

С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега^а, В. П. Литвинов^б

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АЛКИЛИРОВАНИЕ
5-[1-(4-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИФЕНИЛ)-2-ТИОКАРБАМОИЛ-2-
ЦИАНОЭТИЛ]-2,2-ДИМЕТИЛ-6-ОКСО-1,3-ДИОКСА-4-
ЦИКЛОГЕКСЕН-4-ОЛАТ N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ**

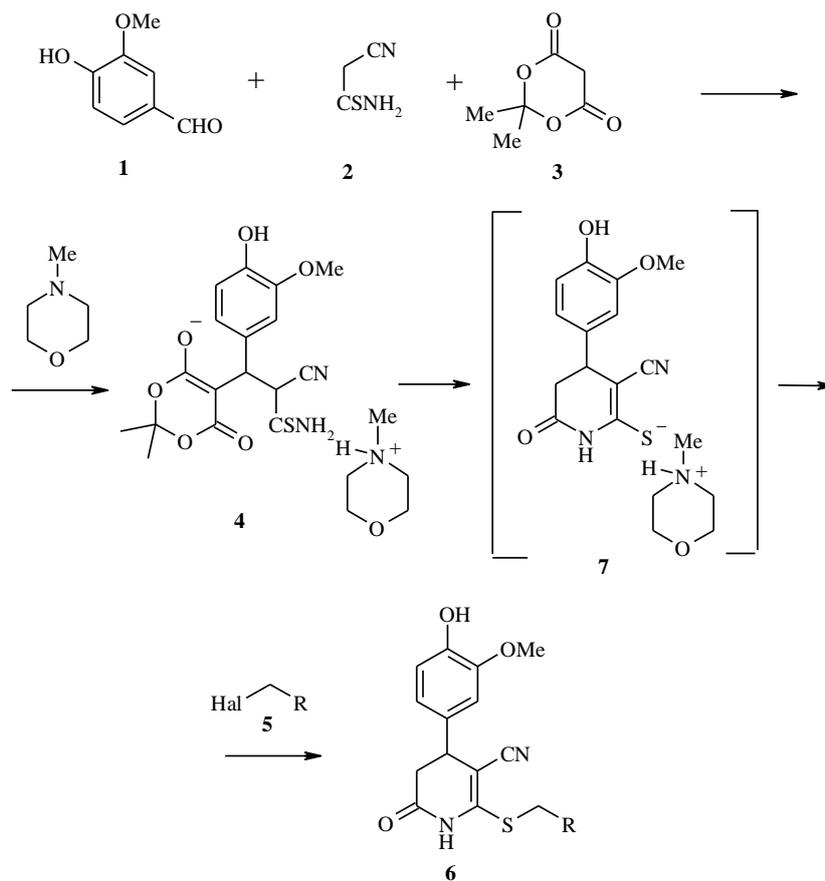
При взаимодействии 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида с цианотиоацетамидом и кислотой Мелдрума в присутствии N-метилморфолина получен 5-[1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-тиокарбамоил-2-цианоэтил]-2,2-диметил-6-оксо-1,3-диокса-4-циклогексен-4-олат N-метилморфолиния. Установлена молекулярная и кристаллическая структура последнего и изучено его алкилирование.

Ключевые слова: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид, кислота Мелдрума, тетрагидропиридины, цианотиоацетамид, циклогексан-4-олат, РСА.

В последние годы описано взаимодействие структурных аналогов – димедона и кислоты Мелдрума – с арилметиленицианотиоацетамидами, или ароматическими альдегидами и цианотиоацетамидом в присутствии вторичных и третичных аминов, которое приводит к образованию соответствующих аддуктов присоединения по Михаэлю. Изучено превращение последних в замещенные тетрагидропиридины и гексагидрохинолины [1–7], но при этом дискуссионными остаются вопросы, касающиеся их строения, направления циклизации и алкилирования [8]. Недавно установленное строение аддуктов, полученных на основе димедона, и получение ранее неизвестных серосодержащих октагидрохинолинов [9] показали необходимость изучения структуры и соответствующих аддуктов Михаэля, образованных при участии кислоты Мелдрума.

Нами при взаимодействии 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (**1**) с цианотиоацетамидом (**2**) и кислотой Мелдрума (**3**) в этаноле (~20 °С) в присутствии N-метилморфолина синтезирован 5-[1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-тиокарбамоил-2-цианоэтил]-2,2-диметил-6-оксо-1,3-диокса-4-циклогексен-4-олат N-метилморфолиния (**4**), строение которого однозначно доказано методом РСА.

Шестичленный гетероцикл $O_{(3)}O_{(4)}C_{(12-15)}$ заметно неплоский: атомы $O_{(3)}$, $O_{(4)}$, $C_{(12)}$, $C_{(13)}$ и $C_{(15)}$ копланарны в пределах 0.017 Å, а атом $C_{(14)}$ выходит из этой плоскости на 0.55 Å. Рассчитанные для данного цикла модифицированные параметры Кремера–Попла [10] ($S = 0.65$, $\theta = 41.5^\circ$, $\Psi = 4.1^\circ$) соответствуют конформации несколько уплощенного "полукресла". Межатомные расстояния $O_{(5)}=C_{(13)}$ 1.241(5), $C_{(12)}-C_{(13)}$ 1.385(6), $C_{(12)}=C_{(15)}$ 1.398(6), $O_{(6)}-C_{(15)}$ 1.227(5) Å свидетельствуют о существенной делокализации электронной плотности в указанной системе связей.



5 a,c-g Hal = Cl, **b** Hal = Br; **6 a** R = Ph, **b** R = CH₂=CH, **c** R = COOEt, **d** R = CONH₂,
e R = 4-BrC₆H₄CONH, **f** R = 2,5-Me₂C₆H₃CONH, **g** R = 2-MeC₆H₄CONH

Геометрические параметры морфолинииевого катиона обычные. В кристалле катионы и анионы образуют пары, связанные весьма сильной [11, 12] водородной связью O₍₅₎⋯H₍₄₎-N₍₃₎ [O₍₅₎⋯N₍₃₎ 2.730(5), O₍₅₎⋯H₍₄₎ 1.74(5), N₍₃₎-H₍₄₎ 1.00(5) Å, угол O₍₅₎H₍₄₎N₍₃₎ 170(3)^o (N₍₃₎ – атом азота N-метилморолиний-катион (см. рис. 2)]. В свою очередь, менее прочными Н-связями O₍₆₎⋯H₍₂₎-N₍₁₎ [O₍₆₎⋯N₍₁₎ 2.888(5), O₍₆₎⋯H₍₂₎ 1.95(5), N₍₃₎-H₍₄₎ 1.00(5) Å, угол O₍₆₎H₍₂₎N₍₁₎ 173(3)^o] анионы объединены в centrosymmetric димеры. Кроме того, геометрические параметры [O₍₁₎⋯O₍₃₎ 3.051(6), O₍₁₎-H₍₁₎ 0.82(5), O₍₃₎⋯H₍₁₎ 2.30(5) Å, угол O₍₁₎H₍₁₎O₍₃₎ 152.2(3)^o] указывают на возможность образования в кристалле соединения **4** бесконечной "сетки" за счет достаточно слабых [11, 12] межмолекулярных водородных связей O₍₁₎-H₍₁₎⋯O₍₃₎.

В спектре ЯМР ¹H соединения **4** регистрируются сигналы диастереомеров **A** и **B** (³J_{H(1)-H(2)} = 12.2 Гц) и энтиола **C**. Интересно, что в кристаллическом состоянии соль **4** представлена только изомером **B** (соответствующие торсионные углы имеют следующие значения: C₍₅₎C₍₁₎C₍₂₎C₍₃₎ -54.59°, C₍₅₎C₍₁₎C₍₂₎C₍₄₎ -175.74°, H₍₁₁₎C₍₁₎C₍₂₎C₍₃₎ 63.23°, H₍₁₁₎C₍₁₎C₍₂₎C₍₄₎ -57.91°, H₍₁₁₎C₍₁₎C₍₂₎H₍₂₁₎ -174.75°, H₍₂₁₎C₍₂₎C₍₁₎C₍₅₎ 67.44°, H₍₂₁₎C₍₂₎C₍₁₎C₍₁₂₎ -62.10°).

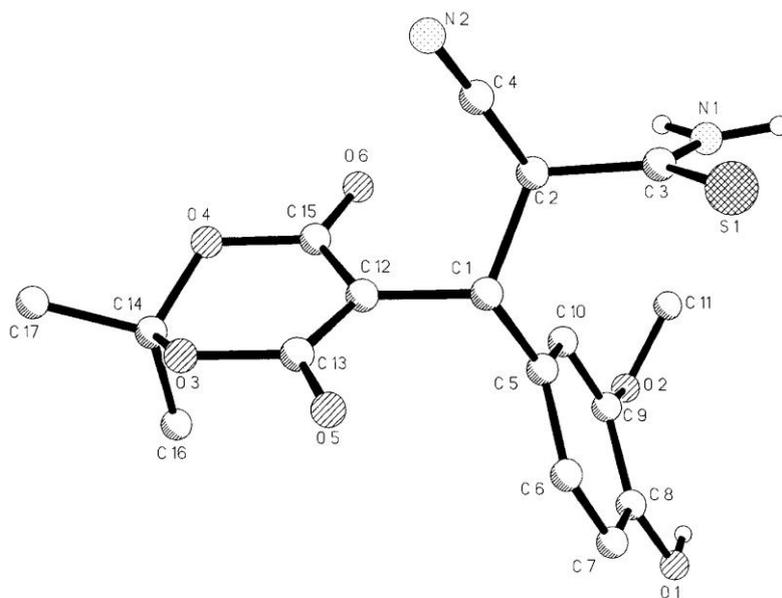


Рис. 1. Общий вид молекулы **4** с нумерацией атомов

Известно, что реакция соединений типа **4** с α -бромкетонами в ДМФА сопровождается отщеплением кислоты Мелдрума и приводит к образованию замещенных 2-тиазолицианоэтиленов [4, 5, 8]. Вместе с тем, результаты взаимодействия указанных аддуктов Михаэля с другими алкилгалогенидами не описаны. Нами при кратковременном кипячении соли **4** с алкилгалогенидами **5** получены тетрагидропиридоны **6**. В данной реакции, вероятно, имеет место образование интермедиата **7**, что отмечалось ранее для изоструктурных аналогов соединения **4** [6, 7].

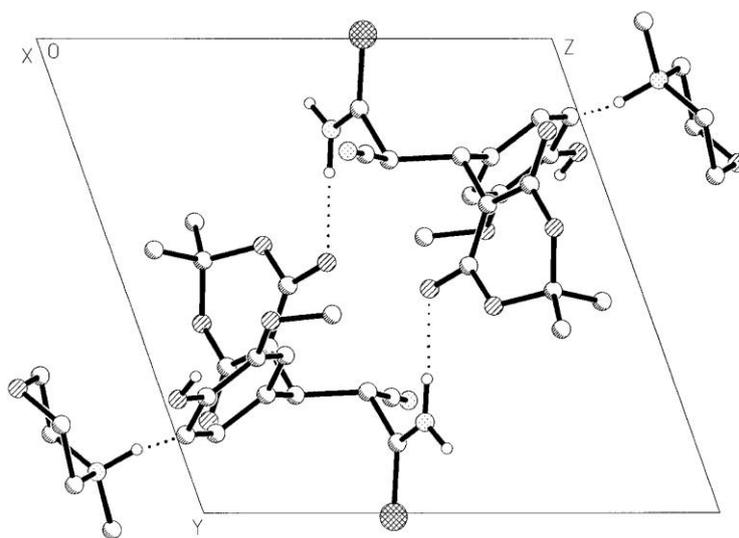
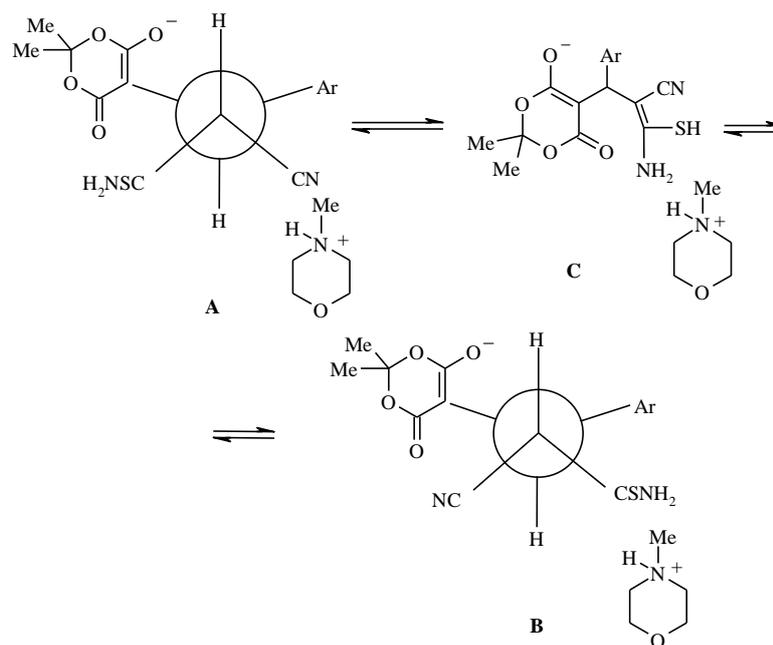


Рис. 2. Кристаллическая упаковка (проекция *bc*) соединения **4**. Штриховыми линиями изображены водородные связи



Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле соединения 4

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
S(1)–C(3)	1.660(5)	C(13)–O(3)–C(14)	116.9(4)
O(1)–C(8)	1.380(6)	C(14)–O(4)–C(15)	117.0(4)
O(2)–C(9)	1.374(6)	S(1)–C(3)–N(1)	124.7(4)
O(2)–C(11)	1.368(7)	S(1)–C(3)–C(2)	121.1(4)
O(3)–C(13)	1.383(5)	N(1)–C(3)–C(2)	114.2(4)
O(3)–C(14)	1.436(5)	N(2)–C(4)–C(2)	178.2(3)
O(4)–C(14)	1.417(5)	C(1)–C(12)–C(13)	117.9(4)
O(4)–C(15)	1.379(5)	C(1)–C(12)–C(15)	121.7(4)
O(5)–C(13)	1.241(5)	C(13)–C(12)–C(15)	120.4(4)
O(6)–C(15)	1.227(5)	O(3)–C(13)–O(5)	114.0(4)
N(1)–C(3)	1.307(6)	O(3)–C(13)–C(12)	118.4(4)
N(2)–C(4)	1.127(7)	O(5)–C(13)–C(12)	127.5(4)
C(12)–C(13)	1.385(6)	O(4)–C(15)–O(6)	114.6(4)
C(12)–C(15)	1.398(6)	O(4)–C(15)–C(12)	117.9(4)
		O(6)–C(15)–C(12)	127.5(5)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Элементный анализ проводился на приборе Perkin–Elmer C, H, N-analyser. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в системе ацетон–гексан, 3:5. Температуры плавления определяли на столике Кофлера.

Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}}$
в структуре 4

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
S(1)	0.14971(17)	-0.00815(12)	0.63578(14)	0.0611
O(1)	-0.4012(5)	0.2392(4)	0.9722(4)	0.0503
O(2)	-0.3691(4)	0.4045(4)	0.7394(3)	0.0863
O(3)	0.3328(3)	0.3989(3)	0.8741(3)	0.0412
O(4)	0.2273(4)	0.5640(3)	0.7034(3)	0.0450
O(5)	0.3097(3)	0.1942(3)	0.9277(3)	0.0447
O(6)	0.0908(4)	0.5279(3)	0.5911(3)	0.0498
O(7)	0.1807(6)	0.2621(5)	1.2749(5)	0.0974
N(1)	-0.0247(5)	0.1910(4)	0.5095(4)	0.0451
N(2)	0.3834(6)	0.2368(5)	0.5269(5)	0.0676
N(3)	0.3652(5)	0.0868(4)	1.1789(4)	0.0491
C(1)	0.1191(5)	0.2478(4)	0.7433(4)	0.0279
C(2)	0.1344(6)	0.2548(4)	0.6004(4)	0.0320
C(3)	0.0791(6)	0.1477(4)	0.5776(4)	0.0362
C(4)	0.2752(9)	0.2431(5)	0.5584(5)	0.0423
C(5)	-0.0217(5)	0.2489(4)	0.7991(4)	0.0286
C(6)	-0.0434(6)	0.1677(4)	0.9230(4)	0.0348
C(7)	-0.1689(6)	0.1647(4)	0.9813(5)	0.0386
C(8)	-0.2753(7)	0.2442(5)	0.9158(5)	0.0343
C(9)	-0.2548(7)	0.3272(5)	0.7923(5)	0.0431
C(10)	-0.1300(6)	0.3311(4)	0.7359(4)	0.0391
C(11)	-0.3875(7)	0.4178(7)	0.6165(6)	0.0945
C(12)	0.1838(5)	0.3489(4)	0.7619(4)	0.0280
C(13)	0.2727(5)	0.3074(4)	0.8564(4)	0.0325
C(14)	0.2667(5)	0.5324(4)	0.8287(4)	0.0402
C(15)	0.1610(5)	0.4791(4)	0.6823(4)	0.0370
C(16)	0.1483(6)	0.5550(5)	0.9161(5)	0.0608
C(17)	0.3681(7)	0.6135(5)	0.8186(6)	0.0695
C(18)	0.2291(9)	0.0597(6)	1.2312(6)	0.0742
C(19)	0.1381(7)	0.1857(8)	1.2156(7)	0.0929
C(20)	0.3066(9)	0.2887(6)	1.2231(6)	0.0800
C(21)	0.4054(6)	0.1670(6)	1.2409(5)	0.0624
C(22)	0.4630(7)	-0.0355(6)	1.1894(6)	0.0956
H(1)	-0.456(6)	0.287(5)	0.922(5)	0.07(2)
H(2)	-0.054(5)	0.282(5)	0.476(5)	0.07(2)
H(3)	-0.060(6)	0.136(5)	0.485(5)	0.07(2)
H(4)	0.349(5)	0.134(4)	1.087(5)	0.06(2)

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения **4** с линейными размерами $0.19 \times 0.34 \times 0.47$ мм проведено при 20°C на автоматическом четырехкружном дифрактометре *Enraf-Nonius CAD-4* (MoK_α -излучение, отношение скоростей сканирования $\omega/2\theta = 1.2$, $\theta_{\text{max}} = 23^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$). Всего было собрано 2572 отражения, из которых 2359 являются симметрически независимыми ($R_{\text{int}} = 0.017$). Кристаллы соединения **4** триклинные, $a = 10.384(1)$, $b = 11.134(3)$, $c = 11.206(1)$ Å, $\alpha = 69.49(1)$, $\beta = 82.51(1)$, $\gamma = 77.56(2)^\circ$, $V = 1182.8$ Å³, $M = 479.55$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.34$ г/см³, $\mu = 1.74$ см⁻¹, пространственная группа $P(1)$ (№ 2). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ *CRYSTALS* [13]. В уточнении использовано 1523 отражения с $I > 3(I)$. Все атомы H были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в расчет с

фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Только атомы $N_{(1-4)}$, связанные с атомами $O_{(1)}$, $N_{(1)}$ и $N_{(3)}$, были уточнены изотропно. Учет поглощения в кристалле был выполнен по методу азимутального сканирования [14]. При уточнении была использована единичная весовая схема. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.038$ и $R_w = 0.038$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0.19 и $-0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Координаты атомов приведены в табл. 2.

5-[1-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-2-тиокарбамоил-2-цианоэтил]-2,2-диметил-6-оксо-1,3-диокса-4-циклогексен-4-олат N-метилморфолина (4). Смесь 3.04 г (20 ммоль) альдегида **1**, 2 г (20 ммоль) цианотиоацетамида (**2**), 2.88 г (20 ммоль) кислоты Мелдрума (**3**) и 2.53 мл (25 ммоль) N-метилморфолина в 30 мл этанола ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) перемешивают до растворения исходных реагентов и оставляют на 12 ч . Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Выход соли **4** 8.54 г (89%). Т. пл. $185\text{--}187 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3240, 3450$ (ОН, NH_2 , NH^+); 2243 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. J (Гц): сигналы основного диастереомера – 1.46 и 1.69 (6H, оба уш. с, Me_2); 2.68 (3H, с, NMe); 2.84 (4H, м, CH_2NCH_2); 3.68 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.74 (3H, с, OMe); 4.51 (1H, д, $^3J = 12.2$, СHAr); 5.39 (1H, д, $^3J = 12.2$, СHСN); 6.46 д и 6.77 д (оба $^3J = 8.2$); 7.18 (3H, с, H аром.); 8.34 (1H, уш. с, ОН); 9.35 (2H, уш. с, NH_2); сигналы минорного диастереомера – 1.46 и 1.69 (6H, оба уш. с, Me_2); 2.68 (3H, с, NMe); 2.84 (4H, м, CH_2NCH_2); 3.68 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.74 (3H, с, OMe); 4.28 (1H, д, $^3J = 12.2$, СHAr); 5.29 (1H, д, $^3J = 12.2$, СHСN); 6.59 д и 6.87 д (оба $^3J = 8.2$); 7.78 (3H, с, H аром.); 8.52 (1H, уш. с, ОН); 9.64 и 9.88 (2H, оба с, NH_2); сигналы энтиола – 1.38 и 1.73 (6H, оба уш. с, Me_2); 2.68 (3H, с, NMe); 2.84 (4H, м, CH_2NCH_2); 3.68 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.82 (3H, с, OMe); 4.01 (1H, с, СHAr); 7.44 д и 7.79 д (оба $^3J = 8.2$); 8.06 (3H, с, H аром.); 8.91 (1H, с, ОН); 9.35 (2H, уш. с, NH_2). Соотношение указанных диастереомеров и энтиола – $5:3:2$. Найдено, %: С 55.26 ; Н 5.89 ; N 8.88 . $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}\cdot\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}$. Вычислено, %: С 55.10 ; Н 6.10 ; N 8.76 .

Тетрагидропиридоны 6 (общая методика). Смесь 2.4 г (5 ммоль) соли **4** и 5 ммоль соответствующего галогенида **5** в 15 мл 80% этанола кипятят 2 мин и фильтруют через бумажный фильтр. Через 12 ч образовавшийся в фильтрате осадок отделяют, промывают этанолом и гексаном.

6-Бензилтио-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6a). Выход 1.15 г (63%). Т. пл. $195\text{--}197 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3210, 3450$ (ОН, NH); 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1678 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , J (Гц): 2.43 (д. д, $^3J = 7.9$) и 2.63 (д. д, $^3J = 9.2$) (2H, оба $^2J = 15.7$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.73 (1H, д. д, $^3J = 7.9$ и 9.2 , $\text{C}_{(4)}\text{H}$); 3.79 (3H, с, OMe); 4.29 (2H, с, SCH_2); 6.39 (д, $^3J = 8.3$); 6.63 с, 6.68 (д, $^3J = 8.3$) (3H, H аром.); 7.32 (5H, м, Ph); 8.63 (1H, уш. с, ОН); 10.54 (1H, с, NH). Найдено, %: С 65.72 ; Н 5.12 ; N 7.42 . $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 65.56 ; Н 4.95 ; N 7.64 .

6-Аллилтио-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6b). Выход 1.06 г (67%). Т. пл. $141\text{--}143 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3240\text{--}3269$ (ОН, NH); 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1710 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. J (Гц): 2.58 (д. д, $^3J = 7.7$) и 2.82 (д. д, $^3J = 9.1$) (2H, оба $^2J = 16.6$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.75 (6H, м, $\text{C}_{(4)}\text{H}$, SCH_2 , OMe); 5.17 (д, $^3J = 8.9$) и 5.22 (д, $^3J = 14.1$) (2H, $\text{CH}_2=$); 5.86 (1H, м, $\text{CH}=\text{}$); 6.58 (д, $^3J = 8.4$); 6.73 с, 6.75 д ($^3J = 8.4$) (3H, H аром.); 8.64 (1H, уш. с, ОН); 10.43 (1H, с, NH). Найдено, %: С 60.61 ; Н 5.32 ; N 8.95 . $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 60.74 ; Н 5.10 ; N 8.85 .

4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-5-циано-6-этоксикарбонилметилтио-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6c). Выход 1.4 г (77%). Т. пл. $131\text{--}133 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3180, 3450$ (ОН, NH); 2190 ($\text{C}\equiv\text{N}$); $1680, 1728$ ($2\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , J (Гц): 1.27 (3H, т, $^3J = 6.4$, Me); 2.63 (д. д, $^3J = 7.4$) и 2.83 (д. д, $^3J = 9.1$) (2H, оба $^2J = 17.5$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.81 (3H, с, OMe); 3.89 (3H, м, $\text{C}_{(4)}\text{H}$, SCH_2); 4.17 (2H, к, $^3J = 6.4$, OCH_2); 6.59 (д, $^3J = 8.3$); 6.74 (д, $^3J = 8.4$); 6.77 (3H, с, H аром.); 8.67 (1H, уш. с, ОН); 10.44 (1H, с, NH). Найдено, %: С 56.52 ; Н 5.16 ; N 7.64 . $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 56.34 ; Н 5.01 ; N 7.73 .

4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-6-карбамоилметилтио-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6d). Выход 1.2 г (72%). Т. пл. $142\text{--}144 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3240\text{--}3420$ (ОН, NH, NH_2); 2190 ($\text{C}\equiv\text{N}$); $1680, 1720$ ($2\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. J (Гц): 2.63 (д. д, $^3J = 7.2$) и 2.85 (д. д, $^3J = 9.2$) (2H, оба $^2J = 16.8$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.64 и 3.74 (2H, оба д, $^2J = 15.8$, SCH_2); 3.84 (4H, м, $\text{C}_{(4)}\text{H}$, OMe); 6.59 (д, $^3J = 8.3$); 6.73 (д, $^3J = 8.3$); 6.78 (3H, с, H аром.); 7.42 и 7.79 (2H, оба уш. с, CONH_2); 8.65 (1H, уш. с, ОН); 11.01 (1H, с, NH). Найдено, %: С 54.21 ; Н 4.73 ; N 12.55 . $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 54.04 ; Н 4.54 ; N 12.60 .

6-(4-Бромфенил)карбамоилметилтио-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6e). Выход 2.05 г (84%). Т. пл. $217\text{--}219 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3305, 3450 (ОН, 2NH); 2210 (C≡N), 1675, 1706 (2C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , J (Гц): 2.62 (д. д., $^3J = 6.9$) и 2.87 (д. д., $^3J = 8.8$) (2H, оба $^2J = 16.9$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.79 (3H, с, ОMe); 3.85 (1H, д. д., $^3J = 6.9$ и 8.8, $\text{C}_{(4)}\text{H}$); 3.93 (2H, с, SCH_2); 6.59 (д., $^3J = 8.3$); 6.74 (д., $^3J = 8.3$); 6.78 (3H, с, Н аром.); 7.44 и 7.57 (4H, оба д., $^3J = 8.1$, Н аром.); 8.63 (1H, уш. с, ОН); 10.37 и 10.58 (2H, оба уш. с, 2NH). Найдено, %: С 51.88; Н 3.55; N 8.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 51.65; Н 3.72; N 8.60.

4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-6-(2,5-диметилфенил)карбамоилметилтио-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6f). Выход 1.77 г (81%). Т. пл. 233–235 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3270–3360 (ОН, 2NH); 2210 (C≡N); 1695, 1718 (2C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , J (Гц): 2.21 и 2.32 (6H, оба с, 2Me); 2.62 (д. д., $^3J = 6.8$) и 2.88 (д. д., $^3J = 8.9$) (2H, оба $^2J = 16.9$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.78 (3H, с, ОMe); 3.84 (1H, д. д., $^3J = 6.8$ и 8.9, $\text{C}_{(4)}\text{H}$); 3.94 (2H, с, SCH_2); 6.61 (д., $^3J = 8.2$); 6.72 (д., $^3J = 8.2$); 6.75 (3H, с, Н аром.); 6.92 (д., $^3J = 8.1$); 7.19 (д., $^3J = 8.1$); 7.27 (3H, с, Н аром.); 8.78 (1H, уш. с, ОН); 9.59 и 10.74 (2H, оба уш. с, 2NH). Найдено, %: С 63.31; Н 5.22; N 9.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 63.14; Н 5.30; N 9.60.

4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-6-(2-метилфенил)карбамоилметилтио-5-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-он (6g). Выход 1.88 г (89%). Т. пл. 212–215 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3390, 3475 (ОН, 2NH); 2205 (C≡N); 1667, 1725 (2C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J (Гц): 2.27 (3H, с, Me); 2.61 (д. д., $^3J = 6.9$) и 2.86 (д. д., $^3J = 8.7$) (2H, оба $^2J = 17.2$, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$); 3.78 (3H, с, ОMe); 3.86 (1H, д. д., $^3J = 6.9$ и 8.7, $\text{C}_{(4)}\text{H}$); 3.97 (2H, с, SCH_2); 6.59 (д., $^3J = 8.3$); 6.71 (д., $^3J = 8.3$); 6.73 (3H, с, Н аром.); 7.15 м и 7.43 д ($^3J = 8.1$) (4H, Н аром.); 8.77 (1H, уш. с, ОН); 9.66 и 10.72 (2H, оба уш. с, 2NH). Найдено, %: С 62.64; Н 5.21; N 10.11. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 62.40; Н 5.00; N 9.92.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, М. П. Гончаренко, *ЖОрХ*, **24**, 460 (1988).
2. М. П. Гончаренко, Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопалов, В. П. Литвинов, А. В. Туров, *ЖОрХ*, **26**, 1578 (1990).
3. Ю. А. Шаранин, М. П. Гончаренко, А. М. Шестопалов, В. П. Литвинов, А. В. Туров, *ЖОрХ*, **27**, 1996 (1991).
4. М. П. Гончаренко, Ю. А. Шаранин, А. В. Туров, *ЖОрХ*, **29**, 1610 (1993).
5. М. П. Гончаренко, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1993.
6. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2535 (1996).
7. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1852 (1997).
8. Ю. А. Шаранин, М. П. Гончаренко, В. П. Литвинов, *Успехи химии*, **67**, 442 (1998).
9. С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 733 (2000).
10. Н. С. Зефилов, В. А. Палюлин, *ДАН*, **252**, 111 (1980).
11. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
12. V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr.*, **B51**, 1004 (1995).
13. D. J. Watkin, C. K. Prout, R. J. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS*. Issue 10. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. Oxford, 1996.
14. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).

Восточно-украинский государственный университет, Луганск 91034, Украина

Поступило в редакцию 08.02.2000

^a*Институт органической химии НАН Украины, Киев-94, 02094
e-mail: iochkiev@ukrpack.net*

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