

УДК 547.7;547.231;577.15.17

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЦИАНОМЕТИЛ- И N, N'-БИС-ЦИАНОМЕТИЛАМИНОВ

О.Г.Набиев

Институт химии присадок им. А.М. Кулиева

Национальной АН Азербайджана

AZ 1029 Баку, Бююкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: aki05@mail.ru

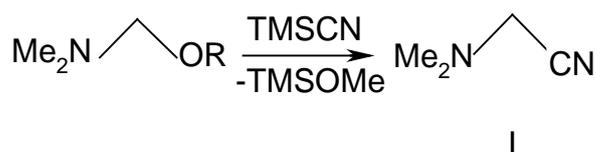
Осуществлен простой эффективный метод получения цианометил- и N,N'-бис-цианометиламинов реакциями метоксиметил- и бис-метоксиметиламинов с триметилсилилцианидом (TMSCN). Обнаружено, что при цианировании N,N'-бис-метоксидиметиламинометана с TMSCN только одна группа MeO замещается на CN. Последующее азидирование обработкой TMSN₃ происходит с замещением группы CN и сопровождается спонтанной фрагментацией до метилазида (MeN₃) и диметилформамида (DMFA).

Ключевые слова: метоксиметиламины; N,N'-бис-метоксиметиламины; триметилсилилцианид; N,N'-бис-метоксидиметиламинометан; цианометилдиметиламин; R-(+)-N-(метил, цианометил)-α-фенилетиламин; 1,4-бис-цианометил-пиперазин; циано-метоксидиметиламинометан.

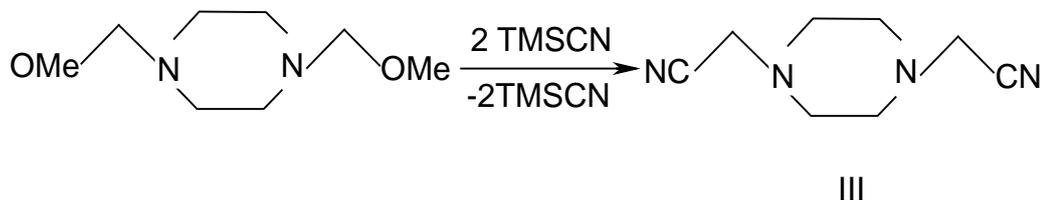
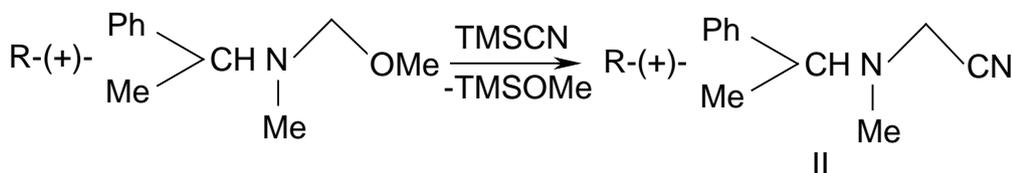
Химия цианометил- и N,N'-бис-цианометиламинов давно интенсивно развивается и обеспечивает получение ценных реагентов, синтонов и материалов [1-6]. Поэтому востребованы новые методы их синтеза из доступных реагентов.

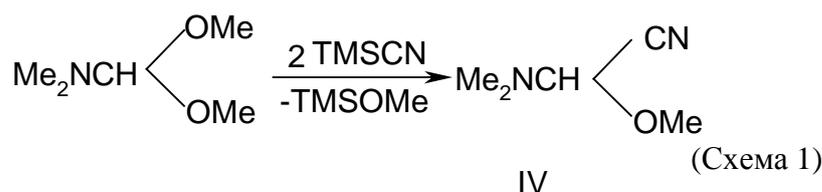
Идея данной работы состоит в том, что в доступных коммерческих реагентах TMSCN группа CN сильный нуклеофил. Исходя из этого, цианометил- и N,N'-бис-

цианометиламины можно легко получить аминометилированием TMSCN легко доступными метоксиметил- и N,N'-бис-метоксиметиламинами [7]. Действительно, при взаимодействии метоксиметиламинов с TMSCN впервые с высоким выходом получены новые, в том числе оптически активные производные цианометил- и N,N'-бис-цианометиламинов [8] (схема 1):



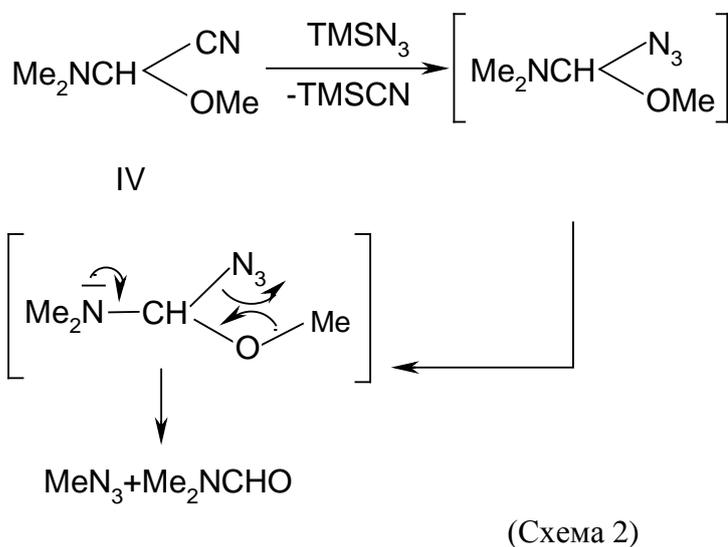
где R=Me; PhCH₂





Эти возможности подтверждаются цианированием метоксиметиламинов системой TMSCN/Et₂O·BF₃ [1], циано-силилированием альдегидов и кетонов в присутствии карбонатов/фосфатов в качестве нуклеофильных катализаторов [9], а также каталитическими реакциями соответствующих аминов, формальдегида и TMSCN в присутствии CuCl+Cu(OTf)₂ [10].

Следует отметить что, при цианировании N,N'-бис-метоксидиметил-аминометана TMSCN замещается только одна MeO группа. Стабильный продукт цианирования IV при последующем азидировании подвергается спонтанной фрагментации. Это означает, что вопреки ожиданию при азидировании IV на азидную группу замещается группа CN, а не MeO (Схема 2).



Структура цианометил- и N,N'-бис-цианометиламинов подтверждена ЯМР ¹H

и ¹³C спектроскопией, а чистота - данными элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измерены на спектрометре «Bruker» WM-400 (¹H 400.13, ¹³C 100.62 МГц), углы оптического вращения - на поляриметре «Polamat А», температуры плавления определены на приборе «Stuart Scientific» SMP-3.

Общая методика получения цианометил- и бис-цианометиламинов.

Метоксиметил- и бис-метоксиметиламины растворяли в абс. Et₂O,

постепенно добавляли TMSCN и выдерживали 12 ч при 20⁰С. Упаривали Et₂O, остаток (I, II, IV) перегоняли в вакууме, (III) перекристаллизовывали из Et₂O+MeOH.

Цианометилдиметиламин I.

Выход 92%, т.к. 66-68⁰С (80 мм), ЯМР ¹H (CDCl₃) δ:2.35 (с, 6H, Me₂N), 3.49(с, 2H, NCH₂CN).

Найдено: С 57.60 Н 9.38 N 33.04% C₄H₈N₂

Вычислено: С 57.14 Н 9.52 N 33.34%

R-(+)-N-(метил, цианометил)- α -фенилэтиламин II.

Выход 94%, т.к. 105-107⁰С (1 мм), $[\alpha]_D^{20}=+132$, (с, 1.4, MeOH), ЯМР ¹H (CDCl₃) δ : 1.39 (д, 3H, MeCH, ³J=6.7 Гц), 2.4 (с, 3H, MeN), 3.46 (с, 2H, CH₂CN, АВ-спектр, $\Delta\nu=56$ Гц, ²J=17.2 Гц), 3.49 (к, 1H, HC, ³J=6.7 Гц), 7.32 (м, 5H, Ph).

Найдено: С 75.41 Н 8.16 N 16.18%

C₁₁H₁₄N₂

Вычислено: С 75.86 Н 8.05 N 16.09%

1,4-бис-цианометилпиперазин III.

Выход 94%, т.пл. 58-60⁰С, ЯМР ¹H (CDCl₃) δ : 2.66 (с, 8H, N(CH₂CH₂)₂N), 3.54 (с, 2H, NCH₂CN).

Найдено: С 58.81 Н 7.53 N 34.29%

C₈H₁₂N₄

Вычислено: С 58.53 Н 7.32 N 34.15%

Циано-метоксидиметиламинометан IV.

Выход 96%, т.к. 90-92⁰С (80 мм), ЯМР ¹H (CDCl₃) δ : 2.35 (с, 6H, Me₂N), 3.38 (с, 3H, MeO), 4.56 (с, H, HCO), ¹³C [H] ЯМР (CDCl₃) δ : 38.86 (Me₂N), 55.62 (MeO), 86.89 (CH), 113.92 (CN).

Найдено: С 47.09 Н 7.96 N33.07%

C₅H₁₀N₃O

Вычислено: С 46.88 Н 7.81 N 32.81%

REFERENCES

- Chiba T., Saitoh I., Okimoto M., Tanase T. and Yano S. Ring-fused cyclopropanone N,O-acetals. Electrochemical preparation and their reactivities under acidic conditions. *J. Org.Chem.*, 1999, 64, pp. 2516-2519.
- Enders D., Shilvock J.P. Some Recent Applications of α -Amino Nitrile Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, pp. 359-373.
- Leclerc E., Vrancken E., Mangeney P. Diastereoselective aldolization of α -aminonitriles. Diastereoselective synthesis of β -amino alcohols and β , γ -diamino alcohols. *J.Org.Chem.*, 2002, 67 (25), pp. 8928-8937.
- Husson H.P., Royer J. Chiral non-racemic N-cyanomethyloxazolidines: the pivotal system of the CN (R, S) method. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28 (6), pp. 383-394.
- Peroza A., Selva M., Tundo P. The synthesis of alkyl aryl nitriles from N-(1-arylalkylidene) cyanomethylamines. Part 2. Mechanism. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, Issue 5, 2002, pp. 1033-1037.
- Bejaud M., Mion L., Commeyras A. Systemes de strecker et apparentes - VII: Etude stereochemique des α -aminodinitriles, produits secondaires de la synthèse selon Strecker des α -aminonitriles. *Tetrahedron Lett.*, 1975, Volume 16, Issue 34, pp. 2985-2986.
- Kostjanovskij R., Shahgel'diev M., Nabiev O. Spatial inhibition on formation of aminaes from di-secondary and di-tert-alkylamines. *Russian Chemical Bulletin*. 1986, no.12, pp. 2826-2827.
- Orudzh G. Nabiev, Zargalam O. Nabizade and Remir G. Kostyanovsky. "Cyanomethylamines and azidomethylamines: new general methods of the synthesis and transformations". *Mendeleev Commun.* 2009, Volume 19, Issue 5, p. 281-283.
- Surya Prakash G.K., Habiba Vaghoo, Chiradeep Panja, Vijayalakshmi Surampudi, Roman Kultyshev, Thomas Mathew and George A. Olah. Effect of carbonates/phosphates as nucleophilic catalysts in dimethylformamide for efficient cyanosilylation of aldehydes and ketones. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 2007, 104 (9), pp. 3026-3030.
- Norio Sakai, Nobuaki Takahashi, Daiki Inoda, Reiko Ikeda and Takeo Konakahara. "Copper-Catalyzed Three- Five- or Seven-Component Coupling Reactions: The Selective Synthesis of Cyanomethylamines, N,N-Bis (Cyanomethyl) Amines and N,N'-Bis (Cyanomethyl) Methylenediamines Based on a Strecker-Type Synthesis. *Molecules*. 2013, 18 (10), pp. 12488-12499.

**A NEW EFFICIENT METHOD OF CYANOMETHYL-
AND N,N' - BIS-CYANOMETHYLAMINES SYNTHESIS**

O.H. Nəbiyev

*A.M. Quliyev Institute of Additives, the National Academy of Sciences of Azerbaijan
AZ 1029 Baku, Beyukshor highway, block 2062; e-mail: aki05@mail.ru*

An easy and efficient method has been used to obtain cyanomethyl and N,N'-bis-cyanomethylamines through the reaction of methoxymethyl- and bis-methoxymethylamines with trimethylsilylcyanid (TMSCN). It revealed that one group of MeO only is substituted for CN when cyanating N,N'-bis-methoxydimethylmethane with TMSCN. Subsequent azidation of TMSN₃ processing occurs together with substitution of CN group and is accompanied by spontaneous fragmentation of methylazide (MeN₃) and dimethylformamide (DMFA).

Keywords: *methoxymethylamines; N,N'-bis-methoxymethylamines; trimethylsilylcyanide; N,N'-bis-methoxydimethylaminomethane; cyanomethyl-dimethylamine; R-(+)-N-(methyl, cyanomethyl)- α -phenylethylamines; 1,4-bis-cyanomethyl-piperazine; cyanide-methoxydimethylaminomethane.*

**SİANOMETİL- VƏ N,N' - BİS-SİANOMETİLAMİNLƏRİN
YENİ EFFEKTİV ÜSULLA SİNTEZİ**

O.Q.Nəbiyev

*AMEA-nın akad. A.Quliyev adına Aşqarlar İnstitutu
AZ 1029 Bakı, Böyükşor şossesi, 2062-ci məhəllə; e-mail: aki05@mail.ru*

Sianometil- və N,N' - bis-sianometilaminlərin metoksimetil-, N,N' - bis-metoksimetilaminlərin trimetilsililsianidlə reaksiyasından alınmasının yeni effektiv üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, molekulunda iki metoksi qrupun olmasına baxmayaraq bis-metoksidimetilaminometanın trimetilsililsianidə qarşılıqlı təsirdən yalnız bir MeO qrupu CN qrupu ilə əvəz olunur. Bu stabil maddəni trimetilsililazidlə azidləşdirmək istədikdə isə MeO qrupunun əvəzinə CN qrupu N₃ ilə əvəz olunur və sonra spontan MeN₃+DMFA fraqmentləşir.

Açar sözlər: *Methoksimetilamin; N,N' - bis-metoksimetilamin; trimetilsililsianid; N,N' - bis-metoksidimetilaminometan; sianometilamin; R-(+)-N-(metil, sianometil)- α -feniletilamin; 1,4-bis-sianometil-piperazin; sianide-metoksidimetilaminometan.*

Поступила в редакцию 28.03.2017.