

Я. С. Каюков, О. Е. Насакин, Я. Г. Урман,
В. Н. Хрусталеv, В. Н. Нестеров, М. Ю. Антипин,
А. Н. Лыщиков, П. М. Лукин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ОКСОАЛКАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛОВ С 1,3,5-ТРИАРИЛ-2,4-ДИАЗА-1,4-ПЕНТАДИЕНАМИ

При взаимодействии 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с 1,3,5-триарил-2,4-диаза-1,4-пентадиенами в зависимости от используемого растворителя образуются 2-арил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы и 1,3,5-триарил-9-оксо-1,2,3,4b,5,6,8a,9-октагидропиридо[3',4':3,4]пирроло[1,2-a][1,3,5]триазин-4b,8a-дикарбонитрилы.

Недавно нами было показано, что при взаимодействии этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с 1,3,5-триарил-2,4-диаза-1,4-пентадиенами (II—VII) образуются 1,5-диарилпирролидин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы [1]. Продолжением этих исследований является изучение взаимодействия соединений I с 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилами (Ia—e). Соединения I реагируют с диазидиенами II—VII в широком спектре растворителей. Было обнаружено, что в зависимости от используемого растворителя формируются продукты различной структуры. В ледяной уксусной кислоте из цианидов I и диазидиенов II—VII образуются 2-арил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы (XI—XVI), и реакция заканчивается при соотношении обоих реагентов 2 : 1. Кристаллическая структура молекулы XIa установлена по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Строение соединений XIb—e, XIIa, XIIIa—г, XIVa, XVa, XVIa определено сопоставлением их ИК спектров с ИК спектром соединения XIa, а их состав — по данным элементного анализа (табл. 1).

При взаимодействии соединений II—VII с цианидами I в спиртах или ацетонитриле образуются 1,3,5-триарил-9-оксо-1,2,3,4b,5,6,8a,9-октагидропиридо[3',4' : 3,4]пирроло[1,2-a][1,3,5]триазин-4b,8a-дикарбонитрилы (XXIII—XXV). Структура соединения XXIIIa определена рентгеноструктурным исследованием монокристалла (рис. 2). Строение соединения XXIIIb—д,

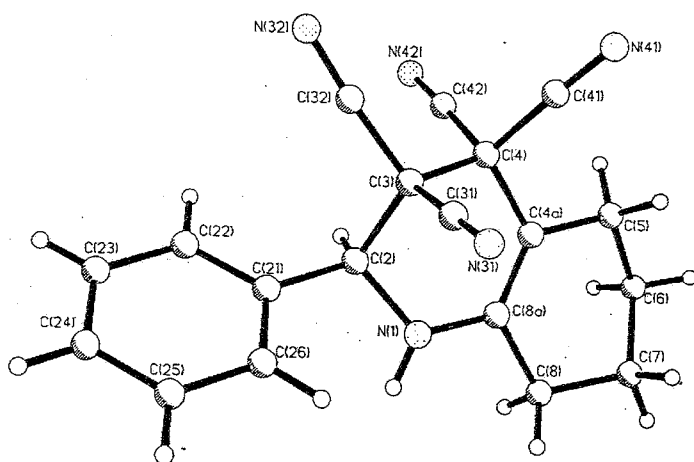


Рис. 1. Молекулярная структура
5,6-тетраметилен-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрила (XIa)

Характеристики синтезированных соединений

| Соединение | R ¹ | R ² | T _{пл} (разл.), °C | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | Выход, % |
|------------|---|-----------------|-----------------------------|------------|------|-------|---|--------------|------|-------|----------|
| | | | | C | H | N | | C | H | N | |
| XIa | (CH ₂) ₄ | | 126...128 | 72,87 | 4,85 | 22,28 | C ₁₉ H ₁₅ N ₅ | 72,83 | 4,88 | 22,35 | 92 |
| XIб | CH ₃ | CH ₃ | 113...114 | 71,12 | 4,62 | 24,26 | C ₁₇ H ₁₃ N ₅ | 71,06 | 4,56 | 24,37 | 61 |
| XIв | H | CH ₃ | 143...144 | 70,42 | 4,10 | 25,48 | C ₁₆ H ₁₁ N ₅ | 70,31 | 4,06 | 25,63 | 64 |
| XIг | (CH ₂) ₃ | | >140 | 72,25 | 4,40 | 23,35 | C ₁₈ H ₁₃ N ₅ | 72,22 | 4,38 | 23,39 | 67 |
| XId | C ₃ H ₇ | CH ₃ | 123...124 | 72,37 | 5,48 | 22,15 | C ₁₉ H ₁₇ N ₅ | 72,36 | 5,43 | 22,20 | 57 |
| XIe | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | CH ₃ | 141...142 | 72,42 | 5,51 | 22,07 | C ₁₉ H ₁₇ N ₅ | 72,36 | 5,43 | 22,20 | 52 |
| XIIa | (CH ₂) ₄ | | 91...95 | 67,25 | 4,31 | 23,17 | C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O | 67,31 | 4,31 | 23,09 | 71 |
| XIIa | (CH ₂) ₄ | | 127...130 | 69,92 | 4,99 | 20,31 | C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O | 69,96 | 4,95 | 20,39 | 84 |
| XIIIб | CH ₃ | CH ₃ | 106...107 | 68,15 | 4,81 | 22,01 | C ₁₈ H ₁₅ N ₅ O | 68,13 | 4,76 | 22,07 | 51 |
| XIIIв | H | CH ₃ | 130...131 | 67,36 | 4,33 | 23,04 | C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O | 67,31 | 4,32 | 23,09 | 62 |
| XIIIг | (CH ₂) ₃ | | 128...130 | 69,31 | 4,62 | 21,19 | C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O | 69,29 | 4,59 | 21,26 | 58 |
| XIVa | (CH ₂) ₄ | | 126...127 | 69,88 | 5,01 | 20,16 | C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O | 69,96 | 4,99 | 20,39 | 84 |
| XVa | (CH ₂) ₄ | | 125...126 | 63,71 | 3,99 | 23,35 | C ₁₉ H ₁₄ N ₆ O ₂ | 63,68 | 3,94 | 23,45 | 70 |
| XVIa | (CH ₂) ₄ | | 128...130 | 58,21 | 3,63 | 17,81 | C ₁₉ H ₁₄ BrN ₅ | 58,18 | 3,60 | 17,85 | 65 |
| XXIIIa | (CH ₂) ₄ | | >210 | 75,51 | 5,36 | 16,05 | C ₃₃ H ₂₈ N ₆ O | 75,55 | 5,37 | 16,02 | 38 |
| XXIIIб | CH ₃ | CH ₃ | >140 | 74,53 | 5,17 | 16,69 | C ₃₁ H ₂₆ N ₆ O | 74,68 | 5,26 | 16,87 | 34 |
| XXIIIв | H | CH ₃ | 171...172 | 74,40 | 5,01 | 17,30 | C ₃₀ H ₂₄ N ₆ O | 74,36 | 4,99 | 17,34 | 40 |
| XXIIIг | (CH ₂) ₃ | | 187...188 | 75,33 | 5,15 | 16,37 | C ₃₂ H ₂₆ N ₆ O | 75,28 | 5,13 | 16,46 | 47 |
| XXIIIд | C ₃ H ₇ | CH ₃ | >155 | 75,29 | 5,71 | 16,03 | C ₃₃ H ₃₀ N ₆ O | 75,26 | 5,74 | 15,96 | 31 |
| XXIVa | (CH ₂) ₄ | | 148...150 | 65,60 | 4,52 | 17,02 | C ₂₇ H ₂₂ N ₆ O ₄ | 65,58 | 4,48 | 16,99 | 40 |
| XXIVб | CH ₃ | CH ₃ | 141...142 | 64,12 | 4,32 | 17,82 | C ₂₅ H ₂₀ N ₆ O ₄ | 64,09 | 4,30 | 17,94 | 42 |
| XXVa | (CH ₂) ₄ | | 175...176 | 70,42 | 5,41 | 13,80 | C ₃₆ H ₃₃ N ₆ O ₄ | 70,46 | 5,42 | 13,69 | 41 |

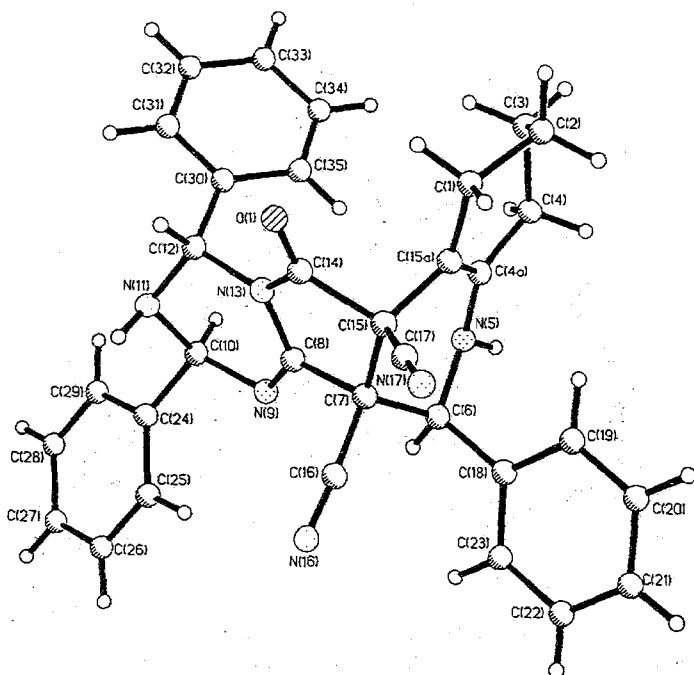


Рис. 2. Молекулярная структура
9-оксо-1,3,5-трифенил-1,2,3,4b,5,6,8a,9-октагидропиридо[3',4':3,4]пи́рроло[1,2-a]-
[1,3,5]триа́зин-4b,8a-дикарбонитрила (XXIIIa)

XXIVa, XXIVb, XXVa установлено на основании данных ИК и ЯМР ^{13}C спектров (табл. 10). Для объяснения такого различия во взаимодействии диазидиенов II—VII с соединениями I были выделены промежуточные соединения — 2-арил-6-гидроксипиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы (VIII—X), 2-арил-3,3,4-трициано-2,3,4,5-тетрагидропиридин-4-карбоксамиды (XVII—XIX) и 3-амино-4-арил-1-оксо-3a,4,5,7a-тетрагидро-1H-пи́рроло[3,4-c]пи́ридин-3a,7a-дикарбонитрилы (XX—XXII). В каждом конкретном случае концентрацию реагирующих веществ и растворитель подбирали опытным путем.

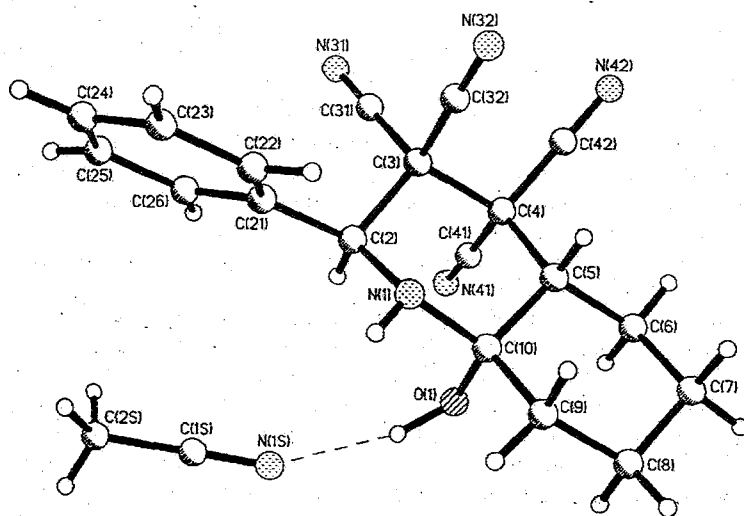
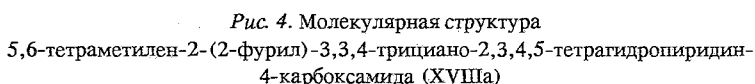
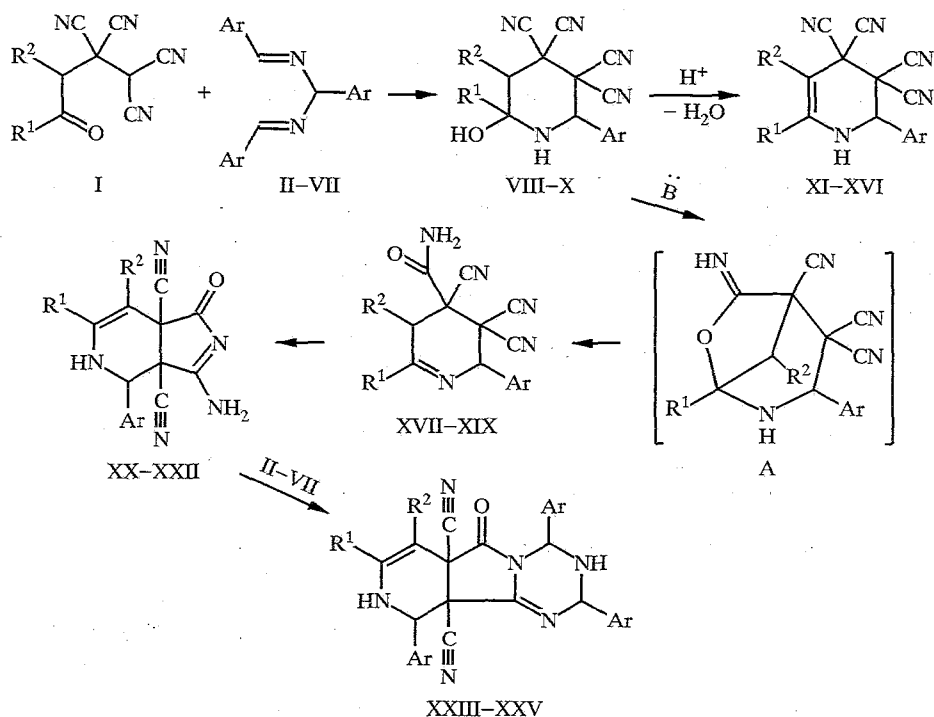


Рис. 3. Молекулярная структура
6-гидрокси-5,6-тетраметилен-2-фенилпиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрила (VIIIa)



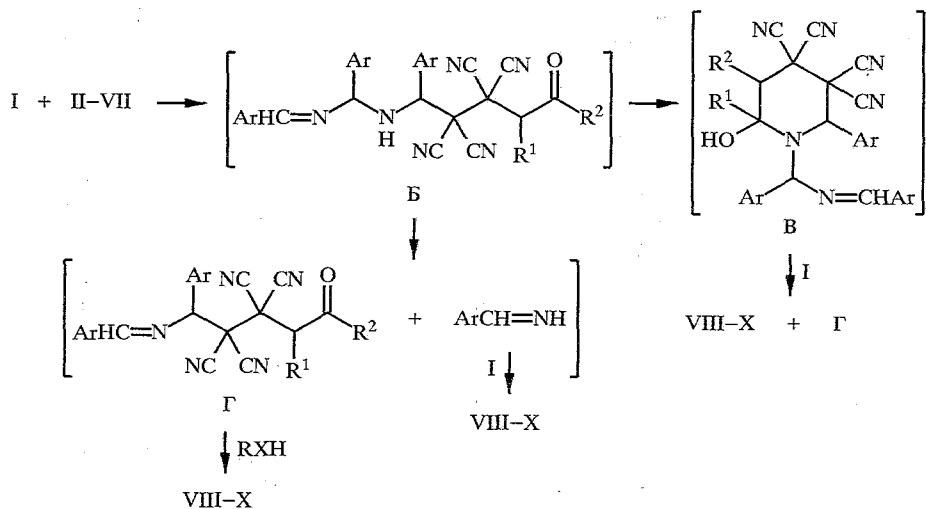
Перечисленные факты превращений соединений VIII—X, XVII—XIX, XX—XXII дают возможность предположить, что они являются интермедиатами при взаимодействии диазadiens II—VII с цианидами I при получении трициклов XXIII—XXV. К сожалению, нам не удалось получить непосредственно из соединений VIII—X амиды XVII—XIX, но их стереохимия, по данным рентгеноструктурного анализа, позволяет предположить такой переход. В соединении VIIa (рис. 3) гидроксильная группа находится в *транс*-положении по отношению к арильному заместителю и занимает аксиальную позицию, что предполагает 1,3-взаимодействие по углероду цианогруппы; в *транс*-положении находится и карбамоильная группа в соединении XVIIIa (рис. 4). Эти данные позволяют предположить, что определяющей для процесса стадией является присоединение гидроксильной группы по цианогруппе, возможно, через образование бициклического имидата (А). С этим согласуются данные о том, что в присутствии соединений основного характера превращение соединений VIII—X в бициклы XX—XXII ускоряется.

Нам не удалось выделить промежуточных соединений — предшественников соединений VIII—X, но на основании некоторых косвенных данных можем судить о путях образования спиртов VIII—X. Можно предположить,



II, VIII, XI, XVII, XX, XXIII Ar = Ph; III, IX, XII, XVIII, XXI, XXIV Ar = 2-Fu;
 IV, XIII, XIX, XXII, XXV Ar = *p*-MeOC₆H₄; V, XIV Ar = *o*-MeOC₆H₄; VI, XV Ar = *m*-O₂NC₆
 VII, XVI Ar = *p*-BrC₆H₄

что первой стадией реакции 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов (I) с 1,4-дизаапента-1,4-диенами (II—VII) является присоединение сильной СН-кислоты по двойной связи C=N с образованием интермедиата Б, аналогично высказанному нами ранее [1] предположению относительно взаимодействия этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила с диазадиенами II—VII. В интермедиате Б возможны несколько направлений превращений. Первое из них — внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по двойной связи C=O с образованием интермедиата В. Другое возможное направление — элиминирование альдимины (аналогично расщеплению гидробензамида при его восстановлении [2]) с образованием соединения линейной структуры Г.



Вопрос о том, каким образом образуются спирты VIII—X (из интермедиатов В — нуклеофильным замещением или присоединением цианида I к альдимиону), остается открытым. При проведении реакции в абсолютном апротонном растворителе (например, ацетонитриле) и соотношении реагентов цианида Ia и диазида II 2 : 1 образуется с ~50% выходом соединение VIIa (в пересчете на взятый цианид), что указывает на возможность образования соединения линейной структуры Г. Увеличение же выхода соединений VIII—X до 60...70% при проведении реакции в протонном растворителе позволяет предположить, что присоединение протонного растворителя по связи C=N интермедиата Г также может привести к получению соединений VIII—X.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 для образцов в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^{13}C и ^1H — на спектрометре Gemini-300 (Varian) на частотах 75 и 300 МГц соответственно, стандарт — гексаметилдисилоксан. Парметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для рентгеноструктурного анализа измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens РЗ/РС (МоК α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структуры исследуемых соединений расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно в разностном Фурье-синтезе, уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены на IBM PC/AT-486 по программам SNELXTL PLUS; SNELXL-93. Координаты атомов,

Т а б л и ц а 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соединения VIIa

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| O(1) | 1521(2) | 3597(1) | 6669(2) | 27(1) |
| N(1) | 515(3) | 4091(1) | 4506(2) | 22(1) |
| N(31) | 4079(3) | 3348(1) | 1438(3) | 54(1) |
| N(32) | 2658(3) | 4845(1) | 2231(2) | 34(1) |
| N(41) | 4613(3) | 3023(1) | 5731(3) | 40(1) |
| N(42) | 6673(3) | 4346(1) | 4508(3) | 39(1) |
| C(2) | 1076(3) | 3739(1) | 3485(3) | 22(1) |
| C(21) | -60(3) | 3698(1) | 2022(3) | 23(1) |
| C(22) | -969(3) | 4101(1) | 1423(3) | 28(1) |
| C(23) | -1994(3) | 4059(1) | 74(3) | 34(1) |
| C(24) | -2125(3) | 3613(1) | -689(3) | 38(1) |
| C(25) | -1235(4) | 3206(1) | -94(3) | 40(1) |
| C(26) | -209(3) | 3247(1) | 1257(3) | 31(1) |
| C(3) | 2790(3) | 3931(1) | 3265(3) | 22(1) |
| C(31) | 3509(3) | 3606(1) | 2219(3) | 31(1) |
| C(32) | 2689(3) | 4449(1) | 2668(3) | 25(1) |
| C(4) | 3915(3) | 3941(1) | 4854(3) | 21(1) |
| C(41) | 4260(3) | 3421(1) | 5370(3) | 25(1) |
| C(42) | 5482(3) | 4167(1) | 4663(3) | 25(1) |
| C(5) | 3117(3) | 4260(1) | 5982(3) | 21(1) |
| C(6) | 4100(3) | 4276(1) | 7547(3) | 26(1) |
| C(7) | 3299(3) | 4625(1) | 8543(3) | 32(1) |
| C(8) | 1562(3) | 4479(1) | 8580(3) | 31(1) |
| C(9) | 593(3) | 4445(1) | 7003(3) | 27(1) |
| C(10) | 1388(3) | 4087(1) | 6023(3) | 22(1) |
| N(1S) | -1320(4) | 3048(1) | 5480(4) | 67(1) |
| C(1S) | -1932(4) | 2783(1) | 4593(4) | 46(1) |
| C(2S) | -2730(6) | 2448(2) | 3453(5) | 63(1) |

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-Гидроксн-5,6-тетраметилден-2-фенилпиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрил (VIIIa, $C_{19}H_{17}N_5O$). А. Растворяют при перемешивании 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,3 г (1 ммоль) диена II в 5 мл ацетонитрила. Через 15...20 мин начинается образование осадка. По окончании реакции (ТСХ) осадок отфильтровывают, промывают холодным изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,3 г (45%) бесцветного кристаллического вещества, $T_{пл} > 150^\circ C$ (разл.). ИК спектр (тонкий слой): 2265 ($\nu C \equiv N$), 3345 ($\nu N-H$), 3535 cm^{-1} ($\nu O-H$).

Б. Растворяют 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,3 г (1 ммоль) диена II при перемешивании в 5 мл изопропилового спирта при температуре 15 $^\circ C$. По окончании реакции (ТСХ) образующийся осадок отфильтровывают, промывают холодным изопропиловым спиртом и сушат в вакууме. Выход соединения VIIIa 0,3 г (60%).

Рентгеноструктурные исследования соединения VIIIa. Прозрачные бесцветные кристаллы соединения VIIIa отобраны из реакционной смеси (метод А). Основные кристаллографические данные: кристаллы моноклинные ($C_{19}H_{17}N_5O \cdot C_2H_5N$); при 153 К $a = 8,399(3)$, $b = 26,741(8)$, $c = 9,005(2)$ Å, $\beta = 98,81(2)^\circ$, $\alpha = 90,00(2)^\circ$, $\gamma = 90,00(2)^\circ$, $V = 1998,6(10)$ Å³, $d = 1,238$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $F(000) = 784$. Было измерено 3786 отражений, $\theta_{max} = 25,05^\circ$. Окончательные факторы расхождимости $R_1 = 0,0580$ по 3524 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,1392$ по всем 3538 независимым отражениям.

2-(*h*-Бромфенил)-6-гидроксн-5,6-тетраметилденпиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрил (Ха, $C_{19}H_{16}BrN_5O$). Растворяют при перемешивании 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,53 г (1 ммоль) диена VIIb в 5 мл ацетонитрила, выпавший через 20...30 мин осадок отфильтровывают, промывают

Т а б л и ц а 3

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения VIIIa

| Связь | λ , Å | Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| O(1)—C(10) | 1,431(3) | C(2)—N(1)—C(10) | 115,3(2) | C(31)—C(3)—C(2) | 111,1(2) |
| N(1)—C(10) | 1,447(3) | N(1)—C(2)—C(3) | 105,2(2) | C(31)—C(3)—C(4) | 109,8(2) |
| N(32)—C(32) | 1,130(3) | C(22)—C(21)—C(26) | 118,8(2) | C(2)—C(3)—C(4) | 108,8(2) |
| N(42)—C(42) | 1,137(3) | C(26)—C(21)—C(2) | 119,7(2) | N(32)—C(32)—C(3) | 178,0(3) |
| C(2)—C(3) | 1,570(3) | C(24)—C(23)—C(22) | 120,0(3) | C(41)—C(4)—C(5) | 113,2(2) |
| C(21)—C(26) | 1,384(4) | C(24)—C(25)—C(26) | 120,4(3) | C(41)—C(4)—C(3) | 109,2(2) |
| C(23)—C(24) | 1,374(4) | C(31)—C(3)—C(32) | 108,9(2) | C(5)—C(4)—C(3) | 109,9(2) |
| C(25)—C(26) | 1,383(4) | C(32)—C(3)—C(2) | 110,4(2) | N(42)—C(42)—C(4) | 179,1(3) |
| C(3)—C(32) | 1,482(4) | C(32)—C(3)—C(4) | 107,8(2) | C(6)—C(5)—C(4) | 113,2(2) |
| C(4)—C(41) | 1,480(4) | N(31)—C(31)—C(3) | 178,4(3) | C(7)—C(6)—C(5) | 109,8(2) |
| C(4)—C(5) | 1,555(3) | C(41)—C(4)—C(42) | 106,6(2) | C(7)—C(8)—C(9) | 111,9(2) |
| C(5)—C(10) | 1,530(3) | C(42)—C(4)—C(5) | 109,3(2) | O(1)—C(10)—N(1) | 112,8(2) |
| C(7)—C(8) | 1,516(4) | C(42)—C(4)—C(3) | 108,5(2) | N(1)—C(10)—C(9) | 109,8(2) |
| C(9)—C(10) | 1,524(3) | N(41)—C(41)—C(4) | 175,8(3) | N(1)—C(10)—C(5) | 108,7(2) |
| N(1)—C(2) | 1,444(3) | C(6)—C(5)—C(10) | 111,6(2) | | |
| N(31)—C(31) | 1,141(3) | C(10)—C(5)—C(4) | 110,8(2) | | |
| N(41)—C(41) | 1,140(3) | C(8)—C(7)—C(6) | 111,7(2) | | |
| C(2)—C(21) | 1,508(3) | C(10)—C(9)—C(8) | 111,0(2) | | |
| C(21)—C(22) | 1,382(3) | O(1)—C(10)—C(9) | 110,7(2) | | |
| C(22)—C(23) | 1,382(4) | O(1)—C(10)—C(5) | 105,7(2) | | |
| C(24)—C(25) | 1,379(4) | C(9)—C(10)—C(5) | 109,0(2) | | |
| C(3)—C(31) | 1,478(4) | N(1)—C(2)—C(21) | 112,3(2) | | |
| C(3)—C(4) | 1,589(3) | C(21)—C(2)—C(3) | 112,6(2) | | |
| C(4)—C(42) | 1,482(4) | C(22)—C(21)—C(2) | 121,5(2) | | |
| C(5)—C(6) | 1,521(3) | C(23)—C(22)—C(21) | 120,9(3) | | |
| C(6)—C(7) | 1,520(4) | C(23)—C(24)—C(25) | 119,6(3) | | |
| C(8)—C(9) | 1,527(4) | C(26)—C(25)—C(21) | 120,2(3) | | |

холодным изопропиловым спиртом, сушат на воздухе. Получают 0,36 г (40%) белого кристаллического вещества, $T_{пл}$ 65 °С. Найдено, %: С 55,34; Н 4,21; N 19,04. $C_{19}H_{16}BrN_5O \cdot C_2H_3N$. Вычислено, %: С 55,81; Н 4,24; N 18,62. ИК спектр: 2270 ($\nu C \equiv N$), 3330 ($\nu N-H$), 3430 cm^{-1} ($\nu O-H$).

6-Гидроксид-5,6-тетраметил-2-(2-фурил)пиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрил (IXa, $C_{17}H_{15}N_5O_2$). Суспендируют 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,27 г (1 ммоль) диена III в 5 мл изопропилового спирта при температуре 15 °С. По мере растворения реагентов образуется новое кристаллическое вещество. По окончании реакции (ТСХ) осадок отфильтровывают, промывают, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,45 г (70%) белого кристаллического вещества, $T_{пл}$ 83 °С (разл.). Найдено, %: С 63,41; Н 4,78; N 21,22. $C_{17}H_{15}N_5O_2$. Вычислено, %: С 63,54; Н 4,71; N 21,79. ИК спектр: 2270 ($\nu C \equiv N$), 3330 ($\nu N-H$), 3500 cm^{-1} ($\nu O-H$).

5,6-Тетраметил-3,3,4-трициано-2-фенил-2,3,4,5-тетрагидропиперидин-4-карбоксамид (XVIIa, $C_{19}H_{17}N_5O$). К суспензии 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia в 5 мл изопропилового спирта при 25 °С добавляют 0,3 г (1 ммоль) диена II и перемешивают до образования прозрачного раствора, поддерживая температуру реакционной смеси 25...30 °С. Через 10...15 мин отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают холодным изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Выход соединения XVIIa 0,45 г (68%), $T_{пл}$ 125...130 °С (разл.). Найдено, %: С 68,52; Н 5,29; N 21,06. $C_{19}H_{17}N_5O$. Вычислено, %: С 68,74; Н 5,24; N 21,19. ИК спектр: 1615, 1645 ($\nu C=N$, δNH_2); 1690 ($\nu C=O$); 2260 ($\nu C \equiv N$); 3170, 3330 cm^{-1} (νSNH_2 , $\nu ASNH_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- D_6): С(2) δ 61,73; С(3) 44,97; С(4) 52,77; С(5) 41,28; С(CN) 117,42; 113,24; 112,03; С(CONH₂) 163,11; С(CH₂) 28,45; 25,10; 26,15; 38,73; С(C₆H₅) 129,01; 131,03; 114,41; 142,18; 161,16 м. д.

5,6-Тетраметил-2-(*n*-метоксифенил)-3,3,4-трициано-2,3,4,5-тетрагидропиперидин-4-карбоксамид (XIXa, $C_{20}H_{19}N_5O_2$). Получают аналогично соединению XVIIa с использованием 0,39 г (1 ммоль) диена IV при температуре реакционной смеси 15...20 °С. Выход 0,43 г (60%), $T_{пл}$ 77...78 °С (разл.). Найдено, %: С 66,47; Н 5,25; N 19,28. $C_{20}H_{19}N_5O_2$. Вычислено, %: С 66,47;

Т а б л и ц а 4

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения XVIIa

| Связь | λ , Å | Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-------------|---------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| O(22)—C(21) | 1,355(2) | C(21)—O(22)—C(23) | 106,0(2) | C(10)—N(1)—C(2) | 121,5(2) |
| O(41)—C(41) | 1,222(2) | N(1)—C(2)—C(21) | 110,7(2) | N(1)—C(2)—C(3) | 113,2(1) |
| N(1)—C(2) | 1,453(2) | C(21)—C(2)—C(3) | 109,0(1) | C(25)—C(21)—O(22) | 110,6(2) |
| N(32)—C(32) | 1,139(2) | C(25)—C(21)—C(2) | 129,9(2) | O(22)—C(21)—C(2) | 119,3(2) |
| N(42)—C(42) | 1,138(2) | C(24)—C(23)—O(22) | 110,0(2) | C(23)—C(24)—C(25) | 107,1(2) |
| C(2)—C(3) | 1,581(2) | C(21)—C(25)—C(24) | 106,2(2) | C(32)—C(3)—C(31) | 109,3(2) |
| C(23)—C(24) | 1,312(4) | C(32)—C(3)—C(4) | 110,4(1) | C(31)—C(3)—C(4) | 107,6(1) |
| C(3)—C(32) | 1,473(3) | C(32)—C(3)—C(2) | 108,2(2) | C(31)—C(3)—C(2) | 109,3(1) |
| C(3)—C(4) | 1,571(2) | C(4)—C(3)—C(2) | 112,0(1) | N(31)—C(31)—C(3) | 177,5(2) |
| C(4)—C(41) | 1,554(2) | N(32)—C(32)—C(3) | 177,8(2) | C(42)—C(4)—C(41) | 110,5(1) |
| C(5)—C(10) | 1,521(2) | C(42)—C(4)—C(5) | 108,9(1) | C(41)—C(4)—C(5) | 111,0(1) |
| C(6)—C(7) | 1,521(3) | C(42)—C(4)—C(3) | 107,1(1) | C(41)—C(4)—C(3) | 110,5(1) |
| C(8)—C(9) | 1,526(3) | C(5)—C(4)—C(3) | 108,8(1) | O(41)—C(41)—N(41) | 124,8(2) |
| O(22)—O(23) | 1,378(3) | O(41)—C(41)—C(4) | 117,8(2) | N(41)—C(41)—C(4) | 117,3(2) |
| N(1)—C(10) | 1,272(2) | N(42)—C(42)—C(4) | 177,9(2) | C(10)—C(5)—C(6) | 112,2(1) |
| N(31)—C(31) | 1,138(2) | C(10)—C(5)—C(4) | 113,9(2) | C(6)—C(5)—C(4) | 111,5(2) |
| N(41)—C(41) | 1,317(2) | C(7)—C(6)—C(5) | 111,1(2) | C(8)—C(7)—C(6) | 110,0(2) |
| C(2)—C(21) | 1,494(2) | C(7)—C(8)—C(9) | 110,2(2) | C(10)—C(9)—C(8) | 113,1(2) |
| C(21)—C(25) | 1,326(3) | N(1)—C(10)—C(9) | 118,2(2) | N(1)—C(10)—C(5) | 127,9(2) |
| C(24)—C(25) | 1,425(4) | C(9)—C(10)—C(5) | 113,8(2) | | |
| C(3)—C(31) | 1,477(2) | | | | |
| C(4)—C(42) | 1,479(2) | | | | |
| C(4)—C(5) | 1,557(2) | | | | |
| C(5)—C(6) | 1,536(2) | | | | |
| C(7)—C(8) | 1,514(3) | | | | |
| C(9)—C(10) | 1,505(3) | | | | |

H 5,30; N 19,38. ИК спектр: 1660 ($\nu\text{C}=\text{N}$, δNH_2); 1700 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 2260 ($\nu\text{C} \equiv \text{N}$); 3130, 3220 cm^{-1} ($\nu\text{S}\text{NH}_2$, $\nu\text{AS}\text{NH}_2$).

5,6-Тетраметилден-2-(2-фурил)-3,3,4-трициано-2,3,4,5-тетрагидропиридин-4-карбоксаимид (XVIIIa, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$). В 5 мл ацетонитрила растворяют 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,268 г (1 ммоль) диена III. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч, отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают холодным изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,49 г (75%) белого кристаллического вещества, $T_{\text{пл}} > 130^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: C 63,51; H 4,70; N 21,85. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 63,54; H 4,71; N 21,79. ИК спектр: 1650 ($\nu\text{C}=\text{N}$, νNH_2); 1690 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 2260 ($\nu\text{C} \equiv \text{N}$); 3150, 3270 cm^{-1} ($\nu\text{S}\text{NH}_2$, $\nu\text{AS}\text{NH}_2$).

Рентгеноструктурные исследования соединения XVIIIa. Прозрачные бесцветные кристаллы были отобраны из реакционной смеси. Основные кристаллографические данные: кристаллы соединения XVIIIa моноклинные, при 153 К $a = 9,193(2)$, $b = 14,605(3)$, $c = 12,323(2)$ Å, $\beta = 103,01(2)^\circ$, $V = 1612,1(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,324$ г/см³, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $F(000) = 672$. Было измерено 5563 отражений, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$. Окончательные факторы расхожимости $R_1 = 0,058$ по 5235 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,129$ по всем 5271 независимым отражениям.

3-Амино-6,7-тетраметилден-1-оксо-4-фенил-3a,4,5,7a-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]пиримидин-3a,7a-дикарбонитрил (XXa, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$). А. Растворяют 0,33 г (1 ммоль) соединения VIIa при нагревании в 3 мл изопропилового спирта, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодным изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,31 г (94%) бесцветного кристаллического вещества, $T_{\text{пл}} 208...210^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: C 68,31; H 5,15; N 21,10. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 68,87; H 5,15; N 21,13. ИК спектр: 1566, 1650 ($\nu\text{C}=\text{N}$, νNH_2); 1730 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 2265 ($\nu\text{C} \equiv \text{N}$); 3325 cm^{-1} ($\nu\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО- D_6): C(1) δ 179,37; C(3) 178,14; C(4) 63,13; C(6) 95,51; C(7) 141,67; C(3a), C(7a) 56,40; 56,88; C(CN) 117,13; 114,70; C(CH₂) 22,86; 23,64; 25,85; 27,97; C(C₆H₅) 129,03; 129,40; 130,57; 136,27 м. д.

Т а б л и ц а 5

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения (Å² $\times 10^3$) соединения XVIIIa

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| O(22) | 7498(2) | 3235(1) | 3539(1) | 38(1) |
| O(41) | 9623(2) | 931(1) | 902(1) | 31(1) |
| N(1) | 9997(2) | 2478(1) | 2928(1) | 23(1) |
| N(31) | 7735(2) | 1233(1) | 4755(2) | 39(1) |
| N(32) | 5685(2) | 655(1) | 1324(2) | 42(1) |
| N(41) | 9622(2) | -588(1) | 1220(1) | 26(1) |
| N(42) | 8707(2) | -1007(1) | 3671(1) | 31(1) |
| C(2) | 8520(2) | 2171(1) | 2353(2) | 19(1) |
| C(21) | 7352(2) | 2830(1) | 2532(2) | 23(1) |
| C(23) | 6226(3) | 3751(2) | 3471(2) | 44(1) |
| C(24) | 5344(3) | 3664(2) | 2479(3) | 46(1) |
| C(25) | 6068(3) | 3064(2) | 1857(2) | 31(1) |
| C(3) | 8120(2) | 1182(1) | 2718(1) | 18(1) |
| C(31) | 7876(2) | 1221(1) | 3861(2) | 23(1) |
| C(32) | 6736(2) | 881(1) | 1948(2) | 25(1) |
| C(4) | 9412(2) | 478(1) | 2719(1) | 18(1) |
| C(41) | 9556(2) | 277(1) | 1509(1) | 20(1) |
| C(42) | 9036(2) | -368(1) | 3254(1) | 21(1) |
| C(5) | 10895(2) | 876(1) | 3430(1) | 19(1) |
| C(6) | 12263(2) | 390(1) | 3177(2) | 26(1) |
| C(7) | 13704(2) | 766(2) | 3896(2) | 32(1) |
| C(8) | 13821(2) | 1783(2) | 3692(2) | 33(1) |
| C(9) | 12498(2) | 2287(1) | 3973(2) | 32(1) |
| C(10) | 11013(2) | 1912(1) | 3366(1) | 22(1) |

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения XIa

| Связь | λ , Å | Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-------------|---------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| N(1)—C(8A) | 1,386(1) | C(8A)—N(1)—C(2) | 118,04(7) | N(1)—C(2)—C(21) | 112,76(7) |
| N(31)—C(31) | 1,143(1) | N(1)—C(2)—C(3) | 105,79(7) | C(21)—C(2)—C(3) | 113,10(7) |
| N(41)—C(41) | 1,140(1) | C(26)—C(21)—C(22) | 119,45(9) | C(26)—C(21)—C(2) | 121,96(8) |
| C(2)—C(21) | 1,509(1) | C(22)—C(21)—C(2) | 118,58(8) | C(23)—C(22)—C(21) | 120,23(9) |
| C(21)—C(26) | 1,392(1) | C(22)—C(23)—C(24) | 120,0(1) | C(25)—C(24)—C(23) | 120,17(9) |
| C(22)—C(23) | 1,386(1) | C(24)—C(25)—C(26) | 119,9(1) | C(25)—C(26)—C(21) | 120,22(9) |
| C(24)—C(25) | 1,385(2) | C(31)—C(3)—C(32) | 109,34(7) | C(31)—C(3)—C(2) | 110,29(7) |
| C(25)—C(26) | 1,392(1) | C(32)—C(3)—C(2) | 111,79(7) | C(31)—C(3)—C(4) | 109,90(7) |
| C(3)—C(31) | 1,477(1) | C(32)—C(3)—C(4) | 108,63(7) | C(2)—C(3)—C(4) | 106,85(7) |
| C(3)—C(32) | 1,480(1) | N(31)—C(31)—C(3) | 178,9(1) | N(32)—C(32)—C(3) | 175,5(1) |
| C(3)—C(4) | 1,583(1) | C(41)—C(4)—C(42) | 108,61(7) | C(41)—C(4)—C(4A) | 109,37(7) |
| C(4)—C(41) | 1,487(1) | C(42)—C(4)—C(4A) | 109,28(7) | C(41)—C(4)—C(3) | 109,41(7) |
| C(4)—C(42) | 1,488(1) | C(42)—C(4)—C(3) | 108,25(7) | C(4A)—C(4)—C(3) | 111,86(7) |
| C(4)—C(4A) | 1,523(1) | N(41)—C(41)—C(4) | 176,8(1) | N(42)—C(42)—C(4) | 176,93(9) |
| C(4A)—C(8A) | 1,346(1) | C(8A)—C(4A)—C(5) | 124,29(8) | C(8A)—C(4A)—C(4) | 120,19(8) |
| C(4A)—C(5) | 1,509(1) | C(5)—C(4A)—C(4) | 115,53(7) | C(4A)—C(5)—C(6) | 112,20(8) |
| C(5)—C(6) | 1,525(1) | C(7)—C(6)—C(5) | 110,45(8) | C(6)—C(7)—C(8) | 111,40(8) |
| C(6)—C(7) | 1,524(1) | C(8A)—C(8)—C(7) | 113,13(8) | C(4A)—C(8A)—N(1) | 123,21(8) |
| C(7)—C(8) | 1,525(1) | C(4A)—C(8A)—C(8) | 121,50(8) | N(1)—C(8A)—C(8) | 115,28(8) |
| C(8)—C(8A) | 1,504(1) | | | | |
| N(1)—C(2) | 1,443(1) | | | | |
| N(32)—C(32) | 1,142(1) | | | | |
| N(42)—C(42) | 1,143(1) | | | | |
| C(2)—C(3) | 1,573(1) | | | | |
| C(21)—C(22) | 1,395(1) | | | | |
| C(23)—C(24) | 1,391(2) | | | | |

Б. Растворяют 0,33 г (1 ммоль) соединения при нагревании в 5 мл изопропилового спирта, охлаждают, удаляют растворитель в вакууме, остаток растирают в гексане и отфильтровывают, сушат в вакууме. Выход соединения XXa 0,33 г (100%).

В. Перемешивают 0,45 г (2 ммоль) кетона Ia и 0,3 г (1 ммоль) диена II в 5 мл изопропилового спирта до образования прозрачного раствора, затем добавляют 1 каплю триэтиламина и выдерживают в закрытой емкости в течение 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодным изопропиловым спиртом, сушат в вакууме. Выход соединения XXa 0,46 г (70%).

3-Амино-6,7-тетраметилен-1-оксо-4-(2-фурил)-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрил (XXIa, C₁₇H₁₅N₅O₂). А. Получают аналогично соединению XXa (по методу А) с использованием 0,32 г (1 ммоль) спирта IXa. Выход соединения XXIa 0,22 г (70%), T_{пл} >210 °С (разл.). Найдено, %: С 63,50; Н 4,18; N 21,75. C₁₇H₁₅N₅O₂. Вычислено, %: С 63,54; Н 4,71; N 21,79. ИК спектр: 1570, 1680 (νC=N, νC=C, νNH₂); 1750 (νC=O); 2250 (νC≡N); 3320, 3360 см⁻¹ (νN—H). Спектр ЯМР ¹³С (ацетон-D₆): C(1) δ 179,26; C(3) 178,44; C(4) 53,70; C(6) 96,14; C(7) 139,87; C(3a), C(7a) 53,56; 55,30; C(CN) 115,00; 116,59; C(CH₂) 22,71; 23,53; 24,98; 28,38; C(C₄H₃O) 111,54; 110,40; 143,97 м. д.

Б. Получают аналогично соединению XXa (по методу В) с использованием 0,32 г (1 ммоль) амида XVIIIa. Выход соединения XXIa 0,29 г (91%).

3-Амино-4-(п-метоксифенил)-6,7-тетраметилен-1-оксо-3а,4,5,7а-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрил (XXIIa, C₂₀H₁₉N₅O₂). Получают аналогично соединению XXa (по методу Б) с использованием 0,36 г (1 ммоль) амида XIXa. Выход соединения XXIIa 0,34 г (95%), T_{пл} 161...163 °С (разл.). Найдено, %: С 66,45; Н 5,29; N 19,32. C₂₀H₁₉N₅O₂. Вычислено, %: С 66,47; Н 5,30; N 19,38. ИК спектр: 1560, 1670 (νC=N, νC=C, νNH₂); 1730 (νC=O); 2240 (νC≡N); 3280, 3340 см⁻¹ (νN—H).

3-Амино-6-метил-7-пропил-1-оксо-4-фенил-3а,4,5,7-тетрагидро-1Н-пирроло[3,4-с]пиридин-3а,7а-дикарбонитрил (XXд, C₁₉H₁₉N₅O). Растворяют 0,45 г (2 ммоль) кетона Id и 0,3 г

(1 ммоль) диена II в 5 мл ацетонитрила при комнатной температуре, добавляют каплю триэтиламина и выдерживают 1 сут. Реакционную смесь разбавляют изопропиловым спиртом, образующийся осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,39 г (61 %) белого порошка с $T_{пл}$ 150...152 °C (разл.). Найдено, %: C 68,51; H 5,78; N 20,96. $C_{19}H_{19}N_5O$. Вычислено, %: C 68,45; H 5,74; N 21,01. ИК спектр: 1560, 1660 ($\nu C=N$, $\nu C=C$, νNH_2); 1725 ($\nu C=O$); 2250 ($\nu C \equiv N$); 3260, 3360 cm^{-1} ($\nu N-H$).

2-Арил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы (XIa—e, XIIa—г, XIVa, XVa, XVIa, общая методика). К суспензии 10 ммоль кетона Ia—e в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 5 ммоль соответствующего диена II—VII. Реагенты полностью растворяются при перемешивании в течение 5...10 мин, образующийся вязкий раствор вскоре кристаллизуется. Осадок отфильтровывают, промывают холодной смесью изопропиловый спирт—гексан, 1 : 1. Перекристаллизацию проводят из изопропилового спирта. Константы и данные элементного анализа представлены в табл. 1, данные ИК спектра — в табл. 10.

5,6-Тетраметил-2-фурил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрил (XIa, $C_{17}H_{13}N_5O$). Растворяют 3,21 г (10 ммоль) спирта IXa при нагревании до 50 °C в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 5 мл воды, отфильтровывают образующийся осадок, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из 1,4-диоксана. Получают 2,15 г (71 %) соединения IXa.

5,6-Тетраметил-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрил (XIa, $C_{19}H_{15}N_5$) получают аналогично с использованием спирта VIIa с выходом 96 %. Спектр ЯМР ^{13}C соединения XIa (ацетон- D_6): C(2) δ 60,30; C(3), C(4) 47,10; 46,27; C(5) 144,81; C(6) 87,16; C(C₆H₅) 129,27; 130,00; 131,84; 133,61; C(CN) 112,50; 111,76 (удвоенный); 110,44; C(CH₂) 22,33; 23,41; 26,06; 28,27 м. д.

Таблица 7

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соединения XIa

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| N(1) | 4410(1) | -863(1) | 7494(1) | 17(1) |
| N(31) | 4135(2) | 2428(2) | 8878(1) | 34(1) |
| N(32) | -1944(1) | 4427(1) | 7997(1) | 29(1) |
| N(41) | 2531(1) | 6467(1) | 6900(1) | 28(1) |
| N(42) | -605(1) | 3757(1) | 5739(1) | 25(1) |
| C(2) | 2283(1) | 115(1) | 7644(1) | 15(1) |
| C(21) | 1632(1) | -850(1) | 8422(1) | 16(1) |
| C(22) | -292(2) | -783(2) | 8424(1) | 23(1) |
| C(23) | -921(2) | -170(2) | 9118(1) | 28(1) |
| C(24) | 370(2) | -2701(2) | 9813(1) | 27(1) |
| C(25) | 2269(2) | -2746(2) | 9823(1) | 27(1) |
| C(26) | 2903(2) | -1821(2) | 9128(1) | 23(1) |
| C(3) | 1841(1) | 2291(1) | 7701(1) | 15(1) |
| C(31) | 3147(1) | 2368(1) | 8359(1) | 19(1) |
| C(32) | -289(2) | 3458(1) | 7897(1) | 19(1) |
| C(4) | 2309(1) | 3179(1) | 6795(1) | 15(1) |
| C(41) | 2383(1) | 5061(1) | 6861(1) | 19(1) |
| C(42) | 645(1) | 3556(1) | 6196(1) | 17(1) |
| C(4A) | 4292(1) | 1802(1) | 6451(1) | 15(1) |
| C(5) | 5106(1) | 2691(1) | 5702(1) | 21(1) |
| C(6) | 6771(1) | 1149(2) | 5255(1) | 22(1) |
| C(7) | 8230(1) | -440(1) | 5907(1) | 22(1) |
| C(8) | 7172(1) | -1464(1) | 6494(1) | 20(1) |
| C(8A) | 5196(1) | -75(1) | 6809(1) | 15(1) |

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения XXIIIa

| Связь | λ , Å | Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|--------------|---------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| O(1)—C(14) | 1,206(2) | C(4A)—N(5)—C(6) | 119,7(1) | C(8)—N(9)—C(10) | 115,9(1) |
| N(5)—C(4A) | 1,390(2) | C(12)—N(11)—C(10) | 113,0(1) | C(14)—N(13)—C(8) | 114,5(1) |
| N(5)—C(6) | 1,448(2) | C(14)—N(13)—C(12) | 126,2(1) | C(8)—N(13)—C(12) | 119,0(1) |
| N(9)—C(8) | 1,265(2) | C(15A)—C(1)—C(2) | 112,0(2) | C(3)—C(2)—C(1) | 110,3(2) |
| N(9)—C(10) | 1,489(2) | C(4)—C(3)—C(2) | 109,1(2) | C(4A)—C(4)—C(3) | 112,3(2) |
| N(11)—C(12) | 1,446(2) | C(15A)—C(4A)—N(5) | 123,5(2) | C(15A)—C(4A)—C(4) | 122,1(2) |
| N(11)—C(10) | 1,464(2) | N(5)—C(4A)—C(4) | 114,3(1) | N(5)—C(6)—C(18) | 115,8(1) |
| N(13)—C(14) | 1,371(2) | N(5)—C(6)—C(7) | 107,0(1) | C(18)—C(6)—C(7) | 113,2(1) |
| N(13)—C(8) | 1,384(2) | C(16)—C(7)—C(8) | 105,8(1) | C(16)—C(7)—C(6) | 110,7(1) |
| N(13)—C(12) | 1,476(2) | C(8)—C(7)—C(6) | 111,3(1) | C(16)—C(7)—C(15) | 111,5(1) |
| N(16)—C(16) | 1,145(2) | C(8)—C(7)—C(15) | 102,9(1) | C(6)—C(7)—C(15) | 114,3(1) |
| N(17)—C(17) | 1,144(2) | N(9)—C(8)—N(13) | 127,0(1) | N(9)—C(8)—C(7) | 124,6(1) |
| C(1)—C(15A) | 1,511(2) | N(13)—C(8)—C(7) | 108,0(1) | N(11)—C(10)—N(9) | 114,6(1) |
| C(1)—C(2) | 1,530(3) | N(11)—C(10)—C(24) | 108,5(1) | N(9)—C(10)—C(24) | 110,2(1) |
| C(2)—C(3) | 1,517(3) | N(11)—C(12)—N(13) | 108,9(1) | N(11)—C(12)—C(30) | 112,4(1) |
| C(3)—C(4) | 1,516(2) | N(13)—C(12)—C(30) | 110,9(1) | O(1)—C(14)—N(13) | 126,1(1) |
| C(4)—C(4A) | 1,504(2) | O(1)—C(14)—C(15) | 126,9(1) | N(13)—C(14)—C(15) | 106,8(1) |
| C(4A)—C(15A) | 1,348(2) | C(17)—C(15)—C(15A) | 112,2(1) | C(17)—C(15)—C(14) | 110,4(1) |
| C(6)—C(18) | 1,527(2) | C(15A)—C(15)—C(14) | 104,1(1) | C(17)—C(15)—C(7) | 113,3(1) |
| C(6)—C(7) | 1,553(2) | C(15A)—C(15)—C(7) | 112,9(1) | C(14)—C(15)—C(7) | 102,8(1) |
| C(7)—C(16) | 1,475(2) | C(4A)—C(15A)—C(1) | 122,9(2) | C(4A)—C(15A)—C(15) | 120,2(1) |
| C(7)—C(8) | 1,546(2) | C(1)—C(15A)—C(15) | 116,7(1) | N(16)—C(16)—C(7) | 177,5(2) |
| C(7)—C(15) | 1,569(2) | N(17)—C(17)—C(15) | 178,7(2) | C(23)—C(18)—C(19) | 118,7(2) |
| C(10)—C(24) | 1,516(2) | C(23)—C(18)—C(6) | 117,9(1) | C(19)—C(18)—C(6) | 123,3(2) |
| C(12)—C(30) | 1,518(2) | C(18)—C(19)—C(20) | 120,3(2) | C(21)—C(20)—C(19) | 120,5(2) |
| C(14)—C(15) | 1,557(2) | C(22)—C(21)—C(20) | 119,8(2) | C(21)—C(22)—C(23) | 119,9(2) |
| C(15)—C(17) | 1,476(2) | C(18)—C(23)—C(22) | 120,8(2) | C(25)—C(24)—C(29) | 118,7(2) |
| C(15)—C(15A) | 1,529(2) | C(25)—C(24)—C(10) | 122,4(1) | C(29)—C(24)—C(10) | 118,9(2) |
| C(18)—C(23) | 1,386(2) | C(24)—C(25)—C(26) | 120,1(2) | C(27)—C(26)—C(25) | 120,8(1) |
| C(18)—C(19) | 1,387(2) | C(26)—C(27)—C(28) | 119,4(2) | C(27)—C(28)—C(29) | 120,3(2) |
| C(19)—C(20) | 1,389(3) | C(28)—C(29)—C(24) | 120,7(2) | C(35)—C(30)—C(31) | 118,8(2) |
| C(20)—C(21) | 1,377(3) | C(35)—C(30)—C(12) | 123,9(1) | C(31)—C(30)—C(12) | 117,2(2) |
| C(21)—C(22) | 1,377(3) | C(32)—C(31)—C(30) | 120,2(2) | C(31)—C(32)—C(33) | 120,9(2) |
| C(22)—C(23) | 1,392(3) | C(32)—C(33)—C(34) | 119,2(2) | C(33)—C(34)—C(35) | 120,2(2) |
| C(24)—C(25) | 1,382(2) | C(30)—C(35)—C(34) | 120,7(2) | | |
| C(24)—C(29) | 1,389(2) | | | | |
| C(25)—C(26) | 1,391(3) | | | | |
| C(26)—C(27) | 1,372(3) | | | | |
| C(27)—C(28) | 1,376(3) | | | | |
| C(28)—C(29) | 1,385(3) | | | | |
| C(30)—C(35) | 1,384(2) | | | | |
| C(30)—C(31) | 1,392(2) | | | | |
| C(31)—C(32) | 1,376(3) | | | | |
| C(32)—C(33) | 1,382(3) | | | | |
| C(33)—C(34) | 1,383(3) | | | | |
| C(34)—C(35) | 1,385(3) | | | | |

Рентгеноструктурные исследования соединения XIa. Полученные из метанола прозрачные бесцветные кристаллы, триклинные, при 173 К $a = 7,363(1)$, $b = 7,671(2)$, $c = 15,865(3)$ Å, $\alpha = 81,46(1)^\circ$, $\beta = 87,23(1)^\circ$, $\gamma = 64,66(1)^\circ$, $V = 800,8(3)$ Å³, $d = 1,300$ г/см³, пространственная группа P₁, $Z = 2$, $F(000) = 328$. Было измерено 4256 отражений, $\theta_{\max} = 29,06^\circ$. Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,0335$ по 3876 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,1067$ по всем 3940 независимым отражениям.

Т а б л и ц а 9

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения (Å² $\times 10^3$) соединения XXIIIa

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|---------|---------|-------|
| O(1) | 1775(1) | 19(1) | 4558(1) | 25(1) |
| N(5) | 1908(1) | 4127(1) | 4180(1) | 22(1) |
| N(9) | -1242(1) | 3198(1) | 5856(1) | 21(1) |
| N(11) | -1519(1) | 1200(1) | 7216(1) | 23(1) |
| N(13) | 364(1) | 1445(1) | 5484(1) | 20(1) |
| N(16) | -1703(2) | 3454(1) | 2887(1) | 35(1) |
| N(17) | 1846(2) | 1820(1) | 1515(1) | 37(1) |
| C(1) | 4313(2) | 1333(2) | 3384(2) | 36(1) |
| C(2) | 5679(2) | 1629(2) | 3380(2) | 43(1) |
| C(3) | 5430(2) | 2118(2) | 4410(2) | 39(1) |
| C(4) | 4373(2) | 3293(2) | 4255(2) | 32(1) |
| C(4A) | 3070(2) | 3215(1) | 3981(1) | 22(1) |
| C(6) | 758(2) | 4378(1) | 3628(1) | 19(1) |
| C(7) | 344(2) | 3174(1) | 3865(1) | 20(1) |
| C(8) | -263(1) | 2640(1) | 5193(1) | 19(1) |
| C(10) | -1782(2) | 2479(1) | 7075(1) | 21(1) |
| C(12) | -63(2) | 712(1) | 6704(1) | 22(1) |
| C(14) | 1277(2) | 1044(1) | 4553(1) | 20(1) |
| C(15) | 1627(2) | 2164(1) | 3531(1) | 21(1) |
| C(15A) | 3031(2) | 2303(1) | 3625(1) | 23(1) |
| C(16) | -791(2) | 3341(1) | 3292(1) | 23(1) |
| C(17) | 1749(2) | 1983(1) | 2389(1) | 25(1) |
| C(18) | 1029(2) | 5082(1) | 2332(1) | 23(1) |
| C(19) | 2332(2) | 4916(2) | 1530(2) | 37(1) |
| C(20) | 2506(2) | 5590(2) | 363(2) | 46(1) |
| C(21) | 1390(2) | 6433(2) | -11(2) | 41(1) |
| C(22) | 99(2) | 6623(2) | 780(2) | 40(1) |
| C(23) | -80(2) | 5946(2) | 1949(2) | 30(1) |
| C(24) | -3364(2) | 2922(1) | 7501(1) | 23(1) |
| C(25) | -4226(2) | 3547(2) | 6736(2) | 28(1) |
| C(26) | -5670(2) | 3942(2) | 7173(2) | 35(1) |
| C(27) | -6264(2) | 3709(2) | 8362(2) | 38(1) |
| C(28) | -5419(2) | 3064(2) | 9128(2) | 49(1) |
| C(29) | -3977(2) | 2677(2) | 8703(2) | 42(1) |
| C(30) | 944(2) | 628(1) | 7416(1) | 24(1) |
| C(31) | 856(2) | -226(2) | 8500(2) | 38(1) |
| C(32) | 1737(2) | -351(2) | 9190(2) | 49(1) |
| C(33) | 2729(2) | 357(2) | 8820(2) | 46(1) |
| C(34) | 2829(2) | 1201(2) | 7740(2) | 40(1) |
| C(35) | 1939(2) | 1336(2) | 7045(2) | 31(1) |

ИК спектры (см⁻¹) синтезированных соединений

| Соединение | $\nu_{C=C},$ $\nu_{C=N}$ | $\nu_{C=O}$ | $\nu_{C \equiv N}$ | ν_{N-H} |
|------------|-----------------------------|-------------|--------------------|-------------|
| XIa | 1640 | — | 2250 | 3345 |
| XIб | 1660 | — | 2260 | 3400 |
| XIв | 1645 | — | 2265 | 3410 |
| XIг | 1650 | — | 2250 | 3400 |
| XIд | 1635 | — | 2270 | 3380 |
| XIе | 1630 | — | 2270 | 3375 |
| XIIa | 1655 | — | 2260 | 3380 |
| XIIIa | 1595, 1640 | — | 2270 | 3370 |
| XIIIб | 1600, 1660 | — | 2260 | 3400 |
| XIIIв | 1600, 1650 | — | 2260 | 3415 |
| XIIIг | 1600, 1670 | — | 2265 | 3400 |
| XIVa | 1590, 1645 | — | 2270 | 3365 |
| XVa | 1660 | — | 2270 | 3370 |
| XVIa | 1640 | — | 2265 | 3370 |
| XXIIIa | 1658 | 1730 | 2260 | 3320 |
| XXIIIб | 1670 | 1750 | 2250 | 3320 |
| XXIIIв | 1660 | 1740 | 2260 | 3330 |
| XXIIIг | 1670 | 1740 | 2260 | 3320, 3340 |
| XXIIIд | 1660 | 1735 | 2260 | 3305 |
| XXIVa | 1655 | 1730 | 2260 | 3280 |
| XXIVб | 1645 | 1745 | 2270 | 3305, 3285 |
| XXVa | 1660 | 1735 | 2260 | 3305 |

9-Оксо-1,3,5-трифенил-1,2,3,4b,5,6,8a,9-октагидропиридо[3',4':3,4]пирроло[1,2-a]-[1,3,5]триазин-4b,8a-дикарбонитрил (XXIIIa, C₃₃H₂₈N₆O). А. Растворяют 0,23 г (1 ммоль) кетона Ia и 0,3 г (1 ммоль) диена II в 5 мл изопропилового спирта при перемешивании до образования прозрачного раствора. Вскоре в реакционной смеси образуется обильный осадок, который растворяют при нагревании до кипения. Через 2 ч выпавший осадок отфильтровывают, промывают, сушат в вакууме до постоянной массы. Получают 0,45 г (86%) соединения XXIIIa.

Б. Растворяют при нагревании 0,33 г (1 ммоль) соединения XXa и 0,3 г (1 ммоль) диена II в 5 мл изопропилового спирта, уже в горячем растворе начинается кристаллизация. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме. Выход соединения XXIIIa 0,53 г (98%).

В. Растворяют при нагревании 0,33 г (1 ммоль) спирта VIIa и 0,3 г диена II в 5 мл изопропилового спирта. Затем реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме. Выход соединения XXIIIa 0,47 г (90%).

Г. Аналогично соединение XXIIIa получают с использованием амида XVIIa. Выход 99%. Константы и данные элементного анализа представлены в табл. 1, данные ИК спектра — в табл. 10.

1,3,5-Триарил-9-оксо-1,2,3,4b,5,6,8a,9-октагидропиридо [3',4':3,4]пирроло[1,2-a]-[1,3,5]триазин-4b,8a-дикарбонитрилы (XXIIIa—д, XXIVa,б, XXVa, общая методика). 1 Моль кетона Ia—д и 1 ммоль соответствующего диена II—VII смешивают в 3 мл ацетонитрила. Через 2...3 мин реагенты растворяют, реакционную массу выдерживают в течение 1 сут. Отфильтровывают осадок, промывают изопропиловым спиртом, сушат в вакууме до постоянной массы. Выходы, константы и данные элементного анализа представлены в табл. 1, данные ИК спектра — в табл. 10. Спектр ЯМР ¹³C соединения XXIIIб (ацетон-D₆): C(1), C(3) δ 67,80; 67,09; C(4a) 148,28; C(4б), C(8a) 52,33; 53,53; C(5) 60,10; C(7) 87,70; C(8) 141,98; C(9) 165,63; C(CN) 116,40; 115,33; C(CH₃) 14,63; 17,34 м. д.

Спектр ЯМР ^{13}C соединения XXIV6 (ацетон- D_6): C(1), C(3) δ 64,14; 64,06; 63,99; 62,40; 62,34; 62,27; C(4a) 153,61; C(4b), C(8a) 50,27; 52,99; C(5) 52,02; C(7) 89,18; C(8) 140,16; C(9) 164,29; C(CN) 115,32; 115,27; C(CH₃) 14,99; 18,01 м. д.

Рентгеноструктурные исследования соединения XXIIIa. Кристаллы соединения XXIIIa отбирали из реакционной смеси при проведении реакции в ацетонитриле. Бесцветные кристаллы, триклинные, при 173 К $a = 10,155(4)$, $b = 12,217(5)$, $c = 12,481(5)$ Å, $\alpha = 70,02(1)^\circ$, $\beta = 71,23(1)^\circ$, $\gamma = 73,09(1)^\circ$, $V = 1349,1(9)$ Å³, $d = 1,291$ г/см³, пространственная группа P_1 , $Z = 2$, $F(000) = 552$. Измерено 5554 отражений, $\theta_{\text{max}} = 29,06^\circ$. Окончательные факторы расхожимости $R_1 = 0,0423$ по 5166 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,1059$ по всем 5215 независимым отражениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 353.
2. Galffe A. // Chem. Ind. — 1965. — Vol. 93, N 3. — P. 259.

Чувашский государственный университет,
Чебоксары 428015

Поступило в редакцию 02.10.96