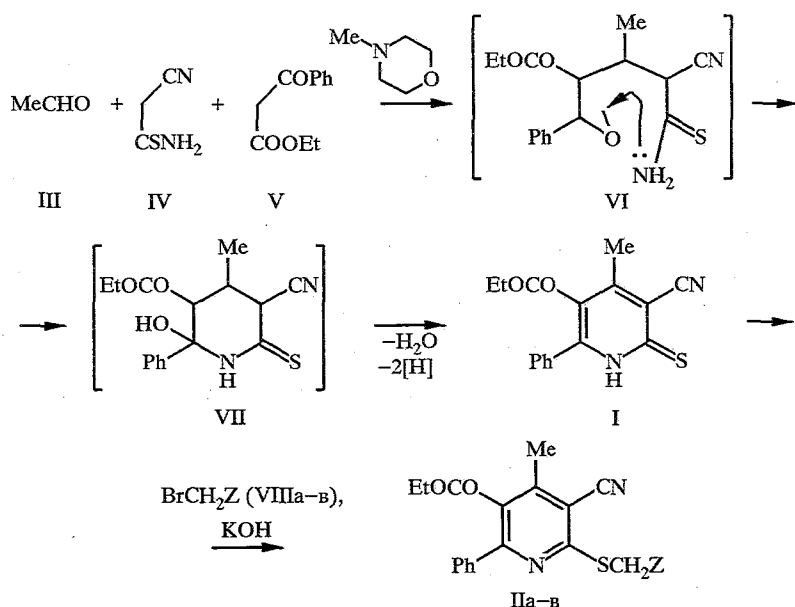


С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов

СИНТЕЗ 4-МЕТИЛ-6-ФЕНИЛ-3-ЦИАНО-5-ЭТОКСИ-КАРБОНИЛПИРИДИН-2(1H)-ТИОНА И ЕГО АЛКИЛИРОВАНИЕ

Конденсация ацетальдегида с цианотиоацетамидом и бензоилэтилацетатом в присутствии N-метилморфолина приводит к образованию 4-метил-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин-2(1H)-тиона. Алкилированием последнего получены соответствующие замещенные 2-алкилтиопиридины.

Трехкомпонентные конденсации алифатических альдегидов с цианотиоацетамидом и некоторыми метиленактивными соединениями (ацетоацетанилидом, ацетоацетамидом, кислотой Мелдрума, цианотиоацетамидом, димедоном, малонитрилом, циклогексан-1,3-дионом, ацетилацетоном, цианоксусным и ацетоксусным эфирами) могут выступать в качестве удобных методов получения замещенных 4-алкил-3-циано-2(1H)-тионов и их частично гидрированных аналогов [1—13]. Продолжая указанный цикл работ и учитывая практическую значимость алкилпиридинов [14], мы осуществили синтез 4-метил-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин-2(1H)-тиона (I) и его производных II. Установлено, что взаимодействие ацетальдегида (III) с цианотиоацетамидом (IV) и бензоилэтилацетатом (V) в присутствии N-метилморфолина при 20 °С в этаноле приводит к тиону I с 76% выходом. Образование тиона I является, вероятно, результатом превращения гипотетических интермедиатов VI и VII в данных условиях реакции. Последующим алкилированием соединения I бромидом VIII в основной среде получены соответствующие замещенные 2-алкилтиопиридины II.



II, VIII а PhCO, б 4-ClC₆H₄CO, в 4-MeOC₆H₄CO

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP 100 SY (100 МГц) в ДМСО- D_6 (внутренний стандарт ТМС). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент ацетон—гептан, 3 : 5).

4-Метил-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин-2(1H)-тион (I). Смесь 1,12 мл (20 ммоль) ацетальдегида (III), 2,00 г (20 ммоль) циантоацетамида (IV), 3,44 мл (20 ммоль) бензоилэтилацетата (V) и 2,75 мл (25 ммоль) N-метилморфолина в 35 мл этанола при 20 °С перемешивают в течение 30 мин, после чего оставляют на 12 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гептаном. Получают 4,54 г (76%) соединения I, $T_{пл}$ 147...149 °С. ИК спектр: 3450 (NH), 2228 (CN), 1726 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР: 0,80 (3H, т, CH_3CH_2O); 2,43 (3H, с, CH_3); 3,94 (2H, к, CH_2O); 7,50 (5H, м, Ph); 14,36 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 64,28; Н 4,59; N 9,47; S 10,61. $C_{16}H_{14}N_2O_2S$. Вычислено, %: С 64,41; Н 4,73; N 9,39; S 10,75.

2-Алкилтио-4-метил-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин-2(1H)-тион (IIa—в). К суспензии 1,49 г (5 ммоль) тиона I в 25 мл этанола при перемешивании добавляют 2,8 мл (5 ммоль) 10% водного раствора КОН, а через 1 мин 5 ммоль соответствующего бромида VIII. Через 30 мин образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гептаном.

Соединение IIa. Выход 1,71 г (82%), $T_{пл}$ 111...113 °С (из этанола). ИК спектр: 2215 (CN), 1710, 1740 cm^{-1} (2CO). Спектр ПМР: 0,95 (3H, т, CH_3CH_2O); 2,50 (3H, с, CH_3); 4,09 (2H, к, CH_2O); 4,97 (2H, с, CH_2S); 7,23...8,03 м. д. (10H, м, 2Ph). Найдено, %: С 69,00; Н 4,71; N 6,81; S 7,61. $C_{24}H_{20}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 69,21; Н 4,84; N 6,73; S 7,70.

Соединение IIб. Выход 1,67 г (74%), $T_{пл}$ 116...118 °С (из этанола). ИК спектр: 2210 (CN), 1715, 1740 cm^{-1} (2CO). Спектр ПМР: 0,95 (3H, т, CH_3CH_2O); 2,50 (3H, с, CH_3); 4,10 (2H, к, CH_2O); 4,94 (2H, с, CH_2S); 7,24...7,35 (5H, м, Ph); 7,56 д и 8,03 д м. д. (4H, Ar). Найдено, %: С 63,79; Н 4,13; N 6,14; S 7,01. $C_{24}H_{19}ClN_2O_3S$. Вычислено, %: С 63,92; Н 4,25; N 6,21; S 7,11.

Соединение IIв. Выход 1,54 г (69%), $T_{пл}$ 135...137 °С (из этанола). ИК спектр: 2217 (CN), 1680, 1720 cm^{-1} (2CO). Спектр ПМР: 0,95 (3H, т, CH_3CH_2O); 2,49 (3H, с, CH_3); 3,86 (3H, с, CH_3O); 4,11 (2H, к, CH_2O); 4,90 (2H, с, CH_2S); 7,01 д и 8,03 д (4H, Ar), 7,26 м. д. (5H, м, Ph). Найдено, %: С 67,10; Н 4,81; N 6,12; S 7,11. $C_{25}H_{22}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 67,25; Н 4,97; N 6,27; S 7,18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1232.
2. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 11. — С. 2016.
3. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1094.
4. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 11. — С. 2013.
5. Дяченко В. Д., Нестеров В. Н., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 1. — С. 196.
6. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Нестеров В. Н., Литвинов В. П. // ХГС. — 1997. — № 12. — С. 1655.
7. Дяченко В. Д., Нестеров В. Н., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // ХГС. — 1997. — № 6. — С. 785.
8. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1099.
9. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ХГС. — 1999. — № 2. — С. 228.
10. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ХГС. — 1999. — № 2. — С. 230.
11. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ХГС. — 1999. — № 4. — С. 516.
12. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ХГС. — 1999. — № 9. — С. 1256.
13. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1999. — № 11. — С. 166.
14. Ивановский А. П. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. органическая химия. — 1990. — Т. 16. — С. 3.

Луганский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко, Луганск 348011, Украина

Поступило в редакцию 08.06.98

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