

В. Д. Дяченко

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
3,5-ДИЦИАНО-2,6-ДИЭТИЛТИОПИРИДИНА**

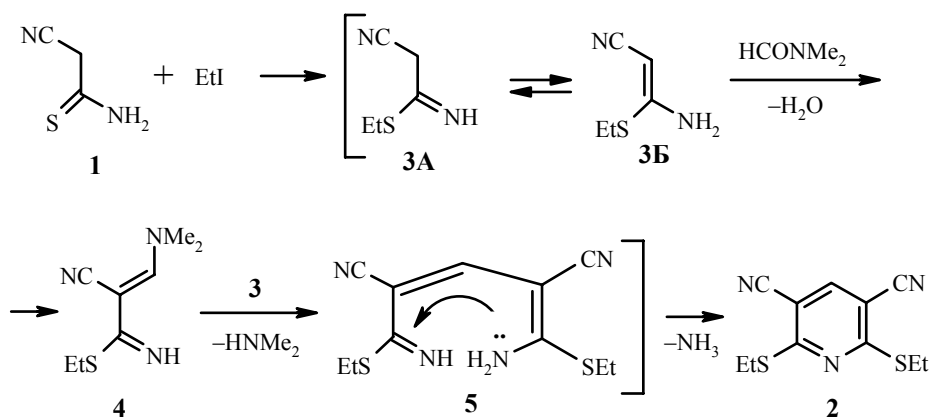
Алкилированием цианотиоацетамида этилиодидом в ДМФА синтезирован 3,5-дициано-2,6-диэтилтиопиридин и исследована его молекулярная и кристаллическая структура.

Ключевые слова: 3,5-дициано-2,6-диэтилтиопиридин, цианотиоацетамид, этилиодид, алкилирование, РСА.

В синтезе производных 3-цианопиридин-2(1H)-тионов по Михаэлю цианотиоацетамид успешно используется в качестве СН-кислотного компонента [1–6]. Вместе с тем, по его алкилированию и использованию в органическом синтезе соответствующих S-алкилимидотиозфиратов как в свободном виде [7], так и *in situ* [8] известны только две работы, посвященные получению замещенных 4-оксохиназолинов.

В настоящей работе впервые показано, что алкилирование цианотиоацетамида (1) этилиодидом в ДМФА при 18 °С приводит к 3,5-дициано-2,6-диэтилтиопиридину (2). Путь реакции, вероятно, включает образование имина 3А, способного к прототропной amino-иминной таутомерии с енамином 3Б. Последний в условиях реакции конденсируется с ДМФА до соответствующего енаминоимина 4, взаимодействующего далее с соединением 3 по Михаэлю или по типу нуклеофильного винильного замещения [9]. Образующийся продукт 5 в результате циклоконденсации превращается в замещенный пиридин 2 [10].

Строение соединения 2 было подтверждено РСА. В кристалле этого пиридина наблюдаются две симметрически независимые молекулы А и Б (таблица, рис. 1).



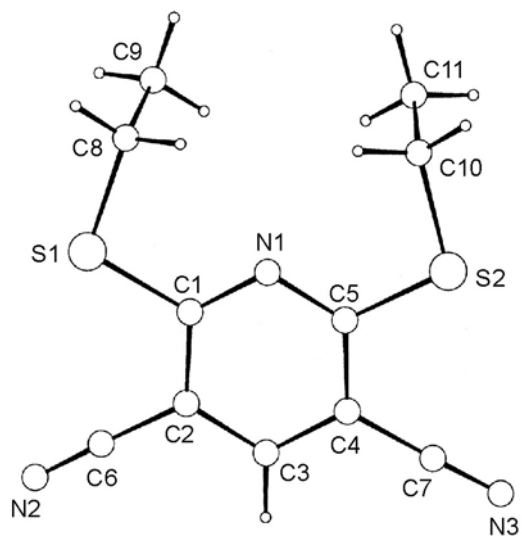


Рис. 1. Общий вид молекулы 2А с нумерацией атомов

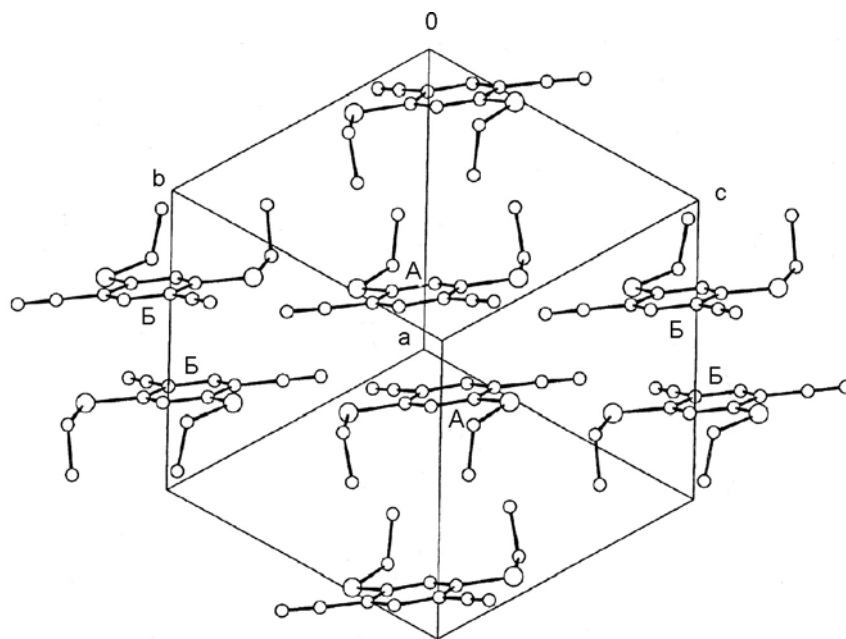


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 2

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекулах **2А** и **2Б**

Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град.}$	
	2А	2Б		2А	2Б
S ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.745(3)	1.748(3)	C ₍₁₎ -S ₍₁₎ -C ₍₈₎	102.61(14)	103.62(16)
S ₍₁₎ -C ₍₈₎	1.809(3)	1.802(4)	C ₍₅₎ -S ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	103.49(15)	103.23(15)
S ₍₂₎ -C ₍₅₎	1.749(3)	1.747(3)	C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₅₎	119.2(2)	118.3(3)
S ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	1.810(3)	1.812(4)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	121.9(2)	122.9(2)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.334(4)	1.342(4)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	118.9(3)	118.6(3)
N ₍₁₎ -C ₍₅₎	1.336(3)	1.342(4)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	118.8(3)	118.9(3)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.413(4)	1.404(4)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	118.8(3)	119.2(2)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.389(4)	1.386(4)	N ₍₁₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	122.4(2)	122.1(3)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.388(4)	1.386(4)			
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.408(4)	1.408(4)			

Пиридиновый цикл в молекулах **2А** и **2Б** плоский (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают, соответственно, 0.007 и 0.003 Å). Атомы S₍₁₎ и S₍₂₎ выходят по одну и ту же сторону из плоскости цикла (на 0.030 и 0.039 Å в молекуле **2А** и 0.046 и 0.020 Å в молекуле **2Б**). При этом в силу стерических условий этильные заместители имеют почти ортогональную ориентацию относительно пиридинового цикла: торсионные углы C₍₁₎-S₍₁₎-C₍₈₎-C₍₉₎ и C₍₅₎-S₍₂₎-C₍₁₀₎-C₍₁₁₎ составляют 83.4 и -80.6° (молекула **2А**) и 84.1 и -80.4° (молекула **2Б**). Геометрические параметры в группировках C₍₁₎-S₍₁₎-C₍₉₎ и C₍₅₎-S₍₂₎-C₍₁₀₎ близки к соответствующим параметрам, найденным в молекуле Ph-S-Me (S-C(sp²) 1.749(4), S-C(sp³) 1.803(4) Å, CSC 105.6(7)°) [11]. В кристалле соединения **2** молекулы упакованы таким образом, что все пиридиновые кольца параллельны друг другу (двугранный угол между пиридиновыми системами молекул **2А** и **2Б** составляет лишь 1.0°) и образуют "псевдодимеры" типа **АА** и **ББ** (рис. 2) с соответствующими расстояниями между пиридиновыми кольцами димерных пар 3.40 и 3.45 Å (что, вероятно, указывает на возможность π-π-стэкинг-взаимодействия [12]). При этом в каждой "димерной паре" этильные заместители направлены в противоположные от центра тяжести стороны, тем самым стерически препятствуя образованию в кристалле "стопочного упорядочения".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения **2** с линейными размерами 0.13 × 0.28 × 0.44 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoKα-излучение, отношение скоростей сканирования 2θ/ω = 1.2, θ_{max} = 27°, сегмент сферы 0 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21). Всего было собрано 5805 отражений, из которых 5442 являются симметрически независимыми (R_{int} = 0.01). Кристаллы соединения **2** триклинные, a = 8.854(1), b = 9.740(1), c = 16.654(3) Å, α = 84.21(1), β = 75.15(1), γ = 64.17(1)°, V = 1249.3(4) Å³, M = 249.35, Z = 4, d_{выч} = 1.32 г/см³, μ = 3.84 см⁻¹, F(000) = 520.9, пространственная группа

$P2_1/n$ (N 2). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [13]. В уточнении использовано 2685 отражений с $I > 3(I)$ (289 уточняемых параметров, число отражений на параметр 9.3). Все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [14]. При уточнении использована весовая схема Чебышева [15] с параметрами: 1.50, 1.37 и 1.11. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.043$ и $R_w = 0.047$, $GOF = 1.129$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.31 и $-0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Координаты неводородных атомов могут быть получены у автора.

ИК спектр синтезированного соединения **2** записывали на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектр ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр получали на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ). Температуру плавления определяли на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон–гексан, 3:5, проявитель – пары иода).

3,5-Дициано-2,6-диэтилпиридин (2). К раствору 2.00 г (20 ммоль) цианотиоацетамида **1** в 15 мл ДМФА прибавляют 1.61 мл (20 ммоль) этилиодида и перемешивают 5 ч. Через 48 ч реакционную смесь разбавляют 27 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и гексаном. Получают пиридин **2** в виде бесцветных игл с выходом 1.67 г (67%), т. пл. 132 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (6H, т, $J = 6.0$, $(\text{CH}_3)_2$); 3.34 (4H, к, $J = 6.0$, $(\text{CH}_2)_2$); 8.49 (1H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249 $[\text{M}]^+$ (100), 234 (15), 221 (44), 220 (58), 216 (43), 206 (32), 188 (79), 160 (38), 133 (24), 89 (49), 82 (26), 69 (37), 59 (51), 45 (77). Найдено, %: C 53.14; H 4.51; N 16.68. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: C 52.99; H 4.45; N 16.85.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Y. Riad, A. M. Negm, S. E. Abdou, H. A. Daboun, *Heterocycles*, **26**, 205 (1987).
2. Я. Озолс, Б. Виганте, Г. Дубурс, *XTC*, 1603 (1994).
3. В. Д. Дяченко, Дис. док. хим. наук, Москва, 1998.
4. F. A. Abu-Shanab, A. D. Redhouse, J. R. Thompson, B. J. Wakefield, *Synthesis*, 557 (1995).
5. M. H. Elnagdi, Sh. M. Sherif, R. M. Mohareb, *Heterocycles*, **26**, 497 (1987).
6. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, в кн. *Итоги науки и техники. Органическая химия*, Москва, ВИНТИ, 1990, **16**, 232.
7. M. A. Abdel-Aziz, H. A. Daboun, S. M. Abdel-Gawad, *J. Serb. Chem. Soc.*, **55**, 79 (1990).
8. Ю. М. Воловенко, О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, Т. В. Шокол, *XTC*, 350 (2002).
9. Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 474 (1992).
10. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, **3**, с. 482.
11. S. Samdal, H. M. Seip, T. Torgrimsen, *J. Mol. Struct.*, **57**, 105 (1979).
12. T. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **40**, 95 (1994).
13. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford*, 1996.
14. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. Scott, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).
15. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 698 (1979).

Луганский национальный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 91011, Украина
e-mail: dvd_hug@online.lg.ua

Поступило в редакцию 12.03.2003