

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 4-ИМИНО-2-(ДИЦИАНОМЕТИЛЕН)-3-АЗАСПИРО[5.5]- УНДЕКАН-1,5-ДИКАРБОНИТРИЛА

© 2021 г. А. О. Курскова^a, В. В. Доценко^{b,c}, К. А. Фролов^a, Н. А. Аксенов^c, И. В. Аксенова^c,
С. В. Щербаков^c, С. Н. Овчаров^c, Д. С. Кривоколыско^d, С. Г. Кривоколыско^{a,d,*}

^a Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени В. Даля, кв. Молодёжный 20-А/7,
Луганск, 91034 Украина

^b Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

^c Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

^d Луганский государственный медицинский университет имени Святого Луки, Луганск, 91045 Украина

*e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2021 г.

После доработки 5 апреля 2021 г.

Принято к печати 22 апреля 2021 г.

При последовательном взаимодействии циклогексанона с малононитрилом и 2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрилом в присутствии гидроксида калия или этилата натрия в этаноле получен 4-имино-2-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил. Последний вступает в реакцию аминометилирования с первичными аминами и избытком формальдегида с образованием новых производных 2-(дицианометил)-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрила. Вопреки литературным данным, взаимодействие циклогексанона и 2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила в бензоле в присутствии пиперидина и ледяной уксусной кислоты приводит к образованию 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрила.

Ключевые слова: циклогексанон, малононитрил, 2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрил, 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрил, 4-имино-2-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил, аминометилирование

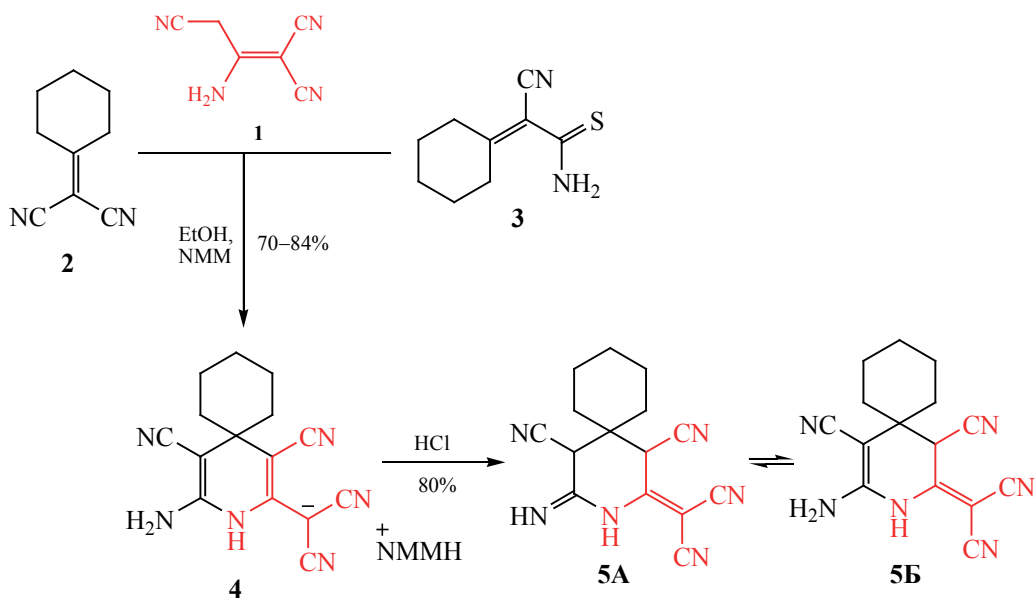
DOI: 10.31857/S0044460X21060032

Димер малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрил) **1** зарекомендовал себя в качестве многофункционального реагента в синтезе карбо- и гетероциклических соединений [1, 2]. Ранее в работе [3] было показано, что производные циклогексанона – непредельные нитрилы **2** и **3** – легко вступают в реакцию с димером малононитрила **1** в этаноле в присутствии N-метилморфолина (NMM) с образованием соли **4** с выходами 84 и 70% соответственно (схема 1). При подкислении соли **4** соляной кислотой был выделен 4-имино-2-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил **5** с выходом 80%, существующий в

растворе ДМСО в виде смеси иминного и аминного таутомеров **5А** и **5Б** в соотношении ~ 1:1 [3] (схема 1).

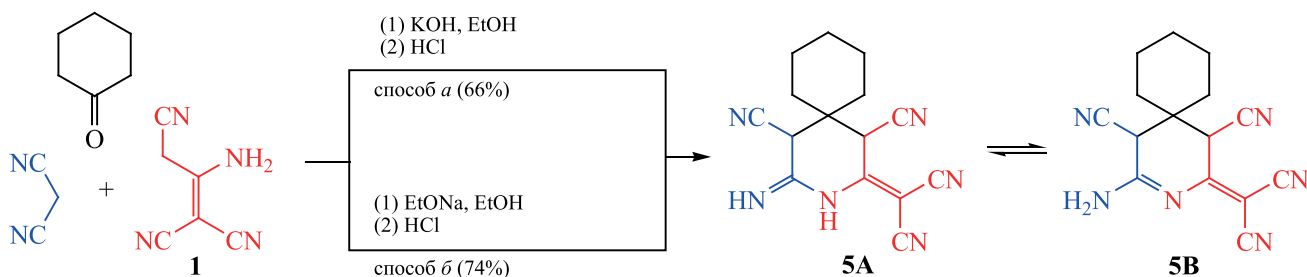
Продолжая наши исследования в области химии димера малононитрила [4–7], мы решили разработать новые удобные подходы к синтезу соединения **5** и изучить возможность получения новых полинитрильных соединений на его основе. Нами было установлено, что при последовательном взаимодействии циклогексанона и малононитрила с димером малононитрила **1** в этаноле в присутствии сильных оснований – КОН (способ *a*) либо EtONa (способ *b*) – и дальнейшем подкислении ре-

Схема 1.



NMM = N-метилморфолин.

Схема 2.



акционной массы HCl соединение **5** образуется с выходами 66 и 74% соответственно (схема 2). Данный подход, несомненно, имеет ряд преимуществ над известными [3] способами получения соединения **5**, поскольку здесь исключены достаточно трудоемкие предшествующие стадии синтеза, выделения и очистки циклогексилиденмалононитрила **2** [8–16] и циклогексилиденцианотиоацетамида **3** [17, 18], а также потери, связанные с этими процессами.

Строение соединения **5** детально изучено с привлечением методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (DEPTQ, ^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC, ^1H – ^{15}N HSQC) (табл. 1), а также ИК спектроскопии. Наблюдаемая в спектре ^1H ЯМР (ДМСО- d_6) картина весьма сложна. Установлено, что соедине-

ние **5** существует в виде смеси двух таутомеров: 4-имино-2-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрила **5A** и 2-амино-4-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундец-2-ен-1,5-дикарбонитрила **5B** (а не **5A** и **5B**, как было указано в работе [3]), при этом каждый из таутомеров **5A** и **5B** представлен парой диастереомеров в соотношении ~3:1 (схема 3).

В спектре ^1H ЯМР наблюдаются парные сигналы водородов C^5H и C^1H основных диастереомеров в виде синглетов при 4.25, 4.35 и 4.38 м. д. Сигналы пары минорных диастереомеров проявляются в виде синглетов при 4.10 и 4.25, 4.49 и 4.77 м. д. Сигналы водородов NH_2 -группы диастереомеров таутомерной формы **5B** представлены в виде пар синглетов при 9.52 и 10.08 м. д., 9.49 и

Таблица 1. Основные корреляции в спектрах ЯМР ^1H - ^{13}C и ^1H - ^{15}N HSQC и HMBC соединения **5**^a

δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.		δ_{N} , м. д. ^1H - ^{15}N HSQC
	^1H - ^{13}C HSQC	^1H - ^{13}C HMBC	
1.17–2.01 м (10H, CH_2 , циклогексан)	20.1 и 20.6, 20.8 и 21.6, 24.2 и 24.5, 31.7 и 32.2, 32.8 и 33.3 (5 CH_2 , циклогексан)	21.6, 24.2, 33.3 (3 CH_2 , циклогексан), 35.3 и 35.5 (C, циклогексан), 36.7*** (2C ⁵)	—
4.25 уш. с (2H, C ⁵ H)	36.7*** (2C ⁵)	63.0 (C(C $\equiv$ N) ₂), 114.3 (C ⁵ C $\equiv$ N), 157.7 (C ⁴)	—
4.35 с (1H, C ¹ H)	32.0*** (C ¹)	35.3 (C циклогексан), 113.8 (C ¹ C $\equiv$ N), 168.2 (C ²)	—
4.38 (1H, C ¹ H)	32.0*** (C ¹)	35.5 (C циклогексан), 113.8 (C ¹ C $\equiv$ N), 161.5 (C ²)	—
9.49 с и 10.02 с (2H, NH_2^*), 9.52 с и 10.08 с (2H, NH_2^{**})	—	—	132.6 (NH_2^* и NH_2^{**})

^a В спектрах ЯМР ^1H - ^{13}C HSQC и HMBC обнаруживаются корреляции только основных диастереомеров таутомерных форм **5A** и **5B**. Здесь и далее: одной звездочкой обозначены сигналы минорных диастереомеров, двумя – основных диастереомеров таутомерных форм **5A** и **5B**, тремя звездочками обозначены сигналы атомов углерода, находящиеся в противофазе в спектре ЯМР ^{13}C DEPTQ.

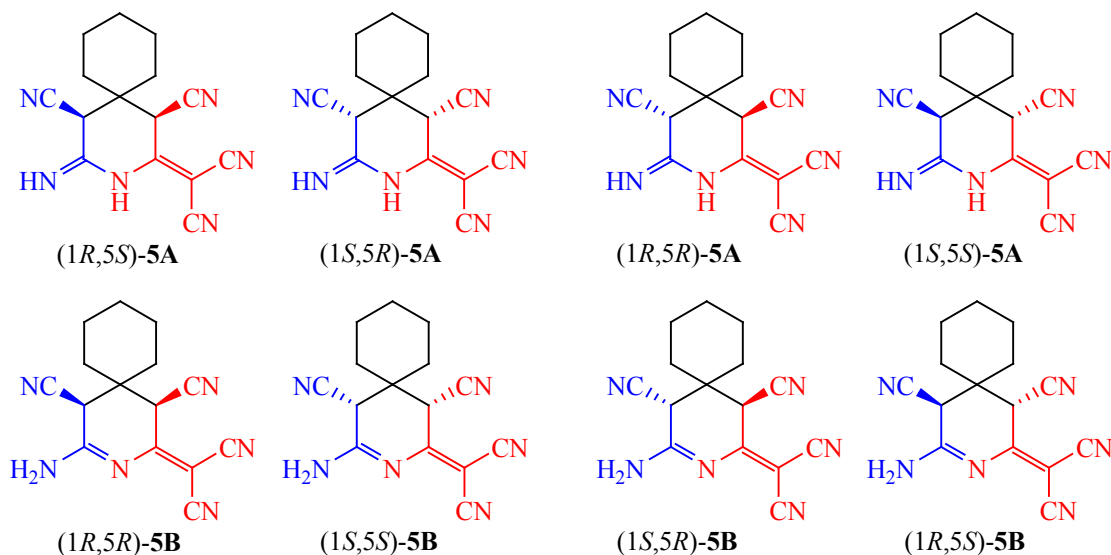
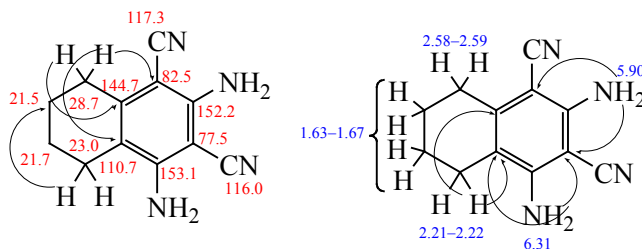
Схема 3.


Таблица 2. Основные корреляции в спектрах ЯМР ^1H – ^{13}C HSQC и HMBC соединения 7

δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.	
	^1H – ^{13}C HSQC	^1H – ^{13}C HMBC
1.63–1.67 м (C^6H_2 и C^7H_2)	21.5 (C^7), 21.7 (C^6)	21.5 (C^7), 21.7 (C^6), 23.0 (C^5), 28.7 (C^8), 110.7 (C^{4a}), 144.7 (C^{8a})
2.21–2.22 м (C^5H_2)	23.0 (C^5)	21.5 (C^7), 110.7 (C^{4a}), 144.7 (C^{8a}), 153.1 (C^4).
2.58–2.59 м (C^8H_2)	28.7 (C^8)	21.5 (C^7), 82.5 (C^1), 110.7 (C^{4a}), 144.7 (C^{8a})
5.90 уш. с (C^2NH_2)	–	77.5 (C^3), 82.5 (C^1)
6.31 уш. с (C^4NH_2)	–	77.5 (C^3), 110.7 (C^{4a})

10.02 м. д., на что указывают четыре кросс-пика в спектре 2D ЯМР ^1H – ^{15}N HSQC при единственном сигнале азота в области 132.6 м. д. Сигналы водорода иминогруппы таутомера **5A** не проявляются, вероятно, вследствие дейтерообмена. В спектрах ^{13}C ЯМР DEPTQ сигналы основных диастереомерных форм таутомеров **5A** и **5B** регистрируются удвоенным набором сигналов углеродов циклогексанового фрагмента: 20.1 и 20.6, 20.8 и 21.6, 24.2 и 24.5, 31.7 и 32.2, 32.8 и 33.3, 35.3 и 35.5 м. д, а также атома C^2 при 161.5 и 168.2 м. д. Вследствие отсутствия корреляций протонов групп NH_2 , $\text{HN}=\text{N}^3\text{H}$ в спектрах 2D ЯМР ^1H – ^{13}C и ^1H – ^{15}N HMBC сделать однозначное отнесение сигналов H и C к конкретному таутomerу не представляется возможным.

Успешное получение соединения **5** по способам *a* и *b* (схема 2) во многом обусловлено строго определенной последовательностью введения реагентов в синтез, и предполагает образование циклогексилиденмалононитрила **2** *in situ*. Нами была предпринята попытка осуществить альтернативный синтез соединения **5** в иной последовательности, а именно через первоначальное взаимодействие димера малононитрила **1** с циклогексаном по Кнёвенагелю, и дальнейшую реакцию продукта конденсации (2-амино-3-циклогексилиденпроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **6**) с малононитрилом по Михаэлю с последующей внутримолекулярной циклизацией аддукта.

Из литературных данных известно, что продукты конденсации Кнёвенагеля димера малононитрила **1** с альдегидами легко доступны [19–24] и широко используются для получения разнообразных гетероциклических соединений: производных оксирана [25], фууро[3,2-*c*]изотиазола [26], фууро[3,2-*c*]изоселеназола [27], циклопропа[*c*]пиррола [28, 29], пиридина [30, 31], 1,8-нафтиридина [32] с широким спектром практически важных свойств. В то же время, имеются лишь единичные сведения о синтезе аналогичных продуктов конденсации Кнёвенагеля димера малононитрила **1** с кетонами [33–35]. Так, в работе [33] описано получение с выходом 42% продукта конденсации димера **1** с циклогексаном – 2-амино-3-циклогексилиденпроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **6**, который мог бы выступить в качестве перспективного исходного реагента для получения соединения **5**.

Нами установлено, что при проведении реакции димера **1** с циклогексаном в описанных условиях (кипение в бензоле в присутствии пиперидина и AcOH в течение 6 ч с насадкой Дина–Старка [33]) образуется продукт внутримолекулярной циклизации соединения **6** по Торпу–Циглеру – 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрила **7** с выходом 40% (схема 4). Строение соединения **7** однозначно доказано с привлечением методов двумерной спектроскопии ЯМР (^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC) (табл. 2). Соединение **7** также было получено с вы-

Схема 4.

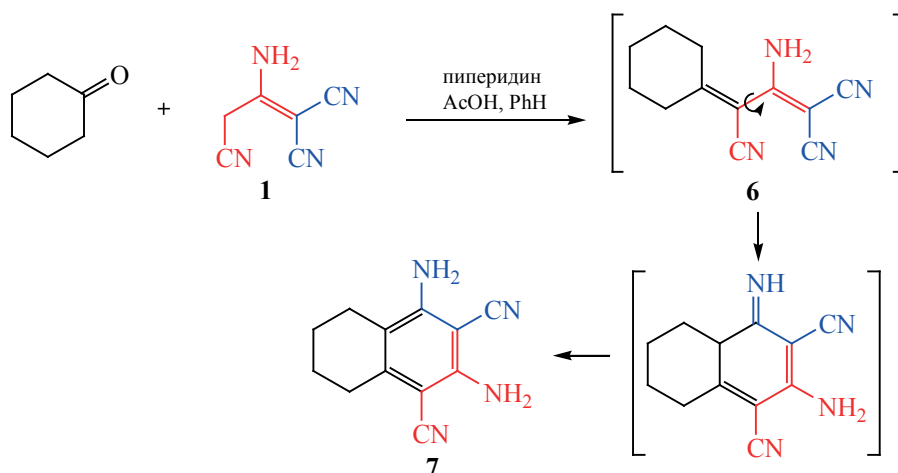
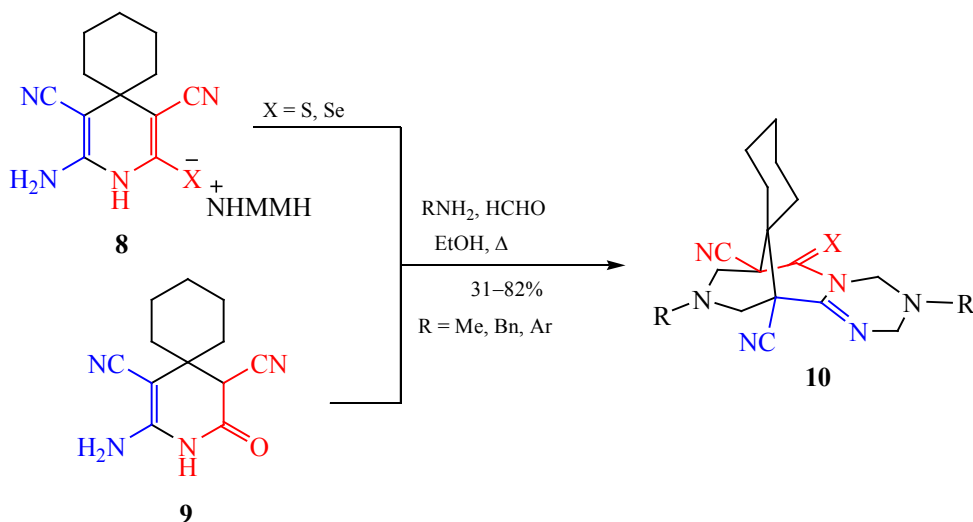


Схема 5.

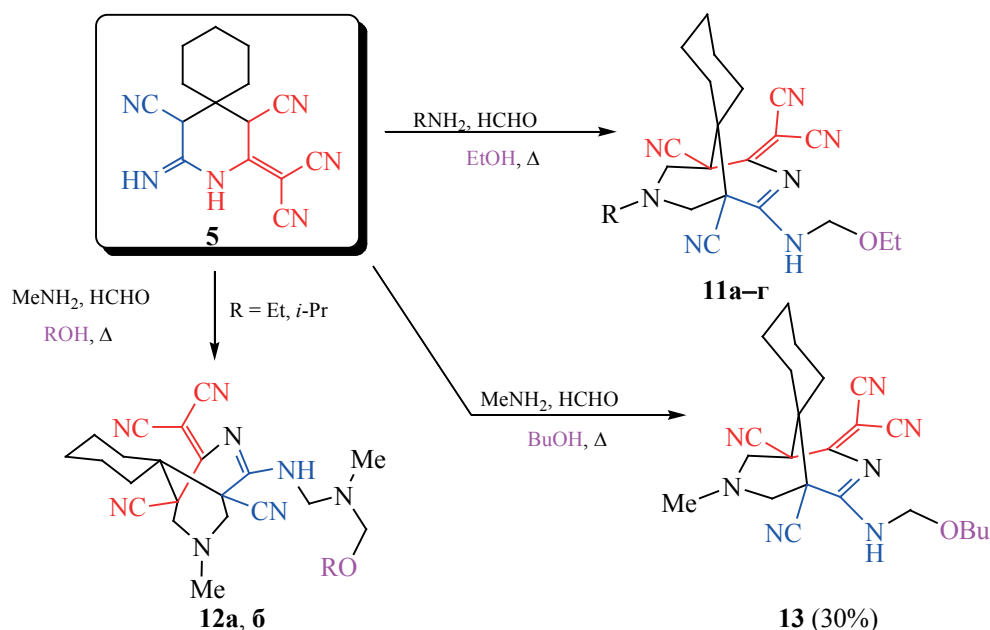


ходом 54% реакцией малононитрила с циклогексиденмалононитрилом [36]. Вследствие этого результаты работ [33–35], касающиеся строения и превращений соединения **6** и полинитрилов аналогичного строения, нуждаются в пересмотре.

Наличие в структуре азапирана **5** нескольких активных электрофильных центров делает эту молекулу перспективным объектом для проведения реакций аминотетилирования [37]. Ранее нами было показано [38–40], что из структурных аналогов соединения **5** – спиросочлененных 1,4-дигидропиридинов **8** и азапирана **9** – в условиях реакции Манниха образуются трициклические соединения **10** с выходами 31–82% (схема 5).

При аминотетилировании соединения **5** в аналогичных условиях (избыток HCHO, 2 экв. первичного амина, кипячение в спирте) с использованием различных спиртов (EtOH, *i*-PrOH или *n*-BuOH) в качестве растворителей нами были получены ранее не описанные производные 2-(дицианометил)-3,7-диазаспири[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрила **11–13** с выходами 32–53% (при использовании алифатических аминов) и 74–82% (в случае реакции с ароматическими аминами) (схема 6). Интересно отметить, что вне зависимости от природы используемых аминов и растворителей ожидаемого замыкания 1,3,5-триазинового цикла не проис-

Схема 6.



$\text{R} = \text{Pr}$ (**11a**, 41%), $i\text{-Bu}$ (**11b**, 32%), Ph (**11c**, 82%), 4- MeC_6H_4 (**11d**, 74%), Et (**12a**, 53%), $i\text{-Pr}$ (**12b**, 45%).

ходит. По нашему мнению, возможной причиной этого может служить сильное электроакцепторное действие дицианометиленового фрагмента и, как следствие, пониженная нуклеофильность сопряженного эндоциклического атома азота.

Строение полученных соединений доказано с привлечением методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (DEPTQ, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{15}N HSQC) (табл. 3–5), ИК спектроскопии. Помимо этого, строение соединений **11a, г** и

Таблица 3. Основные корреляции в HSQC и HMBC ^1H - ^{13}C 2D ЯМР спектрах соединения **11a**

δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.	
	^1H - ^{13}C HSQC	^1H - ^{13}C HMBC
0.70 т (Me, Pr)	10.9 (Me Pr)	19.0*** (MeCH ₂ , Pr), 55.9*** (NCH ₂ , Pr)
1.10 т (MeCH ₂ O)	15.0 (MeCH ₂ O)	64.5*** (MeCH ₂ O)
1.29 м (MeCH ₂ , Pr)	19.0*** (MeCH ₂ , Pr)	10.9 (Me, Pr), 55.9*** (NCH ₂ , Pr)
1.37–1.96 м (циклогексан)	20.2***, 20.7***, 23.7***, 26.9***, 32.3*** (5CH ₂ , циклогексан)	20.2***, 20.7***, 23.7***, 26.9***, 32.3*** (5CH ₂ , циклогексан), 39.5*** (C, циклогексан)
2.23 м (циклогексан)	26.9*** (CH ₂ , циклогексан)	39.5*** (C, циклогексан)
2.40 м (NCH ₂ , Pr)	55.9*** (NCH ₂ , Pr)	10.9 (Me, Pr), 19.0*** (MeCH ₂ , Pr), 53.1*** (C ⁸ H ₂)
2.89 д (C ⁶ H)	52.5*** (C ⁶ H ₂)	39.5*** (C, циклогексан), 47.3*** (C ⁵), 53.1*** (C ⁸ H ₂), 116.2*** (C ⁵ C $\equiv$ N)
2.94 д (C ⁸ H)	53.1*** (C ⁸ H ₂)	39.5*** (C, циклогексан), 46.5*** (C ¹), 52.5*** (C ⁶ H ₂), 117.2*** (C ¹ C $\equiv$ N)
3.18 д (C ⁶ H)	52.5*** (C ⁶ H ₂)	169.7*** (C ⁴)
3.27 д (C ⁸ H)	53.1*** (C ⁸ H ₂)	161.5*** (C ²)
3.53 к (MeCH ₂ O)	64.5*** (MeCH ₂ O)	15.0 (MeCH ₂ O), 71.7*** (OCH ₂ N)
4.94 уш. с (OCH ₂ N)	71.7*** (OCH ₂ N)	64.5*** (MeCH ₂ O), 161.5*** (C ²)

Таблица 4. Основные корреляции в HSQC и HMBC ^1H – ^{13}C и ^1H – ^{15}N 2D ЯМР спектрах соединения **116**

δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.		δ_{N} , м. д. H – ^{15}N HSQC
	^1H – ^{13}C HSQC	^1H – ^{13}C HMBC	
0.70 т (Me, <i>i</i> -Bu)	20.1***, 20.4*** (2Me, <i>i</i> -Bu)	20.1*** (Me, <i>i</i> -Bu), 25.8*** (CH, <i>i</i> -Bu), 62.6 (CH ₂ , <i>i</i> -Bu)	–
1.10 т (MeCH ₂ O)	15.5*** (MeCH ₂ O)	64.9 (MeCH ₂ O)	–
1.37–2.13 м (циклогексан)	20.7, 21.2, 24.2, 27.3, 32.8 (5CH ₂ , циклогексан)	20.7, 21.2, 24.2, 27.3, 32.8 (5CH ₂ , циклогексан), 39.5 (C, циклогексан)	–
1.59 м (CH, <i>i</i> -Bu)	25.8*** (CH, <i>i</i> -Bu)	20.1*** (Me, <i>i</i> -Bu), 62.6 (CH ₂ , <i>i</i> -Bu)	–
2.20 м (CH ₂ , <i>i</i> -Bu)	62.6 (CH ₂ , <i>i</i> -Bu)	20.1*** (Me, <i>i</i> -Bu), 25.8*** (CH, <i>i</i> -Bu), 53.4 (C ⁶ H ₂), 54.2 (C ⁸ H ₂)	–
2.25 м (циклогексан)	27.3 (CH ₂ , циклогексан)	20.7, 24.2 (2CH ₂ , циклогексан)	–
2.87 д (C ⁶ H)	53.4 (C ⁶ H ₂)	39.5 (C, циклогексан), 47.8 (C ⁵), 54.2 (C ⁸ H ₂), 116.6 (C ⁵ C≡N), 170.3 (C ⁴)	–
2.92 д (C ⁸ H)	54.2 (C ⁸ H ₂)	39.5 (C, циклогексан), 46.9 (C ¹), 53.4 (C ⁶ H ₂), 117.6 (C ¹ C≡N), 161.9 (C ²)	–
3.21 д (C ⁶ H)	53.4 (C ⁶ H ₂)	170.3 (C ⁴)	–
3.30 д (C ⁸ H)	54.2 (C ⁸ H ₂)	161.9 (C ²)	–
3.54 к (MeCH ₂ O)	64.9 (MeCH ₂ O)	15.5*** (MeCH ₂ O), 72.1 (OCH ₂ NH)	–
4.94 уш. с (OCH ₂ N)	72.1 (OCH ₂ NH)	64.9 (MeCH ₂ O), 161.9 (C ²)	–
9.99 уш. с (NH)	–	–	138.2 (NH)

Таблица 5. Основные корреляции в HSQC и HMBC ^1H – ^{13}C 2D ЯМР спектрах соединения **11г**

δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.	
	^1H – ^{13}C HSQC	^1H – ^{13}C HMBC
0.99 т (MeCH ₂ O)	14.9*** (MeCH ₂ O)	64.6 (MeCH ₂ O)
1.22–2.07 м (циклогексан)	20.3, 20.7, 23.7, 26.7, 32.4 (5CH ₂ , циклогексан)	20.3, 20.7, 23.7, 26.7, 32.4 (5CH ₂ , циклогексан), 39.8 (C, циклогексан), 46.9 (C ⁵)
2.19 с (Me, Ar)	20.1*** (Me, Ar)	129.7*** (C ³ H, C ⁵ H, Ar), 145.3 (C ⁴ , Ar)
2.36 м (циклогексан)	26.7 (CH ₂ , циклогексан)	20.3 (CH ₂ , циклогексан), 39.8 (C, циклогексан), 46.4 (C ¹)
3.43 м (MeCH ₂ O)	64.6 (MeCH ₂ O)	14.9*** (MeCH ₂ O), 71.8 (OCH ₂ N)
3.66 д (C ⁶ H)	50.7 (C ⁶ H ₂)	39.8 (C, циклогексан), 46.9 (C ⁵), 50.9 (C ⁸ H ₂), 116.0 (C ⁵ C≡N), 130.4 (C ¹ , Ar), 168.5 (C ⁴)
3.80 д (C ⁸ H)	50.9 (C ⁸ H ₂)	39.8 (C, циклогексан), 46.4 (C ¹), 50.7 (C ⁶ H ₂), 116.8 (C ¹ C≡N), 130.4 (C ¹ Ar), 161.1 (C ²)
3.91 д (C ⁶ H)	50.7 (C ⁶ H ₂)	39.8 (C, циклогексан), 46.9 (C ⁵), 168.5 (C ⁴)
3.95 д (C ⁸ H)	50.9 (C ⁸ H ₂)	39.8 (C, циклогексан), 46.4 (C ¹), 161.1 (C ²)
4.92 к (OCH ₂ N)	71.8 (OCH ₂ N)	64.6 (MeCH ₂ O), 161.1 (C ²)
6.77 д (C ² H, C ⁶ H, Ar)	117.1*** (C ² H, C ⁶ H, Ar)	117.1*** (C ² H, C ⁶ H, Ar), 129.7*** (C ³ H, C ⁵ H, Ar), 130.4 (C ¹ , Ar), 145.3 (C ⁴ , Ar)
7.07 д (C ³ H, C ⁵ H Ar)	129.7*** (C ³ H, C ⁵ H, Ar)	20.1*** (Me, Ar), 117.1*** (C ² H, C ⁶ H, Ar), 129.7*** (C ³ H, C ⁵ H, Ar), 130.4 (C ¹ , Ar), 145.3 (C ⁴ , Ar)

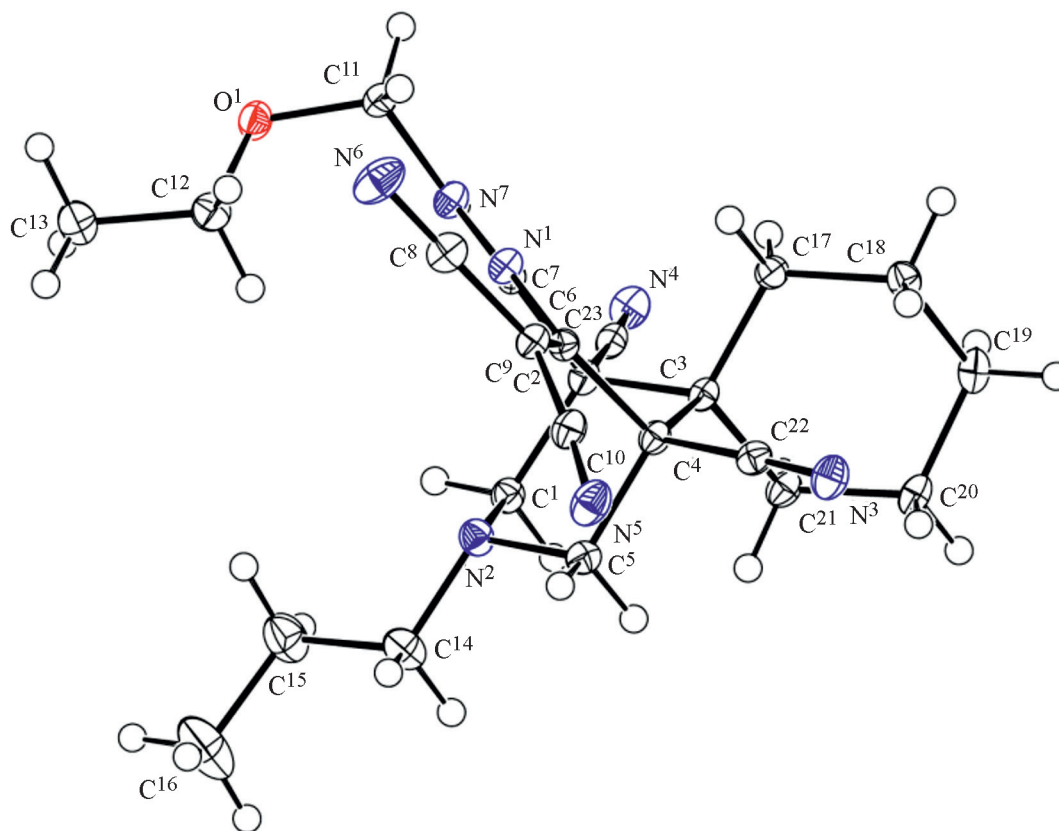


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **11a**. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности нахождения атома.

12a, б было изучено с привлечением метода рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2). В отличие от соединения **5**, производные **11–13** как в кристаллическом виде, так и в растворах ДМСО существуют в виде единственной таутомерной формы.

Таким образом, установлено, что при последовательной обработке циклогексанона малононитрилом, а затем димером малононитрила в присутствии сильных оснований образуется 4-имино-2-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил. На основании данных спектроскопии ЯМР установлено, что соединение существует в виде смеси двух основных таутомерных форм – 4-имино-2-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрила и 2-амино-4-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]ундекан-2-ен-1,5-дикарбонитрила, при этом каждая из форм представляет собой набор диастереомер-

ров. Показано, что вопреки литературным данным, продукт конденсации циклогексанона с димером малононитрила по Кнёвенагелю не удастся выделить, поскольку он претерпевает дальнейшую циклизацию по Торпу–Циглеру с образованием 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрила.

В результате изучения реакции Манниха с первичными аминами и избытком НСНО в различных спиртах установлено, что 4-имино-2-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил подвергается аминотетилированию по положениям C^1 и C^5 с формированием диазацикло[3.3.1]нон-3-еновой системы. При этом, вопреки ожиданиям, параллельного замыкания 1,3,5-триазинового цикла не происходит – реакция останавливается на стадии алкоксиметилирования экзоциклического атома азота. При использовании

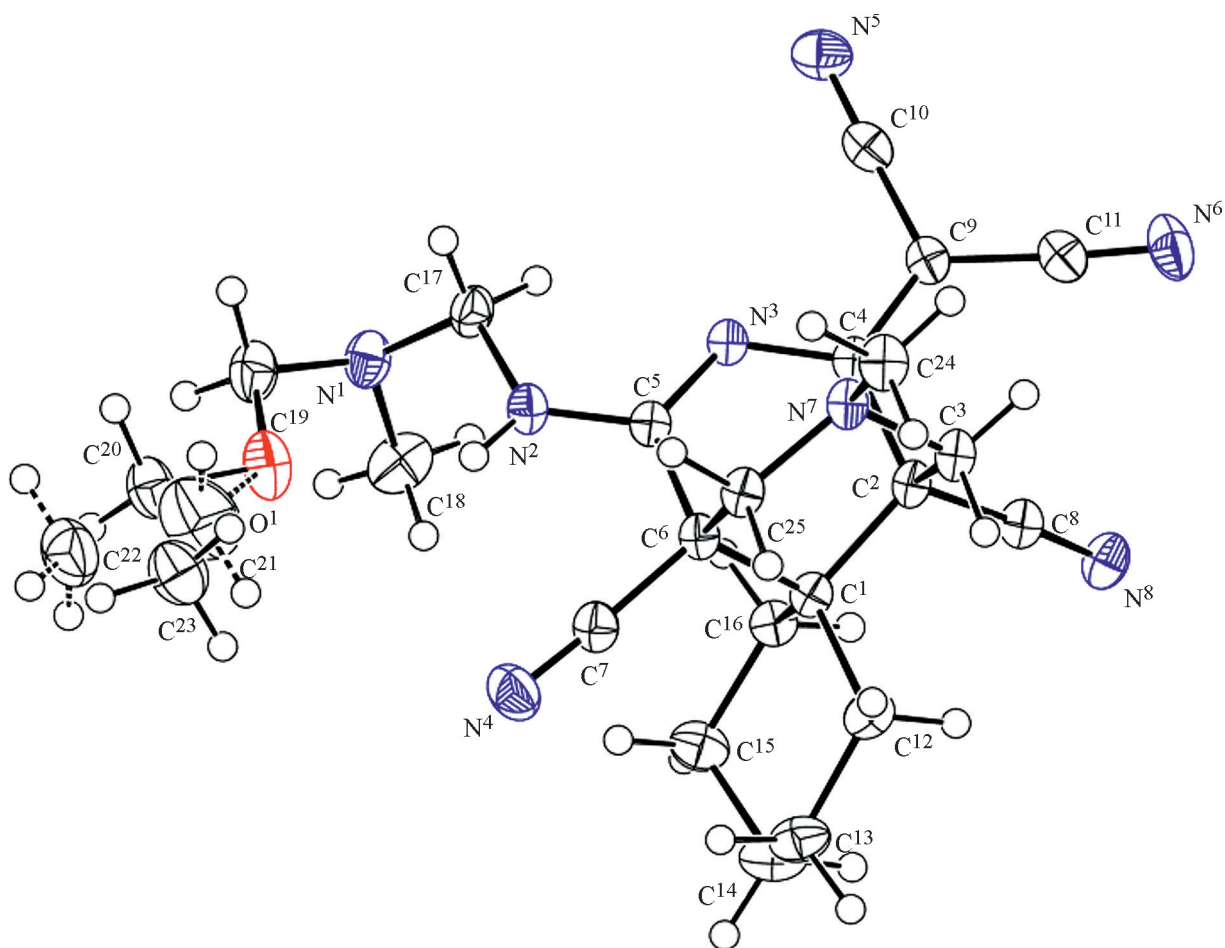


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **12a**. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности нахождения атома.

метиламина в ряде случаев наблюдалось образование более сложных продуктов (алкоксиметил)-аминометилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker DPX-400 [400.40 МГц (^1H), 100.63 (^{13}C), 40.55 (^{15}N)] в $\text{DMSO}-d_6$ или CDCl_3 . Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометрах Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза и Shimadzu IR Affinity-1S с приставкой НПВО (ZnSe призма) (для соединения **7**). Элементный анализ проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba 1106, погрешность измерения $\pm 0.4\%$. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на

пластинах Silufol UV254, элюент ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор. Температуры плавления определяли на столике Кюфлера и не корректировали.

Димер малонитрила **1** получали по методу Миттельбаха [41].

4-Имино-2-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрил (5). а. К раствору 0.64 г (11.3 ммоль) КОН в 20 мл 96%-ного этанола добавляли 1.00 г (7.5 ммоль) димера малонитрила **1**. Смесь перемешивали при 40°C до полного растворения исходных реагентов. Параллельно в другом реакционном сосуде к раствору 0.32 г (5.7 ммоль) КОН в 15 мл 96%-ного этанола добавляли 0.78 мл (7.5 ммоль) циклогексанона и 0.75 г (11.3 ммоль) малонитрила, полученную смесь перемешивали 10 мин при 20°C.

Далее содержимое обеих сосудов смешивали и перемешивали 2 ч. К полученному осадку желто-лимонного цвета добавляли 40 мл воды до полного растворения. Далее реакционную массу обрабатывали конц. HCl до pH 3–4. Образовавшийся осадок через 12 ч отфильтровывали, промывали холодным этанолом, сушили 3 ч при 60°C. Полученный продукт представляет собой смесь 4-имино-2-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]-ундекан-1,5-дикарбонитрила **5A** и таутомерно-го 2-амино-4-(дицианометилен)-3-азаспиро[5.5]-ундек-2-ен-1,5-дикарбонитрила **5B**. Выход 66%, лимонно-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 239–241°C (т. пл. 234–236°C [3]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2198 ш, 2220 ш (4 C≡N), 3315 ш, 3357 ш, 3478 ш (2NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д. (для удобства описания нумерация атомов углерода указана по таутомеру **5B**): 1.17–2.01 м (10H, CH₂, циклогексан), 4.10 с (1H, C⁵H*), 4.25 уш. с (2H, C⁵H**; 1H, C⁵H*), 4.35 с и 4.38 с (2H, C¹H**), 4.49 с и 4.77 с (2H, C¹H*), 6.54 уш. с (1H, N³H**), 7.32 с (1H, N³H*), 9.49 с (1H, NH₂*), 9.52 с (1H, NH₂**), 10.02 с (1H, NH₂*), 10.08 (1H, NH₂**). Сигналы водорода иминогруппы таутомера **5A** не проявляются, вероятно, вследствие дейтерообмена. Соотношение таутомеров **5A** и **5B** ~ 1:1, их диастереомеров – 3:1. Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ (DMSO-*d*₆), δ _C, м. д. (наблюдаются сигналы только основных диастереомеров): 20.1 и 20.6, 20.8 и 21.6, 24.2 и 24.5, 31.7 и 32.2, 32.8 и 33.3 (5CH₂ циклогексан), 32.0*** (C¹), 35.3 и 35.5 (C циклогексан), 36.7*** (C⁵), 63.0 [C(C≡N)₂], 113.7, 114.1 [C(C≡N)₂], 113.8 (C¹C≡N), 114.3 (C⁵C≡N), 157.7 (C⁴), 161.5 и 168.2 (C²). Найдено, %: C 64.58; H 4.96; N 29.99. C₁₅H₁₄N₆. Вычислено, %: C 64.73; H 5.07; N 30.20. *M* 278.3.

б. Синтез проводят аналогично способу *a* с теми же загрузками, только с использованием абсолютированного этанола, 0.26 г (11.3 ммоль) натрия и 0.13 г (5.7 ммоль) натрия. Выход 74%, продукт идентичен образцу, полученному по способу *a*.

2,4-Диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрил (7) получали по методике [33] для 2-амино-3-циклогексилиден-1,1,3-трицианопрорп-1-ена **5б** (кипение в бензоле в присутствии пиперидина и AcOH в течение 6 ч с насадкой Дина–Старка). Выход 40%, мелкокристаллический порошок вишнево-коричневого

цвета, т. пл. 182–183°C (т. пл. 161°C [33], 181°C [36]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1623 ср (C=C), 2200 ср (2C≡N), 2938 ш (CH), 3259 ш, 3367 ср, 3459 ш (2 NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.63–1.67 м (4H, C⁶H₂ и C⁷H₂), 2.21–2.22 м (2H, C⁵H₂), 2.58–2.59 м (2H, C⁸H₂), 5.90 уш. с (2H, C²NH₂), 6.31 уш. с (2H, C⁴NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DEPTQ), δ _C, м. д.: 21.5 (C⁷), 21.7 (C⁶), 23.0 (C⁵), 28.7 (C⁸), 77.5 (C³), 82.5 (C¹), 110.7 (C^{4a}), 116.0 (C≡N), 117.3 (C≡N), 144.7 (C^{8a}), 152.2 (C²), 153.1 (C⁴). Найдено, %: 67.70; H 5.42; N 26.22. C₁₂H₁₂N₄. Вычислено, %: C 67.90; H 5.70; N 26.40. *M* 212.3.

Производные 2-(дицианометилен)-3,7-диаза-спиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрила 11–13 (общая методика). Смесь 0.56 г (2 ммоль) соединения **5**, 4 ммоль соответствующего первичного амина и избыток (3–4 мл) 37%-ного формалина в 20 мл соответствующего спирта (этанола, изопропанола или бутанола) кипятили в течение 1–5 мин до полной гомогенизации. Полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр и выдерживали 24 ч при 20°C. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили 3 ч при 60°C.

7-Пропил-4-(дицианометилен)-2-[(этоксиметил)амино]-3,7-диаза-спиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (11a). Выход 41%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 181–183°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 ш, 2250 ш (C≡N), 3330 ш, 3500 ш (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 0.70 т (3H, Me, Pr, ³J_{HH} 7.3 Гц), 1.10 т (3H, MeCH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.29 м (2H, MeCH₂, Pr), 1.37–1.96 м (9H, циклогексан), 2.23 м (1H, циклогексан), 2.40 м (2H, NCH₂, Pr), 2.89 д (1H, C⁶H, ²J_{HH} 11.7 Гц), 2.94 д (1H, C⁸H, ²J_{HH} 12.0 Гц), 3.18 д (1H, C⁶H, ²J_{HH} 11.7 Гц), 3.27 д (1H, C⁸H, ²J_{HH} 12.0 Гц), 3.53 к (2H, MeCH₂O, ³J_{HH} 7.0 Гц), 4.94 уш. с (2H, OCH₂N), 10.00 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DEPTQ) (DMSO-*d*₆), δ _C, м. д.: 10.9 (Me, Pr), 15.0 (MeCH₂O), 19.0*** (MeCH₂, Pr), 20.2***, 20.7***, 23.7***, 26.9***, 32.3*** (5CH₂, циклогексан), 39.5*** (C, циклогексан), 46.5*** (C¹), 47.3*** (C⁵), 52.5*** (C⁶H₂), 53.1*** (C⁸H₂), 55.9*** (NCH₂ Pr), 64.5*** [наложение сигналов MeCH₂O и C(C≡N)₂], 71.7*** (OCH₂N), 113.5***, 114.4*** [C(C≡N)₂], 116.2*** (C⁵C≡N), 117.2*** (C¹C≡N), 161.5*** (C²), 169.7*** (C⁴). Найдено, %: C 65.59; H 6.84; N 23.18. C₂₃H₂₉N₇O. Вычислено, %: C 65.85; H 6.97; N 23.37. *M* 419.5.

7-Изобутил-4-дицианометилен-2-[(этоксиметил)амино]диазаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (11б). Выход 32%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 178–180°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2223 ш, 2245 ш ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3330 ш, 3495 ш (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.70 т (6H, Me, *i*-Bu, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4 Гц), 1.10 т (3H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.37–2.13 м (9H, циклогексан; 1H, CH, *i*-Bu), 2.20 м (2H, CH_2 , *i*-Bu), 2.25 м (1H, циклогексан), 2.87 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц), 2.92 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц), 3.21 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц), 3.30 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц), 3.54 к (2H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 4.94 уш. с (2H, OCH_2N), 9.99 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ) (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 15.5*** (MeCH_2O), 20.1***, 20.4*** (2Me, *i*-Bu), 20.7, 21.2, 24.2 (3CH_2 , циклогексан), 25.8*** (CH, *i*-Bu), 27.3, 32.8 (2CH_2 , циклогексан), 39.5 (C, циклогексан), 46.9 (C^1), 47.8 (C^5), 53.4 (C^6H_2), 54.2 (C^8H_2), 62.6 (CH_2 , *i*-Bu), 64.9 [наложение сигналов MeCH_2O и $\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 72.1 (OCH_2NH), 113.9, 114.7 [$\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 116.6 ($\text{C}^5\text{C}\equiv\text{N}$), 117.6 ($\text{C}^1\text{C}\equiv\text{N}$), 161.9 (C^2), 170.3 (C^4). Найдено, %: C 66.28; H 7.12; N 22.30. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: C 66.49; H 7.21; N 22.61. *M* 433.6.

7-Фенил-4-дицианометилен-2-[(этоксиметил)амино]-3,7-диазаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (11в). Выход 82%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 193–195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2183 ср, 2200 ш, 2223 ш ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3480 ш (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.97 т (3H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.13–2.13 м (9H, циклогексан), 2.36 м (1H, циклогексан), 3.43 к (2H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 3.78 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.6 Гц), 3.90 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 13.1 Гц), 3.95 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.6 Гц), 4.00 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 13.1 Гц), 4.90 к (2H, OCH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц), 6.88 м (3H, Ph), 7.26 м (2H, Ph), 10.07 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ) (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 14.9*** (MeCH_2O), 20.3, 20.7, 23.7, 26.6, 32.5 (5CH_2 , циклогексан), 39.8 (C, циклогексан), 46.3 (C^1), 46.8 (C^5), 50.2 (C^6H_2), 50.6 (C^8H_2), 64.6 [наложение сигналов MeCH_2O и $\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 71.8 (OCH_2N), 113.4, 114.2 [$\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 116.0 ($\text{C}^5\text{C}\equiv\text{N}$), 116.9 ($\text{C}^1\text{C}\equiv\text{N}$), 117.4*** (2CH, Ph), 121.7*** (2CH, Ph), 129.3*** (C^4H , Ph), 147.5 (C^1 , Ph), 161.1 (C^2), 168.4 (C^4). Найдено, %: C 68.58; H 5.86; N 21.41. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: C 68.85; H 6.00; N 21.62. *M* 453.55.

7-(4-Метилфенил)-4-дицианометилен-2-[(этоксиметил)амино]-3,7-диазаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (11г). Выход 74%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 177–179°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2202 ш, 2220 ш ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3270–3345 ш, 3495 ш (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.99 т (3H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.22–2.07 м (9H, циклогексан), 2.19 с (3H, Me, Ar), 2.36 м (1H, циклогексан), 3.43 м (MeCH_2O), 3.66 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.7 Гц), 3.80 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 13.0 Гц), 3.91 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.7 Гц), 3.95 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 13.0 Гц), 4.92 к (2H, OCH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц), 6.77 д (2H, C^2H , C^6H Ar, $^3J_{\text{HH}}$ 8.3 Гц), 7.07 д (2H, C^3H , C^5H Ar, $^3J_{\text{HH}}$ 8.3 Гц), 10.07 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ) (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 14.9*** (MeCH_2O), 20.1*** (Me, Ar), 20.3, 20.7, 23.7, 26.7, 32.4 (5CH_2 , циклогексан), 39.8 (C, циклогексан), 46.4 (C^1), 46.9 (C^5), 50.7 (C^6H_2), 50.9 (C^8H_2), 64.6 [наложение сигналов MeCH_2O и $\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 71.8 (OCH_2N), 113.4, 114.2 [$\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 116.0 ($\text{C}^5\text{C}\equiv\text{N}$), 116.8 ($\text{C}^1\text{C}\equiv\text{N}$), 117.1*** (C^2H , C^6H Ar), 129.7*** (C^3H , C^5H Ar), 130.4 (C^1 , Ar), 145.3 (C^4 , Ar), 161.1 (C^2), 168.5 (C^4). Найдено, %: C 69.09; H 5.99; N 20.73. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: C 69.36; H 6.25; N 20.97. *M* 467.6.

7-Метил-4-дицианометилен-2-[(этоксиметил)(метил)амино]метил}амино]-3,7-диазаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (12а). Выход 53%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 133–135°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2190 сл, 2218 ш ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3330 ш (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.04 т (3H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.37–1.97 м (9H, циклогексан), 2.25 м (3H, MeN^7 ; 1H, циклогексан), 2.88 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.6 Гц), 2.89 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.0 Гц), 3.13 д (1H, C^6H , $^2J_{\text{HH}}$ 11.6 Гц), 3.19 д (1H, C^8H , $^2J_{\text{HH}}$ 12.0 Гц), 3.32 с (MeN), 3.42 к (2H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 4.35–4.62 м (2H, NCH_2N), 4.90–5.22 м (2H, OCH_2N), 9.81 м (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ) (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 15.1*** (MeCH_2O), 20.2, 20.7, 23.7, 26.9, 32.2 (5CH_2 , циклогексан), 39.4*** (C, циклогексан), 40.6*** (MeN), 43.1*** (MeN^7), 46.5 (C^1), 47.1 (C^5), 54.5 (C^6H_2), 56.0 (C^8H_2), 64.4 (MeCH_2O), 66.2 [$\text{C}(\text{CN})_2$], 69.1 (NCH_2N), 71.8 (OCH_2N), 113.4, 114.5 [$\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$], 116.1 ($\text{C}^5\text{C}\equiv\text{N}$), 117.2 ($\text{C}^1\text{C}\equiv\text{N}$), 161.3 (C^2), 169.1 (C^4). Найдено, %: C 63.23; H 6.79;

N 25.55. $C_{23}H_{30}N_8O$ (M 434.6). Вычислено, %: C 63.57; H 6.96; N 25.79.

2-([Изопропоксиметил](метил)амино)метил}амино)-7-метил-4-дицианометилен-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (126). Выход 45%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 170–172°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2205 ш, 2220 ш ($C\equiv N$), 3320 ш (NH). Из-за низкой растворимости соединения **126** в ДМСО и хлороформе не удалось получить качественные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C и провести отнесение всех сигналов. Найдено, %: C 63.98; H 6.98; N 24.72. $C_{24}H_{32}N_8O$. Вычислено, %: C 64.26; H 7.19; N 24.98. M 448.6.

2-([Бутоксиметил]амино)-7-метил-4-(дицианометилен)-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (13). Выход 30%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 205–207°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2183 ср, 2200 ш, 2223 ш ($C\equiv N$), 3480 ш (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 т (3H, Me, Bu, $^3J_{HH}$ 7.3 Гц), 1.24–1.99 м (9H, циклогексан; 4H, CH_2 , Bu), 2.24 (1H, циклогексан), 2.26 с (3H, MeN), 2.87 д (1H, C^6H , $^2J_{HH}$ 11.7 Гц), 2.89 д (1H, C^8H , $^2J_{HH}$ 11.8 Гц), 3.14 д (1H, C^6H , $^2J_{HH}$ 11.7 Гц), 3.20 (1H, C^8H , $^2J_{HH}$ 11.8 Гц), 3.49 т (2H, OCH_2 , Bu, $^3J_{HH}$ 6.5 Гц), 4.95 к (2H, OCH_2N , $^3J_{HH}$ 9.7 Гц), 10.06 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ) (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.5*** (Me, Bu), 18.7 (CH_2 , Bu), 20.2, 20.7, 23.7, 26.8 ($4CH_2$, циклогексан), 31.0 (CH_2 , Bu), 32.1 (CH_2 , циклогексан), 39.2 (C, циклогексан), 43.0*** (MeN), 46.3 (C^1), 47.2 (C^5), 54.5 (наложение сигналов C^6H_2 и C^8H_2), 60.3 [$C(C\equiv N)_2$], 68.6 (OCH_2 , Bu), 71.9 (OCH_2N), 113.4, 114.4 [$C(C\equiv N)_2$], 116.1 ($C^5C\equiv N$), 117.1 ($C^1C\equiv N$), 161.3 (C^2), 169.1 (C^4). Найдено, %: C 65.55; H 6.75; N 23.13. $C_{23}H_{29}N_7O$. Вычислено, %: C 65.85; H 6.97; N 23.37. M 419.5.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Super Nova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 при 100.00(10) К. Структура расшифрована прямым методом в комплексе программ Olex2 [42] и ShelXD [43], и уточнена с помощью пакета SHELXL [44]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения **11a** ($C_{23}H_{29}N_7O$, CCDC 2073621): $0.277 \times 0.226 \times 0.168$ мм, кристаллическая система тетрагональная, пространственная группа $P4_2/n$, M 419.53; параметры ячейки: a 22.26971(11), c 8.82328(8) Å, T 100.00(10) К, V 4375.82(6) Å³, Z 8; $d_{\text{выч}}$ 1.274 г/см³, $\mu(CuK_{\alpha})$ 0.658 мм⁻¹, $F(000)$ 1792.0; область углов съемки θ 7.94–152.75°; интервалы индексов отражений: $-28 \leq h \leq 27$, $-27 \leq k \leq 28$, $-7 \leq l \leq 11$; число измеренных отражений 24012, число независимых отражений 4531 [R_{int} 0.0215, R_{sigma} 0.0145], число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 4531, число уточняемых параметров 286; R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]: R_1 0.0362, wR_2 0.0960, R -фактор по всем отражениям: R_1 0.0403, wR_2 0.1013; GOOF по F^2 1.055; $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ 0.25/–0.28 $e/\text{\AA}^3$.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения **11г** ($C_{27}H_{29}N_7O$, CCDC 2073619): $0.452 \times 0.174 \times 0.115$ мм, кристаллическая система тетрагональная, пространственная группа $P4_2/n$, M 467.05; параметры ячейки: a 23.5325(2), c 8.81620(10) Å, T 293(2) К, V 4882.22(10) Å³, Z 8, $d_{\text{выч}}$ 1.271 г/см³, $\mu(CuK_{\alpha})$ 0.649 мм⁻¹, $F(000)$ 1982.0; область углов съемки θ 7.514–152.494°; интервалы индексов отражений: $-29 \leq h \leq 29$, $-29 \leq k \leq 29$, $-7 \leq l \leq 10$; число измеренных отражений 28841, число независимых отражений 5064 [R_{int} 0.0218, R_{sigma} 0.0129], число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 5064, число уточняемых параметров 385, R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]: R_1 0.0565, wR_2 0.1611, R -фактор по всем отражениям: R_1 0.0611, wR_2 0.1657, GOOF по F^2 1.055, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ 0.36/–0.22 $e/\text{\AA}^3$.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения **12a** ($C_{23}H_{30}N_8O$, CCDC 2073622): $0.423 \times 0.21 \times 0.181$ мм, кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P-1$, M 434.55; параметры ячейки: a 8.3571(3), b 11.0756(4), c 13.7015(4) Å, α 69.553(3), β 80.697(3), γ 76.869(3)°, T 100.00(10) К, V 1152.52(7) Å³, Z 2, $d_{\text{выч}}$ 1.252 г/см³, $\mu(CuK_{\alpha})$ 0.655 мм⁻¹, $F(000)$ 464.0; область углов съемки θ 6.914–152.49°; интервалы индексов отражений: $-10 \leq h \leq 8$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$; число измеренных отражений 22788, число независимых отражений 4780 [R_{int} 0.0540, R_{sigma} 0.0288], число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 4780, число уточняемых

параметров 317, R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]: R_1 0.0555, wR_2 0.1521, R -фактор по всем отражениям: R_1 0.0593, wR_2 0.1565, GOOF по F^2 1.048, $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ 0.55/–0.33 $e/\text{\AA}^3$.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения **126** ($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}$, CCDC 2073623): $0.452 \times 0.171 \times 0.12$ мм, кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P-1$, M 448.57; параметры ячейки: a 11.1006(2), b 11.3043(2), c 11.6275(3) $\text{\AA}$, α 113.959(2), β 94.810(2), γ 103.135(2)°, T 293(2) K, V 1272.78(5) $\text{\AA}^3$, Z 2; $d_{\text{выч}}$ 1.170 г/см³, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ 0.608 мм^{–1}, $F(000)$ 480.0, область углов съемки θ 8.344–152.788°; интервалы индексов отражений: $-13 \leq h \leq 13$, $-10 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$, число измеренных отражений 26115, число независимых отражений 5310 [R_{int} 0.0248, R_{sigma} 0.0194], число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 5310, число уточняемых параметров 383, R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]: R_1 0.0484, wR_2 0.1431, R -фактор по всем отражениям: R_1 0.0531, wR_2 0.1502, GOOF по F^2 1.057, $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ 0.22/–0.26 $e/\text{\AA}^3$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Курскова Анна Олеговна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9014-3248>

Доценко Виктор Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7163-0497>

Фролов Константин Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8045-7582>

Аксенов Николай Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7125-9066>

Аксенова Инна Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8083-1407>

Щербakov Станислав Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3828-6641>

Овчаров Сергей Николаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4638-6098>

Кривоколыско Дмитрий Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9394-8524>

Кривоколыско Сергей Геннадиевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9879-9217>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Регистрация ИК спектров проведена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств нано-

материалов» Кубанского государственного университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта МФИ-20.1-26/20 (заявка № МФИ-20.1/45), а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020-0031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. // ХГС. 2018. № 54. С. 989; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. // Chem. Heterocycl. Compd. 2018. N 54. P. 989. doi 10.1007/s10593-018-2383-y
2. Shaabani A., Hooshmand S.E. // Mol. Divers. 2018. N 22. P. 207. doi 10.1007/s11030-017-9807-y
3. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Докл. АН. 1997. Т. 355. № 1. С. 62; Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Doklady Chem. 1997. Vol. 355. N 1–3. P. 153.
4. Доценко В.В., Чигорина Е.А., Кривоколыско С.Г. // ХГС. 2017. № 53. С. 626; Dotsenko V.V., Chigorina E.A., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. P. 626. doi 10.1007/s10593-017-2103-z
5. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Чернега А.Н., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 52. С. 918; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol. 52. P. 969. doi 10.1023/A:1024420930528
6. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П., Чернега А.Н. // ХГС. 2007. № 43. С. 716; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P., Chernega A.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2007. Vol. 43. P. 599. doi 10.1007/s10593-007-0094-x
7. Семенова А.М., Оганесян Р.В., Доценко В.В., Чигорина Е.А., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Нетребба Е.Е. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 1. С. 25; Semenova A.M., Oganesyanyan R.V., Dotsenko V.V., Chigorina E.A., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Netreba E.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 1. P. 19. doi 10.1134/S1070363219010043
8. Rand L., Swisher J.V., Cronin C.J. // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27. N 10. P. 3505. doi 10.1021/jo01057a024
9. Prout F. S. // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38. N 2. P. 399. doi 10.1021/jo00942a045
10. Шаранин Ю.А., Шаранина Л.Г. // ХГС. 1974. № 10. С. 1432; Sharanin Y.A., Sharanina L.G. // Chem.

- Heterocycl. Compd. 1974. N 10. P. 1259. doi 10.1007/bf00470178.
11. *van der Baan J.L., Bickelhaupt F.* // *Tetrahedron*. 1974. Vol. 30. N 15. P. 2447. doi 10.1016/s0040-4020(01)97115-7
 12. *Cairns T.L., Carboni R.A., Coffman D.D., Engelhardt V.A., Heckert R.E., Little E.L., McGeer E.G., McKusick B.C., Middleton W.J., Scribner R.M., Theobald C.W., Winberg, H.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. N 11. P. 2775. doi 10.1021/ja01544a051
 13. *Morgenstern J., Mayer R.* // *J. Prakt. Chem.* 1966. Vol. 34. N 1–4. P. 116. doi 10.1002/prac.19660340115
 14. *El-Sakka I.A., El-Kousy S.M., Kandil Z.E.* // *J. Prakt. Chem.* 1991. Vol. 333. N 2. P. 345. doi 10.1002/prac.19913330222
 15. *Zohreh N., Tavakolizadeh M., Hosseini S.H., Pourjavadi A., Bennett C.* // *Polymer*. 2017. Vol. 112. P. 342. doi 10.1016/j.polymer.2017.02.028
 16. *Ranu B.C., Jana R.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. N 16. P. 3767. doi 10.1002/ejoc.200600335.
 17. *Elgemeie G.E.H., Regaila H.A., Shehata N.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1990. N 5. P. 1267. doi 10.1039/p19900001267
 18. *Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2010. Vol. 48. N 1. P. 162. doi 10.1002/jhet.493
 19. *Junek H., Wolny B.* // *Monatsh. Chem.* 1976. Vol. 107. P. 999. doi 10.1007/BF00904489.
 20. *Fahmy S.M., Abd Allah S.O., Mohareb R.M.* // *Synthesis*. 1984. P. 976. doi 10.1055/s-1984-31045
 21. *Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Малышкина Н.Л., Ершов О.В., Гришанов Д.А.* // *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. С. 844; *Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Malysheva N.L., Ershov O.V., Grishanov D.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 52. P. 830. doi 10.1134/S1070428016060117
 22. *Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Ершов О.В.* // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. С. 1253; *Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Ershov O.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 1270. doi 10.1134/S107042801708019X
 23. *Ершов О.В., Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю.* // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. С. 1014; *Ershov O.V., Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 1025. doi 10.1134/S1070428017070107
 24. *Gazit A., Yaish P., Gilon C., Levitzki A.* // *J. Med. Chem.* 1989. Vol. 32. P. 2344. doi 10.1021/jm00130a020
 25. *Голубев Р.В., Беликов М.Ю., Бардасов И.Н., Ершов О.В., Насакин О.Е.* // *ЖОрХ*. 2010. Т. 46. С. 1868; *Golubev R.V., Belikov M.Y., Bardasov I.N., Ershov O.V., Nasakin O.E.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2010. Vol. 46. P. 1883. doi 10.1134/S1070428010120171
 26. *Bardasov I.N., Golubev R.V., Ershov O.V., Kayukov Y.S., Nasakin O.E.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. P. 4724. doi 10.1016/j.tetlet.2011.06.083
 27. *Bardasov I.N., Mikhailov D.L., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Tafeenko V.A.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. P. 2772. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.032
 28. *Голубев Р.В., Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е.* // *ЖОрХ*. 2011. Т. 47. С. 370; *Golubev R.V., Alekseeva A.Y., Bardasov I.N., Kayukov Y.S., Ershov O.V., Nasakin O.E.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. Vol. 47. P. 363. doi: 10.1134/S1070428011030055
 29. *Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Михайлов Д.Л., Ершов О.В., Каюков Я.С.* // *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. С. 1374; *Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mikhailov D.L., Ershov O.V., Kayukov Y.S.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 52. P. 1365. doi 10.1134/S1070428016090220.
 30. *Бардасов И.Н., Михайлов Д.Л., Беликов М.Ю., Алексеева А.Ю., Ершов О.В.* // *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. С. 1607; *Bardasov I.N., Mikhailov D.L., Belikov M.Yu., Alekseeva A.Yu., Ershov O.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 52. P. 1600. doi 10.1134/S1070428016110087
 31. *Доценко В.В., Исмиев А.И., Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г., Чигорина Е.А., Снижко А.П., Громенко В.М., Бушмаринов И.С., Аскеров Р.К., Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Папаянина Е.С., Мазепина А.В., Маггеррамов А.М.* // *ХГС*. 2016. Т. 52. С. 473; *Dotsenko V.V., Ismiev A.I., Khrustaleva A.N., Frolov K.A., Krivokolysko S.G., Chigorina E.A., Snizhko A.P., Gromenko V.M., Bushmarinov I.S., Askerov R.K., Pekhtereva T.M., Suykov S.Yu., Papayanina E.S., Mazepina A.V., Magerramov A.M.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016. Vol. 52. P. 473. doi 10.1007/s10593-016-1918-3
 32. *Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н., Михайлов Д.Л., Ершов О.В.* // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. P. 1227; *Alekseeva A.Yu., Bardasov I.N., Mikhailov D.L., Ershov O.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 52. P. 1243. doi 10.1134/S1070428017080140
 33. *Junek H., Thierrichter B., Wibmer P.* // *Monatsh. Chem.* 1979. Vol. 110. P. 483. doi 10.1007/BF00911935
 34. *Mohareb R.M., Moustafa H.E.* // *Acta Pharm.* 2011. Vol. 61. P. 51. doi 10.2478/v10007-011-0001-y
 35. *Mohareb R.M., El-Sharkawy K.A., Sherif S.M.* // *Acta Pharm.* 2008. Vol. 58. P. 429. doi 10.2478/v10007-008-0030-3
 36. *El-Sayed A.M., Abdel-Ghany H.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2000. Vol. 37. P. 1233. doi 10.1002/jhet.5570370534
 37. *Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибики Е.Ю., Кривоколыско С.Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. Т. 68. № 4. С. 691; *Dotsenko V.V., Frolov K.A., Chigorina E.A., Khrustaleva A.N., Bibik E.Yu., Krivokolysko S.G.* // *Russ. Chem. Bull.*

2019. Vol. 68. N 4. P. 691. doi 10.1007/s11172-019-2476-5
38. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П., Русанов Э.Б. // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 3. С. 345; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P., Rusanov E.B. // Doklady Chem. 2007. Vol. 413. Part 1. P. 68. doi 10.1134/S0012500807030032
39. Orlov A.A., Eletskaya A.A., Frolov K.A., Golinets A.D., Palyulin V.A., Krivokolysko S.G., Kozlovskaya L.I., Dotsenko V.V., Osolodkin D.I. // Arch. Pharm. 2018. P. e1700353. doi 10.1002/ardp.201700353
40. Хрусталева А.Н., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 9. С. 1376; Khrustaleva A.N., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 9. P. 1368. doi 10.1134/S1070428016090232
41. Mittelbach M. // Monatsh. Chem. 1985. Vol. 116. P. 689. doi 10.1007/BF00798796.
42. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
43. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
44. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

New Methods of Synthesis, Structure and Aminomethylation of 4-Imino-2-(dicyanomethylene)-3-azaspiro[5.5]undecane-1,5-dicarbonitrile

A. O. Kurskova^a, V. V. Dotsenko^{b,c}, K. A. Frolov^a, N. A. Aksenov^c, I. V. Aksenova^c, S. V. Shcherbakov^c, S. N. Ovcharov^c, D. S. Krivokolysko^d, and S. G. Krivokolysko^{a,d,*}

^a Laboratory "ChemEx", V. Dal Lugansk State University, Lugansk, 91034 Ukraine

^b Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

^c North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia

^d St. Luke Lugansk State Medical University, Lugansk, 91045 Ukraine

*e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Received April 5, 2021; revised April 5, 2021; accepted April 22, 2021

Sequential reaction of cyclohexanone with malononitrile and 2-aminopropene-1,1,3-tricarbonitrile in the presence of potassium hydroxide or sodium ethylate in ethanol gave 4-imino-2-(dicyanomethylene)-3-azaspiro[5.5]undecane-1,5-dicarbonitrile. Aminomethylation of the latter reacted with primary amines and an excess of formaldehyde to form new 2-(dicyanomethylene)-3,7-diazaspiro[bicyclo[3.3.1]non-3-ene-9,1'-cyclohexane]-1,5-dicarbonitrile derivatives. Contrary to the literature data, the reaction of cyclohexanone with 2-aminopropene-1,1,3-tricarbonitrile in benzene in the presence of piperidine and glacial acetic acid led to the formation of 2,4-diamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene-1,3-dicarbonitrile.

Keywords: cyclohexanone, malononitrile, 2-aminopropene-1,1,3-tricarbonitrile, 2,4-diamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene-1,3-dicarbonitrile, 4-imino-2-(dicyanomethylene)-3-azaspiro[5.5]undecane-1,5-dicarbonitrile, aminomethylation