

Ф. И. Гусейнов, М. Ф. Писцов, О. М. Лаврова,
Р. Н. Бурангулова, М. Р. Гарифуллин

ФУНКЦИАНОЛЬНОЗАМЕЩЁННЫЕ НИТРИЛЫ

Ключевые слова: нитрилы, α -хлороксираны, гетероциклические карбальдегиды.

Реакцией α -хлороксиранов с цианистым калием в ДМФА получены α -карбонилсодержащие нитрилы, которые могут использоваться в синтезе гетероциклических карбальдегидов и их производных, обладающих потенциальной биологической активностью.

Key words: nitriles, α -chlorooxirans, heterocyclic carbaldehydes.

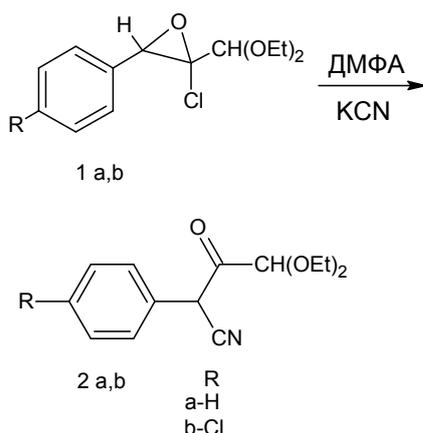
By reaction of α -chlorooxirans with potassium cyanide in DMF α -carbonyl-containing nitriles were obtained which can be used in synthesis of the heterocyclic carbaldehydes and their derivatives with potential biological activity.

α -Карбонилсодержащие нитрилы используются в синтезе гетероциклических соединений, обладающих высокой физиологической активностью [1-5].

Следует отметить, что гетероциклизация исходных оксонитрилов в зависимости от условий реакции протекает и с участием и с сохранением нитрильной группы [1,2]. Например, взаимодействием α -оксонитрилов с гидразингидратом получен 3-аминопиразол, который дальше использовался в синтезе пиразоло-[1,5-а]-пиримидинов [1], а гетероциклизация малонового эфира 2-нитрил-3-N-арилмалоновой кислоты протекает с сохранением CN-группы и приводит 3-циано-2,4-диоксохиолину [2].

Нами показано что ацетальсодержащие α -хлороксираны являются удобными исходными реагентами для получения гетероциклических систем в том числе гетероциклических карбальдегидов и их производных [6-8].

С целью синтеза α -оксонитрилов нами изучена реакция α -хлороксиранов с KCN. Установлено, что процесс протекает в ДМФА при температуре 80°C в течение двух часов.



Выход целевых продуктов (2) составляет 60-65%. Ацетальсодержащие α -оксонитрилы (2) являются потенциальными электрофильными реагентами для синтеза различных гетероциклических систем. Структура нитрилов (2) установлена методом ИК, ЯМР¹H, ЯМР¹³C спектроскопией.

Экспериментальная часть

Растворители и реагенты очищали по известным методикам. Чистоту веществ контролировали методом ЯМР¹H спектроскопии и ТСХ на пластинках «ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄» проявку осуществляли парами йода и ультрафиолетом с длинами волн 254 и 365 нм. ИК спектры записывали на Фурье спектрометре Vektor 22 в интервале 400-4000 см⁻¹, кристаллические образцы исследовались в виде суспензии в вазелиновом масле. ЯМР¹H спектры записывали на спектрометре Tesla BW 567 (100 МГц). ЯМР¹³C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300МГц). В качестве стандартов использовались сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей.

2-фенил-4,4-диэтокси-3-оксо-бутанонитрил (2a)

В 10 мл ДМФА суспензировали 0,253 г KCN, при перемешивании на магнитной мешалке прибавили 1 г хлороксирана (1a). реакционную массу выдержали два часа при температуре 80°C. После окончания выдержки растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса (80°C), к остатку при перемешивании прибавляли 10 мл этанола, выпавший осадок фильтровали, фильтрат упаривали, выпавшие белые кристаллы фильтровали, промывали 20 мл диэтилового эфира, сушили в вакууме водоструйного насоса. Выход 0,62г (65%). Тпл=150-153°C. ЯМР¹H (DCCl₃) δ м.д.: 1,25 (м, 6H); 3,80 (м, 4H); 5,42 (с, 1H); 6,93 (т, 1H); 7,26 (т, 2H); 8,10 (д, 2H);. ЯМР¹³C (D₆-DMSO) δ м.д.: 15,70; 39,95; 62,11; 100,61; 127,71; 140,13; 179,34. ИК (см⁻¹): 2196,9 (CN); 1594,4-1538,3 (C=O); 1377,0-1155,8 (C-O).

2-(4-хлорфенил)-4,4диэтокси-3-оксо-бутанонитрил (2b)

Соединение 2(b) было получено в аналогичных условиях. Выход (62%). Тпл=210-213°C. ЯМР¹H (DCCl₃) δ м.д.: 1,22 (м, 6H) 3,70 (м, 4H); 5,44 (с, 1H); 7,06 (д, 2H); 7,98 (д, 2H).

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, грант № 10-03-00528-а.

Литература

1. M. Yongjun, L. Nan, T. Wang, *Journal of Medicinal Chemistry* **55**, 3, 1346-1359 (2012).
2. S. Tetsuji, O. Tetsuo, K. Takashi, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **19**, 18, 5432-5445 (2011).
3. B. Manoranjan, R. R. Venkat, M Sambaiah, *Tetrahedron Letters* **53**, 9, 1060-1062 (2012).
4. Z. Shuai, L. Lu, W. Bo, *Synthetic Communications* **42**, 9, 1384-1391 (2012).
5. L. Xiaoyun, L. Xiaobo, W. Baojie, *European Journal of Medicinal Chemistry* **49**, 164-171 (2012).
6. О. М. Лаврова, М.Ф. Писцов, Р. Ж. Валиуллина, *Вестник КГТУ* **14**, 8, 108-110 (2011).
7. F. I. Guseinov and N. A. Yudina *Chemistry of heterocyclic compounds* **34**, 1 115-120 (1998).
8. F. N. Guseinov, R. N. Burangulova, E. F. Mukhamedzyanova, B. P. Strunin, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **42**, 7, 943-947 (2006).

© **Ф. И. Гусейнов** – д-р хим. наук., проф., вед. науч. сотр. каф. органической химии КНИТУ, guseinovelto@mail.ru; **М. Ф. Писцов** – асп. той же кафедры, mihail.p.f@mail.ru; **О. М. Лаврова** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, LavrovaOM@yandex.ru; **Р.Н. Бурангулова** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, rburangulova@mail.ru; **М. Р. Гарифуллин** – студ. КНИТУ, gmr1103@mail.ru.