

С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега^а,
В. П. Литвинов^б

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ
4,5-*транс*-6-ГИДРОКСИ-5-(2-ТЕНОИЛ)-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-4-
(2-ХЛОРФЕНИЛ)-3-ЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-
2-ТИОЛАТА N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
4,5-*транс*-6-ГИДРОКСИ-2-МЕТАЛЛИЛТИО-5-(2-ТЕНОИЛ)-6-ТРИ-
ФТОРМЕТИЛ-4-(2-ХЛОРФЕНИЛ)-3-ЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-
ПИРИДИНА**

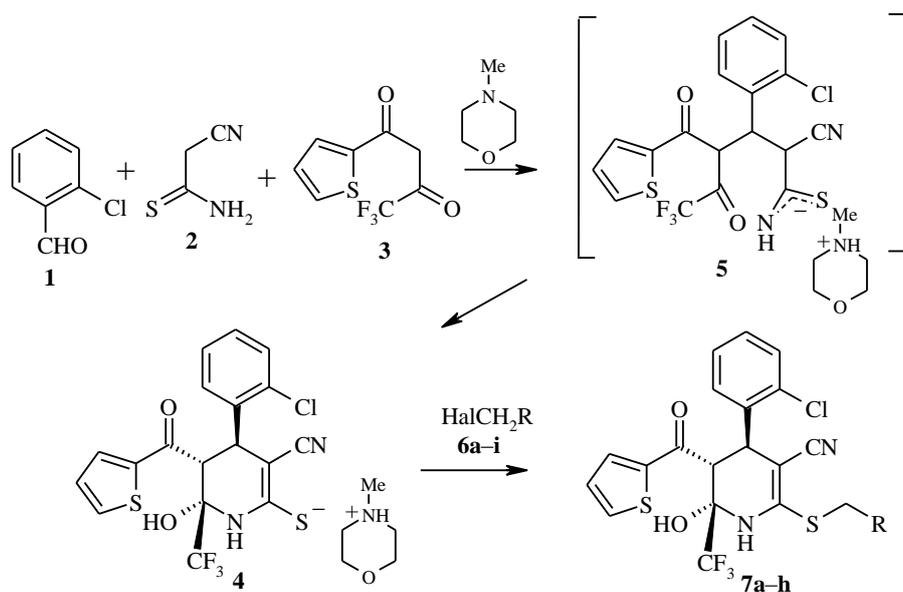
Конденсация 2-хлорбензальдегида с цианотиоацетамидом и 2-теноилтрифторацетоном в присутствии N-метилморфолина протекает стереоселективно с образованием 4,5-*транс*-6-гидрокси-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолата N-метилморфолиния, на основе которого синтезированы соответствующие 2-алкилтиотетрагидропиридины. С помощью РСА установлена структура 4,5-*транс*-6-гидрокси-2-металлилтио-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридина.

Ключевые слова: 2-теноилтрифторацетон, тетрагидропиридины, 2-хлорбензальдегид, цианотиоацетамид, алкилирование, конденсация.

Для синтеза 3,4-*транс*-5-бензоил-4-(2-тиенил)-6-трифторметил-3-циано-3,4-дигидропиридин-2(1H)-селенона была успешно использована реакция бензоилтрифторацетона с 2-тиенилметиленицианоселеноацетамидом [1]. Вместе с тем частично гидрированные серосодержащие пиридины с трифторметильной группой не известны [2].

Нами установлено, что взаимодействие 2-хлорбензальдегида (**1**), цианотиоацетамида (**2**) и 2-теноилтрифторацетона (**3**) в этаноле (~20 °С) в присутствии N-метилморфолина протекает стереоселективно с образованием 4,5-*транс*-6-гидрокси-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолата N-метилморфолиния (**4**). Очевидно, что региоселективность данной реакции определяется в интермедиате **5**. При алкилировании соли **4** галогенидами **6** получены соответствующие сульфиды **7**.

Строение соединений **4**, **7** подтверждено результатами элементного анализа и физико-химическими методами (эксперим. часть, табл. 1, 2). Так, в спектрах ЯМР ¹H этих соединений присутствуют сигналы протонов всех заместителей, группы NH и N-метилморфолиниевого катиона. Сигналы протонов 4-Н и 5-Н представлены уширенными дублетами в областях 4.80–4.92 и 3.93–4.40 м. д. с КССВ ³J = 10–14 Гц, а также уширенным сигналом в области 4.30–4.43 м. д.



6, 7 a Hal = I, R = H; **b** Hal = I, R = Me; **c** Hal = Cl, R = COOMe; **d** Hal = Cl, R = COOEt;
e Hal = Cl, R = C(Me)=CH₂; **f** Hal = Cl, R = Ph; **g** Hal = Cl, R = CONH₂; **h** Hal = Cl,
R = 4-BrC₆H₄NHCO; **i** Hal = Br, R = COPh

Таблица 1

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений 7a-i

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д., КССВ (J), Гц*
7a	2.52 (с, SMe); 4.25 (уш. д, ³ J = 11.4, 5-H _A); 4.35 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.88 (уш. д, ³ J = 11.4, 4-H _A); 7.15 и 7.87 (два м, Ar и Het); 7.43 (с, OH); 8.20 (с, NH)
7b	1.28 (т, ³ J = 6.5, Me); 3.01 и 3.07 (два д, ³ J = 6.5, SCH ₂); 4.20 (уш. д, ³ J = 14.0, 5-H _A); 4.33 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.89 (уш. д, ³ J = 14.0, 4-H _A); 7.15 и 7.87 (два м, Ar и Het); 7.42 (с, OH); 8.27 (с, NH)
7c	3.73 (с, Me); 4.00 (с, SCH ₂); 4.22 (уш. д, ³ J = 11.8, 5-H _A); 4.41 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.85 (уш. д, ³ J = 11.8, 4-H _A); 7.16 и 7.90 (два м, Ar и Het); 7.51 (с, OH); 8.31 (с, NH)
7d	1.25 (т, ³ J = 6.6, Me); 3.99 (с, SCH ₂); 4.18 (к, ³ J = 6.6, OCH ₂); 4.30 (уш. д, ³ J = 13.0, 5-H _A); 4.33 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.87 (уш. д, ³ J = 13.0, 4-H _A); 7.13, 7.71 и 7.89 (три м, Ar и Het); 7.50 (с, OH); 8.31 (с, NH)
7e	1.85 (с, Me); 3.62 и 3.72 (два д, ² J = 8.0, SCH ₂); 4.16 (уш. д, ³ J = 12.0, 5-H _A); 4.43 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.86 (уш. д, ³ J = 12.0, 4-H _A); 4.98 (с, =CH ₂); 7.15 м, 7.65 м и 7.88 д, ³ J = 4.8 (Ar и Het); 7.42 (с, OH); 8.24 (с, NH)
7f	3.93 (уш. д, ³ J = 11.7, 5-H _A); 4.26 и 4.34 (два д, ² J = 12.8, SCH ₂); 4.38 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.80 (уш. д, ³ J = 11.7, 4-H _A); 7.13 м, 7.41 м, 7.75 м и 7.88 д, ³ J = 4.7 (Ar и Het); 7.49 (с, OH); 8.42 (с, NH)
7g	3.63 и 3.73 (два д, ² J = 15.4, SCH ₂); 4.38 (уш. д, ³ J = 12.5, 5-H _A); 4.42 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.87 уш. д, ³ J = 12.5, 4-H _A); 7.12 м и 7.87 д, ³ J = 4.9 (Ar и Het); 7.46 (с, OH); 7.74 и 8.05 (два уш. с, CONH ₂); 10.04 (с, NH)
7h	3.91 и 3.97 (два д, ² J = 15.5, SCH ₂); 4.40 (уш. д, ³ J = 12.0, 5-H _A); 4.43 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.90 (уш. д, ³ J = 12.0, 4-H _A); 7.13 м, 7.58 уш. с и 7.89 м (Ar, Het и OH); 9.19 (с, NH); 10.69 (с, CONH)
7i	4.32 (уш. д, ³ J = 10.0, 5-H _A); 4.36 (уш. с, 4-H _B и 5-H _B); 4.81 (с, SCH ₂); 4.92 (уш. д, ³ J = 10.0, 4-H _A); 7.16, 7.66 и 7.95 (три м, Ar, Het и OH); 8.33 (с, NH)

* Интегральная интенсивность сигналов протонов соединений **7** соответствует предложенным формулам и соотношению конформеров А и В.

Т а б л и ц а 2

Характеристики синтезированных соединений 7a–i

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Вы- ход, %
		C	H	N	S			
7a	C ₁₉ H ₁₄ ClF ₃ N ₂ O ₂ S ₂	<u>49.93</u> 49.73	<u>3.25</u> 3.08	<u>5.77</u> 6.10	<u>13.71</u> 13.97	215–217	3250–3390 (NH, OH), 2200 (CN), 1635 (CO)	78
7b	C ₂₀ H ₁₆ ClF ₃ N ₂ O ₂ S ₂	<u>50.56</u> 50.76	<u>3.68</u> 3.41	<u>5.71</u> 5.92	<u>13.74</u> 13.56	179–181	3150–3330 (NH, OH), 2205 (CN), 1635, 1655 (CO)	75
7c	C ₂₁ H ₁₆ ClF ₃ N ₂ O ₄ S ₂	<u>48.95</u> 48.79	<u>3.33</u> 3.12	<u>5.11</u> 5.42	<u>12.68</u> 12.41	163–165	3210–3375 (NH, OH), 2205 (CN), 1620, 1660, 1736 (CO)	67
7d	C ₂₂ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₄ S ₂	<u>49.99</u> 49.77	<u>3.13</u> 3.42	<u>5.44</u> 5.28	<u>11.78</u> 12.08	104–106	3180–3360 (NH, OH), 2195 (CN), 1635, 1665, 1740 (CO)	81
7e	C ₂₂ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₂ S ₂	<u>52.73</u> 52.96	<u>3.85</u> 3.64	<u>5.78</u> 5.61	<u>12.62</u> 12.85	164–166	3210–3330 (NH, OH), 2202 (CN), 1630, 1675 (CO)	83
7f	C ₂₅ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₂ S ₂	<u>56.33</u> 56.13	<u>3.52</u> 3.36	<u>5.42</u> 5.24	<u>11.71</u> 11.99	188–190	3240, 3390 (NH, OH), 2195 (CN), 1620, 1680 (CO)	67
7g	C ₂₀ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O ₃ S ₂	<u>47.97</u> 47.86	<u>3.23</u> 3.01	<u>8.47</u> 8.37	<u>12.53</u> 12.78	239–241	3120–3360 (NH, OH), 2204 (CN), 1620, 1650, 1702 (CO)	88
7h	C ₂₆ H ₁₈ BrClF ₃ N ₃ O ₃ S ₂	<u>47.82</u> 47.54	<u>2.92</u> 2.76	<u>6.19</u> 6.40	<u>9.81</u> 9.76	243–245	3210–3300 (NH, OH), 2190 (CN), 1650, 1690 (CO)	93
7i	C ₂₆ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₃ S ₂	<u>55.72</u> 55.47	<u>3.29</u> 3.22	<u>5.21</u> 4.98	<u>11.53</u> 11.39	124–126	3240, 3390 (NH, OH), 2195 (CN), 1620, 1680 (CO)	77

Соотношение интегральной интенсивности указанных дублетов и уширенного сигнала $\sim 2 : 1$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что соединения **4** и **7** представляют собой смесь конформеров (А и В), в которой преобладает конформер А с *транс*-диаксиальным расположением протонов 4-Н и 5-Н.

С целью объяснения данных ЯМР ^1H и однозначного установления строения тетрагидропиридинов **4** и **7** проведено рентгеноструктурное исследование соединения **7e** (рис. 1, табл. 3; нумерация атомов не совпадает с используемой согласно номенклатуре ИЮПАК в названиях и приведенных в табл. 1 спектрах ЯМР ^1H).

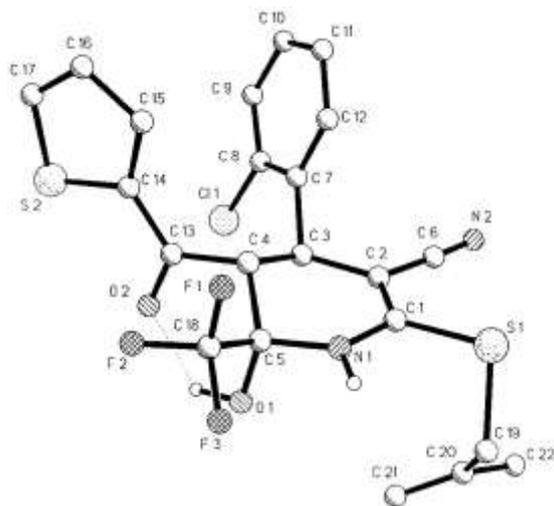


Рис. 1. Общий вид молекулы **7e** с нумерацией атомов. Из атомов водорода показаны лишь $\text{H}_{(1)}$ и $\text{H}_{(2)}$

Т а б л и ц а 3

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

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
$\text{S}_{(1)}\text{-C}_{(1)}$	1.753(7)	$\text{C}_{(1)}\text{-S}_{(1)}\text{-C}_{(19)}$	100.7(4)
$\text{S}_{(1)}\text{-C}_{(19)}$	1.815(9)	$\text{C}_{(14)}\text{-S}_{(2)}\text{-C}_{(17)}$	91.3(5)
$\text{S}_{(2)}\text{-C}_{(14)}$	1.714(7)	$\text{C}_{(1)}\text{-N}_{(1)}\text{-C}_{(5)}$	121.5(6)
$\text{S}_{(2)}\text{-C}_{(17)}$	1.662(11)	$\text{N}_{(1)}\text{-C}_{(1)}\text{-C}_{(2)}$	121.9(6)
$\text{N}_{(1)}\text{-C}_{(1)}$	1.361(9)	$\text{C}_{(1)}\text{-C}_{(2)}\text{-C}_{(3)}$	122.7(6)
$\text{N}_{(1)}\text{-C}_{(5)}$	1.436(9)	$\text{C}_{(2)}\text{-C}_{(3)}\text{-C}_{(4)}$	109.3(5)
$\text{C}_{(1)}\text{-C}_{(2)}$	1.343(9)	$\text{C}_{(3)}\text{-C}_{(4)}\text{-C}_{(5)}$	110.9(6)
$\text{C}_{(2)}\text{-C}_{(3)}$	1.521(9)	$\text{N}_{(1)}\text{-C}_{(5)}\text{-C}_{(4)}$	109.6(6)
$\text{C}_{(3)}\text{-C}_{(4)}$	1.55(1)	$\text{N}_{(2)}\text{-C}_{(6)}\text{-C}_{(2)}$	177.1(8)
$\text{C}_{(4)}\text{-C}_{(5)}$	1.53(1)	$\text{S}_{(2)}\text{-C}_{(14)}\text{-C}_{(15)}$	111.9(6)
$\text{C}_{(14)}\text{-C}_{(15)}$	1.383(11)	$\text{C}_{(14)}\text{-C}_{(15)}\text{-C}_{(16)}$	110.3(8)
$\text{C}_{(15)}\text{-C}_{(16)}$	1.422(12)	$\text{C}_{(15)}\text{-C}_{(16)}\text{-C}_{(17)}$	112.3(9)
$\text{C}_{(16)}\text{-C}_{(17)}$	1.345(14)	$\text{S}_{(2)}\text{-C}_{(17)}\text{-C}_{(16)}$	114.2(7)

Центральный гетероцикл $\text{N}_{(1)}\text{C}_{(1-5)}$ неплоский (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости 0.07–0.31 Å) и имеет конформацию полукресла: атомы $\text{N}_{(1)}\text{C}_{(1-3)}$ копланарны в пределах 0.001 Å, а атомы $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(5)}$ выходят из этой плоскости на –0.47 и 0.23 Å. Торсионные углы в этом

гетероцикле ($N_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}$ 0.3, $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}$ 18.6, $C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}$ -45.6, $C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}N_{(1)}$ 55.8, $C_{(4)}C_{(5)}N_{(1)}C_{(1)}$ -38.6, $C_{(5)}N_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$ 10.5°) близки найденным в циклогексене и его производных [3].

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($U_{\text{экв}}$) в структуре 7e

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Cl _(1A) *	0.8697(3)	0.6176(2)	0.3717(3)	0.0898
Cl _(1B)	0.6238(8)	0.4422(7)	0.0406(7)	0.0988
S ₍₁₎	0.43073(14)	0.30844(15)	0.23798(16)	0.0590
S ₍₂₎	1.09186(17)	0.42822(19)	0.3163(2)	0.0823
F ₍₁₎	0.7779(5)	0.1584(4)	0.2213(5)	0.0884
F ₍₂₎	0.9035(4)	0.1841(4)	0.3654(5)	0.0862
F ₍₃₎	0.7660(4)	0.1078(3)	0.3744(5)	0.0943
O ₍₁₎	0.7722(5)	0.2889(4)	0.4559(4)	0.0671
O ₍₂₎	0.9340(4)	0.3890(5)	0.4285(5)	0.0740
N ₍₁₎	0.6335(5)	0.2597(5)	0.2999(5)	0.0522
N ₍₂₎	0.4729(6)	0.5657(5)	0.2201(7)	0.0739
C ₍₁₎	0.5661(5)	0.3348(5)	0.2704(5)	0.0436
C ₍₂₎	0.6012(5)	0.4237(5)	0.2641(5)	0.0431
C ₍₃₎	0.7181(5)	0.4476(5)	0.2889(5)	0.0439
C ₍₄₎	0.7809(5)	0.3553(5)	0.2829(5)	0.0443
C ₍₅₎	0.7458(6)	0.2733(5)	0.3431(6)	0.0523
C ₍₆₎	0.5281(6)	0.5011(6)	0.2399(6)	0.0546
C ₍₇₎	0.7417(5)	0.5222(5)	0.2098(5)	0.0531
C ₍₈₎	0.8107(6)	0.5961(6)	0.2434(6)	0.0834
C ₍₉₎	0.8373(7)	0.6566(6)	0.1701(9)	0.0927
C ₍₁₀₎	0.7892(9)	0.6428(7)	0.0631(9)	0.1196
C ₍₁₁₎	0.7193(9)	0.5709(7)	0.0265(6)	0.1115
C ₍₁₂₎	0.6988(6)	0.5127(5)	0.1009(6)	0.0991
C ₍₁₃₎	0.8984(6)	0.3792(5)	0.3292(7)	0.0547
C ₍₁₄₎	0.9644(5)	0.3900(5)	0.2599(7)	0.0527
C ₍₁₅₎	0.9420(6)	0.3741(6)	0.1496(7)	0.0663
C ₍₁₆₎	1.0325(9)	0.3935(8)	0.1149(9)	0.0914
C ₍₁₇₎	1.1151(8)	0.4238(7)	0.197(1)	0.0890
C ₍₁₈₎	0.7975(7)	0.1801(6)	0.3237(8)	0.0656
C ₍₁₉₎	0.4235(7)	0.2595(7)	0.3659(8)	0.0775
C ₍₂₀₎	0.4535(7)	0.3277(7)	0.4562(7)	0.0711
C ₍₂₁₎	0.546(1)	0.322(1)	0.5310(9)	0.1089
C ₍₂₂₎	0.3781(9)	0.403(1)	0.460(1)	0.1119
H ₍₁₎	0.605(7)	0.200(7)	0.306(7)	0.09(3)
H ₍₂₎	0.846(9)	0.326(8)	0.49(1)	0.13(4)

* Атом Cl₍₁₎ разупорядочен по двум позициям А и В с заселенностью 0.72 и 0.28 соответственно.

Отметим, что в родственных соединениях [4] вследствие $n(N_{(1)})-\pi^*(C_{(5)}=O)$ сопряжения центральный гетероцикл $N_{(1)}C_{(1-5)}$ заметно более уплощен по сравнению с рассматриваемым. "Угол скручивания" ψ (псевдоторсионный угол между связями $C_{(1)}-C_{(2)}$ и $C_{(4)}-C_{(5)}$ [3]) достигает 27.2° . В результате сопряжения между неподеленной электронной парой атома $N_{(1)}$ и π -системой связи $C_{(1)}=C_{(2)}$ межатомное расстояние $N_{(1)}-C_{(1)}$ $1.361(9)$ Å существенно укорочено по сравнению с интервалом значений $1.43-1.45$ Å, характерным для одинарных связей $N(sp^2)-C(sp^2)$ [5, 6]. Атомы водорода $H_{(3)}$ и $H_{(4)}$ являются *транс*-диаксиальными (торсионный угол $H_{(3)}C_{(3)}C_{(4)}H_{(4)}$ -170.8°). Значения торсионного угла $C_{(7)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(13)}$ 65 и 78° , длины связи $Cl_{(1A)}-C_{(8)}$ $1.638(7)$ и $Cl_{(1B)}-C_{(12)}$ $1.455(9)$ Å, валентных углов $Cl_{(1A)}-C_{(8)}-C_{(7)}$ $122.4(6)$ и $Cl_{(1B)}-C_{(12)}-C_{(7)}$ $129.2(7)^\circ$, $Cl_{(1A)}-C_{(8)}-C_{(9)}$ $115.8(6)$ и $Cl_{(1B)}-C_{(12)}-C_{(11)}$ $106.3(7)^\circ$ подтверждают существование двух конформационных изомеров А и В исследуемого соединения, образовавшихся в результате изначального вращения бензольного кольца вокруг одинарной связи $C_{(3)}-C_{(7)}$. Бензольное кольцо $C_{(7-12)}$ в молекуле **7e** развернуто относительно среднеквадратичной плоскости цикла $N_{(1)}C_{(1-5)}$ на 73.2° , группировки $S_{(2)}O_{(2)}C_{(13-17)}$ и $S_{(1)}C_{(1)}C_{(19)}$ образуют с центральным гетероциклом двугранные углы 85.2 и 58.6° . В свою очередь, система связей $C_{(19-22)}$ значительно развернута относительно группировки $S_{(1)}C_{(1)}C_{(19)}$ (соответствующий двугранный угол составляет 77.3°). Длины связей $S_{(1)}-C_{(1)}$ $1.753(7)$ и $S_{(1)}-C_{(13)}$ $1.815(9)$ Å и валентный угол $C_{(1)}-S_{(1)}-C_{(13)}$ $100.7(4)^\circ$ близки соответствующим значениям, найденным в молекулах известных тетрагидропиридинов [4]. Особенностью структуры соединения **7e** является достаточно прочная [7] внутримолекулярная водородная связь $O_{(1)}-H_{(2)}\cdots O_{(2)}$, замыкающая шестичленный цикл $C_{(4)}C_{(5)}O_{(1)}H_{(2)}O_{(2)}C_{(13)}$. Геометрические параметры этой связи следующие: $O_{(1)}\cdots O_{(2)}$ $2.668(9)$, $O_{(1)}-H_{(2)}$ $1.08(12)$, $O_{(2)}\cdots H_{(2)}$ $1.85(12)$ Å, $O_{(1)}H_{(2)}\cdots O_{(2)}$ $130(6)^\circ$ (среднестатистическое значение расстояния $O\cdots O$ для водородных связей типа $O-H\cdots O$ 2.72 Å [8]). В кристалле молекулы соединения **7e** посредством относительно слабых водородных связей $N_{(1)}-H_{(1)}\cdots N_{(2)}$ объединены в бесконечные цепи (рис. 2).

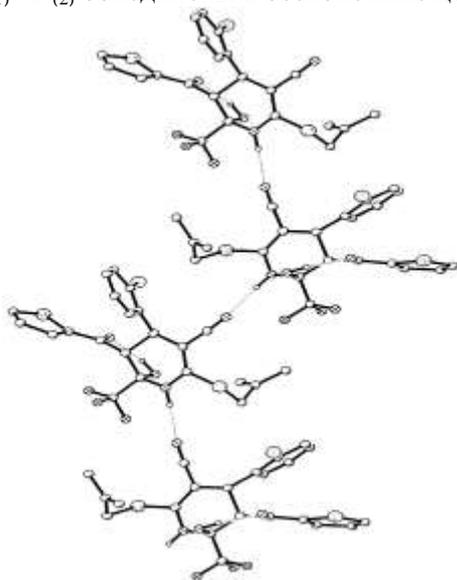


Рис. 2. Проекция bc кристаллической структуры **7e** (пунктирными линиями показаны водородные связи)

Основные геометрические параметры этих Н-связей: $N_{(1)}-H_{(1)}$ 0.93(9), $N_{(1)}\cdots N_{(2)}$ 3.043(9), $N_{(2)}\cdots H_{(1)}$ 2.13(9) Å, $N_{(1)}H_{(1)}\cdots O_{(1)}$ 167(6)° (типичное значение расстояния $N\cdots N$ для Н-связей типа $N-H\cdots N$ составляет 2.98 Å [8]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР записывали на приборах Bruker AM-300 (300 МГц) (для соединений **7a-c, h, i**) и Bruker WP-100 SY (100 МГц) (для **4, 7d-g**) в ДМСO-d₆ (внутренний стандарт ТМС). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент ацетон–гексан, 3 : 5).

4,5-транс-6-Гидрокси-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолат N-метилморфолина (4). К смеси 2.25 мл (20 ммоль) 2-хлорбензальдегида **1** и 3 капля N-метилморфолина в 30 мл этанола при 20 °С и перемешивании последовательно добавляют 2 г (20 ммоль) циантоацетамида **2**, через 5 мин – 4.44 г (20 ммоль) 2-теноилтрифторацетона **3** и еще 2.52 мл (25 ммоль) N-метилморфолина. Через 2 ч образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. Получают 9.94 г (91 %) соли **4**, т. пл. 168–170 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3195, 3330–3420 (N⁺H, NH, OH), 2175 (CN), 1620 (CO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 2.69 (3H, с, NMe); 3.03 (4H, м, CH₂NCH₂); 3.76 (4H, м, CH₂OCH₂); 4.20 (2/3H, уш. д., ³J = 12.2, 5-H_A); 4.50 (2/3H, уш. с, 4-H_B и 5-H_B); 4.81 (2/3H, уш. д., ³J = 12.2, 4-H_A); 7.10, 7.67 и 7.89 (9H, три м, Ar, Het, OH и NH) (сигнал N⁺H не проявляется в результате дейтерообмена). Найдено, %: С 50.82; Н 4.11; N 7.94; S 11.92. C₂₃H₂₃ClF₃N₃O₃S₂. Вычислено, %: С 50.59; Н 4.25; N 7.70; S 11.74.

4,5-транс-6-Гидрокси-2-R-метилтио-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин (7a-i). К суспензии 2.73 г (5 ммоль) соли **4** в 30 мл 80% этанола при перемешивании добавляют 2.8 мл (5 ммоль) 10% раствора КОН и через 5 мин 5 ммоль соответствующего галогенида **6**. Через 3 ч образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Характеристики соединений **7** представлены в табл. 1, 2.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 7e (0.21×0.33×0.38 мм) проведено при 18 °С на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (CuK α -излучение, отношение скоростей сканирования $\omega/2\theta = 1.2$, $\theta_{\max} = 60^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 15$, $-14 \leq l \leq 14$). Всего собрано 3741 отражений, из которых 3406 являются симметрически независимыми. Кристаллы соединения **7e** моноклинные, $a = 13.218(2)$, $b = 14.047(5)$, $c = 12.894(7)$ Å, $\beta = 107.10(3)^\circ$, $V = 2288.2$ Å³, $M = 498.97$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.45$ г/см³, $\mu = 35.97$ см⁻¹, пространственная группа P2₁/c. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [9]. В уточнении использовано 2195 отражений с $I > 4(I)$ (306 уточняемых параметра, число отражений на параметр 7.2). Положения большинства атомов Н рассчитаны геометрически, в расчет эти атомы были включены с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Только атомы H₍₁₎ и H₍₂₎, связанные соответственно с атомами N₍₁₎ и O₍₁₎, были выявлены объективно из разностного синтеза и уточнены изотропно. Учет поглощения в кристалле выполнен по методу азимутального сканирования [10]. При уточнении использована весовая схема Чебышева [11] с параметрами 2.50, -1.70, 1.07 и -1.30. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.076$ и $R_w = 0.085$, GOF = 1.079. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.74 и -0.92 е/Å³. Координаты атомов приведены в табл. 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *ДАН*, **352**, 636 (1997).
2. В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2123 (1998).
3. А. Н. Верещагин, *Успехи химии*, **52**, 1879 (1983).
4. С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов, В. Б. Литвинов, *ХГС*, 1076 (2001).
5. R. W. Alder, N. C. Goode, T. J. King, J. M. Mellor, B. W. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, No. 5, 173 (1976).
6. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta crystallogr. (B)*, **32**, 3216 (1976).
7. P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 909 (1994).
8. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta crystallogr. (B)*, **37**, 1363 (1981).
9. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *Crystals*. Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
10. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. Scott, F. S. Mathews, *Acta crystallogr. (A)*, **24**, 351 (1968).
11. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta crystallogr. (A)*, **35**, 698 (1979).

Луганский государственный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 91011, Украина
e-mail: kgb@lgpi.lugans.ua

Поступило в редакцию 18.05.99
После переработки 07.01.2000

^aИнститут органической химии
НАН Украины, Киев 253660

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