.50 с (1H, NHCO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 257 (6) [*M*]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 60.63; H 5.84; N 27.35. С<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 60.69; H 5.88; N 27.22.

**4-Амино-3-имино-3,6,7,8,9,10-гексагидроиклогепта[b]пирроло[3,4-d]пиридин-1(2***H***)-он (<b>3a**). Выход 0.163 г (71%), т.пл. 254–255°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3165–3401 (NH, <u>NH</u>CO, NH<sub>2</sub>), 1710 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.47–1.62 м [4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.75–1.84 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.85–2.92 м (2H, =CCH<sub>2</sub>), 3.11–3.20 м (2H, =CCH<sub>2</sub>), 6.69 с (2H, NH<sub>2</sub>), 8.36 с (1H, NHCO), 10.37 с (1H, =NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 24.49, 26.00, 27.61, 31.77, 38.37, 106.65, 123.57, 136.23, 152.43, 156.50, 168.42, 168.52. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 230 (62) [*M*]<sup>+</sup>, 202 (10) [*M* – 28]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 62.67; H 6.02; N 24.21. С<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 62.59; H 6.13; N 24.33.

**4-Амино-3-имино-2,3,6,7,8,9,10,11-октагидроциклоокта[b]пирроло[3,4-d]пиридин-1-он (3b).** Выход 0.188 г (77%), т.пл. 240–241°С (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3176-3405 (NH, <u>NH</u>CO, NH<sub>2</sub>), 1714 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д.: 1.25–1.37 м [4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.54–1.71 м [4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.82–2.87 м (2H, =CCH<sub>2</sub>), 3.01–3.08 м (2H, =CCH<sub>2</sub>), 6.72 с (2H, NH<sub>2</sub>), 8.41 с (1H, NHCO), 9.94 уш.с (1H, =NH). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 244 (70) [*M*]<sup>+</sup>, 216 (21) [*M* – 28]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63.98; H 6.51; N 22.82. С<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 63.91; H 6.60; N 22.93.

**2,5-Диамино-3-(2-оксоциклооктил)-3***Н***-пиррол-3,4-дикарбонитрил (4b).** К интенсивно перемешиваемым 3–4 мл 10–15%-ного водного раствора аммиака добавляли в один прием 0.254 г (1 ммоль) 1-(2-оксоциклооктил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **1g**, что сопровождалось растворением исходного соединения и осаждением продукта реакции в течение 5–10 мин. Выделившийся продукт продолжали перемешивать 30 мин, отфильтровывали, промывали на фильтре водой, охлажденным пропан-2-олом. Сушили в вакуумэксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.165 г (61%), т.пл. 162–163°C (разл.). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3204–3371 (NH<sub>2</sub>), 2236 (C=N), 2165 (C=N сопр.), 1717 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д.: 1.12–1.43 м (4H, 4CH), 1.53–1.63 м (1H, CH), 1.70–1.85 м (3H, 3CH), 1.90– 2.05 м (2H, 2CH), 2.20–2.26 м (1H, CH<sub>2</sub>CO), 2.46– 2.54 м (1H, CH<sub>2</sub>CO), 3.32 д.д (1H, CHCO, *J* 3.1, 11.7 Гц), 3.40 д.д\* (1H, CHCO, *J* 3.1, 10.4 Гц), 7.24 с\* (2H, NH<sub>2</sub>), 7.30 с (2H, NH<sub>2</sub>), 8.24 уш.с (1H, N=CNH<sub>2</sub>), 8.52 уш.с (1H, N=CNH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 24.52, 24.74, 24.88, 25.10, 25.62, 26.21, 26.78, 28.26, 42.65, 42.68, 52.62, 52.85, 53.17, 53.43, 53.58, 53.61, 117.61, 117.73, 118.83, 119.31, 172.10, 172.24, 172.96, 173.16, 213.23, 213.82. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 271 (4) [*M*]<sup>+</sup>, 146 (100) [*M* – C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 61.90; H 6.26; N 25.93. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: C 61.98; H 6.32; N 25.81.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов № СП-2501.2016.4.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Nurieva E.V. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 6407. doi 10.1016/j.tetlet.2011.09.084
- Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Беликова И.В., Ершов О.В., Тафеенко В.А., Суражская М.Д. *XIC*.
  2015, 51, 518. [Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Belikova I.V., Tafeenko V.A., Surazhskaya M.D. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015, 51, 518.] doi 10.1007/s10593-015-1731-4
- Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г., Ершов О.В. ЖОрХ. 2017, 53, 1565. [Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Milovidova A.G., Ershov O.V. Russ. J. Org. Chem. 2017, 53, 1601.] doi 10.1134/ S1070428017100207
- Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. 2010, 46, 621. [Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* 2010, 46, 615.] doi 10.1134/S1070428010040378
- Van Dyke J.W., Snyder H.R. J. Org. Chem. 1962, 27, 3888. doi 10.1021/j001058a032
- Yokozawa T., Nishikata A., Kimura T., Shimizu K., Takehana T. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4707. doi 10.1016/S0040-4039(99)00850-3

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 4 2019

- Yokozawa T., Oishi M., Yasukazu T. J. Org. Chem. 2000, 65, 1895. doi 10.1021/jo991837j
- Nasakin O.E., Sheverdov V.P., Ershov O.V., Moiseeva I.V., Lyshchikov A.N., Khrustalev V.N., Antipin M.Yu. Mendeleev Commun. 1997, 7, 112. doi 10.1070/ MC1997v007n03ABEH000722
- Nasakin O.E., Sheverdov V.P., Moiseeva I.V., Lyshchikov A.N., Ershov O.V., Nesterov V.N. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 4455. doi 10.1016/S0040-4039(97)00899-X
- 10. Kauf T., Braunstein P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9967. doi 10.1039/C1DT10804B
- Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* 2010, 46, 604. [Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* 2010, 46, 597.] doi 10.1134/S1070428010040299
- Ершов О.В., Иевлев М.Ю. *ХГС*. 2017, 53, 948. [Ievlev M.Yu., Ershov O.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017, 53, 948.] doi 10.1007/s10593-017-2155-0

## Different Directions of Interaction of 1-(2-Oxocycloalkyl)ethane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with Aqueous Ammonia

## M. Yu. Belikov\* and O. V. Ershov

I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15 \*e-mail: belikovmil@mail.ru

> Received May 23, 2018 Revised June 11, 2018 Accepted October 25, 2018

An interaction of tetracyanoethylene and cycloalkanones adducts – 1-(2-oxocycloalkyl)ethane-1,1,2,2tetracarbonitriles with aqueous ammonia at room temperature results in the formation of three types of nitrogencontaining heterocyclic compounds depending on the size of the cycloalkyl fragment in starting materials and on the reaction conditions. The interaction of tetracyanoethyl substituted cyclohexanones with 20–25% aqueous ammonia leads to the formation of the 10,11-diazatricyclo [5.3.2.0<sup>1,6</sup>]dodec-8-ene derivatives, while adducts of tetracyanoethylene with cycloheptanone (cyclooctanone) under the same reaction conditions transform to the pyrrolo[3,4-d]pyridine derivatives. For 1-(2-oxocyclooctyl)ethane-1,1,2,2-tetracarbonitrile, the possibility for the formation of a diamino-substituted 3*H*-pyrrole by the action of 10–15% aqueous ammonia is also shown. This 3*H*-pyrrole derivative is formed as a diastereomeric mixture, which was proved using NMR spectroscopy.