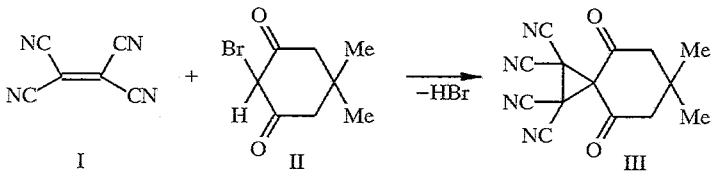
ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1998. — № 2. — С. 170—181

О. В. Каюкова, П. М. Лукин, Я. С. Каюков,
О. Е. Насакин, В. Н. Хрусталев, В. Н. Нестеров,
М. Ю. Антипин

6,6-ДИМЕТИЛ-4,8-ДИОКСОСПИРО[2.5]ОКТАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 2,3-ДИГИДРОФУРАНОВ И 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-4Н-ХРОМЕНОВ

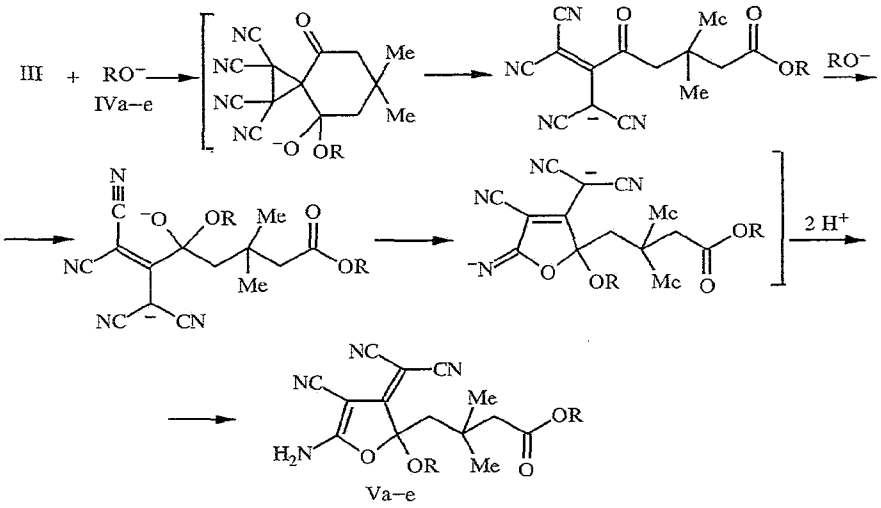
6,6-Диметил-4,8-диоксоспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (III), синтезированный при взаимодействии тетрацианоэтилена с 2-бром-5,5-диметил-1,3-циклогександионом, реагирует со спиртами и оксимами кетонов с образованием 2-алкокси-2-(3-алкоксикарбонил-2,2-диметилпропил)-5-амино-3-дицианометилен-4-циано-2,3-дигидрофуранов и 2-алкилиденаминоокси-2-(3-алкилиденаминооксикарбонил-2,2-диметилпропил)- 5-амино-3-дицианометилен-4-циано-2,3-дигидрофуранов. Соединение III с триарилфосфинами образует 2-(триарилфосфоранилиденамино)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3,4,4-трикарбонитрилы.

Недавно было обнаружено, что при взаимодействии тетрацианоэтилена (I) с моноброммалононитрилом образуется гексацианоциклопропан [1]. Продолжая эти исследования, мы в качестве моногалогенопроизводного метиленактивного соединения использовали 2-бром-5,5-диметил-1,3-циклогександион (II). При взаимодействии цианида I с соединением II в водно-диоксановой среде был получен 6,6-диметил-4,8-диоксоспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (III). Структура молекулы соединения III (рис. 1) доказана рентгеноструктурным исследованием монокристалла.



Соединение III не реагирует с метанолом в присутствии каталитического количества метилата натрия, в то время как гексацианоциклопропан в этих условиях энергично реагирует с ним с формированием пирролинового кольца [2]. Реакция соединения III с метанолом заканчивается только при использовании четырехкратного количества метилата натрия. Результатом этого взаимодействия оказался 2-метокси-5-амино-3-дицианометилен-2-(3-метоксикарбонил-2,2-диметилпропил)-4-циано-2,3-дигидрофуран (Va). Структура молекулы Va установлена рентгеноструктурным исследованием монокристалла (рис. 2). Аналогично спиран III реагирует с этанолом и оксимами кетонов. Строение дигидрофуранов Vв—е установлено сопоставлением их ИК спектров с ИК спектром соединения Va (табл. 1). Исходя из строения соединений Va—е можно предположить, что реакции соединения III со спиртами и оксимами протекают по следующей схеме:

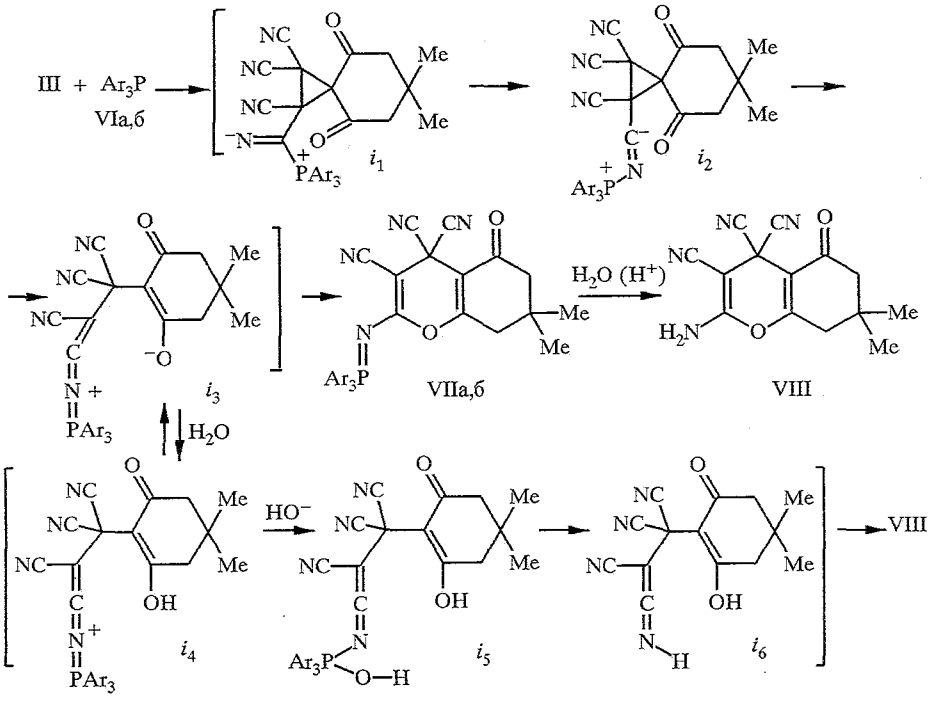
Схема 1



IV, V a R = Me, б R = Et, в R = $Me_2C{=}N$, г R = , д R = $(CH_2)_4C{=}N$, е R = $(CH_2)_5C{=}N$

Разница в реакционной способности по отношению к О-нуклеофилам гексацианоциклопропана и соединения III, скорее всего, связана с тем, что в соединении III понижена электрофильность атомов углерода цианогрупп за счет атомов кислорода карбонильных групп (рис. 1) (расстояния $O_{(1)}...C_{(71)}$ 3,063(4), $O_{(1)}...C_{(81)}$ 2,616(4), $O_{(2)}...C_{(72)}$ 2,937(4), $O_{(2)}...C_{(82)}$ 2,636(4) Å). Несмотря на это для циклопропана III возможна нуклеофильная атака по

Схема 2



VI, VII a Ar = Ph, б Ar = MeC_6H_4

Таблица 1

ИК спектры ($см^{-1}$) соединений III, Va—е, VIIа,б, VIII

Соединение	ν_{NH2}	$\nu_{C \equiv N}$	$\nu_{C=X}$	ν_{O-C-O}
III	—	2270	1730, 1710	—
Va	3400, 3330, 3265, 3160	2230	1710, 1650	1200, 1130, 1045, 1030
Vб	3360, 3285, 3160	2240, 2220	1690, 1660	1200, 1130, 1070, 1030
Vв	3290, 3150	2230, 2225	1690, 1660	1160, 1110, 1075, 1010
Vг	3290, 3160	2240, 2225	1690, 1660	1160, 1110, 1075, 1010
Vд	3370, 3280, 3170	2240, 2225	1680, 1660	1180, 1110, 1070, 1035
Ve	3370, 3290, 3160	2240, 2220	1680, 1670	1180, 1110, 1070, 1035
VIIа	—	2210	1665, 1580	—
VIIб	—	2215	1645, 1580	—
VIII	3400, 3330, 3250, 3210	2225, 2205	1665, 1640	—

Таблица 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($Å^2 \times 10^3$) соединения III

Атом	x	y	z	$U_{(eq)}$
$O_{(1)}$	−7655(2)	6604(1)	7654(1)	39(1)
$O_{(2)}$	−3077(2)	6539(1)	10584(1)	65(1)
$O_{(3)}$	−2448(2)	5008(1)	7291(1)	37(1)
$O_{(4)}$	−1722(2)	3323(1)	7136(1)	35(1)
$N_{(71)}$	−5244(2)	6606(1)	6115(2)	41(1)
$N_{(72)}$	−796(3)	6650(1)	8853(2)	49(1)
$N_{(81)}$	−6828(3)	4758(1)	7408(2)	47(1)
$N_{(82)}$	−2800(3)	4723(1)	9985(2)	44(1)
$C_{(1)}$	−6683(3)	6979(1)	8347(1)	25(1)
$C_{(2)}$	−7007(3)	7818(1)	8695(2)	34(1)
$C_{(3)}$	−6159(3)	8009(1)	9860(2)	30(1)
$C_{(4)}$	−4325(3)	7845(1)	10102(2)	31(1)
$C_{(5)}$	−4000(3)	6965(1)	9942(2)	31(1)
$C_{(6)}$	−4978(3)	6617(1)	8868(1)	24(1)
$C_{(7)}$	−3938(2)	6418(1)	8126(1)	23(1)
$C_{(71)}$	−4658(3)	6532(1)	7002(2)	27(1)
$C_{(72)}$	−2177(3)	6546(1)	8521(2)	31(1)
$C_{(8)}$	−4672(2)	5724(1)	8635(1)	24(1)
$C_{(81)}$	−5959(3)	5223(1)	7931(2)	30(1)
$C_{(82)}$	−3560(3)	5206(1)	9430(2)	31(1)
$C_{(9)}$	−6428(4)	8907(2)	10074(2)	52(1)
$C_{(10)}$	−6861(4)	7469(2)	10557(2)	46(1)
$C_{(11)}$	−809(3)	4698(2)	7708(2)	40(1)
$C_{(12)}$	−833(3)	3813(2)	8018(2)	37(1)
$C_{(13)}$	−3349(3)	3639(1)	6711(2)	33(1)
$C_{(14)}$	−3310(3)	4524(1)	6406(2)	32(1)

цианогруппам. Только вариантом первоначального присоединения по цианогруппе можно объяснить получение 2-(триарилфосфоранилиденамино)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3,4,4-трикарбонитрилов (VIIа,б) при взаимодействии соединения III с триарилфосфинами (VIа,б). Структура соединения VIIб установлена рентгеноструктурным исследованием монокристалла (рис. 3). На основании строения соединений VIIа,б можно предложить последовательность стадий их получения из циклопропана III и триарилфосфина (схема 2). Наличие кетениминного фрагмента в бетаине i_3 определяет формирование пиранового цикла.

Замечено, что при взаимодействии соединения III с триарилфосфинами при использовании растворителей, содержащих воду, кроме соединений VIIа,б образуется 2-амино-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3,4,4-трикарбонитрил (VIII). Структура соединения VIII установлена рентоструктурным исследованием монокристалла (рис. 4). В некоторых случаях соединение VIII может получаться как основной продукт. Можно было предположить, что оно образуется при гидролизе соединений VIIа,б. Однако соединения VIIа,б не гидролизуются при нагревании до 40 °С в используемых органических растворителях, содержащих воду, при добавлении триарилфосфинов, а также других соединений основного характера. Соединение VIII удалось получить из соединений VIIа,б только при кислом гидролизе при нагревании.

Таблица 3

Длины связей (Å) и валентные углы в молекуле соединения III

Атомы	Связь	Атомы	Угол, град.	Атомы	Угол, град.
O(1)—C(1)	1,201(2)	C(14)—O(3)—C(11)	109,0(2)	C(13)—O(4)—C(12)	109,6(2)
O(2)—C(5)	1,192(3)	O(1)—C(1)—C(2)	123,5(2)	O(1)—C(1)—C(6)	119,6(2)
O(3)—C(14)	1,421(3)	C(2)—C(1)—C(6)	116,8(2)	C(1)—C(2)—C(3)	115,2(2)
O(3)—C(11)	1,430(3)	C(9)—C(3)—C(4)	109,5(2)	C(9)—C(3)—C(10)	109,4(2)
O(4)—C(13)	1,425(3)	C(4)—C(3)—C(10)	109,7(2)	C(9)—C(3)—C(2)	109,5(2)
O(4)—C(12)	1,430(3)	C(4)—C(3)—C(2)	108,6(2)	C(10)—C(3)—C(2)	110,2(2)
N(71)—C(71)	1,140(3)	C(5)—C(4)—C(3)	111,3(2)	O(2)—C(5)—C(4)	124,7(2)
N(72)—C(72)	1,137(3)	O(2)—C(5)—C(6)	120,6(2)	C(4)—C(5)—C(6)	114,7(2)
N(81)—C(81)	1,136(3)	C(1)—C(6)—C(8)	118,2(2)	C(1)—C(6)—C(5)	117,2(2)
N(82)—C(82)	1,136(3)	C(8)—C(6)—C(5)	117,7(2)	C(1)—C(6)—C(7)	116,2(2)
C(1)—C(2)	1,493(3)	C(8)—C(6)—C(7)	60,3(1)	C(5)—C(6)—C(7)	114,7(2)
C(1)—C(6)	1,525(3)	C(71)—C(7)—C(72)	115,2(2)	C(71)—C(7)—C(8)	116,4(2)
C(2)—C(3)	1,531(3)	C(72)—C(7)—C(8)	117,4(2)	C(71)—C(7)—C(6)	119,1(2)
C(3)—C(9)	1,518(3)	C(72)—C(7)—C(6)	118,0(2)	C(8)—C(7)—C(6)	59,2(1)
C(3)—C(4)	1,521(3)	N(71)—C(71)—C(7)	178,5(2)	N(72)—C(72)—C(7)	178,5(2)
C(3)—C(10)	1,524(3)	C(81)—C(8)—C(82)	109,9(2)	C(81)—C(8)—C(6)	121,5(2)
C(4)—C(5)	1,485(3)	C(82)—C(8)—C(6)	121,2(2)	C(81)—C(8)—C(7)	117,1(2)
C(5)—C(6)	1,528(3)	C(82)—C(8)—C(7)	118,7(2)	C(6)—C(8)—C(7)	60,6(1)
C(6)—C(8)	1,525(3)	N(81)—C(81)—C(8)	171,8(2)	N(82)—C(82)—C(8)	171,6(2)
C(6)—C(7)	1,547(3)	O(3)—C(11)—C(12)	110,7(2)	O(4)—C(12)—C(11)	110,9(2)
C(7)—C(71)	1,445(3)	O(4)—C(13)—C(14)	110,8(2)	O(3)—C(14)—C(13)	110,8(2)
C(7)—C(72)	1,447(3)				
C(7)—C(8)	1,542(3)				
C(8)—C(81)	1,456(3)				
C(8)—C(82)	1,456(3)				
C(11)—C(12)	1,499(4)				
C(13)—C(14)	1,499(3)				

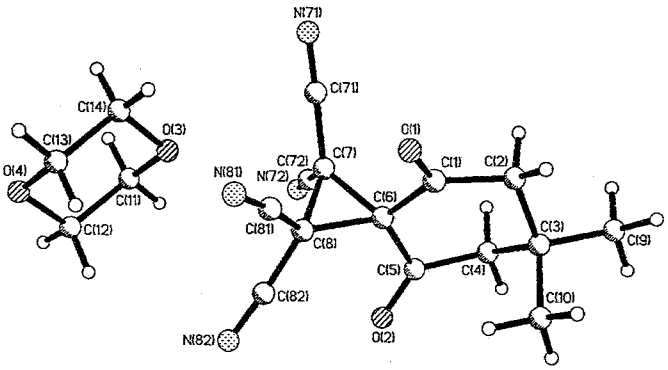


Рис. 1. Молекулярная структура соединения III

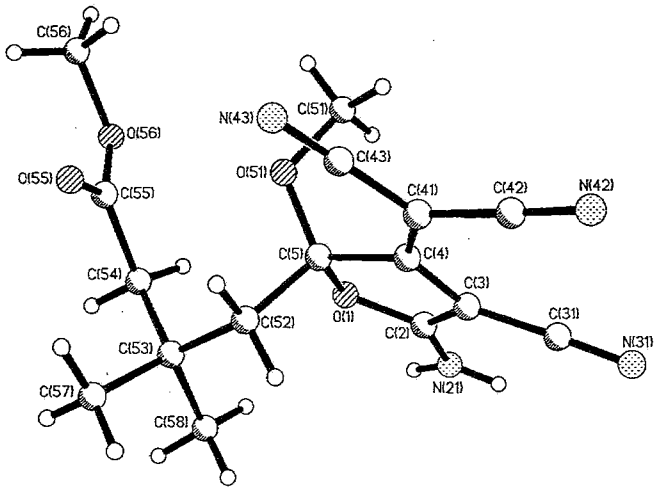


Рис. 2. Молекулярная структура соединения Va

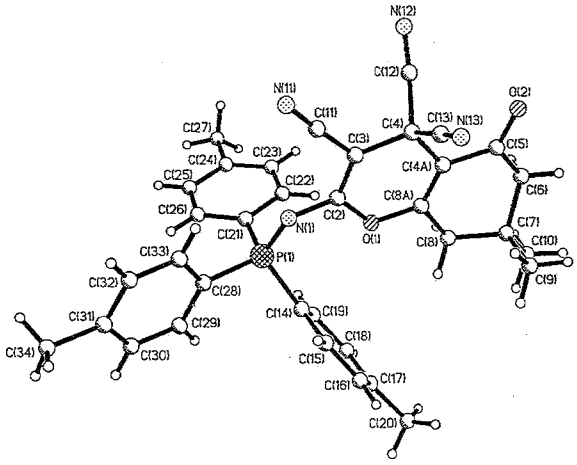


Рис. 3. Молекулярная структура соединения VIIб

Таблица 4

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($Å^2 \times 10^3$) соединения Va

Атом	x	y	z	$U_{(eq)}$
O(1)	980(2)	7355(1)	871(1)	36(1)
O(51)	1075(2)	7610(1)	-662(1)	38(1)
O(55)	3779(2)	9041(1)	-1288(1)	62(1)
O(56)	653(2)	9397(1)	-1011(1)	62(1)
N(21)	23(2)	6669(1)	2060(1)	48(1)
N(31)	1650(3)	4654(1)	1379(1)	57(1)
N(42)	3346(2)	4512(1)	-881(1)	49(1)
N(43)	4247(3)	6806(1)	-2087(1)	56(1)
C(2)	823(2)	6668(1)	1275(1)	34(1)
C(3)	1582(2)	6053(1)	775(1)	32(1)
C(31)	1623(2)	5271(1)	1089(1)	37(1)
C(4)	2306(2)	6362(1)	-18(1)	29(1)
C(41)	3104(2)	6005(1)	-744(1)	31(1)
C(42)	3253(2)	5176(1)	-814(1)	34(1)
C(43)	3740(2)	6447(1)	-1491(1)	38(1)
C(5)	2128(2)	7253(1)	52(1)	31(1)
C(51)	-858(3)	7286(1)	-934(1)	49(1)
C(52)	4179(2)	7641(1)	211(1)	34(1)
C(53)	4337(2)	8469(1)	636(1)	38(1)
C(54)	2715(3)	9034(1)	246(1)	40(1)
C(55)	2493(3)	9140(1)	-765(1)	43(1)
C(56)	231(7)	9568(2)	-1961(2)	99(1)
C(57)	6461(3)	8766(1)	481(2)	54(1)
C(58)	4147(3)	8438(1)	1666(1)	52(1)

Таблица 5

Длины связей (d) и валентные углы (φ) в молекуле соединения Va

Связь	d, Å	Угол	φ, град.	Угол	φ, град.
O(1)—C(2)	1,330(2)	C(2)—O(1)—C(5)	108,8(1)	C(5)—O(51)—C(51)	116,6(1)
O(1)—C(5)	1,484(2)	C(55)—O(56)—C(56)	116,8(2)	N(21)—C(2)—O(1)	116,5(1)
O(51)—C(5)	1,375(2)	N(21)—C(2)—C(3)	130,7(1)	O(1)—C(2)—C(3)	112,8(1)
O(51)—C(51)	1,435(2)	C(2)—C(3)—C(4)	108,2(1)	C(2)—C(3)—C(31)	122,6(1)
O(55)—C(55)	1,202(2)	C(4)—C(3)—C(31)	129,2(1)	N(31)—C(31)—C(3)	177,0(2)
O(56)—C(55)	1,330(2)	C(41)—C(4)—C(3)	131,1(1)	C(41)—C(4)—C(5)	122,1(1)
O(56)—C(56)	1,447(3)	C(3)—C(4)—C(5)	106,8(1)	C(4)—C(41)—C(43)	121,2(1)
N(21)—C(2)	1,308(2)	C(4)—C(41)—C(42)	122,1(1)	C(43)—C(41)—C(42)	116,6(1)
N(31)—C(31)	1,141(2)	N(42)—C(42)—C(41)	178,8(2)	N(43)—C(43)—C(41)	179,5(2)
N(42)—C(42)	1,145(2)	O(51)—C(5)—O(1)	108,2(1)	O(51)—C(5)—C(52)	109,3(1)
N(43)—C(43)	1,145(2)	O(1)—C(5)—C(52)	108,9(1)	O(51)—C(5)—C(4)	115,4(1)
C(2)—C(3)	1,401(2)	O(1)—C(5)—C(4)	102,6(1)	C(52)—C(5)—C(4)	112,0(1)
C(3)—C(4)	1,402(2)	C(5)—C(52)—C(53)	120,0(1)	C(57)—C(53)—C(54)	111,5(1)
C(3)—C(31)	1,419(2)	C(57)—C(53)—C(58)	107,2(2)	C(54)—C(53)—C(58)	107,2(1)
C(4)—C(41)	1,374(2)	C(57)—C(53)—C(52)	106,4(1)	C(54)—C(53)—C(52)	113,3(1)
C(4)—C(5)	1,536(2)	C(58)—C(53)—C(52)	111,2(1)	C(55)—C(54)—C(53)	118,2(1)
C(41)—C(43)	1,427(2)	O(55)—C(55)—O(56)	123,4(2)	O(55)—C(55)—O(54)	126,5(2)
C(41)—C(42)	1,430(2)	O(56)—C(55)—C(54)	110,1(1)		
C(5)—C(52)	1,522(2)				
C(52)—C(53)	1,555(2)				
C(53)—C(57)	1,532(2)				
C(53)—C(54)	1,534(2)				
C(53)—C(58)	1,540(2)				
C(54)—C(55)	1,507(2)				

Таблица 6

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($Å^2 \times 10^3$) соединения VIIб

Атом	x	y	z	$U(eq)$
P(1)	8106(1)	5890(1)	708(1)	36(1)
O(1)	6701(1)	4609(1)	1374(1)	41(1)
O(2)	4876(2)	3803(2)	3010(1)	63(1)
N(1)	7384(2)	6343(2)	1178(1)	41(1)
N(11)	6749(2)	8324(2)	2295(1)	57(1)
N(12)	6822(3)	5739(3)	3638(1)	90(1)
N(13)	3998(2)	6458(2)	2301(2)	86(1)
C(2)	6866(2)	5751(2)	1535(1)	34(1)
C(3)	6464(2)	6199(2)	2025(1)	35(1)
C(4)	5856(2)	5515(2)	2430(1)	38(1)
C(4A)	5758(2)	4288(2)	2206(1)	35(1)
C(5)	5243(2)	3472(2)	2562(1)	43(1)
C(6)	5248(2)	2245(2)	2368(1)	50(1)
C(7)	5179(2)	2063(2)	1649(1)	47(1)
C(8)	6061(2)	2748(2)	1450(1)	44(1)
C(8A)	6152(2)	3930(2)	1709(1)	36(1)
C(9)	4112(3)	2458(3)	1264(2)	73(1)
C(10)	5328(3)	799(2)	1515(2)	74(1)
C(11)	6631(2)	7377(2)	2165(1)	38(1)
C(12)	6389(3)	5604(3)	3123(2)	55(1)
C(13)	4787(2)	6019(2)	2370(2)	52(1)
C(14)	7536(2)	4735(2)	191(1)	39(1)
C(15)	6515(3)	4853(3)	-159(1)	62(1)
C(16)	6007(3)	3952(3)	-504(2)	79(1)
C(17)	6481(3)	2913(3)	-512(2)	72(1)
C(18)	7493(3)	2809(3)	-175(2)	76(1)
C(19)	8028(3)	3701(2)	174(2)	58(1)
C(20)	5903(4)	1903(4)	-873(2)	123(1)
C(21)	9356(2)	5421(2)	1159(1)	39(1)
C(22)	9381(2)	4563(2)	1612(1)	50(1)
C(23)	10316(2)	4194(3)	1982(1)	53(1)
C(24)	11260(2)	4653(3)	1912(1)	53(1)
C(25)	11239(2)	5524(3)	1473(1)	56(1)
C(26)	10304(2)	5908(8)	1099(1)	49(1)
C(27)	12282(3)	4198(3)	2308(2)	88(1)
C(28)	8297(2)	7078(2)	221(1)	38(1)
C(29)	8675(2)	6916(2)	-337(1)	52(1)
C(30)	8870(2)	7838(3)	-695(1)	55(1)
C(31)	8698(2)	8935(2)	-514(1)	53(1)
C(32)	8310(3)	9086(2)	40(1)	62(1)
C(33)	8117(2)	8176(2)	406(1)	50(1)
C(34)	8912(3)	9946(3)	-908(2)	89(1)

Таблица 7

Длины связей (d) и валентные углы (φ) в молекуле соединения VIIб

Связь	d, Å	Угол	φ, град.	Угол	φ, град.
P(1)—N(1)	1,601(2)	N(1)—P(1)—C(28)	106,0(1)	N(1)—P(1)—C(21)	110,9(1)
P(1)—C(28)	1,785(2)	C(28)—P(1)—C(21)	109,1(1)	N(1)—P(1)—C(14)	114,2(1)
P(1)—C(21)	1,791(3)	C(28)—P(1)—C(14)	108,8(1)	C(21)—P(1)—C(14)	107,8(1)
P(1)—C(14)	1,802(3)	C(8A)—O(1)—C(2)	120,3(2)	C(2)—N(1)—P(1)	128,7(2)
O(1)—C(8A)	1,367(3)	N(1)—C(2)—C(3)	124,2(2)	N(1)—C(2)—O(1)	116,0(2)
O(1)—C(2)	1,388(3)	C(3)—C(2)—O(1)	119,7(2)	C(2)—C(3)—C(11)	117,9(2)
O(2)—C(5)	1,217(3)	C(2)—C(3)—C(4)	124,0(2)	C(11)—C(3)—C(4)	118,1(2)
N(1)—C(2)	1,316(3)	C(12)—C(4)—C(13)	106,0(2)	C(12)—C(4)—C(4A)	111,6(2)
N(11)—C(11)	1,148(3)	C(13)—C(4)—C(4A)	109,6(2)	C(12)—C(4)—C(3)	109,4(2)
N(12)—C(12)	1,132(4)	C(13)—C(4)—C(3)	109,4(2)	C(4A)—C(4)—C(3)	110,1(2)
N(13)—C(13)	1,131(4)	C(8A)—C(4A)—C(5)	119,8(2)	C(8A)—C(4A)—C(4)	121,8(2)
C(2)—C(3)	1,365(3)	C(5)—C(4A)—C(4)	118,4(2)	O(2)—C(5)—C(4A)	119,6(2)
C(3)—C(11)	1,420(3)	O(2)—C(5)—C(6)	123,2(2)	C(4A)—C(5)—C(6)	117,1(2)
C(3)—C(4)	1,518(3)	C(5)—C(6)—C(7)	114,1(2)	C(9)—C(7)—C(6)	110,3(3)
C(4)—C(12)	1,492(4)	C(9)—C(7)—C(10)	109,3(3)	C(6)—C(7)—C(10)	109,8(2)
C(4)—C(13)	1,492(4)	C(9)—C(7)—C(8)	110,1(2)	C(6)—C(7)—C(8)	108,3(2)
C(4)—C(4A)	1,513(3)	C(10)—C(7)—C(8)	109,0(2)	C(8A)—C(8)—C(7)	113,1(2)
C(4A)—C(8A)	1,336(3)	C(4A)—C(8A)—O(1)	124,1(2)	C(4A)—C(8A)—C(8)	124,8(2)
C(4A)—C(5)	1,468(3)	O(1)—C(8A)—C(8)	111,1(2)	N(11)—C(11)—C(3)	177,7(3)
C(5)—C(6)	1,497(4)	N(12)—C(12)—C(4)	175,4(3)	N(13)—C(13)—C(4)	175,4(3)
C(6)—C(7)	1,527(4)	C(19)—C(14)—C(15)	118,2(3)	C(19)—C(14)—P(1)	123,0(2)
C(7)—C(9)	1,527(4)	C(15)—C(14)—P(1)	118,4(2)	C(16)—C(15)—C(14)	120,5(3)
C(7)—C(10)	1,530(4)	C(17)—C(16)—C(15)	121,7(3)	C(18)—C(17)—C(16)	117,5(3)
C(7)—C(8)	1,532(4)	C(18)—C(17)—C(20)	120,9(4)	C(16)—C(17)—C(20)	121,6(4)
C(8)—C(8A)	1,488(3)	C(17)—C(18)—C(19)	122,2(3)	C(14)—C(19)—C(18)	119,8(3)
C(14)—C(19)	1,376(4)	C(22)—C(21)—C(26)	118,1(3)	C(22)—C(21)—P(1)	118,6(2)
C(14)—C(15)	1,385(4)	C(26)—C(21)—P(1)	123,3(2)	C(23)—C(22)—C(21)	120,9(3)
C(15)—C(16)	1,373(4)	C(22)—C(23)—C(24)	121,2(3)	C(23)—C(24)—C(25)	118,1(3)
C(16)—C(17)	1,367(5)	C(23—C(24)—C(27)	120,1(3)	C(25)—C(24)—C(27)	121,7(3)
C(17)—C(18)	1,365(5)	C(24)—C(25)—C(26)	121,3(3)	C(25)—C(26)—C(21)	120,3(3)
C(17)—C(20)	1,521(4)	C(33)—C(28)—C(29)	118,9(2)	C(33)—C(28)—P(1)	120,6(2)
C(18)—C(19)	1,382(4)	C(29)—C(28)—P(1)	120,4(2)	C(30)—C(29)—C(28)	120,3(3)
C(21)—C(22)	1,388(4)	C(31)—C(30)—C(29)	121,4(2)	C(30)—C(31)—C(32)	117,9(2)
C(21)—C(26)	1,391(4)	C(30)—C(31)—C(34)	121,2(3)	C(32)—C(31)—C(34)	120,9(3)
C(22)—C(23)	1,371(4)	C(33)—C(32)—C(31)	121,6(3)	C(32)—C(33)—C(28)	120,0(2)
C(23)—C(24)	1,379(4)				
C(24)—C(25)	1,380(4)				
C(24)—C(27)	1,512(4)				
C(25)—C(26)	1,380(4)				
C(28)—C(33)	1,382(4)				
C(28)—C(29)	1,390(3)				
C(29)—C(30)	1,377(4)				
C(30)—C(31)	1,375(4)				
C(31)—C(32)	1,387(4)				
C(31)—C(34)	1,512(4)				
C(32)—C(33)	1,375(4)				

Таблица 8

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($Å^2 \times 10^3$) соединения VIII

Атом	x	y	z	$U_{(eq)}$
O(1)	4518(1)	11282(1)	7972(1)	37(1)
O(2)	7188(1)	11917(2)	5845(1)	59(1)
N(1)	5573(2)	10757(2)	9087(1)	47(1)
N(11)	9823(2)	10547(2)	8987(1)	79(1)
N(12)	9556(2)	13294(2)	7320(1)	55(1)
N(13)	9000(2)	9204(2)	6799(1)	67(1)
C(2)	5877(2)	11006(2)	8404(1)	34(1)
C(3)	7328(2)	10998(2)	8134(1)	35(1)
C(4)	7557(2)	11275(2)	7334(1)	34(1)
C(4A)	5963(2)	11535(2)	6916(1)	35(1)
C(5)	5929(2)	11838(2)	6132(1)	43(1)
C(6)	4349(2)	12081(3)	5711(1)	55(1)
C(7)	2954(2)	11368(2)	6029(1)	49(1)
C(8)	3003(2)	11707(2)	6849(1)	47(1)
C(8A)	4605(2)	11504(2)	7240(1)	35(1)
C(9)	3073(3)	9857(3)	5927(2)	70(1)
C(10)	1391(3)	11885(4)	5640(1)	74(1)
C(11)	8690(2)	10745(2)	8614(1)	48(1)
C(12)	8666(2)	12435(2)	7294(1)	39(1)
C(13)	8362(2)	10107(2)	7009(1)	41(1)
O(1S)	7751(2)	14012(2)	4825(1)	53(1)

Таблица 9

Длины связей (d) и валентные углы (φ) в молекуле соединения VIII

Связь	d, Å	Угол	φ, град.	Угол	φ, град.
O(1)—C(8A)	1,361(2)	C(8A)—O(1)—C(2)	119,0(1)	N(1)—C(2)—C(3)	126,6(2)
O(1)—C(2)	1,363(2)	N(1)—C(2)—O(1)	111,2(1)	C(3)—C(2)—O(1)	122,2(1)
O(2)—C(5)	1,228(2)	C(2)—C(3)—C(11)	119,4(1)	C(2)—C(3)—C(4)	122,8(1)
N(1)—C(2)	1,318(2)	C(11)—C(3)—C(4)	117,8(1)	C(12)—C(4)—C(13)	105,8(1)
N(11)—C(11)	1,143(2)	C(12)—C(4)—C(4A)	112,2(1)	C(13)—C(4)—C(4A)	110,4(1)
N(12)—C(12)	1,137(2)	C(12)—C(4)—C(3)	108,8(1)	C(13)—C(4)—C(3)	110,0(1)
N(13)—C(13)	1,132(2)	C(4A)—C(4)—C(3)	109,6(1)	C(8A)—C(4A)—C(5)	119,6(2)
C(2)—C(3)	1,361(2)	C(8A)—C(4A)—C(4)	122,3(1)	C(5)—C(4A)—C(4)	118,1(1)
C(3)—C(11)	1,407(2)	O(2)—C(5)—C(4A)	119,1(2)	O(2)—C(5)—C(6)	122,5(2)
C(3)—C(4)	1,514(2)	C(4A)—C(5)—C(6)	118,4(2)	C(5)—C(6)—C(7)	114,3(2)
C(4)—C(12)	1,493(2)	C(9)—C(7)—C(8)	109,9(2)	C(9)—C(7)—C(6)	110,5(2)
C(4)—C(13)	1,496(2)	C(8)—C(7)—C(6)	108,2(2)	C(9)—C(7)—C(10)	109,8(2)
C(4)—C(4A)	1,512(2)	C(8)—C(7)—C(10)	109,2(2)	C(6)—C(7)—C(10)	109,3(2)
C(4A)—C(8A)	1,337(2)	C(8A)—C(8)—C(7)	112,7(2)	C(4A)—C(8A)—O(1)	124,0(1)
C(4A)—C(5)	1,460(2)	C(4A)—C(8A)—C(8)	124,4(1)	O(1)—C(8A)—C(8)	111,6(1)
C(5)—C(6)	1,502(3)	N(11)—C(11)—C(3)	178,0(2)	N(12)—C(12)—C(4)	174,4(2)
C(6)—C(7)	1,533(3)	N(13)—C(13)—C(4)	176,4(2)		
C(7)—C(9)	1,520(3)				
C(7)—C(8)	1,530(3)				
C(7)—C(10)	1,534(3)				
C(8)—C(8A)	1,489(2)				

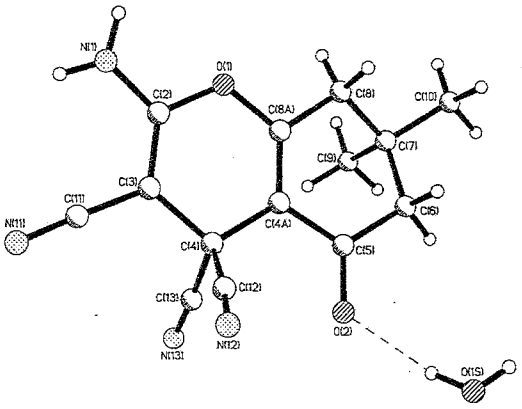


Рис. 4. Молекулярная структура соединения VIII

Таблица 10

Характеристики соединений III, Va—e, VIIa,б, VIII

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %			$T_{пл}$ (разл.), °C	Выход, %
		C	H	N		
III	$C_{14}H_{10}N_4O_2$	63,02 / 63,15	3,86 / 3,79	20,85 / 21,04	>112 (разл.)	85
Va	$C_{16}H_{18}N_4O_4$	58,07 / 58,18	5,36 / 5,49	16,74 / 16,96	201...203	44
Vб	$C_{18}H_{22}N_4O_4$	60,52 / 60,66	6,06 / 6,22	15,64 / 15,72	143...144	15
Vв	$C_{20}H_{24}N_6O_4$	58,11 / 58,24	5,73 / 5,86	15,38 / 15,52	177...179	19
Vг	$C_{22}H_{28}N_6O_4$	59,85 / 59,99	6,32 / 6,41	14,35 / 14,53	135...136	13
Vд	$C_{24}H_{28}N_6O_4$	61,13 / 61,26	5,88 / 6,00	17,74 / 17,86	174...175 (разл.)	21
Ve	$C_{26}H_{32}N_6O_4$	63,27 / 63,40	6,43 / 6,55	16,95 / 17,06	179...180 (разл.)	18
VIIa	$C_{32}H_{25}N_4O_2P$	72,55 / 72,72	4,61 / 4,77	10,47 / 10,60	168...170 (разл.)	20
VIIб	$C_{35}H_{31}N_4O_2P$	73,56 / 73,67	4,33 / 5,48	9,71 / 9,82	180...181 (разл.)	21
VIII	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	62,55 / 62,68	4,41 / 4,51	20,76 / 20,88	174...175 (разл.)	56

Изложенные факты позволяют предположить, что гидролиз при использовании неабсолютных растворителей происходит до формирования пиранового цикла в интермедиате *i*3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для рентгеноструктурных анализов измерены на автоматических четырехкружных дифрактометрах Syntex $P2_1$ (для соединения III) и Siemens P3/PC (для остальных соединений) (λMoKα, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$-сканирование). Структуры исследуемых соединений расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наи-

меньших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, локализованные объективно в разностном Фурье-синтезе, уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены по программам SHELXTL PLUS; SHELXL-93. Координаты атомов, длины связей, валентные углы и тепловые параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных. Чистоту синтезированных соединений, а также степень завершения реакций устанавливали методом ТСХ (Silufol UV-254).

6,6-Диметил-4,8-диоксоспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (III). В смеси 20 мл абсолютного 1,4-диоксана и 50 мл абсолютного ацетонитрила при слабом нагревании растворяют 6,4 г (50 ммоль) тетрацианоэтилена, затем 13,14 г (60 ммоль) 2-бром-5,5-диметил-1,3-циклогександиона II. Реакционную массу охлаждают до 5...10 °С и при интенсивном перемешивании порциями добавляют 200 г измельченного льда в течение 30...40 мин. Перемешивание продолжают до исчезновения в реакционной массе тетрацианоэтилена. Осадок отфильтровывают, промывают охлажденным 1,4-диоксаном, сушат в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. При необходимости продукт перекристаллизовывают из смеси 1,4-диоксан—ацетонитрил (1 : 1).

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Прозрачные бесцветные кристаллы в форме призмы относятся к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $C_{18}H_{18}N_4O_4$, M = 354,36; при 193 K $a = 8,520(2)$, $b = 16,266(3)$, $c = 13,294(3)$ Å, $\beta = 107,60(2)°$, $V = 1756,0(6)$ Å^3, $d_{выч} = 1,340$ г/см^3, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $F(000) = 744$. Было измерено 2954 отражений, $\theta_{max} = 25°$. Окончательные факторы расходимости $R_f = 0,048$ по 2728 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,139$ по всем 2734 независимым отражениям.

2-Алкокси-5-амино-3-дицианометилен-2-(3-алкоксикарбонил-2,2-диметилпропил)-2,3-дигидрофураны (Va,б). В 25 мл абсолютного спирта растворяют 0,92 г (4 ммоль) металлического натрия и к полученному раствору при перемешивании порциями добавляют суспензию 2,66 г (10 ммоль) соединения III в 15 мл абсолютного спирта. После окончания реакции (ТСХ) реакционную массу нейтрализуют 10% раствором серной кислоты. Затем раствор экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают раствором бикарбоната натрия, насыщенным раствором хлорида натрия и сушат над $MgSO_4$. Отгоняют основное количество этилацетата, остаток охлаждают. Полученный осадок отфильтровывают, промывают охлажденным этилацетатом. Очистку соединений Va,б проводят перекристаллизацией из изопропилового спирта. Очищенные соединения Va,б сушат в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы.

Рентгеноструктурное исследование соединения Va. Прозрачные бесцветные кристаллы в форме призмы относятся к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $C_{16}H_{18}N_4O_4$, M = 330,34; при 293 K $a = 6,648(2)$, $b = 17,153(4)$, $c = 14,817(3)$ Å, $\beta = 93,64(2)°$, $V = 1686,0(2)$ Å^3, $d_{выч} = 1,301$ г/см^3, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $F(000) = 696$. Было измерено 3212 отражений, $\theta_{max} = 25°$. Окончательные факторы расходимости $R_f = 0,039$ по 2483 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,107$ по всем 2909 независимым отражениям.

2-Алкилиденаминоокси-5-амино-3-дицианометилен-2-(3-алкилиденаминооксикарбонил-2,2-диметилпропил)-2,3-дигидрофураны (Vв—е). В 40 мл абсолютного изопропилового спирта растворяют 0,92 г (40 ммоль) металлического натрия, затем добавляют 80 ммоль соответствующего оксима. К полученному раствору при перемешивании порциями вносят 2,66 г (10 ммоль) соединения III. После окончания процесса (ТСХ) реакционную массу нейтрализуют 10% раствором серной кислоты, экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают раствором бикарбоната натрия, насыщенным раствором хлористого водорода, сушат над $MgSO_4$. Отгоняют этилацетат, к остатку добавляют водный изопропиловый спирт (1 : 1). Осадок отфильтровывают, промывают охлажденной смесью изопропиловый спирт—вода (1 : 1). Очистку соединений Vв—е проводят переосаждением водой из изопропилового спирта. Соединения Vв—е сушат в вакууме над P_2O_5.

2-(Триарилфосфоранилиденамино)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4H-хромен-3,4,4-трикарбонитрилы (VIIа,б). К теплому раствору 2,66 г (10 ммоль) соединения III в 5 мл абсолютного ацетонитрила при перемешивании добавляют теплый раствор 10 ммоль триарилфосфина в 5 мл абсолютного толуола. После окончания реакции (ТСХ) растворители отгоняют в вакууме. К маслообразному остатку добавляют абсолютный изопропиловый спирт. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным изопропиловым спиртом, перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Соединения VIIа,б сушат в вакууме до постоянной массы.

Рентгеноструктурное исследование соединения VIIб. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $C_{35}H_{31}N_4O_2P$, M = 570,61; при 293 K a = 13,024(2), b = 11,730(2), c = 21,253(4) Å, β = 102,29(1)°, V = 3172,2(9) Å^3, $d_{выч}$ = 1,195 г/см^3, пространственная группа $P2_1/n$, Z = 4, F(000) = 1200. Было измерено 5619 отражений, θ_{max} = 25°. Окончательные факторы расходимости R_f = 0,052 по 3827 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 = 0,131 по всем 5328 независимым отражениям.

2-Амино-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4H-хромен-3,4,4-трикарбонитрил (VIII). А. К теплому раствору 2,66 г (10 ммоль) соединения III в 5 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют теплый раствор 10 ммоль триарилфосфина в 5 мл толуола. После окончания реакции растворители отгоняют в вакууме. Остаток растирают изопропиловым спиртом. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным изопропиловым спиртом, перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Соединение VIII сушат в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы.

Б. В смеси 4 мл ацетонитрила и 0,5 мл 5% раствора соляной кислоты при кипячении растворяют 2 ммоль соединения Va,б в течение 5 мин. Раствор охлаждают, нейтрализуют раствором бикарбоната натрия. Затем продукт экстрагируют этилацетатом, органический слой сушат над $MgSO_4$. Отгоняют этилацетат, остаток перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

Рентгеноструктурное исследование соединения VIII. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $C_{14}H_{14}N_4O_3$, M = 286,29; при 293 K a = 8,456(1), b = 9,951(1), c = 18,246(2) Å, β = 94,98(1)°, V = 1529,5(4) Å^3, $d_{выч}$ = 1,243 г/см^3, пространственная группа $P2_1/n$, Z = 4, F(000) = 1200. Было измерено 2901 отражений, θ_{max} = 25°. Окончательные факторы расходимости R_f = 0,040 по 2022 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 = 0,105 по всем 2708 независимым отражениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-32000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Насакин О. Е., Лукин П. М., Садовой А. В.* // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1917.
2. *Nasakin O. E., Lukin P. M., Vershinin E. V., Lindeman S. V., Struchkov Y. T.* // Mendeleev Commun. — 1994. — N 5. — P. 185.

Чувашский государственный университет,
Чебоксары 428015, Россия

Поступило в редакцию 28.02.97