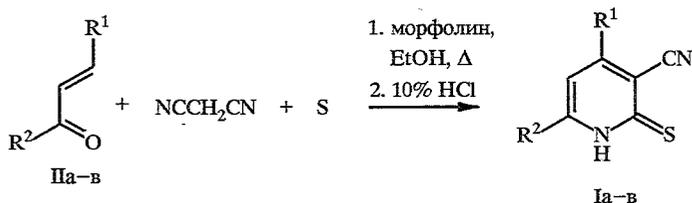


ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ 4,6-ДИАРИЛ-3-ЦИАНОПИРИДИН-2(1H)-ТИОНОВ

4,6-Диарил-3-цианопиридин-2(1H)-тионы (I) нашли применение в синтезе практически важных соединений — пестицидов, антиоксидантов, красителей [1]. Наиболее простой метод синтеза этих соединений заключается в предварительном получении из α,β -непредельных кетонов и малононитрила 2-арил-3-ароил-1,1-дицианопропанов и последующем тиолировании их элементарной серой [1, 2]. Однако выделить замещенные 1,1-дицианопропаны не всегда удается, что ограничивало возможности этого метода.

Нами разработан одностадийный метод синтеза замещенных пиридин-2(1H)-тионов I. Эти соединения получены из соответствующих α,β -непредельных кетонов II, малононитрила и элементарной серы при кипячении в течение 2 ч в этаноле в присутствии морфолина.



I, II a R¹ = R² = Et; б R¹ = 4-C₆H₄, R² = Ph; в R¹ = R² = 2-тиенил

В отличие от метода [2] теперь нет необходимости предварительно синтезировать и выделять 2-арил-3-ароил-1,1-дицианопропаны.

4,6-Дифенил-3-цианопиридин-2(1H)-тион (Ia). Смесь 0,01 моль соединения IIa, 0,01 моль малононитрила, 0,012 моль серы и 1 мл морфолина в 25 мл этанола кипятят 2 ч при перемешивании. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, подкисляют 5 мл 10% соляной кислоты, осадок отделяют и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход 92%. *T*_{пл} 228...229 °С, по данным работы [2] *T*_{пл} 228...229 °С. Остальные соединения получают аналогично.

6-Фенил-4-(4-фторфенил)-3-цианопиридин-2(1H)-тион (Iб). Выход 87%. *T*_{пл} 218...220 °С, по данным работы [2] *T*_{пл} 218...220 °С.

4,6-Ди-(2-тиенил)-3-цианопиридин-2(1H)-тион (Iв). Выход 83%. *T*_{пл} 242...244 °С (разл.). ИК спектр (KBr): 2228 (C≡N), 1623 (NH). Спектр ПМР (DMSO-D₆): 7,10 (1H, кв, 4-Н_{тиенил}-С(4)), ³J_{4H,5H} = 4,2 Гц, ³J_{3H,4H} = 2,7 Гц; 7,30 (1H, кв, 4-Н_{тиенил}-С(6)), ³J_{4H,5H} = 4,2 Гц, ³J_{3H,4H} = 2,4 Гц; 7,75 (1H, д, 3-Н_{тиенил}-С(4)); 7,80 (1H, с, СН_{пиридин}); 7,86 (1H, д, 3-Н_{тиенил}-С(6)); 7,92 (1H, д, 5-Н_{тиенил}-С(4)); 8,05 (1H, д, 5-Н_{тиенил}-С(6)); 12,5 (1H, с. уш., NH) м. д. . Найдено %: С 55,48; Н 2,47; N 9,08; S 31,83. С₁₄H₈N₂S₃. Вычислено %: С 55,97; Н 2,68; N 9,32; S 32,02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litvinov V. P., Rodinovskaya L. A., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M., Senning A. // Sulfur Reports. — 1992. — Vol. 13. — P. 1.
2. Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А., Шаранин С. Ю. // ЖОРХ. — 1984. — Т. 20. — С. 1517.

А. М. Шестопалов, К. Г. Никишин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913,
Россия
e-mail: shchem@dol.ru
ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1271

Поступило в редакцию 22.06.98