

В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега^а

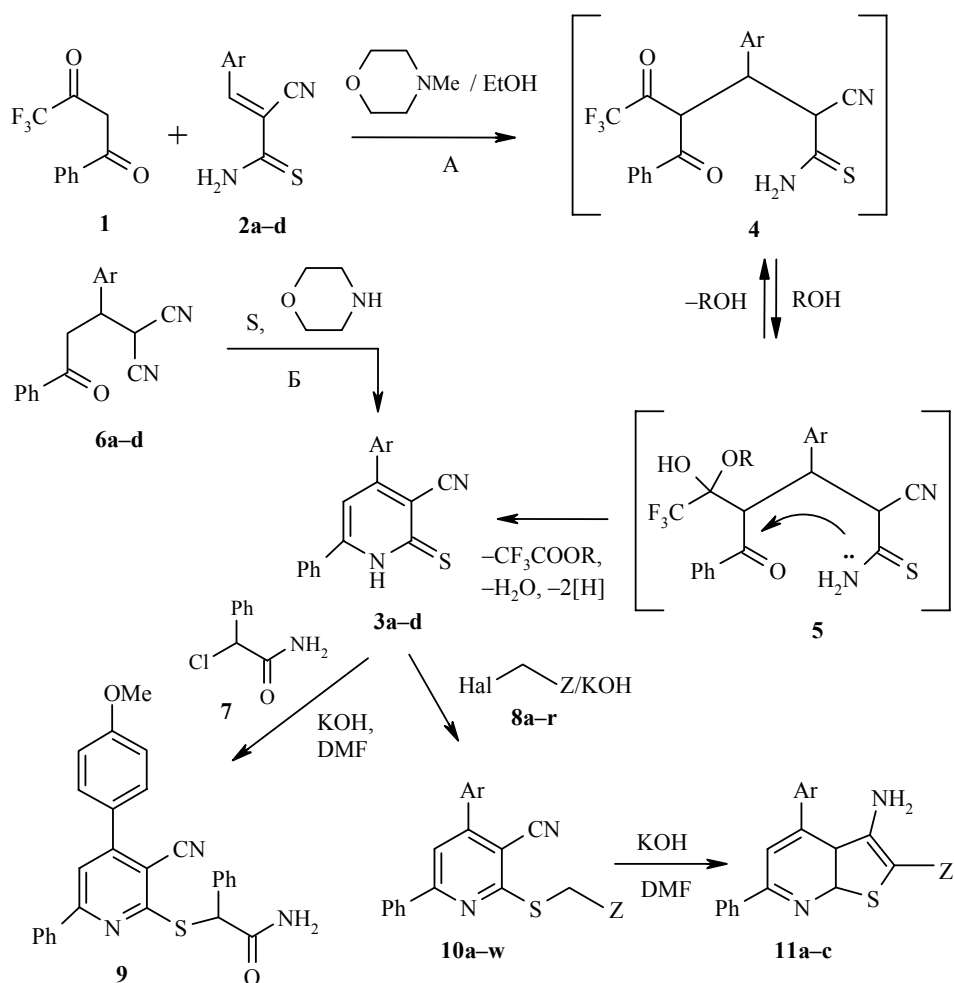
**НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
4-АРИЛ-6-ФЕНИЛ-3-ЦИАНОПИРИДИН-2(1Н)-ТИОНОВ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРИЛМЕТИЛЕНЦИАНОТИОАЦЕТАМИДОВ
С БЕНЗОИЛ-1,1,1-ТРИФТОРАЦЕТОНОМ**

Конденсацией арилметиленицианотиоацетамидов с бензоил-1,1,1-трифторацетоном синтезированы 4-арил-6-фенил-3-цианопиридин-2(1Н)-тионы, использованные в синтезе замещенных 2-алкилтиопиридинов, тиено[2,3-*b*]пиридинов и 1,4-ди(пиридин-2-илтио)-бутана. Путь реакции включает образование аддуктов Михаэля, претерпевающих ацильное расщепление. Строение 2-метилтио-4-(1-нафтил)-6-фенил-3-цианопиридина изучено методом РСА.

Ключевые слова: аддукты Михаэля, 2-алкилтиопиридины, арилметиленицианотиоацетамиды, 4-арил-6-фенил-3-цианопиридин-2(1Н)-тионы, бензоил-1,1,1-трифторацетон, 1,4-ди(пиридин-2-илтио)бутан, тиено[2,3-*b*]пиридины, алкилирование, ацильное расщепление, РСА.

Бензоил-1,1,1-трифторацетон ранее успешно применялся для синтеза замещенных 6-трифторметилпиридинхалькогенонов по Михаэлю как в качестве донора [1, 2], так и в качестве акцептора – в виде этоксиметиленипроизводного [3]. При этом в качестве растворителя использовался абсолютный этанол, а в качестве катализатора – вторичные и третичные амины. Настоящим исследованием показано, что при проведении реакции Михаэля – взаимодействии бензоил-1,1,1-трифторацетона **1** с арилметиленицианотиоацетамидами **2** в этаноле в присутствии двукратного избытка *N*-метилморфолина – образуются 4-арил-6-фенил-3-цианопиридин-2(1Н)-тионы **3** – потенциально биологически активные соединения (метод А). В частности, 4-(1-нафтил)замещенные пиридин-2(1Н)-халькогеноны проявляют противоастматическую активность [4].

Путь реакции включает, по-видимому, образование аддуктов Михаэля **4**. Последние в результате присоединения воды или этанола претерпевают ацильное расщепление [5], в ходе которого возможно образование продуктов **5** и гетероциклизация их в замещенные пиридин-2(1Н)-тионы **3**. Отметим, что фторсодержащие β-дикетоны склонны к ацильному расщеплению [6]. Так, 2-теноилтрифторацетон при взаимодействии с арилметиленималонитрилом в этаноле в присутствии морфолина образует 2-арил-3-(2-теноил)-1,1-дицианопропаны и трифторуксусную кислоту [7]. В то же время ацильное расщепление бензоил-1,1,1-трифторацетона в условиях реакции Михаэля неизвестно.

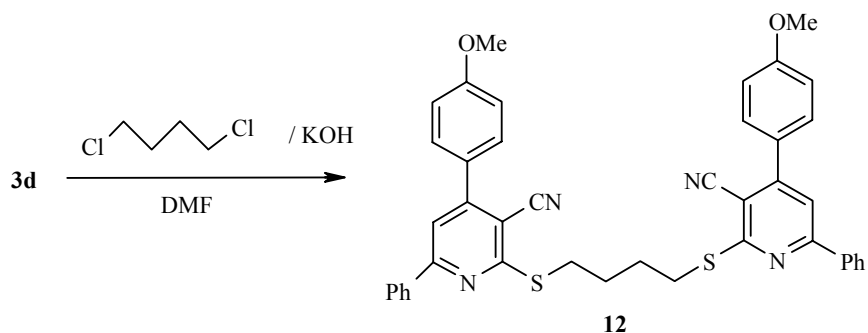


R = H или Et. **2,3,6 a** Ar = нафт-1-ил, **b** Ar = 4-FC₆H₄, **c** Ar = 4-ClC₆H₄, **d** Ar = 4-MeOC₆H₄;
8 a Hal = Cl, **b-l** Hal = Cl, **m-r** Hal = Br; **a** Z = H, **b** Z = COOCH₂Ph, **c** Z = COOEt,
d Z = COOPr, **e** Z = Ph, **f** Z = COOMe, **g** Z = COO(CH₂)₈Me, **h** Z = тиазол-2-илкарбамоил,
i Z = COO(CH₂)₇Me, **j** Z = CONH₂, **k** Z = 4-BrC₆H₄NHCO, **l** Z = CN, **m** Z = нафт-2-илкарбонил,
n Z = 4-EtOC₆H₄CO, **o** Z = 2-MeC₆H₄, **p** Z = 4-BrC₆H₄CO, **g** Z = CH=CH₂,
r Z = кумарин-3-илкарбонил; **10, 11 a** Ar = 4-ClC₆H₄, Z = COOEt, **b** Ar = 4-MeOC₆H₄,
Z = COOCH₂Ph, **c** Ar = 4-MeOC₆H₄, Z = COOMe; **10 d-g** Ar = нафт-1-ил, **h-j** Ar = 4-ClC₆H₄,
k-w Ar = 4-MeOC₆H₄; **d, k** Z = H, **e, h** Z = COOCH₂Ph, **f** Z = нафт-2-илкарбонил,
g Z = 4-EtOC₆H₄CO, **i** Z = COOPr, **j, n** Z = Ph, **l** Z = 2-MeC₆H₄, **m** Z = CONH₂,
o Z = 4-BrC₆H₄NHCO, **p** Z = 4-BrC₆H₄CO, **q** Z = CN, **r** Z = CH=CH₂,
s Z = кумарин-3-илкарбонил, **t** Z = COOEt, **u** Z = COO(CH₂)₈Me,
v Z = тиазол-2-илкарбамоил, **w** Z = COO(CH₂)₇Me

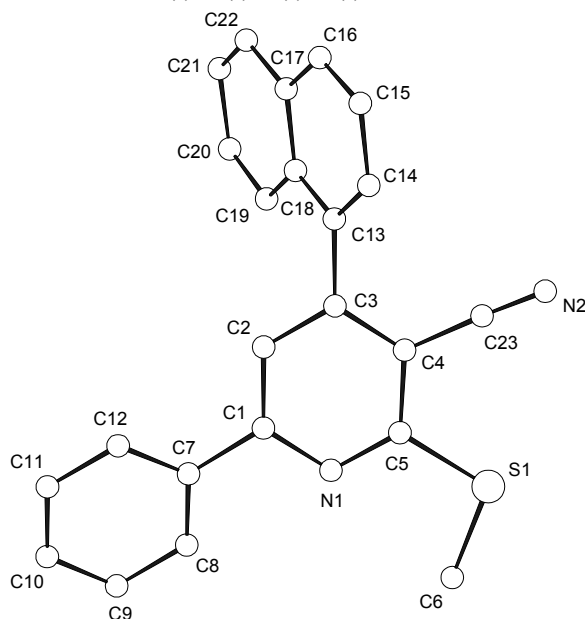
Строение соединений **3a-d** доказано физико-химическими и спектральными методами (табл. 1, 2), встречным синтезом при взаимодействии δ -кетонитрилов **6** с элементарной серой (метод Б) [8], а также химическими превращениями. В частности, пиридинтионы **3** при взаимодействии с алкилгалогенидами **7** и **8** в основной среде легко образуют соответствующие органические сульфиды **9** и **10**. Производные **10a-c** под действием раствора KOH внутримолекулярно циклизируются по Торпу-Циглеру в

замещенные тиено[2,3-*b*]пиридины **11**, что подтверждает наличие вицинальной цианогруппы [9]. Эти соединения представляются перспективными полупродуктами для создания лекарственных средств [10, 11].

Алкилирование пиридинтиона **3d** 1,4-дихлорбутаном при соотношении реагентов 2:1 приводит к образованию 1,4-ди(пиридин-2-илтио)бутана **12**.



Для однозначного установления строения продуктов взаимодействия бензоил-1,1,1-трифторацетона с арилметиленицианотиоацетамидами в условиях реакции Михаэля и региоселективности их алкилирования соединение **10d** (рисунок) было изучено с помощью РСА. С центральным пиридиновым циклом $N_{(1)}C_{(1-5)}$ бензольное кольцо $C_{(7-12)}$ и группировка $C_{(13-22)}$ образуют двугранные углы 25.5 и 60.0° соответственно. Заместитель $S-Me$ расположен практически в плоскости пиридинового цикла – торсионный угол $N_{(1)}-C_{(5)}-S_{(1)}-C_{(6)}$ составляет лишь 11.6° .



Общий вид молекулы **10d** с нумерацией атомов (атомы H не показаны).

Основные длины связей и валентные углы: $S_{(1)}-C_{(5)}$ 1.754(5), $S_{(1)}-C_{(6)}$ 1.781(6), $N_{(1)}-C_{(1)}$ 1.349(6), $N_{(1)}-C_{(5)}$ 1.331(5) Å; $C_{(5)}-S_{(1)}-C_{(6)}$ 101.3(3), $C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(5)}$ 118.4(4) град. Остальные длины связей и валентные углы сравнимы со стандартным значением [12].

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений 9, 10a–w, 11a–с, 12

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	N		
9	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	71.70	4.58	9.20	303–305 (ДМФА)	84
		71.82	4.69	9.31		
10a	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S	64.50	3.95	6.74	191–193 (BuOH)	71
		64.62	4.19	6.85		
10b	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	71.86	4.60	6.14	132–134 (EtOH)	69
		72.08	4.75	6.00		
10c	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	67.73	4.51	7.02	148–151 (MeOH)	78
		67.68	4.65	7.17		
10d	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ S	78.21	4.40	8.11	150–152 (AcOH)	77
		78.38	4.58	7.95		
10e	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	76.39	4.42	5.68	176–177 (AcOH)	87
		76.52	4.56	5.76		
10f	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ OS	80.79	4.21	5.42	114–116 (AcOH)	84
		80.61	4.38	5.53		
10g	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	76.63	4.70	5.52	165–166 (AcOH)	78
		76.78	4.83	5.60		
10h	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ S	68.91	3.84	6.14	195–198 (EtOH)	65
		68.86	4.07	5.95		
10i	C ₂₃ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ S	65.19	4.61	6.50	175–178 (i-PrOH)	70
		65.32	4.53	6.62		
10j	C ₂₅ H ₁₇ ClN ₂ S	72.50	4.02	6.85	194–196 (AcOH)	63
		72.72	4.15	6.78		
10k	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ OS	72.11	4.70	8.55	144–146 (BuOH)	66
		72.26	4.85	8.43		
10l	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ OS	76.60	5.32	6.54	163–165 (BuOH)	71
		76.75	5.25	6.63		
10m	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	66.95	4.62	11.02	251–253 (BuOH)	78
		67.18	4.56	11.19		
10n	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ OS	76.32	5.11	6.70	169–172 (AcOH)	69
		76.44	4.93	6.86		
10o	C ₂₇ H ₂₀ BrN ₃ O ₂ S	60.96	3.75	8.07	227–228 (BuOH)	70
		61.14	3.80	7.92		
10p	C ₂₇ H ₁₉ BrN ₂ O ₂ S	63.02	3.60	5.29	229–231 (BuOH)	82
		62.92	3.72	5.44		
10q	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ OS	70.42	4.11	11.85	161–163 (BuOH)	85
		70.57	4.23	11.76		
10r	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ OS	73.58	4.92	7.90	110–111 (BuOH)	67
		73.72	5.06	7.81		
10s	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	71.20	4.12	5.38	235–237 (ДМФА)	73
		71.41	3.99	5.55		
10t	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	68.14	4.80	6.72	191–193 (BuOH)	80
		68.30	4.98	6.93		
10u	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₃ S	71.50	6.74	5.40	122–124 (EtOH)	64
		71.68	6.82	5.57		
10v	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	62.71	4.12	12.05	239–241 (AcOH)	77
		62.86	3.96	12.22		
10w	C ₂₉ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	71.12	6.72	5.59	133–134 (i-PrOH)	68
		71.28	6.60	5.73		
11a	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S	64.40	3.95	7.02	274–276 (BuOH)	69
		64.62	4.19	6.85		
11b	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	71.85	4.60	5.84	248–250 (AcOH)	75
		72.08	4.75	6.00		
11c	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	67.74	4.42	7.02	215–217 (AcOH)	66
		67.68	4.65	7.17		
12	C ₄₂ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂	73.18	5.15	7.90	118–124 (BuOH)	67
		73.02	4.96	8.11		

* В скобках указан растворитель для кристаллизации.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики соединений 9, 10a–w, 11a–с, 12

Со- еди- не- ние	ИК спектр, ν , см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$)	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	
		$\text{C}_{(5)}\text{H}$, с, SCH_2 , с, или NH_2 , уш. с	другие сигналы
1	2	3	4
9	2218, 1664	7.86, 5.84	3.86 (3H, с, CH_3O), 7.07 и 8.32 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C_6H_4), 7.37–7.72 [11H, м, (C_6H_5) ₂ и NH_2], 8.06 (1H, уш. с, NH_2)
10a	2224, 1714	7.95, 4.27	1.18 (3H, т, $J = 6.7$, CH_2CH_3), 4.10 (2H, к, CH_2CH_3), 7.58 (3H, м, C_6H_5), 7.65 и 7.81 (по 2H, оба д, $J = 8.7$, C_6H_4), 8.22 (2H, м, C_6H_5)
10b	2221, 1705	7.89, 4.37	3.83 (3H, с, CH_3O), 5.15 (2H, с, OCH_2), 7.15 и 7.75 (по 2H, оба д, $J = 8.1$, C_6H_4), 7.29 (5H, с, C_6H_5), 7.49 (3H, м, C_6H_5), 8.21 (2H, м, C_6H_5)
10c	2214, 1709	7.90, 4.27	3.67 (3H, с, COOCH_3), 3.86 (3H, с, OCH_3), 7.15 и 7.77 (по 2H, оба д, $J = 7.8$, C_6H_4), 7.53 (3H, м, C_6H_5), 8.21 (2H, м, C_6H_5)
10d	2224	7.99, 3.35	7.35–7.78 (8H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.10 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.33 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10e	2225, 1716	7.82, 4.32	5.16 (2H, с, OCH_2), 7.25–7.69 (13H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.05 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10f	2234, 1700	–*, 5.13	6.99 (2H, т, $J = 7.9$, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.21 (1H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.51–8.14 (16H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)*, 8.88 (1H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}$ нафтил)
10g	2210, 1675	7.76, 4.95	1.46 (3H, т, $J = 6.7$, CH_3), 4.17 (2H, к, CH_2), 7.04 и 7.87 (по 2H, оба д, $J = 8.1$, C_6H_4), 7.22 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.35 (1H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.59 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.09 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10h	2225, 1698	7.95, 4.27	5.14 (2H, с, CH_2), 7.48–7.60 (8H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.64 и 7.80 (по 2H, оба д, $J = 8.10$, C_6H_4), 8.24 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10i	2217, 1695	7.98, 4.25	0.81 (3H, т, $J = 8.4$, CH_3), 1.55 (2H, м, CH_2), 4.08 (2H, т, $J = 7.9$, OCH_2), 7.54 (3H, м, C_6H_5), 7.67 и 7.79 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 8.24 (2H, м, C_6H_5)
10j	2220	7.93, 4.72	7.30–7.54 (8H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.65 и 7.80 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 8.28 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10k	2218	7.78, 2.73	3.84 (3H, с, OCH_3), 7.70 и 8.25 (по 2H, оба д, $J = 8.4$, C_6H_4), 7.60 (5H, м, C_6H_5)
10l	2215	7.81, 4.72	2.42 (3H, с, CH_3), 3.85 (3H, м, OCH_3), 7.08 и 8.27 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 7.20 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.38–7.74 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10m	2224, 1670	7.88, 4.08	3.85 (3H, с, OCH_3), 7.05 и 8.29 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 7.25 (1H, уш. с, NH_2), 7.52–7.79 (6H, м, C_6H_5 и NH_2)
10n	2221	7.85, 4.70	3.31 (3H, с, OCH_3), 7.11 и 7.71 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 7.29 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.56 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.25 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10o	2218, 1674	7.82, 4.31	3.78 (3H, с, OCH_3), 6.81 и 8.19 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C_6H_4), 7.46–7.70 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 10.61 (1H, уш. с, NH)
10p	2227, 1705	7.90, 5.00	3.81 (3H, с, OCH_3), 6.75 и 8.05 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 7.52–7.80 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
10q	2252, 2217	7.93, 4.50	3.84 (3H, с, OCH_3), 7.08 и 8.34 (по 2H, оба д, $J = 8.5$, C_6H_4), 7.50–7.78 (5H, м, C_6H_5)

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
10r	2218	7.82, 4.08 (д, $J = 6.9$),	3.83 (3H, с, OCH ₃), 5.16 (1H, д, $J_{\text{винс}} = 9.1$, =CH ₂), 5.37 (1H, д, $J_{\text{мрасс}} = 16.9$, =CH ₂), 6.05 (1H, м, CH=), 7.04 и 8.25 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C ₆ H ₄), 7.61 (5H, м, C ₆ H ₅)
10s	2220, 1698	7.95, 4.98	3.69 (3H, с, OCH ₃), 6.77 и 8.04 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C ₆ H ₄), 7.32-7.78 (9H, м, H _{аром}), 8.61 (1H, с, H ₍₃₎ кумаринил)
10t	2214, 1717	7.84, 4.24	1.19 (3H, с, $J = 6.9$, CH ₂ CH ₃), 3.85 (3H, с, OCH ₃), 4.13 (2H, к, OCH ₂), 7.07 и 8.20 (по 2H, оба д, $J = 8.2$, C ₆ H ₄), 6.61 (5H, м, C ₆ H ₅)
10u	2206, 1690	7.75, 4.14	0.82 (3H, т, $J = 4.02$, CH ₃), 1.19 [12H, м, (CH ₂) ₆], 1.55 (2H, м, CH ₂), 3.88 (3H, с, OCH ₃), 4.06 (2H, т, $J = 6.66$, OCH ₂), 7.08 и 7.69 (по 2H, оба д, $J = 8.7$, C ₆ H ₄), 7.50 (3H, м, C ₆ H ₅), 8.13 (2H, м, C ₆ H ₅)
10v	2216, 1660	7.70, 4.33	3.89 (3H, с, OCH ₃), 7.02 и 7.39 (по 1H, оба д, $J = 3.54$, H ₍₅₎ и H ₍₄₎ тиазолил), 7.10 и 7.69 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C ₆ H ₄), 7.32 (3H, м, C ₆ H ₅), 8.05 (2H, д, $J = 7.04$, C ₆ H ₅), 12.51 (1H, уш. с, NH)
10w	2220, 1704	7.75, 4.12	0.83 (3H, т, $J = 4.02$, CH ₃), 1.20 [10H, м, (CH ₂) ₅], 1.56 (2H, м, CH ₂), 3.89 (3H, с, OCH ₃), 4.05 (2H, т, $J = 4.98$, OCH ₂), 7.08 и 7.65 (по 2H, оба д, $J = 6.76$, C ₆ H ₄), 7.46 (3H, м, C ₆ H ₅), 8.14 (2H, м, C ₆ H ₅)
11a	1713	7.80, 5.86	1.30 (3H, т, $J = 6.7$, CH ₂ CH ₃), 4.27 (2H, к, CH ₂ CH ₃), 7.53 (3H, м, C ₆ H ₅), 7.66 (4H, с, C ₆ H ₄), 8.21 (2H, м, C ₆ H ₅)
11b	1705	7.72, 5.84	3.82 (3H, с, OCH ₃), 5.31 (2H, с, CH ₂), 7.04 и 8.18 (по 2H, оба д, $J = 8.1$, C ₆ H ₄), 7.40 (5H, с, C ₆ H ₅), 7.59 (5H, с, C ₆ H ₅)
11c	1714	7.74, 5.79	3.78 (3H, с, COOCH ₃), 3.83 (3H, с, OCH ₃), 7.04 и 8.18 (по 2H, оба д, $J = 8.0$, C ₆ H ₄), 7.60 (5H, с, C ₆ H ₅)
12	2219	7.70, 3.45 (м)	2.00 [4H, м, (CH ₂) ₂], 3.75 [6H, с, (OCH ₃) ₂], 6.94 и 8.13 [по 4H, оба д, $J = 8.0$, (C ₆ H ₄) ₂], 7.59 [10H, м, (C ₆ H ₅) ₂]

* Сигналы накладываются.

Т а б л и ц а 3

Масс-спектры соединений **10d–g**, **10u–w**

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
10d	352 [M] ⁺ (58), 351 [M-1] ⁺ (100), 305 (6), 277 (8), 77 (4)
10e	486 [M] ⁺ (65), 485 [M-1] ⁺ (45), 441 (12), 351 (52), 337 (28), 318 (13), 277 (14), 239 (6), 91 (100), 77 (8), 65 (7)
10f	506 [M] ⁺ (10), 351 (18), 296 (7), 155 (100), 127 (64), 77 (3)
10g	500 [M] ⁺ (8), 351 (7), 149 (100), 121 (39), 77 (4), 65 (6)
10u	502 [M] ⁺ (47), 501 [M-1] ⁺ (88), 487 (21), 469 (13), 331 (100), 317 (16), 300 (8), 288 (12), 242 (15), 77 (6), 69 (14), 55 (26), 43 (65), 41 (39)
10v	458 [M] ⁺ (14), 457 [M-1] ⁺ (6), 385 (10), 359 (52), 331 (100), 317 (24), 303 (7), 288 (17), 242 (23), 214 (13), 127 (76), 100 (19), 77 (18), 55 (16), 45 (18)
10w	488 [M] ⁺ (49), 487 [M-1] ⁺ (77), 473 (18), 331 (100), 317 (16), 300 (10), 288 (14), 242 (15), 214 (10), 77 (8), 69 (12), 55 (22), 43 (57)

Таким образом, конденсация бензоил-1,1,1-трифторацетона с арил-метиленицианоацетамидами включает ацильное расщепление аддуктов Михаэля, заканчивающееся образованием замещенных 4-арил-6-фенил-3-

цианопирдин-2(1H)-тионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл соединения **10d** был предварительно обкатан до сферической формы диаметром 0.19 мм.

Рентгеноструктурное исследование проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, отношение скоростей сканирования $2\theta/\omega = 1.2$, $\theta_{\max} = 60^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 16$). Всего было собрано 1592 отражения. Кристаллы соединения **10d** ромбические, $a = 8.849(2)$, $b = 14.795(3)$, $c = 14.004(5) \text{ \AA}$, $V = 1833.5(9) \text{ \AA}^3$, $M = 352.45$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.28 \text{ г/см}^3$, $\mu = 15.72 \text{ см}^{-1}$, $F(000) = 739.0$, пространственная группа $Pna2_1$ (N 33). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [13]. В уточнении использовано 1415 отражений с $I > 1.5\sigma(I)$ (235 уточняемых параметров, число отражений на параметр 6.0). Около половины атомов водорода было выявлено из разностного синтеза электронной плотности, положения остальных атомов H были рассчитаны геометрически. Все атомы водорода были включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [14]. При уточнении использована весовая схема Чебышева [15] с пятью параметрами: 0.92, 0.12, 0.80, 0.01 и 0.25. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.038$ и $R_w = 0.036$, GOF = 1.217. Координаты неводородных атомов могут быть получены у авторов.

ИК спектры синтезированных соединений записывали на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах: Bruker WP-100 SY (100 МГц) (для соединений **9**, **10a-c**, **h-t**), Gemini-200 (200 МГц) (для соединений **10e-g**, **v**), Bruker WM-250 (250 МГц) (для соединения **3a**), Varian Mercury-400 (400 МГц) (для соединения **10d**) и Bruker DR 500 (500 МГц) (для соединений **10u,w**) в ДМСO-d₆, внутренний стандарт Me₄Si. Масс-спектры снимали на спектрометре Kratos MS-890 с прямым вводом образца в ионный источник (70 эВ). Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон-гексан, 3:5, проявитель пары иода).

4-Арил-6-фенил-3-цианопирдин-2(1H)-тионы 3a-d. А. К раствору 2.16 г (10 ммоль) бензоил-1,1,1-трифторацетона **1** в 25 мл этанола прибавляют 10 ммоль соответствующего арилметиленицианоацетамида **2** и 2.2 мл (10 ммоль) N-метилморфолина и перемешивают 4 ч. Затем реакционную смесь оставляют на 1 сут, после чего разбавляют 10% соляной кислотой до pH 5 и оставляют на 48 ч. Образовавшийся осадок отделяют, промывают водой и гексаном. Получают соединения **3a-d**, которые перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

4-(1-Нафтил)-6-фенил-3-цианопирдин-2(1H)-тион (3a). Выход 2.37 г (70%), т. пл. 228–230 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 2212 (C \equiv N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.14 (1H, с, C₍₅₎H); 7.49–8.18 (12H, м, H_{аром}); 14.23 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 [M]⁺ (47), 337 [M-1]⁺ (100), 277 (9), 177 (18), 175 (25), 169 (47), 77 (20). Найдено, %: C 77.89; H 4.02; N 8.36. C₂₂H₁₄N₂S. Вычислено, %: C 78.08; H 4.17; N 8.28.

6-Фенил-4-(4-фторфенил)-3-цианопирдин-2(1H)-тион (3b). Выход 68%, т. пл. 199–204 °С (200–202 °С [16]). Спектральные характеристики соответствуют опубликованным [16].

6-Фенил-4-(4-хлорфенил)-3-цианопирдин-2(1H)-тион (3c). Выход 74%, т. пл. 233–236 °С (232–234 °С [8]). Спектральные характеристики соответствуют опубликованным [8].

4-(4-Метоксифенил)-6-фенил-3-цианопирдин-2(1H)-тион (3d). Выход 65%, т. пл. 219–224 °С (223–225 °С [8]). Спектральные характеристики соответствуют опубликованным [8].

Метод Б описан в работах [8, 17]. Выход соединений **3a-d** 75, 60, 79 и 66 % соответственно.

2-(1-Карбамоил-1-фенилметилтио)-4-(4-метоксифенил)-6-фенил-3-цианопирдин (9), **4-арил-6-фенил-3-циано-2-Z-метилтиопиридинны 10a-w**, **6-амино-4-арил-6-фенил-2-Z-тиено[2,3-b]пиридинны 11a-c** и **1,4-ди[4-(4-метоксифенил)-6-фенил-3-цианопирдин-2-илтио]бутан (12)** получают по методике [18] (см. табл. 1, 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, В. Н. Нестеров, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, *ЖОрХ*, **22**, 2600 (1986).
2. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *ДАН*, **352**, 636 (1997).
3. Я. Ю. Якунин, В. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 224 (2001).
4. M. Sugahara, Y. Moritani, T. Kuroda, K. Kondo, H. Shimadzu, T. Ukita, *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 589 (2000).
5. Дж. Марч, *Органическая химия. Реакции, механизмы и структура*, Мир, Москва, 1987, **2**, 473.
6. К. И. Пашкевич, В. И. Солоутин, И. Я. Постовский, *Успехи химии*, **50**, 325 (1981).
7. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, А. М. Шестопапов, *ЖОрХ*, **18**, 630 (1982).
8. А. А. Краузе, З. А. Бомика, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, Ю. Э. Пелчер, Г. Я. Дубур, Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, *ХГС*, 377 (1981).
9. *Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С–Н-, О–Н- и S–Н-групп*, под ред. Ф. С. Бабичева, Наукова думка, Киев, 1985, с. 33.
10. Е. А. Кайгородова, В. К. Василин, Г. Д. Крапивин, в кн. *Аминотиено[2,3-*b*]пиридины в синтезе конденсированных гетероциклов*, Кубанский гос. технол. ун-т, Краснодар, 2001, 140.
11. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, *Итоги науки и техники. Органическая химия*, ВИНТИ, Москва, **16**, 232 (1990).
12. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987).
13. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS*. Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford., 1996.
14. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. Scott, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).
15. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 698 (1979).
16. А. А. Краузе, З. А. Калме, Ю. Э. Пелчер, Э. Э. Лиепиньш, И. В. Дипан, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1515 (1983).
17. Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, В. Д. Дяченко, в кн. *Химические средства защиты растений. Тез. Всесоюз. конф.*, Уфа, 1982, с. 155.
18. В. Д. Дяченко, А. Е. Митрошин, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1235 (1996).

Луганский государственный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 91011, Украина
e-mail: dvd lug@online.lg.ua

Поступило в редакцию 15.07.2003

^aИнститут органической химии НАН
Украины, Киев 02094