

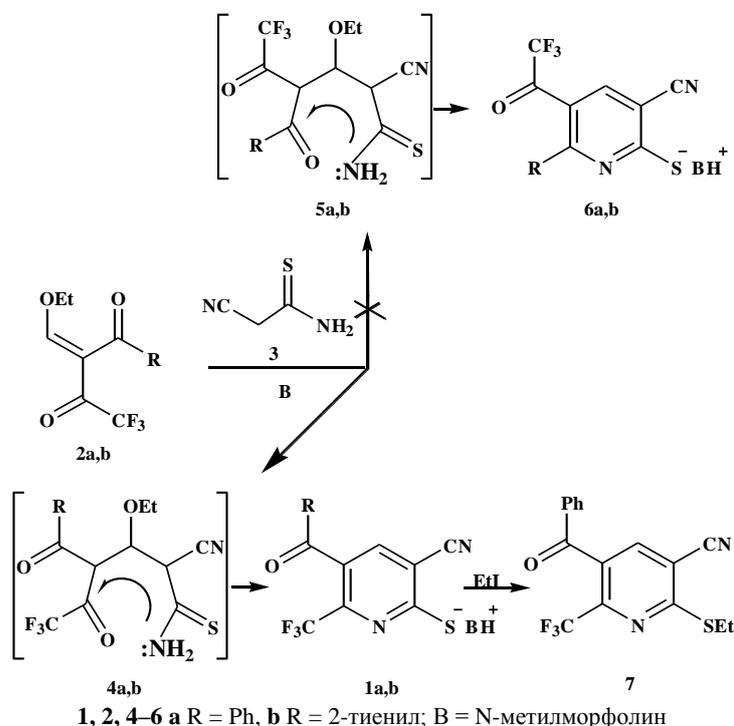
Я. Ю. Якунин, В. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов, В. П. Литвинов^a

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
5-БЕНЗОИЛ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ЦИАНО-2-
ЭТИЛТИОПИРИДИНА*

С целью установления региоселективности реакций этоксиметиленпроизводных 1-арил(гетарил)-3-трифторметил-1,3-дикетонов с цианотиоацетамидом и пути алкилирования полученных таким способом пиридинтионов проведено рентгеноструктурное исследование 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридина.

Ключевые слова: 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридин, рентгеноструктурный анализ.

О синтезе 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-тиолат (1a) и 5-теноил-6-трифторметил-3-циано-2-тиолат N-метилморфолина (1b) реакцией этоксиметиленпроизводных бензоилтрифторацетона (2a) и теноилтрифторацетона (2b) с цианотиоацетамидом (3), проходящей через стадию образования аддукта 4, циклизация которого и приводит к образованию указанных тиолатов 1a,b, мы уже сообщали [1].



* Посвящается 70-летию со дня рождения профессора Л. И. Беленького.

Поскольку в ходе реакции возможно образование изомерного структуре **4** аддукта **5** и, как следствие, солей **6a,b**, сделать однозначный выбор между структурами **1a,b** и **6a,b** на основании спектров ИК и ЯМР ^1H не представлялось возможным. Для выяснения региоселективности данной реакции, однозначного установления структуры полученных соединений, а также пути их алкилирования проведено рентгеноструктурное исследование 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридина (**7**) (рис.1, 2), полученного при взаимодействии тиолата **1a** с этилиодидом [1].

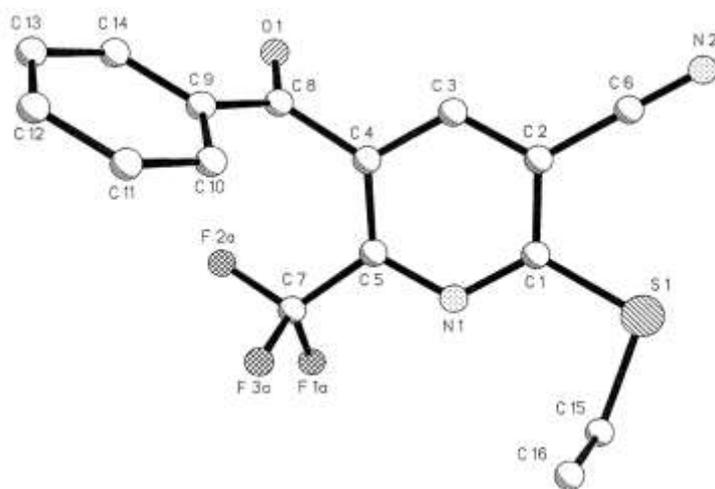


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **7**

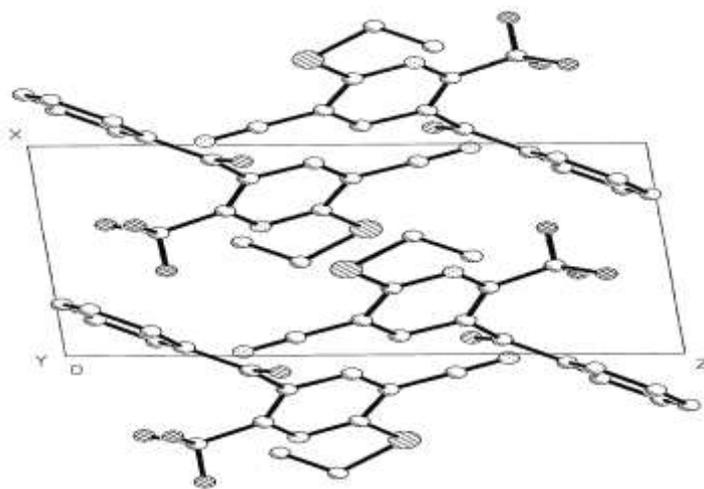


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **7**

Основные геометрические параметры молекулы **7** приведены в табл. 1. Пиридиновый цикл в молекуле **7** плоский в пределах 0.023 Å. В силу стерических условий атомы S₍₁₎ и C₍₇₎ заметно выходят из этой плоскости (0.084 и –0.083), тогда как для атомов C₍₆₎ и C₍₈₎ отклонения из данной плоскости составляют лишь –0.005 и 0.011 Å соответственно.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*d*) и валентные углы (ϕ) в молекуле соединения **7**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ϕ, град.
S ₍₁₎ –C ₍₁₎	1.748(3)	C ₍₁₎ S ₍₁₎ C ₍₁₅₎	101.8(2)
S ₍₁₎ –C ₍₁₅₎	1.809(4)	C ₍₅₎ N ₍₁₎ C ₍₁₎	119.2(3)
O ₍₁₎ –C ₍₈₎	1.210(4)	N ₍₁₎ C ₍₅₎ C ₍₄₎	123.9(3)
N ₍₁₎ –C ₍₅₎	1.335(4)	N ₍₁₎ C ₍₅₎ C ₍₇₎	112.8(3)
N ₍₁₎ –C ₍₁₎	1.333(4)	C ₍₄₎ C ₍₅₎ C ₍₇₎	123.4(3)
N ₍₂₎ –C ₍₆₎	1.141(4)	C ₍₅₎ C ₍₄₎ C ₍₃₎	116.5(3)
C ₍₃₎ –C ₍₂₎	1.379(5)	C ₍₅₎ C ₍₄₎ C ₍₈₎	127.2(3)
C ₍₂₎ –C ₍₁₎	1.397(5)	C ₍₃₎ C ₍₄₎ C ₍₈₎	116.2(3)
C ₍₄₎ –C ₍₃₎	1.393(5)	C ₍₂₎ C ₍₃₎ C ₍₄₎	120.2(3)
C ₍₅₎ –C ₍₄₎	1.384(5)	C ₍₃₎ C ₍₂₎ C ₍₁₎	119.0(3)
C ₍₅₎ –C ₍₇₎	1.493(5)	C ₍₃₎ C ₍₂₎ C ₍₆₎	119.9(3)
C ₍₄₎ –C ₍₈₎	1.511(5)	C ₍₁₎ C ₍₂₎ C ₍₆₎	121.1(3)
C ₍₂₎ –C ₍₆₎	1.434(5)	N ₍₁₎ C ₍₁₎ C ₍₂₎	121.0(3)
C ₍₈₎ –C ₍₉₎	1.477(5)	N ₍₁₎ C ₍₁₎ S ₍₁₎	119.4(2)
		C ₍₂₎ C ₍₁₎ S ₍₁₎	119.6(3)
		N ₍₂₎ C ₍₆₎ C ₍₂₎	178.4(4)
		C ₍₉₎ C ₍₈₎ C ₍₄₎	119.6(3)

Из-за внутримолекулярных невалентных взаимодействий (контакты F_(2A)···C₍₈₎ и F_(2A)···C₍₉₎ 3.047 Å заметно укорочены по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [2]) валентный угол C₍₄₎C₍₅₎C₍₇₎ 123.4(3)° увеличен по сравнению с углом N₍₁₎C₍₄₎C₍₇₎ 112.8(3)°. Обращает внимание, что связь C₍₈₎–C₍₉₎ 1.477(5) Å несколько укорочена по сравнению со связью C₍₈₎–C₍₄₎ 1.511(5) Å, что, вероятно, связано с различной ориентацией π-системы двойной связи C₍₈₎=O₍₁₎ относительно бензольного и пиридинового ароматических циклов: торсионный угол C₍₃₎C₍₄₎C₍₈₎O₍₁₎ достигает 63.1(4)°, тогда как торсионный угол C₍₁₄₎C₍₉₎C₍₈₎O₍₁₎ составляет 8.3(5)°. Геометрические параметры группировки C₍₁₎–S₍₁₎–C₍₁₅₎ (S₍₁₎–C₍₁₅₎ 1.809(4), S₍₁₎–C₍₁₎ 1.748(3) Å, C₍₁₎–S₍₁₎–C₍₁₅₎ 101.8(2)°) обычные. Так, например, в молекуле метилфенилсульфида [3] длины связей S–C(Me) 1.803(4) и S–C(Ph) 1.749(4) Å совпадают в пределах ошибки эксперимента с найденными в молекуле **7**. Сокращенных межмолекулярных контактов в кристалле соединения **7** нет.

**Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные
тепловые параметры $U_{\text{экв}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре 7**

АТОМ	x	y	z	U_{eq}
S ₍₁₎	4043(1)	7198(1)	4783(1)	59(1)
F _(1A)	5979(3)	5169(4)	8136(2)	99(1)
F _(2A)	3821(4)	3070(3)	8510(2)	104(1)
F _(3A)	3775(4)	5318(4)	8974(2)	115(1)
O ₍₁₎	790(4)	116(3)	6596(2)	73(1)
N ₍₁₎	3890(4)	5524(3)	6490(2)	49(1)
N ₍₂₎	178(5)	4017(4)	2868(3)	71(1)
C ₍₅₎	3152(4)	4235(4)	7014(3)	47(1)
C ₍₄₎	1613(4)	2837(4)	6546(3)	44(1)
C ₍₃₎	883(5)	2779(4)	5436(3)	48(1)
C ₍₂₎	1634(4)	4099(4)	4882(3)	45(1)
C ₍₁₎	3130(4)	5489(4)	5451(3)	46(1)
C ₍₆₎	839(5)	4048(4)	3754(3)	53(1)
C ₍₇₎	4184(5)	4449(5)	8155(3)	58(1)
C ₍₈₎	702(5)	1325(4)	7075(3)	52(1)
C ₍₉₎	-394(5)	1330(4)	8071(3)	52(1)
C ₍₁₀₎	-676(5)	2666(5)	8504(3)	68(1)
C ₍₁₁₎	-1729(7)	2608(7)	9426(4)	94(2)
C ₍₁₂₎	-2454(7)	1254(10)	9916(4)	108(2)
C ₍₁₃₎	-2198(7)	-60(8)	9490(5)	98(2)
C ₍₁₄₎	-1159(6)	-59(5)	8565(4)	73(1)
C ₍₁₅₎	5599(5)	8705(4)	5948(3)	61(1)
C ₍₁₆₎	4635(6)	9308(5)	6840(4)	71(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения **7** проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ($\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монокроматор, отношение скоростей сканирования $\omega/2\theta$ 1.2, θ_{max} 22.5, сегмент сферы $0 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-12 \leq l \leq 12$). Для определения параметров элементарной ячейки и матрицы ориентации кристалла соединения **7** с линейными размерами $0.18 \times 0.30 \times 0.46$ мм использовано 22 рефлекса с $12 < \theta < 13^\circ$. Всего было собрано 2184 отражения, из которых 2007 являются независимыми (R -фактор усреднения 0.037). Кристаллы соединения **7** триклинные, $a = 7.971(1)$, $b = 9.257(2)$, $c = 11.703(2)$ \AA , $\alpha = 97.96(1)$, $\beta = 91.61(1)$, $\gamma = 114.78(1)$, $V = 772.9(3)$ \AA^3 , $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.445$ г/см³, $m = 0.246$ мм⁻¹, $F(000)$ 344, пространственная группа $P-1$ (№ 2). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS и SHELXL-93 [4, 5]. В уточнении использовано 1542 отражения (209 уточняемых параметров, число отражений на параметр 7.38, использована весовая схема $\omega = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (AP)^2]$, где $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$, а коэффициенты весовой схемы A и B рассчитаны с использованием программы [5] и составляют 0.08 и 0.270, отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле 0.056 (0.008)). Была включена поправка на аномальное поглощение; поправки на поглощение не вносились; 85% атомов водорода выявлены объективно, остальные "посажены" исходя из

геометрических соображений, однако все они были уточнены с фиксированными температурными и позиционными параметрами. Окончательные значения факторов расходимости $R_1(F)$ 0.0486 и $R_w(F^2)$ 0.1255, GOF 1.020. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.30 и -0.20 е/А. Все структурные расчеты выполнены на РС. Координаты атомов приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. Ю. Якунин, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов, ХГС 1667 (2000).
2. Ю. И. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **64**, 446 (1995).
3. Н. М. Зарипов, *Журн. практ. химии*, **17**, 741 (1976).
4. G. M. Sheldric, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, 1986.
5. G. M. Sheldric, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, 1993.

*Луганский государственный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 348011, Украина
e-mail: kgb@lgrpi.lugans.ua*

Поступило в редакцию 11.10.99

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