

(4,67). ИК спектр, см^{-1} : 3200 ($\nu_{\text{NH,OH}}$); 1530 (амид II); 1645, 1680 (амид I); 1610 (кетон); 1600 (енол); 3050, 1575, 1600 см^{-1} (Ph). Спектр ПМР (CDCl_3): 15,38 (1H, с, OH); 7,10...7,30 (15H, м, Ph); 6,78 (1H, уш. с, NH); 5,48 (1H, уш. с, OH); 6,98 (1H, с, =CH-); 4,12 (1H, м, CH—N); 2,45 (2H, м, CH_2CO); 3,68 (2H, м, NHCH_2); 4,80 (2H, м, NCH_2); 4,11 м. д. (2H, м, HOCH_2). Найдено, %: C 71,07; H 6,12; N 6,04. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71,17; H 5,97; N 5,93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тлехусеж М. А., Бадовская Л. А., Тюхтенева З. И. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 711.

М. А. Тлехусеж, Ю. С. Андрейчиков,
З. И. Тюхтенева, Л. А. Бадовская

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия

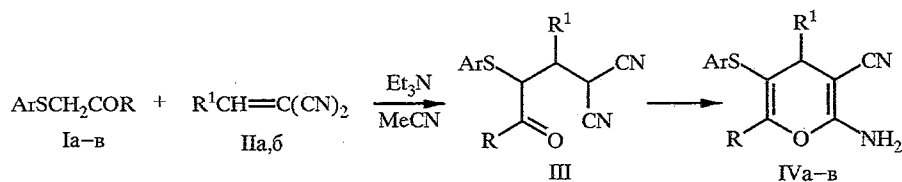
Поступило в редакцию 21.04.98
После переработки 15.06.98

Пермская государственная
медицинская академия, Пермь 614600, Россия

РЕАКЦИЯ β -КЕТОСУЛЬФИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРИЛАМИ КАК СПОСОБ СИНТЕЗА ПИРАНОВ

β -Кетосульфиды находят широкое применение в органической химии [1, 2], в частности в синтезе гетероциклов (например, индолов) [3]. Реакционная способность этих соединений в значительной степени связана со способностью атома серы стабилизировать отрицательный заряд на соседнем атоме углерода и, как следствие, с повышенной СН-кислотностью α -протона. В то же время, такая важная для СН-кислот реакция, как присоединение по Михаэлю, для β -кетосульфидов (в отличие от β -кетосульфоксидов и β -кетосульфонов) изучена слабо [2, 4]. Данные по использованию этой реакции β -кетосульфидов в синтезе гетероциклов, насколько можно судить, отсутствуют.

Нами установлено, что β -кетосульфиды Ia—в в очень мягких условиях (MeCN , 20 °С, Et_3N) реагируют с непредельными динитрилами IIa,б, образуя 5-арилтио-2-амино-4Н-пиран-3-карбонитрилы IVa—в с удовлетворительными выходами:



Ia, IIIa, IVa Ar = 4-толил; Ib,в, IVb,в 4-O₂NC₆H₄; Ia,б, IIIa, IVa,б R = Ph;
Iв, IVв Me; IIa, IIIa, IVa,б R¹ = 3-пиридил; IIб, IVв Ph

Реакция протекает через продукт присоединения по Михаэлю III, и в том случае, когда $Ar = 4$ -толил, $R = Ph$, $R^1 = 3$ -пиридил, соответствующий аддукт IIIa может быть выделен (в виде смеси диастереомеров, 7 : 1). Соединение IIIa превращается в пиран IVa при нагревании в MeCN (60...70 °C) в присутствии Et₃N. Продолжительность реакции от 30 мин (при получении IIIa и IVb) до 1,5 ч при получении IVa из IIIa и 15 ч — IVb.

Спектры ПМР снимали в (CD₃)₂CO (IIIa, IVa,в) и (CD₃)₂SO (IVб); ИК спектры регистрировали в таблетках KBr.

5-Оксо-3-(3-пиридил)-4-(4-толиλιο)-5-фенил-2-цианопентанонитрил (IIIa). Выход 46%. $T_{пл}$ 209...211 °C (разл.). Найдено, %: C 72,07; H 4,90; N 10,82; S 7,96. C₂₄H₁₉N₃O₃S. Вычислено, %: C 72,52; H 4,82; N 10,57; S 8,07. Спектр ПМР (спектр преобладающего изомера): 2,32 (3H, с, Me); 3,97 (1H, д, $J = 11,0$, 4,4 Гц, 3-Н); 4,98 (д, $J = 4,4$ Гц, 2-Н); 5,60 (1H, д, $J = 11$ Гц, 4-Н); 6,89 (2H, д, H_{Ar}); 7,12 (2H, д, H_{Ar}); 7,60 (3H, м, 2H_{Ar} и 5-Н_{py}); 7,72 (1H, искаж. т, H_{Ar}); 8,25 (3H, м, 2H_{Ar} и 4-Н_{py}); 8,72 (1H, уш. д, 6-Н_{py}); 8,91 м. д. (1H, уш. с, 2-Н_{py}).

2-Амино-4-(3-пиридил)-5-(4-толиλιο)-6-фенил-4H-пиран-3-карбонитрил (IVa). Выход 42%. $T_{пл}$ 234...236 °C (разл.). Найдено, %: C 72,60; H 5,00; N 10,44; S 7,82. C₂₄H₁₉N₃O₃S. Вычислено, %: C 72,52; H 4,82; N 10,57; S 8,07. Спектр ПМР: 2,30 (3H, с, Me); 4,10 (1H, с, 4-Н); 6,3 (1H, уш. с, NH₂); 7,16 (4H, с, H_{Ar}); 7,34 (1H, искаж. т, 5-Н_{py}); 7,43 (3H, м, H_{Ar}); 7,62 (3H, м, 2H_{Ar} и 4-Н_{py}); 8,37 (1H, уш. с, 2-Н_{py}); 8,48 м. д. (1H, уш. д, 6-Н_{py}). ИК спектр: 3360, 3305 (ν_{NH_2}), 2200 (ν_{CN}), 1670 (δ_{NH_2}).

2-Амино-5-(4-нитрофениλιο)-4-(3-пиридил)-6-фенил-4H-пиран-3-карбонитрил (IVб). Выход 40%. $T_{пл}$ 260...263 °C (разл.). Найдено, %: C 64,65; H 3,95; N 12,80; S 7,33. C₂₃H₁₆N₄O₃S. Вычислено, %: C 64,48; H 3,76; N 13,08; S 7,48. Спектр ПМР: 4,18 (1H, с, 4-Н); 7,1 (1H, уш. с, NH₂); 7,16 (4H, с, H_{Ar}); 7,34 (1H, искаж. т, 5-Н_{py}); 7,4 (6H, м); 7,60 (3H, м, два H_{Ar} и 4Н_{py}); 8,13 (2H, д, H_{Ar}); 8,38 (1H, уш. с, 2Н_{py}); 8,45 м. д. (1H, уш. д, 6-Н_{py}). ИК спектр: 3355, 3305 (ν_{NH_2}), 2200 (ν_{CN}), 1670 (δ_{NH_2}), 1510, 1345 (ν_{NO_2}).

2-Амино-6-метил-5-(4-нитрофениλιο)-4-фенил-4H-пиран-3-карбонитрил (IVв). Выход 53%. $T_{пл}$ 207...209 °C. Найдено, %: C 62,07; H 4,10; N 11,67; S 8,90. C₁₉H₁₅N₃O₃S. Вычислено, %: C 62,45; H 4,14; N 11,50; S 8,77. Спектр ПМР: 2,21 (3H, с, Me); 4,06 (1H, с, 4-Н); 6,2 (1H, уш. с, NH₂); 7,2...7,35 (5H, м, H_{Ar}); 7,42 (2H, д, H_{Ar}); 8,15 м. д. (2H, д, H_{Ar}). ИК спектр: 3450, 3345 (ν_{NH_2}), 2205 (ν_{CN}), 1675 (δ_{NH_2}), 1510, 1345 (ν_{NO_2}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trost B. // Accounts Chem. Res. — 1978. — Vol. 11. — P. 453.
2. Trost B. // Chem. Rev. — 1978. — Vol. 78. — P. 363.
3. Gassman P., van Bergen T., Gilbert D., Cue B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96. — P. 5495.
4. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. — М.: Химия, 1998. — 560 с.

А. В. Самет, А. Н. Ямсков, В. В. Семенов

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

Поступило в редакцию 10.07.98