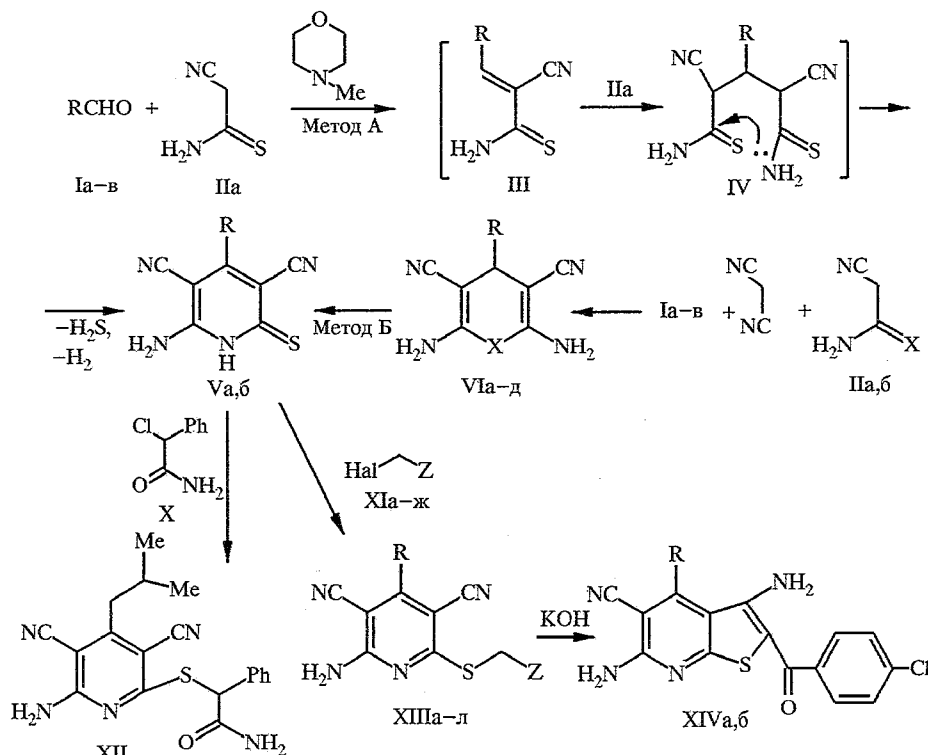


В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. Н. Нестеров,
В. П. Литвинов

СИНТЕЗ 4-АЛКИЛ-6-АМИНО-3,5-ДИЦИАНО-2(1H)-ПИРИДИНТИОНОВ

Конденсацией алифатических альдегидов с цианотиоацетамидом получены 4-алкил-6-амино-3,5-дициано-2(1H)-пиридинтионы, синтезированные также рециклизацией 4-алкил-2,6-диамино-4H-тиопиранов. На основе пиридинтионов получены замещенные 2-алкилтиопиридины и тиено[2,3-*b*]пиридины. Методом РСА исследованы 2,6-диамино-4-изопропил-3,5-дициано-4H-тиопиран и 6-амино-4-изобутил-2-метилтио-3,5-дицианопиридин.

Ранее сообщалось о синтезе 4-алкил-6-амино-3,5-дициано-2(1H)-пиридинтионов рециклизацией 4-алкил-2,6-диамино-3,5-дициано-4H-тиопиранов [1]. Учитывая практическую значимость алкилзамещенных 3-цианопиридин-2-халькогенонов, известных в качестве синтонов для получения противовирусных [2], кардиоваскулярных [3—5] и антиспидовых [6, 7] препаратов, нами разработан новый простой метод их синтеза и изучены некоторые свойства.



I, V, XIV a R = CH(CH₃)₂, б R = CH₂CH(CH₃)₂, в R = (CH₂)₂CH₃; II a X = S, б X = Se;
VI a R = CH(CH₃)₂, X = S, б R = (CH₂)₂CH₃, X = S, в R = CH₂CH(CH₃)₂, X = S,
г R = CH₂CH(CH₃)₂, X = Se, д R = CH(CH₃)₂, X = Se; XI a Z = 4-ClC₆H₄CO, б Z = CH₃OCO,
в Z = 4-PhC₆H₄CO, г Z = H, д Z = CH₃, е Z = 3,4-Cl₂C₆H₃CO, ж Z = кумарин-3-ил-карбонил;
XIII a Z = 4-ClC₆H₄CO, R = CH₂CH(CH₃)₂, б Z = 4-ClC₆H₄CO, R = CH(CH₃)₂, Z = CH₃OCO,
R = CH₂CH(CH₃)₂, г Z = 4-PhC₆H₄CO, R = CH₂CH(CH₃)₂, д Z = H, R = CH₂CH(CH₃)₂, е Z = CH₃,
R = CH(CH₃)₂, ж Z = H, R = CH(CH₃)₂, з Z = CH₃OCO, R = CH(CH₃)₂, и Z = 4-PhC₆H₄CO,
R = CH(CH₃)₂, к Z = 3,4-Cl₂C₆H₃CO, R = CH(CH₃)₂, л Z = кумарин-3-ил-карбонил,
R = CH(CH₃)₂; XIa,в,е,ж Hal = Br; XIб Hal = Cl; XIг,д Hal = I

Показано, что конденсация алифатических альдегидов Ia—в с цианотио-ацетамидом (II) при мольном соотношении реагентов 1 : 2 в присутствии N-метилморфолина приводит к замещенным акрилонитрилам III, которые далее присоединяют по Михаэлю вторую молекулу СН-кислоты II.

Образующиеся аддукты IV циклоконденсируются в 4-алкил-6-амино-3,5-дициано-2(1H)-тионы (Va,б) (метод А) с выходом 63...82%, что значительно выше по сравнению с известным способом (метод Б) [1]. Кроме того, синтез тиопиранов VIa—в нами также упрощен. Помимо этого разработан способ получения ранее не известных селенопиранов VIг, д. Найдено, что соединения VI образуются при комнатной температуре при взаимодействии альдегидов Ia—в, малононитрила и цианохалькогеноацетамидов II в этаноле в присутствии каталитического количества N-метилморфолина или морфолина с выходом 68...92%.

Спектральные характеристики соединений V, VI подтверждают их строение (см. экспериментальную часть).

С целью подтверждения предложенных схем изучаемых реакций и установления строения соединений VI методом РСА исследован 2,6-диамино-4-изопропил-3,5-дициано-4Н-тиопиран (VIa). На рис. 1 показан общий вид молекулы, длины связей и валентные углы приведены в табл. 3, 4.

В исследованной молекуле тиопирановый гетероцикл имеет конформацию ванны: атомы S(1) и C(4) выходят из плоскости, проведенной через атомы C(2), C(3), C(5), C(6) (плоскость выполняется с точностью $\pm 0,005 \text{ \AA}$) на $-0,394$ и $-0,464 \text{ \AA}$ соответственно, а перегиб цикла по линиям C(2)...C(6), C(3)...C(5) и S(1)...C(4) составляет $20,7$, $147,5$ и $143,7^\circ$. Такую же конформацию гетероцикла (перегибы цикла равны: $23,3$, $36,5$, $141,6^\circ$) мы установили ранее [8] в молекуле 2,6-диамино-4-фенил-3,5-дициано-4Н-тиопирана (VII) и в изоэлектронном аналоге последнего — 4Н-селенопиране VIII [9].

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений XII, XIIIa—л

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т _{пл.} °С (растворитель для кристаллизации)	Выход, %
		C	H	N	S		
XII	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ OS	<u>62,19</u> 62,44	<u>5,05</u> 5,24	<u>19,30</u> 19,16	<u>8,91</u> 8,77	248...250 (n-бутанол)	68
XIIIa	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ OS	<u>59,15</u> 59,29	<u>4,22</u> 4,45	<u>14,68</u> 14,56	<u>8,48</u> 8,33	206...208 (AcOH)	80
XIIIб	C ₁₈ H ₁₅ ClN ₄ OS	<u>58,39</u> 58,30	<u>3,90</u> 4,08	<u>14,95</u> 15,11	<u>8,78</u> 8,65	119...121 (AcOH)	85
XIIIв	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	<u>55,40</u> 55,25	<u>5,48</u> 5,30	<u>18,25</u> 18,41	<u>10,37</u> 10,53	123...125 (AcOH)	79
XIIIг	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ OS	<u>70,55</u> 70,40	<u>5,11</u> 5,20	<u>13,28</u> 13,14	<u>7,36</u> 7,52	226...228 (ДМФА)	73
XIIIд	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ S	<u>58,70</u> 58,51	<u>5,81</u> 5,73	<u>22,54</u> 22,74	<u>12,95</u> 13,02	149...151 (этанол)	75
XIIIе	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ S	<u>58,40</u> 58,51	<u>5,61</u> 5,73	<u>22,89</u> 22,74	<u>13,10</u> 13,02	236...238 (этанол)	79
XIIIж	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ S	<u>56,92</u> 56,87	<u>5,38</u> 5,21	<u>23,99</u> 24,12	<u>13,71</u> 13,80	198...200 (этанол)	80
XIIIз	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	<u>53,87</u> 53,78	<u>4,91</u> 4,86	<u>19,19</u> 19,30	<u>10,85</u> 11,04	131...133 (ацето- нитрил)	71
XIIIи	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ OS	<u>70,01</u> 69,88	<u>5,11</u> 4,89	<u>13,29</u> 13,58	<u>7,55</u> 7,77	207...209 (n-бутанол)	83
XIIIк	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ OS	<u>53,50</u> 53,34	<u>3,20</u> 3,48	<u>14,04</u> 13,82	<u>7,80</u> 7,91	208...210 (n-бутанол)	71
XIIIл	C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	<u>62,42</u> 62,36	<u>4,15</u> 3,99	<u>13,69</u> 13,85	<u>7,80</u> 7,93	215...217 (n-бутанол)	68

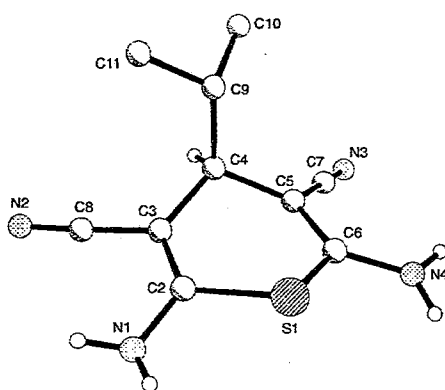


Рис. 1. Общий вид одного из конформеров молекулы VIa

Таблица 2

Данные ИК и ПМР спектров соединений XII, XIIa—л

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}			Спектр ПМР, δ , м. д.
	C $\equiv$ N	NH ₂	C=O	
XII	2215 пл	3195, 3330, 3410, 3454	—	7,90 (2H, уш. с, NH ₂); 7,50 (2H, уш. с, CONH ₂); 7,31 (5H, м, Ph); 5,55 (1H, с, SCH); 2,53 (2H, д, CH ₂); 1,93 (1H, м, CH); 0,91 (6H, д, 2CH ₃)
XIIa	2202	3210, 3366	1700	8,08 д и 7,65 д (по 2H, C ₆ H ₄); 7,82 (2H, уш. с, NH ₂); 4,93 (2H, с, SCH ₂); 2,63 (2H, д, CH ₂); 2,01 (1H, м, CH); 0,97 (6H, м, 2CH ₃)
XIIб	2220	3275, 3480	1680	7,80 (2H, с, NH ₂); 8,08 д и 7,55 д (по 2H, C ₆ H ₄); 4,92 (2H, с, SCH ₂); 3,26 (1H, м, CH); 1,40 (6H, д, 2CH ₃)
XIIв	2218	3190, 3295, 3394	1730	7,81 (2H, уш. с, NH ₂); 4,19 (2H, с, SCH ₂); 3,71 (3H, с, OCH ₃); 2,66 (2H, д, CH ₂); 2,04 (1H, м, CH); 0,99 (6H, д, 2CH ₃)
XIIг	2218 пл	3300, 3393, 3430	1705	8,15 д и 7,50 д (4H, C ₆ H ₄); 7,90 (5H, м, Ph); 7,82 (2H, уш. с, NH ₂); 4,99 (2H, с, SCH ₂); 2,59 (2H, д, CH ₂); 2,01 (1H, м, CH); 0,96 (6H, д, 2CH ₃)
XIIд	2180	3322, 3380	—	7,91 (2H, уш. с, NH ₂); 2,62 (2H, д, CH ₂); 2,53 (3H, с, SCH ₃); 1,97 (1H, м, CH); 0,94 (6H, д, 2CH ₃)
XIIе	2225 пл	3224, 3317, 3392	—	7,80 (2H, с, NH ₂); 3,17 (2H, к, SCH ₂); 3,30 (1H, м, CH); 1,42 (6H, д, (CH ₃) ₂); 1,30 (3H, т, CH ₃)
XIIж	2215	3165, 3248, 3390	—	7,88 (2H, с, NH ₂); 2,54 (3H, с, SCH ₃); 3,26 (1H, м, CH); 1,40 (6H, д, (CH ₃) ₂)
XIIз	2218 пл	3240, 3335, 3433	1742	7,89 (2H, с, NH ₂); 4,14 (2H, с, SCH ₂); 3,67 (3H, с, OCH ₃); 3,26 (1H, м, CH); 1,38 (6H, д, (CH ₃) ₂)
XIIи	2220	3240, 3330, 3432	1695	7,80 (2H, с, NH ₂); 5,00 (2H, с, SCH ₂); 3,28 (1H, м, CH); 1,39 (6H, д, (CH ₃) ₂); 8,15 д и 7,38 д (по 2H, C ₆ H ₄); 7,48 (5H, м, C ₆ H ₅)
XIIк	2217 пл	3233, 3330, 3418	1690	7,74 (2H, с, NH ₂); 8,24 (1H, д, C ₆ H ₃); 8,01 (1H, д, C ₆ H ₃); 7,83 (1H, с, C ₆ H ₃); 4,91 (2H, с, SCH ₂); 3,30 (1H, м, CH); 1,40 (6H, д, (CH ₃) ₂)
XIIл	2224	3320, 3418	1694	7,77 (2H, с, NH ₂); 4,74 (2H, с, SCH ₂); 3,26 (1H, м, CH); 1,39 (6H, д, (CH ₃) ₂); 8,74 (1H, с, CH); 8,00 (2H, м, H _{аром}); 7,48 (2H, м, H _{аром})

Таблица 3

Длины связей в молекуле VIa

Связь	Å	Связь	Å
S(1)—C(2)	1,770(3)	C(4)—C(5)	1,518(4)
S(1)—C(6)	1,763(3)	C(4)—C(9)	1,551(6)
N(1)—C(2)	1,352(4)	C(5)—C(6)	1,345(4)
N(2)—C(8)	1,149(4)	C(5)—C(7)	1,416(4)
N(3)—C(7)	1,139(4)	C(9)—C(10)	1,71(1)
N(4)—C(6)	1,362(4)	C(9)—C(10')	1,53(1)
C(2)—C(3)	1,349(4)	C(9)—C(11)	1,39(1)
C(3)—C(4)	1,510(4)	C(9)—C(11')	1,33(1)
C(3)—C(8)	1,417(4)		

Наблюдаемая разупорядоченность изопропильного заместителя, вероятно, обусловлена возможностью его относительно свободного вращения вокруг связи C(4)...C(9). Этому способствуют заметные перегибы цикла (см. выше), что приводит к удалению атомов рассматриваемого фрагмента от других атомов. Аналогичное строение гетероцикла в VII и VIII также, возможно, способствует вращению фенильного кольца (см. [8, 9]). В то же время, в молекуле 2-амино-4-изопропил-6-метил-3,5-дициано-4Н-пирана (IX) уплощение гетероцикла приводит к возникновению вынужденных внутримолекулярных невалентных контактов, которые исключают поворот изопропильного заместителя относительно цикла [10].

Следует отметить близость параметров элементарных ячеек VIa с VII и VIII. Поэтому возможность существования двух конформеров в кристалле VIa можно объяснить эффектами упаковки, как и в случае молекул VII и VIII.

Длины связей и валентные углы в исследованной молекуле VIa совпадают с установленными в VII и VIII и со стандартными значениями [11].

В кристалле межмолекулярные водородные связи N(1)—H(12)...N(3) ($-0,5 + x, -0,5 - y, -0,5 + z$) [N(1)...N(3) 3,010(4), N(1)—H(12) 0,84(3), H(12)...N(3) 2,18(3) Å, угол N(1)—H(12)...N(3) 172(3)°], N(4)—H(42)...N(2) ($0,5 + x, -0,5 - y, 0,5 + z$) [N(4)...N(2) 3,187(4), N(4)—H(42) 0,96(3), H(42)...N(2) 2,24(3) Å, угол N(4)—H(42)...N(2) 169(3)°] объединяют молекулы VIa в бесконечные цепочки, параллельные (101) (рис. 2).

Таблица 4

Валентные углы ω (град.) в молекуле VIa

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—S(1)—C(6)	101,8(1)	C(6)—C(5)—C(7)	118,8(3)
S(1)—C(2)—N(1)	112,4(2)	S(1)—C(6)—N(4)	112,8(2)
S(1)—C(2)—C(3)	120,9(2)	S(1)—C(6)—C(5)	121,0(2)
N(1)—C(2)—C(3)	126,7(3)	N(4)—C(6)—C(5)	126,2(3)
C(2)—C(3)—C(4)	123,8(2)	N(3)—C(7)—C(5)	177,1(3)
C(2)—C(3)—C(8)	120,0(2)	N(2)—C(8)—C(3)	176,3(3)
C(4)—C(3)—C(8)	116,2(2)	C(4)—C(9)—C(10)	101,6(7)
C(3)—C(4)—C(5)	110,4(2)	C(4)—C(9)—C(10')	112,7(8)
C(3)—C(4)—C(9)	112,6(3)	C(4)—C(9)—C(11)	118,3(5)
C(5)—C(4)—C(9)	113,2(3)	C(4)—C(9)—C(11')	121,6(6)
C(4)—C(5)—C(6)	123,9(2)	C(10)—C(9)—C(11)	103,3(9)
C(4)—C(5)—C(7)	117,3(3)	C(10')—C(9)—C(11')	97,3(7)

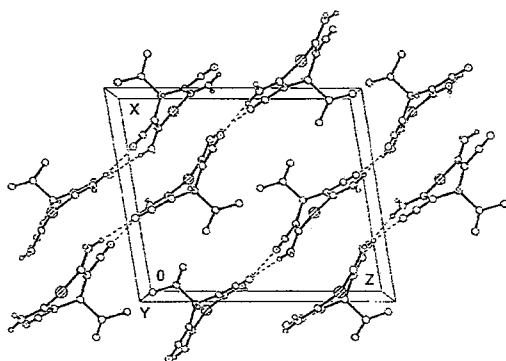


Рис. 2. Проекция *bc* кристаллической структуры VIa.
Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи NH...N

Пиридинтионы V в основной среде при взаимодействии с галогенидами X и XIa—ж образуют сульфиды XII, XIIIa—л, способные вступать в реакцию Торпа—Циглера с образованием соответствующих замещенных тиено[2,3-*b*]пиридинов XIVa,б.

Строение соединений XII, XIIIa—л, XIVa,б полностью согласуется с данными спектральных исследований (см. экспериментальную часть и табл. 1, 2).

Для однозначного установления направления рециклизации тиопиранов VI и определения региоселективности алкилирования ее продуктов методом РСА изучен 6-амино-4-изобутил-2-метилтио-3,5-дицианопиридин (XIIIд). На рис. 3 показан общий вид молекулы, длины связей и валентные углы приведены в табл. 5 и 6.

Исследованная молекула имеет обычное строение [11]. Ориентацию алкильных заместителей относительно гетероцикла характеризуют торсионные углы: $C_{(13)}S_{(1)}C_{(2)}N_{(1)}$ $-7,4^\circ$, $C_{(3)}C_{(4)}C_{(9)}C_{(10)}$ $102,6^\circ$, $C_{(4)}C_{(9)}C_{(10)}C_{(11)}$ $169,7^\circ$, $C_{(4)}C_{(9)}C_{(10)}C_{(12)}$ $-66,8^\circ$. Наличие вынужденного внутримолекулярного стерического невалентного контакта $C_{(7)}...C_{(10)}$ $3,342(4)$ Å (удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома с $3,40$ Å [12]) исключает возможность вращения изобутильного фрагмента вокруг связи $C_{(9)}...C_{(10)}$.

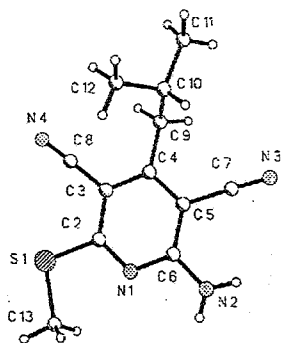


Рис. 3. Общий вид молекулы XIIIд

В кристалле межмолекулярные водородные связи $N_{(1)}-H_{(21)}...N_{(4)}$ ($0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$) [$N_{(1)}...N_{(4)}$ $3,089(4)$, $N_{(1)}-H_{(21)}$ $0,79(3)$, $H_{(21)}...N_{(4)}$ $2,31(3)$ Å, угол $N_{(1)}-H_{(21)}...N_{(4)}$ $172(3)^\circ$] и $N_{(1)}-H_{(22)}...N_{(3)}$ ($0,5 - x, 1,5 - y, -z$) [$N_{(1)}...N_{(3)}$ $3,150(4)$, $N_{(1)}-H_{(22)}$ $0,88(3)$, $H_{(22)}...N_{(3)}$ $2,30(3)$ Å, угол $N_{(1)}-H_{(22)}...N_{(3)}$ $163(3)^\circ$] объединяют молекулы XIIIд в слои *bc* (рис. 4).

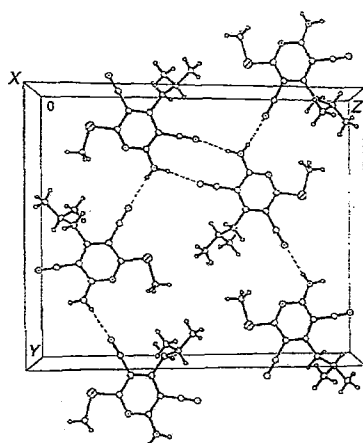


Рис. 4. Проекция bc кристаллической структуры XIII. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи $\text{NH}\dots\text{N}$

Таблица 5

Длины связей d (Å) в молекуле XIII

Связь	Å	Связь	Å
S(1)—C(2)	1,758(3)	C(3)—C(8)	1,436(4)
S(1)—C(13)	1,791(4)	C(4)—C(5)	1,395(4)
N(1)—C(2)	1,320(3)	C(4)—C(9)	1,506(4)
N(1)—C(6)	1,350(3)	C(5)—C(6)	1,417(4)
N(2)—C(6)	1,336(4)	C(5)—C(7)	1,436(4)
N(3)—C(7)	1,137(4)	C(9)—C(10)	1,524(4)
N(4)—C(8)	1,143(4)	C(10)—C(11)	1,523(6)
C(2)—C(3)	1,415(4)	C(10)—C(12)	1,494(5)
C(3)—C(4)	1,394(4)		

Таблица 6

Валентные углы ω (град.) в молекуле XIII

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—S(1)—C(13)	101,4(2)	C(4)—C(5)—C(7)	120,8(2)
C(2)—N(1)—C(6)	118,0(2)	C(6)—C(5)—C(7)	118,6(2)
S(1)—C(2)—N(1)	118,2(2)	N(1)—C(6)—N(2)	116,1(2)
S(1)—C(2)—C(3)	117,8(2)	N(1)—C(6)—C(5)	121,5(2)
N(1)—C(2)—C(3)	124,0(2)	N(2)—C(6)—C(5)	122,4(3)
C(2)—C(3)—C(4)	118,9(2)	N(3)—C(7)—C(5)	177,9(3)
C(2)—C(3)—C(8)	119,8(2)	N(4)—C(8)—C(3)	178,5(3)
C(4)—C(3)—C(8)	121,2(2)	C(4)—C(9)—C(10)	114,0(3)
C(3)—C(4)—C(5)	116,9(2)	C(9)—C(10)—C(11)	110,5(3)
C(3)—C(4)—C(9)	122,5(2)	C(9)—C(10)—C(12)	111,5(3)
C(5)—C(4)—C(9)	120,6(2)	C(11)—C(10)—C(12)	110,7(3)
C(4)—C(5)—C(6)	120,5(2)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений сняты на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-100 SY (100 МГц) в ДМСО- D_6 с ТМС в качестве стандарта.

Кристаллы соединения VIa ($C_{10}H_{12}N_4S$) моноклинные, при 20 °C: $a = 11,954(3)$, $b = 6,744(2)$, $c = 14,172(5)$ Å, $\beta = 99,23(2)^\circ$, $V = 1128(1)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,298$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры ячейки и интенсивности 1976 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC (λ MoK α , графитовый монокроматор $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 1507 отражениям с $I > 3\sigma(I)$. Атомы C₍₁₀₎ и C₍₁₁₎ разупорядочены по двум положениям. Соотношение заселенностей положений C₍₁₀₎, C₍₁₁₎ и C_(10'), C_(11'), согласно уточнению МНК, равно 0,50 и 0,50 соответственно. Все атомы водорода (кроме связанных с атомами C₍₉₎, C₍₁₀₎, C_(10'), C₍₁₁₎, C_(11')) объективно выявлены разностными Фурье-синтезами и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,042$, $R_w = 0,042$ ($S = 0,724$). Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [13] (версия PC). Координаты атомов даны в табл. 7.

Кристаллы соединения XIIIд моноклинные, при 20 °C: $a = 7,651(3)$, $b = 17,122(5)$, $c = 20,687(6)$ Å, $\beta = 97,80(2)^\circ$, $V = 2685(3)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,219$ г/см³, $Z = 8$, пространственная группа $C2/c$. Параметры ячейки и интенсивности 3584 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC (λ MoK α , графитовый монокроматор $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$). Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 2021 отражению с $I > 3\sigma(I)$. Все атомы водорода объективно выявлены разностными Фурье-синтезами и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,051$, $R_w = 0,051$. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [13] (версия PC). Координаты атомов приведены в табл. 8.

4-Алkil-6-амино-3,5-дицианопиридин-2(1H)-тионы (Va,б). А. Смесь 10 ммоль альдегида I, 20 ммоль цианогиацетамида (II) и 15 ммоль N-метилморфолина в 20 мл этанола при 20 °C перемешивают 4 ч, реакционную смесь разбавляют 10% соляной кислотой до pH 3. Осадок отделяют, промывают этанолом и гексаном. Получают соединения Va,б, аналогичные по ИК и ПМР спектрам описанным ранее [1].

Т а б л и ц а 7

Координаты ($\times 10^4$) атомов в молекуле VIa

Атом	x	y	z
S(1)	4211(1)	1688(1)	7354(1)
N(1)	2351(3)	765(5)	6214(2)
N(2)	2309(2)	-4582(4)	5731(2)
N(3)	6011(3)	-4053(5)	9420(2)
N(4)	5464(3)	1169(4)	9022(2)
C(2)	3322(3)	-60(4)	6667(2)
C(3)	3631(2)	-1979(4)	6634(2)
C(4)	4774(3)	-2765(5)	7089(2)
C(5)	5152(2)	-1781(4)	8051(2)
C(6)	5010(2)	158(4)	8220(2)
C(7)	5648(3)	-3009(5)	8815(2)
C(8)	2880(2)	-3373(4)	6123(2)
C(9)	5672(4)	-2636(10)	6414(3)
C(10)	6600(11)	-4455(17)	6865(13)
C(10')	6842(11)	-3356(20)	6888(14)
C(11)	5353(8)	-3192(21)	5463(7)
C(11')	5999(7)	-903(19)	6100(6)
H(11)	224(3)	198(5)	621(2)
H(12)	200(3)	18(5)	574(2)
H(41)	524(3)	231(5)	913(2)
H(42)	596(3)	53(5)	953(2)
H(4)	470(2)	-412(5)	721(2)

Координаты ($\times 10^4$; для Н — $\times 10^3$) атомов в молекуле XIIIд

Атом	x	y	z
S(1)	2239(1)	6216(1)	3371(1)
N(1)	2408(3)	7006(1)	2280(1)
N(2)	2454(5)	7790(2)	1391(1)
N(3)	3320(4)	6629(2)	65(1)
N(4)	2829(4)	4287(2)	2796(1)
C(2)	2481(4)	6302(2)	2541(1)
C(3)	2734(4)	5608(2)	2193(1)
C(4)	2976(4)	5662(2)	1539(1)
C(5)	2871(4)	6405(2)	1261(1)
C(6)	2585(4)	7070(2)	1641(1)
C(7)	3137(4)	6518(2)	593(1)
C(8)	2786(4)	4868(2)	2522(1)
C(9)	3324(4)	4957(2)	1140(1)
C(10)	1724(4)	4679(2)	678(1)
C(11)	2263(7)	4066(3)	209(2)
C(12)	318(6)	4368(2)	1044(2)
C(13)	2247(7)	7220(2)	3615(2)
H(21)	232(5)	815(2)	162(2)
H(22)	245(5)	789(2)	98(2)
H(91)	430(4)	508(2)	89(1)
H(92)	383(4)	451(2)	142(1)
H(10)	127(4)	512(2)	44(1)
H(111)	120(5)	386(2)	-7(2)
H(112)	297(6)	362(2)	40(2)
H(113)	313(6)	426(2)	-2(2)
H(121)	-86(5)	421(2)	75(2)
H(122)	-21(5)	478(2)	131(2)
H(123)	75(5)	391(2)	131(2)
H(131)	123(5)	750(2)	338(2)
H(132)	341(6)	744(2)	358(2)
H(133)	194(6)	723(3)	405(2)

Соединение Va: выход 1,53 г (70%). $T_{пл}$ 241...243 °C (AcOH).Соединение Vб: выход 1,9 г (82%). $T_{пл}$ 215...218 °C (AcOH).

Б. К суспензии 10 ммоль тиопирана VI в 20 мл этанола добавляют 10 ммоль N-метилморфолина, смесь кипятят 2 ч. После охлаждения разбавляют 10% соляной кислотой до pH 3. Осадок отделяют, промывают этанолом и гексаном. Получают соединения Va,б, аналогичные по $T_{пл}$ и данным ПМР синтезированным по методу А. Выход тиона Va — 1,37 г (63%); Vб — 1,6 г (69%).

4-Алкил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны (VIa—в) и -селенопираны (VIг,д). Смесь 10 ммоль альдегида I, 10 ммоль малононитрила, 10 ммоль амида II (в случае Пб — под аргонem и в абсолютном этаноле) и 0,1 мл N-метилморфолина в 20 мл этанола перемешивают 3 ч при 20 °C. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Получают соединения VIa—в, идентичные по ИК и ПМР спектрам описанным ранее [1].

Соединение VIa: выход 1,87 г (85%). $T_{пл}$ 203...205 °C (этанол).Соединение VIб: выход 2,02 г (92%). $T_{пл}$ 156...158 °C (этанол).Соединение VIв: выход 2,06 г (88%). $T_{пл}$ 191...193 °C (этанол).

Соединение VIг: выход 2,0 г (71%). $T_{пл}$ 168...170 °C (этанол). ИК спектр: 2177 пл ($C \equiv N$), 3222, 3323, 3416 cm^{-1} (NH_2). Спектр ПМР: 6,87 (4H, с, 2 NH_2); 2,96 (1H, т, 4-Н); 1,62 (1H, м, СН); 1,40 (2H, т, CH_2); 0,91 м. д. (6H, д, 2 CH_3). Найдено, %: С 47,21; Н 4,85; N 20,14; Se 27,80. $C_{11}H_{14}N_4Se$. Вычислено, %: С 46,98; Н 5,02; N 19,92; Se 28,08.

Соединение VIд: выход 1,82 г (68%). $T_{пл}$ 169...171 °С (этанол). ИК спектр: 2185 ($C \equiv N$), 1627 (δ_{NH_2}), 3300, 3398, 3443 cm^{-1} (ν_{NH_2}). Спектр ПМР: 6,87 (4H, с, 2NH₂); 2,58 (1H, д, 4-H); 1,89 (1H, м, CH); 0,90 м. д. (6H, д, 2CH₃). Найдено, %: C 45,14; H 4,34; N 21,15; Se 29,37. C₁₀H₁₂N₄Se. Вычислено, %: C 44,95; H 4,53; N 20,97; Se 29,55.

4-Алкил-2-алкилтио-6-амино-3,5-дицианопиридины (XII, XIIa—л). К суспензии 10 ммоль тиона V в 10 мл ДМФА при перемешивании добавляют 5,6 мл (10 ммоль) 10% водного раствора КОН, а через 1 мин — 10 ммоль соответствующего галогенида X или XI и продолжают перемешивание 3 ч. Смесь разбавляют 10 мл воды и отделяют образовавшийся осадок, который последовательно промывают водой, этанолом, гексаном. Характеристики полученных соединений XII, XIIa—л см. в табл. 1, 2.

3,6-Диамино-4-R-2-(4'-хлорбензоил)-5-цианотиено[2,3-b]пиридины (XIVa,б). К суспензии 10 ммоль соответствующего замещенного пиридина XIII в 15 мл ДМФА добавляют 5,6 мл (10 ммоль) 10% водного раствора КОН и перемешивают 4 ч. Осадок отделяют, промывают водой, этанолом, гексаном.

Соединение XIVa: выход 2,89 г (78%). $T_{пл}$ 247...249 °С (н-бутанол). ИК спектр: 3330, 3472 (ν_{NH_2}), 1635 (δ_{NH_2}), 2218 cm^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР: 8,42 (2H, с, 6-NH₂); 7,62 (4H, к, C₆H₄); 7,46 (2H, с, 3-NH₂); 3,90 (1H, м, CH); 1,49 м. д. (6H, д, 2CH₃). Найдено, %: C 58,48; H 4,19; N 14,92; S 8,48. C₁₈H₁₅ClN₄OS. Вычислено, %: C 58,30; H 4,08; N 15,11; S 8,65.

Соединение XIVб: выход 2,7 г (70%). $T_{пл}$ 255...257 °С (AcOH). ИК спектр: 2220 ($C \equiv N$), 1710 ($C=O$), 3284, 3422 cm^{-1} (NH₂). Спектр ПМР: 8,15 (2H, уш. с, 6-NH₂); 7,71 д и 7,55 д (по 2H, C₆H₄); 7,50 (2H, уш. с, 3-NH₂); 3,07 (2H, д, CH₂); 2,04 (1H, м, CH); 0,96 м. д. (6H, д, 2CH₃). Найдено, %: C 59,10; H 4,18; N 14,71; S 8,42. C₁₉H₁₇ClN₄OS. Вычислено, %: C 59,29; H 4,45; N 14,56; S 8,33.

Рентгеноструктурные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (№ 94-03-08338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролова Н. Г., Завьялова В. К., Литвинов В. П. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1996. — № 4. — С. 938.
2. Кульневич В. Г., Кайгородова Е. А., Арустамова И. С., Коробченко Л. В., Владыко Г. В., Бореко Е. И. // Хим.-фарм. журн. — 1990. — № 2. — С. 132.
3. Hagen V., Klausenz E., Rumler A., Hagen A., Heer S., Nitzner R., Niedrich H., Lohmann D. // Pharmazie. — 1990. — Bd 45. — S. 189.
4. Hanfeld V., Leistner S., Wagner G., Lohmann D., Hoppe H., Heer S. // Pharmazie. — 1989. — Bd 44. — S. 12.
5. Rumler A., Hagen V., Hagen A. // Pharmazie. — 1990. — Bd 45. — S. 657.
6. Saari W. S., Wai J. S., Fisher T. E., Thomas C. M., Hoffman J. M., Rooney C. S., Smith A. M., Jones J. H., Bamberger D. L., Goldman M. E., O'Brien J. A., Nunberg J. H., Quintero J. C., Schlieff W. A., Emini E. A., Anderson P. S. // J. Med. Chem. — 1992. — Vol. 35. — P. 3792.
7. Wai J. S., Williams T. M., Bamberger D. L., Fisher T. E., Hoffman J. M., Hudcosky R. J., MacTough S. C., Rooney C. S., Saari W. S., Thomas C. M., Goldman M. E., O'Brien J. A., Emini E. A., Nunberg J. H., Quintero J. C., Schlieff W. A., Anderson P. S. // J. Med. Chem. — 1993. — Vol. 36. — P. 249.
8. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Нестеров В. Н., Меленчук С. Н., Промоненков В. К., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Литвинов В. П. // ЖОХ. — 1989. — Т. 25. — С. 1323.
9. Дяченко В. Д., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т., Шаранин Ю. А., Шкловер В. Е. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 881.
10. Bellanato J., Florencio F., Blanco S. G., Martin N., Seoane C. // J. Mol. Struct. — 1987. — Vol. 19. — P. 162.
11. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
12. Bondi A. // J. Phys. Chem. — 1966. — Vol. 70. — P. 3006.
13. Robinson W., Sheldrick G. M. // Crystallographic computing — techniques and new technologies. — Oxford Univ. Press., 1988. — P. 366.

Луганский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко, Луганск 348011

Поступило в редакцию 24.02.97

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва 117813

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913,
e-mail: vpl@casr.ioc.ac.ru