

В. Н. Нестеров, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов,
Ю. Т. Стручков

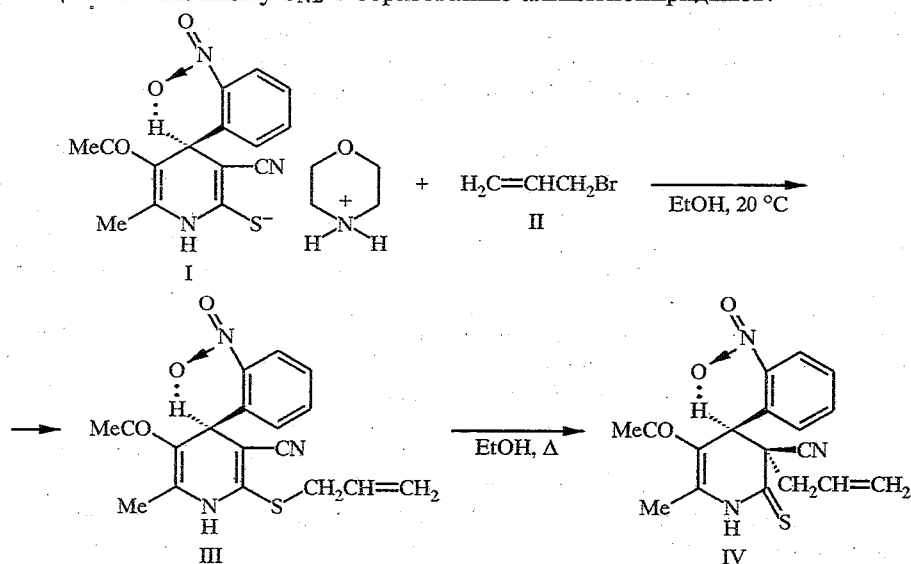
ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ [3.3]-СИГМАТРОПНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ *sp*-ИЗОМЕРА 2-АЛЛИЛТИО-5-АЦЕТИЛ-6-МЕТИЛ-4-(2-НИТРОФЕНИЛ)- 3-ЦИАНО-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА

Реакция *син*-перипланарного конформера (*sp*-изомер) 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолат морфолиния с бромистым аллилом протекает регио- и стереоселективно с образованием *sp*-изомера, замещенного 2-аллилтио-1,4-дигидропиридина. [3.3]-Сигматропная перегруппировка последнего приводит к *sp*-изомеру 3,4-*транс*-3-аллил-5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2(1H)-тиона.

Ранее была установлена региоселективность [3.3]-сигматропной перегруппировки замещенных 2-аллилтио(селено)-4-арил-3-циано-1,4-дигидропиридинов [1—4]. При нагревании в этаноле или без растворителя замещенные 2-аллилтио(селено)-4-арил-3-циано-1,4-дигидропиридины перегруппировывались в 3-аллил-4-арил-3-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2(1H)-тионы [1, 2]. Физико-химическими методами установлено, что [3.3]-сигматропная перегруппировка протекает стереоселективно с образованием *транс*-3-аллил-4-арил-3-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2(1H)-тионов [3, 4].

В настоящем сообщении мы исследовали атропоизомерию исходных соединений и конечного продукта [3.3]-сигматропной перегруппировки 2-аллилтио-5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3-циано-1,4-дигидропиридина.

Взаимодействием пиридин-2-тиолат морфолиния (I) с бромистым аллилом (II) в этаноле при 20 °С с выходом 87% получен 2-аллилтио-пиридин (III). Как было показано ранее, региоселективность реакций алкилирования солей 1,4-дигидропиридин-2-тиолатов определяется формально отрицательно заряженной серой [5, 6], что способствует протеканию реакции по механизму S_N2 и образованию алкилтиопиридинов.



Соединение III при непродолжительном кипячении в этаноле претерпевает [3.3]-сигматропную перегруппировку, приводящую к замещенному 3-аллилтетрагидропиридин-2(1H)-тиолату (IV).

Молекулы исходной соли I находятся в *син*-перипланарной конформации (*sp*-изомер), устойчивость которой обусловлена внутримолекулярными стерическими взаимодействиями объемных заместителей, а также внутримолекулярным невалентным контактом $C_{(4)}-H_{(4)}\dots O(NO_2)$, который был обнаружен при рентгеноструктурном исследовании этого соединения [5] и изучен другими физико-химическими методами [7]. При реакции алкилирования атропоизомерия не изменяется: замещенный 2-аллилтио-пиридин III остается в *sp*-изомерной форме. Не изменяется атропоизомерия и в результате [3.3]-сигматропной перегруппировки, так как соединение IV также является *sp*-изомером.

Данные физико-химического анализа подтверждают строение полученных продуктов III и IV. В ИК спектрах этих соединений присутствуют полосы поглощения группы NO_2 ($1352\text{--}1358$ и $1526\text{--}1530\text{ см}^{-1}$), а также валентных и деформационных колебаний группы NH (см. экспериментальную часть). Вследствие понижения электронного сопряжения полоса поглощения группы CN тетрагидропиридинтиона IV малоинтенсивна (2250 см^{-1}) по сравнению с частотой группы CN дигидропиридина III (2206 см^{-1}). В этом состоит характерная особенность ИК спектров продуктов [3.3]-сигматропной перегруппировки замещенных 3-цианопиридинов [1, 2, 7]. В спектрах ЯМР 1H сигнал протона 4-H претерпевает парамагнитный сдвиг на $0,4\text{--}1,0$ м. д. по сравнению с тетрагидропиридинами, содержащими в положении 4 заместитель C_6H_5 , $n\text{-}ClC_6H_4$ или $n\text{-}NO_2C_6H_4$, не образующий внутримолекулярной водородной связи [8]. Протоны заместителя $2\text{-}NO_2C_6H_4$ проявляются в виде характерного набора сигналов (см. экспериментальную часть). Однако по данным спектроскопии соединений III и IV трудно однозначно установить их атропоизомерию и решить вопрос о стереоселективности [3.3]-сигматропной перегруппировки. В связи с этим для более глубокого изучения строения продуктов III и IV был привлечен метод РСА.

На рис. 1 показан общий вид молекулы соединения III с длинами связей, валентные углы приведены в табл. 1. В этой молекуле 1,4-дигидропиридиновый гетероцикл имеет конформацию ванны, атомы $N_{(1)}$ и $C_{(4)}$ выходят из плоскости остальных атомов («дна ванны», плоского в пределах $\pm 0,012\text{ \AA}$) на $0,097$ и $0,305\text{ \AA}$ соответственно, что отвечает перегибу цикла по линиям $C_{(2)}\dots C_{(6)}$ на $8,5^\circ$, $C_{(3)}\dots C_{(5)}$ на $20,3^\circ$, $N_{(1)}\dots C_{(4)}$ на $18,3^\circ$, а сумма торсионных углов в цикле ($84,8^\circ$) несколько превышает соответствующее значение в нифедипине [9]. Аналогичная конформация гетероцикла установлена нами ранее [5] для молекулы соединения I, а также 2-аллилтио-6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридина (V) [3, 4].

Псевдоаксиальный *o*-нитрофенильный заместитель повернут относительно «дна ванны» гетероцикла на $91,1^\circ$ (в соединении I — на $75,6^\circ$), что вызвано вынужденными укороченными невалентными внутримолекулярными контактами $N_{(3)}\dots C_{(4)}$ $3,088(6)$, $C_{(3)}\dots C_{(15)}$ $2,969(6)$, $C_{(5)}\dots C_{(15)}$ $3,132(6)$, $C_{(8)}\dots C_{(10)}$ $3,210(6)$, $C_{(10)}\dots C_{(16)}$ $3,163(6)\text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов N и C $3,25\text{ \AA}$, удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода $3,40\text{ \AA}$ [10]), а разворот группы NO_2 относительно бензольного цикла равен $40,7^\circ$ (в соединении I — $31,6^\circ$). Как и в молекуле I, в молекуле III *o*-нитрофенильный заместитель ориентирован *син*-перипланарно относительно атома $H_{(4)}$ (торсионные углы $H_{(4)}C_{(4)}C_{(10)}C_{(11)}$ $9,3^\circ$, $C_{(4)}C_{(10)}C_{(11)}N_{(3)}$ $-3,0^\circ$, $C_{(10)}C_{(11)}N_{(3)}O_{(1)}$ $-40,8^\circ$), что приводит к укороченному невалентному контакту $O_{(1)}\dots C_{(4)}$ $2,967(5)\text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $3,22\text{ \AA}$ [10]), который может указывать на существование водородной связи $C-H\dots O$ [11, 12] с параметрами

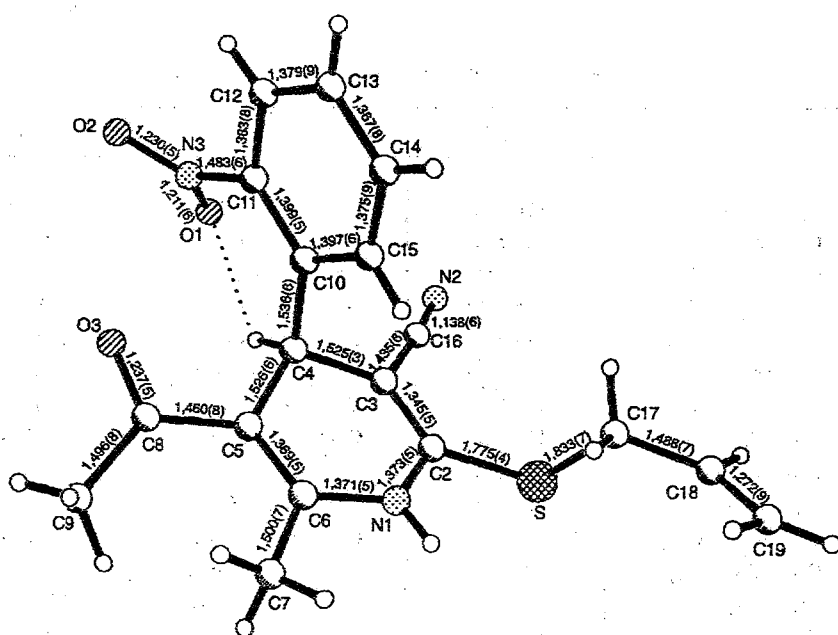


Рис. 1. Общий вид молекулы и длины связей соединения III

[C(4)—H(4) 0,97(6), H(4)...O(1) 2,27(3) Å, угол C(4)—H(4)...O(1) 128(2)°], совпадающими с установленными в молекуле I. Водородная связь препятствует вращению арильного заместителя вокруг связи C(4)—C(10) и способствует сохранению конформации молекулы в целом в химических реакциях (например, при получении соединения III из I).

В приблизительно плоском фрагменте C(6) = C(5)—C(8) = O(3) можно предположить сопряжение, которое приводит к некоторому перераспределению длин связей (удлинению двойных и укорочению одинарных) по сравнению со стандартными значениями [13] и сопоставимыми с установленными в структурах I и V.

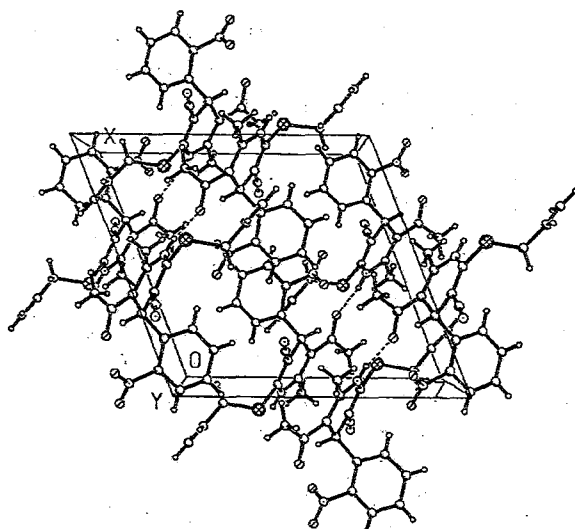


Рис. 2. Проекция ac кристаллической структуры соединения III (пунктирными линиями показаны межмолекулярные водородные связи N—H...O)

Таблица 1

Валентные углы ω (град.) в молекуле III

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—S—C(17)	100,3(2)	N(1)—C(6)—C(7)	112,6(3)
C(2)—N(1)—C(6)	122,6(3)	C(5)—C(6)—C(7)	127,2(4)
O(1)—N(3)—O(2)	124,2(4)	O(3)—C(8)—C(5)	117,5(4)
O(1)—N(3)—C(11)	118,7(3)	O(3)—C(8)—C(9)	118,1(4)
O(2)—N(3)—C(11)	117,1(4)	C(5)—C(8)—C(9)	124,2(4)
S—C(2)—N(1)	115,8(2)	C(4)—C(10)—C(11)	126,2(4)
S—C(2)—C(3)	124,0(3)	C(4)—C(10)—C(15)	118,3(3)
N(1)—C(2)—C(3)	120,1(3)	C(11)—C(10)—C(15)	115,5(4)
C(2)—C(3)—C(4)	121,5(3)	N(3)—C(11)—C(10)	121,8(4)
C(2)—C(3)—C(16)	121,9(3)	N(3)—C(11)—C(12)	115,4(4)
C(4)—C(3)—C(16)	116,4(3)	C(10)—C(11)—C(12)	122,8(4)
C(3)—C(4)—C(5)	109,8(3)	C(11)—C(12)—C(13)	119,1(5)
C(3)—C(4)—C(10)	109,6(3)	C(12)—C(13)—C(14)	120,0(7)
C(5)—C(4)—C(10)	111,3(3)	C(13)—C(14)—C(15)	120,3(5)
C(4)—C(5)—C(6)	120,1(3)	C(10)—C(15)—C(14)	122,3(4)
C(4)—C(5)—C(8)	113,8(3)	N(2)—C(16)—C(3)	175,0(4)
C(6)—C(5)—C(8)	126,0(4)	S—C(17)—C(18)	109,4(5)
N(1)—C(6)—C(5)	120,2(4)	C(17)—C(18)—C(19)	126,4(7)

Таблица 2

Валентные углы ω (град.) в молекуле IV

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—N(1)—C(6)	127,1(5)	N(1)—C(6)—C(7)	112,6(5)
O(1)—N(3)—O(2)	124,1(6)	C(5)—C(6)—C(7)	127,7(5)
O(1)—N(3)—C(11)	118,5(7)	O(3)—C(8)—C(5)	117,8(5)
O(2)—N(3)—C(11)	117,4(5)	O(3)—C(8)—C(9)	119,9(6)
S—C(2)—N(1)	122,3(4)	C(5)—C(8)—C(9)	122,2(6)
S—C(2)—C(3)	122,9(3)	C(4)—C(10)—C(11)	124,8(4)
N(1)—C(2)—C(3)	114,6(4)	C(4)—C(10)—C(15)	120,2(5)
C(2)—C(3)—C(4)	112,7(3)	C(11)—C(10)—C(15)	114,9(4)
C(2)—C(3)—C(16)	110,4(4)	N(3)—C(11)—C(10)	121,7(5)
C(4)—C(3)—C(16)	108,9(4)	N(3)—C(11)—C(12)	115,1(6)
C(2)—C(3)—C(17)	105,8(4)	C(10)—C(11)—C(12)	123,1(5)
C(4)—C(3)—C(17)	109,4(4)	C(11)—C(12)—C(13)	119,7(7)
C(16)—C(3)—C(17)	109,6(4)	C(12)—C(13)—C(14)	119,7(6)
C(3)—C(4)—C(5)	110,2(4)	C(13)—C(14)—C(15)	120,7(6)
C(3)—C(4)—C(10)	113,9(4)	C(10)—C(15)—C(14)	121,8(6)
C(5)—C(4)—C(10)	111,8(3)	N(2)—C(16)—C(3)	174,6(6)
C(4)—C(5)—C(6)	119,3(4)	C(3)—C(17)—C(18)	116,3(7)
C(4)—C(5)—C(8)	114,0(5)	C(3)—C(17)—C(18a)	121,6(8)
C(6)—C(5)—C(8)	126,6(4)	C(17)—C(18)—C(19)	133,3(14)
N(1)—C(6)—C(5)	119,6(4)	C(17)—C(18a)—C(19a)	125,7(23)

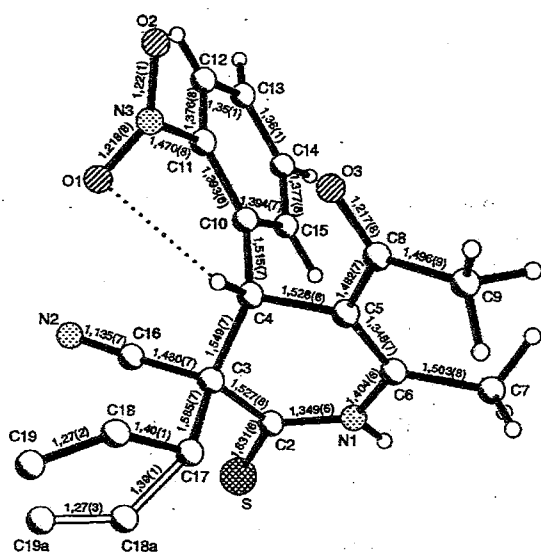


Рис. 3. Общий вид молекулы и длины связей соединения IV

Следует отметить, что в молекуле III карбонильная группа $C(8) = O(3)$ имеет *транс*-ориентацию относительно двойной связи $C(5) = C(6)$ (торсионный угол $C(6)C(5)C(8)O(3)$ $164,1^\circ$), в то время как в молекуле I она *цис*-ориентирована, что приводит к контакту с соседней группой CH_3 с образованием водородной связи $C(7) \cdots H \cdots O(3)$.

В соединении III конформация аллильного заместителя (торсионные углы $C(2)SC(17)C(18)$ $169,2^\circ$ и $SC(17)C(18)C(19)$ $-121,6^\circ$) исключает возможность существования в кристалле контактов (как внутри-, так и межмолекулярных) между атомами $C(19)$ и $C(3)$ на расстоянии $4,0 \text{ \AA}$ (внутримолекулярное расстояние $C(3) \cdots C(19)$ $6,111(7) \text{ \AA}$, межмолекулярное — $5,708(7) \text{ \AA}$), а следовательно, и возможность протекания твердофазной аллильной перегруппировки, которую мы наблюдали для соединения V.

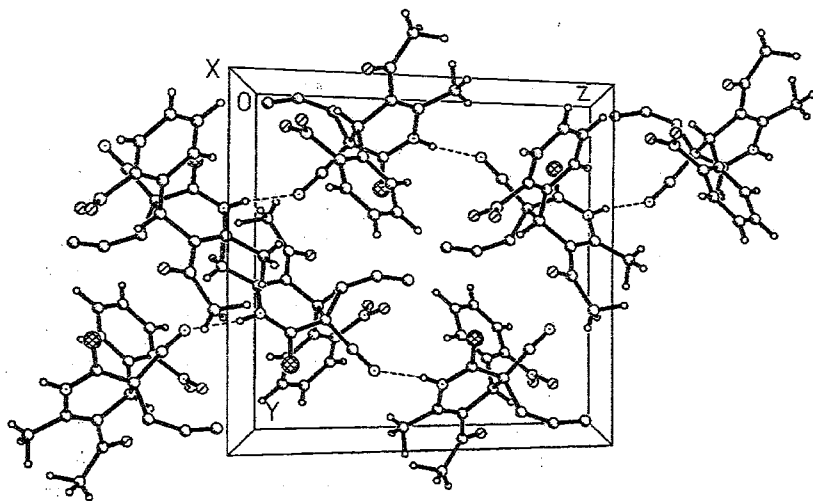


Рис. 4. Проекция *bc* кристаллической структуры соединения IV (пунктирными линиями показаны межмолекулярные водородные связи $N-H \cdots N$)

В кристалле межмолекулярные водородные связи $N_{(1)}-H_{(1)}\dots O_{(3)}$ ($0,5 + x, -0,5 - y, 0,5 + z$), $[N_{(1)}\dots O_{(3)} 2,813(5), N_{(1)}-H_{(1)} 0,85(4), H_{(1)}\dots O_{(3)} 1,99(4) \text{ \AA}, \text{ угол } N_{(1)}-H_{(1)}\dots O_{(3)} 163(2)^\circ]$ объединяют молекулы III в цепочки вдоль направления (101) (рис. 2).

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$, для H — $\times 10^3$) в молекуле III

Атом	x	y	z
S	5921(1)	402(1)	2483(1)
O(1)	825(3)	-132(3)	-1653(3)
O(2)	-423(3)	-1486(4)	-2053(3)
O(3)	2137(3)	-2452(3)	-1727(2)
N(1)	5354(3)	-1568(3)	1467(3)
N(2)	3072(4)	1800(3)	580(4)
N(3)	406(3)	-955(4)	-1407(3)
C(2)	4960(3)	-497(3)	1470(3)
C(3)	3914(3)	-180(3)	721(3)
C(4)	3083(3)	-1015(3)	-69(3)
C(5)	3779(3)	-2026(3)	-194(3)
C(6)	4826(3)	-2297(3)	623(3)
C(7)	5508(5)	-3360(4)	740(5)
C(8)	3186(4)	-2663(3)	-1197(3)
C(9)	3783(5)	-3503(5)	-1656(5)
C(10)	2117(3)	-1353(3)	353(3)
C(11)	904(4)	-1351(4)	-254(3)
C(12)	88(5)	-1718(5)	171(5)
C(13)	477(5)	-2084(5)	1243(5)
C(14)	1656(6)	-2096(5)	1866(4)
C(15)	2458(5)	-1750(4)	1427(4)
C(16)	3483(4)	937(4)	678(3)
C(17)	5689(6)	-106(6)	3705(4)
C(18)	6590(5)	392(6)	4705(4)
C(19)	7329(8)	-138(8)	5506(6)
H(1)	599(4)	-176(3)	199(3)
H(4)	273(3)	-68(3)	-79(3)
H(7a)	600(5)	-350(5)	148(5)
H(7b)	505(5)	-401(5)	51(4)
H(7c)	599(5)	-337(5)	35(5)
H(9a)	331(5)	-357(5)	-242(5)
H(9b)	463(5)	-334(4)	-149(4)
H(9c)	376(4)	-416(4)	-129(4)
H(12)	-68(4)	-168(4)	-29(4)
H(13)	-9(5)	-231(5)	151(4)
H(14)	192(4)	-234(4)	259(4)
H(15)	324(4)	-183(3)	184(3)
H(17a)	573(5)	-91(5)	374(4)
H(17b)	491(5)	8(4)	363(4)
H(18)	663(6)	131(7)	480(6)
H(19a)	720(7)	-95(7)	534(6)
H(19b)	792(6)	17(6)	616(6)

Таблица 4

Координаты атомов ($\times 10^4$, для H — $\times 10^3$) в молекуле IV

Атом	x	y	z
S	3997(2)	2146(2)	8677(1)
O(1)	7719(6)	3658(5)	6254(3)
O(2)	9949(6)	3716(4)	6771(4)
O(3)	9026(4)	5204(3)	8396(3)
N(1)	5852(4)	3541(3)	9582(3)
N(2)	5122(5)	1906(4)	6483(3)
N(3)	8857(7)	3431(4)	6846(4)
C(2)	5175(5)	3015(4)	8735(4)
C(3)	5505(5)	3369(4)	7819(3)
C(4)	7019(5)	3750(4)	8088(3)
C(5)	7397(5)	4482(4)	8985(3)
C(6)	6860(5)	4313(4)	9711(3)
C(7)	7234(8)	4849(6)	10707(5)
C(8)	8386(5)	5310(4)	8965(4)
C(9)	8555(9)	6279(5)	9574(6)
C(10)	8067(5)	2883(3)	8245(3)
C(11)	8936(5)	2749(4)	7691(4)
C(12)	9902(7)	1967(5)	7873(5)
C(13)	10018(7)	1274(5)	8609(5)
C(14)	9200(7)	1370(5)	9179(5)
C(15)	8252(6)	2164(4)	9011(4)
C(16)	5256(5)	2516(4)	7083(4)
C(17)	4475(7)	4297(5)	7350(4)
C(18)	4407(12)	4631(8)	6402(8)
C(18a)	3128(12)	4123(13)	6707(15)
C(19)	3509(20)	4524(19)	5535(11)
C(19a)	2701(39)	4211(29)	5758(12)
H(1)	567(4)	334(3)	1010(3)
H(4)	703(4)	415(3)	756(3)
H(7a)	827(7)	509(5)	1103(4)
H(7b)	686(9)	561(7)	1064(6)
H(7c)	697(5)	452(4)	1106(4)
H(9a)	900(7)	677(6)	937(5)
H(9b)	776(8)	649(6)	972(5)
H(9c)	913(6)	613(5)	1041(5)
H(12)	1038(5)	196(4)	750(4)
H(13)	1059(5)	74(4)	869(4)
H(14)	926(4)	88(4)	974(3)
H(15)	768(5)	223(4)	943(3)

Рентгеноструктурным исследованием изучено также строение соединения IV. На рис. 3 показан общий вид его молекулы с длинами связей, валентные углы приведены в табл. 2.

Тетрагидропиридиновый гетероцикл в молекуле IV имеет конформацию искаженного полукресла: атомы C(3) и C(4) отклоняются в разные стороны

на 0,294 и -0,326 Å соответственно от плоскости, проведенной через остальные атомы цикла C(2), N(1), C(6), C(5) (отклонение этих атомов от средней плоскости $\pm 0,030$ Å). Аналогичная конформация цикла установлена нами ранее [3, 4] в 3-аллил-6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тионе (VI).

o-Нитрофенильный заместитель в молекуле IV повернут относительно плоской части гетероцикла на $95,2^\circ$ (торсионный угол C(5)C(4)C(10)C(15) равен $63,5^\circ$), что связано с наличием вынужденных укороченных невалентных внутримолекулярных контактов N(3)...C(4) 3,032(8), C(2)...C(10) 3,287(8), C(2)...C(15) 3,241(8), C(3)...C(15) 3,155(8), C(5)...C(15) 3,112(8), C(6)...C(10) 3,332(8), C(8)...C(10) 3,274(8) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов N и C 3,25 Å, удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода 3,40 Å [10]). Разворот группы NO₂ относительно бензольного цикла равен $44,1^\circ$. Как и в рассмотренных выше молекулах, в IV сохраняется, с одной стороны, *син*-периплланарная ориентация o-нитрофенильного заместителя относительно атома Н(4) (торсионные углы Н(4)C(4)C(10)C(11) $1,9^\circ$, C(4)C(10)C(11)N(3) $-3,2^\circ$, C(10)C(11)N(3)O(1) $-43,8^\circ$), а с другой — водородная связь с параметрами C(4)...O(1) 2,943(8), C(4)—Н(4) 0,92(4), Н(4)...O(1) 2,30(4) Å, угол C(4)—Н(4)...O(1) $127(3)^\circ$.

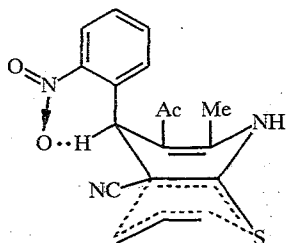
Аллильный заместитель находится в *транс*-положении относительно арильного заместителя (торсионный угол C(17)C(3)C(4)C(10) равен $-162,5^\circ$). Таким образом, при перегруппировке соединения III атака атома C(3) терминальным атомом C(19) происходит только с противоположной стороны с образованием одного изомера продукта IV.

Следует отметить, что в результате превращения III $\rightarrow$ IV не изменяется и ориентация фрагмента C(6)=C(5)—C(8)=O(3) (торсионный угол C(6)C(5)C(8)O(3) равен $162,1^\circ$).

В молекуле IV длина связи C(2) = S 1,636(6) Å существенно меньше значений сопряженной кратной связи C=S 1,660(4) и 1,666(5) Å, установленных нами в замещенных пиридин-2(1H)-тионах [14, 15], и совпадает с установленной в тионе VI 1,626(3) Å.

В кристалле соединения IV межмолекулярные водородные связи N(1)—Н(1)...N(2) ($x, 0,5 - y, 0,5 + z$) [N(1)...N(2) 3,105(7), N(1)—Н(1) 0,87(5), Н(1)...N(2) 2,25(5) Å, угол N(1)—Н(1)...N(2) $170,3^\circ$] объединяют его молекулы в цепочки, параллельные плоскости *bc* (рис. 4).

На основании полученных результатов отметим, что [3.3]-сигматропная перегруппировка протекает только со стороны «дна ванны» 1,4-дигидропиридинового цикла, например как экзопроцесс через интермедиат (VII).



VII

Вероятно, в переходном состоянии VII сохраняется *син*-периплланарное расположение псевдоаксиального заместителя 2-NO₂C₆H₄, что способствует образованию *транс*-изомера. Таким образом, регио- и стереоселективность этой реакции определяются конформацией 1,4-дигидропиридинового цикла и стерическими эффектами заместителей, связанных с ним.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование соединений III и IV. Кристаллы соединения III (M 355,41) моноклинные, при 20 °C: $a = 12,235(2)$, $b = 12,004(3)$, $c = 13,123(4)$ Å, $\beta = 111,86(2)^\circ$, $V = 1789(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,320$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/п.

Кристаллы соединения IV (M 355,14) моноклинные, при 20 °C: $a = 10,285(2)$, $b = 12,896(3)$, $c = 14,249(4)$ Å, $\beta = 110,27(2)^\circ$, $V = 1773(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,332$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/с.

Параметры ячеек и интенсивности 3652 (2955 для соединения IV) независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC $\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$. Структуры расписаны прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 2407 (2093) отражениям с $I > 3\sigma(I)$. В соединении IV атомы C(18) и C(19) разупорядочены по двум положениям, что связано с поворотом вокруг связи C(3)—C(17). Соотношение заселенностей положения C(18), C(19) и C(18a), C(19a), согласно уточнению МНК, равно 0,60 и 0,40 соответственно. Все атомы водорода (кроме связанных с атомами C(18), C(18a), C(19), C(19a) в молекуле IV) объективно выявлены разностным Фурье-синтезом и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости: в соединении III $R = 0,058$ и $R_w = 0,058$; в соединении IV $R = 0,074$ и $R_w = 0,074$. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [16] (версия PC). Координаты атомов даны в табл. 3 и 4 (тепловые параметры атомов можно получить у авторов).

ИК спектры синтезированных соединений записаны на приборе Perkin-Elmer 457 в таблетках KBr. Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker WM-250, растворитель ДМСО- d_6 . Исходный пиридинтиолат морфологии I синтезирован по методике работы [5].

2-Аллилтио-5-ацетил-6-метил-4-(*o*-нитрофенил)-3-циано-1,4-дигидропиридин (III). Перемешивают при 20 °C в течение 8 ч 4,02 г (10 ммоль) соли I и 1,21 г (10 ммоль) бромистого аллила II в 40 мл этанола. После разбавления реакционной смеси 10 мл воды осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и гексаном. Получают 2,56 г (72%) соединения III. Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} 170\text{--}173^\circ\text{C}$ (из бензола). ИК спектр: 1358, 1530 (NO₂), 1616 (C=O, NH), 2206 (C≡N), 3240, 3330, 3448 (NH) см⁻¹. Спектр ПМР: 2,12 (1H, с, CH₃); 2,37 (1H, с, CH₃); 3,65...3,72 (2H, м, CH₂S); 5,25 (1H, с, 4-H_{Het}); 5,06 (1H, д, ³J = 9,5 Гц, *цис*-H в CH₂); 5,09 (1H, д, ³J = 18,5 Гц, *транс*-H в CH₂); 5,3 (1H, м, CH=CH₂); 7,41 (1H, т, ³J = 8,2 Гц, 4-H_{Ar}); 7,46 (1H, д, ³J = 8,0 Гц, 6-H_{Ar}); 7,66 (1H, т, ³J = 8,0 Гц, 5-H_{Ar}); 7,81 (1H, д, ³J = 8,0 Гц, 3-H_{Ar}); 9,57 м.д. (1H, с, NH). Найдено, %: C 60,83, H 4,82, N 11,83, S 9,02. C₁₈H₁₇N₃O₃S. Вычислено, %: C 60,72, H 4,70, N 11,71, S 8,96.

3-Аллил-5-ацетил-6-метил-4-(*o*-нитрофенил)-3-циано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2(1H)-тион (IV). Кипятят 4 ч 1,78 г (5 ммоль) соединения III в 20 мл этанола. Реакционную смесь выдерживают далее при 20 °C в течение 24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Получают 1,51 г (85%) продукта IV. Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} 210\text{--}213^\circ\text{C}$ (из этанола). ИК спектр: 1352, 1526 (NO₂), 1636 (δNH), 2250 (C≡N), 3324, 3340 (NH) см⁻¹. Спектр ПМР: 2,19 (3H, с, CH₃); 2,42 (3H, с, CH₃); 2,68 (2H, д, CH₂); 5,20 (1H, с, 4-H_{Het}); 5,23 (1H, д, ³J = 17,0 Гц, *транс*-H в CH₂); 5,34 (1H, д, ³J = 9,5 Гц, *цис*-H в CH₂); 5,89 (1H, м, CH=CH₂); 7,19 (1H, д, ³J = 7,5 Гц, 6-H_{Ar}); 7,56 (1H, т, ³J = 7,2 Гц, 4-H_{Ar}); 7,69 (1H, т, ³J = 8,5 Гц, 5-H_{Ar}); 8,03 (1H, д, ³J = 8,5 Гц, 3-H_{Ar}); 12,5 (1H, с, NH). Найдено, %: C 60,82, H 4,81, N 11,82, S 9,01. C₁₈H₁₇N₃O₃S. Вычислено, %: C 60,73, H 4,76, N 11,77, S 8,98.

Рентгеноструктурное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-08338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестопалов А. М., Гончаренко М. П., Литвинов В. П., Шаранин Ю. А. // ДАН. — 1990. — Т. 314. — С. 1427.
2. Литвинов В. П., Шаранин Ю. А., Гончаренко М. П., Дяченко В. Д., Шестопалов А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 8. — С. 1888.
3. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Шаранин Ю. А., Гончаренко М. П., Дяченко В. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 2. — С. 521.

4. T. P. E. *auf der Heyde*, Burgi H.-B., Shklover V. E. // *Acta crystallogr.* — 1991. — Vol. C47. — P. 566.
5. Nesterov V. N., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M., Rodinovskaya L. A. // *Acta crystallogr.* — 1985. — Vol. C41. — P. 1191.
6. Shestopalov A. M., Bogomolova O. P., Rodinovskaya L. A., Litvinov V. P., Bujnicki B., Mikolajczyk M., Nesterov V. N., Struchkov Yu. T. // *Heteroatom Chem.* — 1993. — Vol. 4. — P. 593.
7. Родиновская Л. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П. // *ДАН.* — 1993. — Т. 330. — № 5. — С. 597.
8. Родиновская Л. А. Дис...д-ра хим. наук. — М., 1994.
9. Mehdi S., Ravikumar K. // *Acta crystallogr.* 1992. — Vol. C48. — 1627.
10. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* — 1966. — Vol. 70. — P. 3006.
11. Berkovitch-Yellin L., Leiserowitz L. // *Acta crystallogr.* — 1984. — Vol. B40. — P. 159.
12. Desiraju G. R. // *Accounts Chem. Res.* — 1991. — Vol. 29. — P. 290.
13. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* — 1987. — P. 1.
14. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Родиновская Л. А., Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Промоненков В. К., Литвинов В. П. // *ЖОрХ.* — 1986. — Т. 22. — С. 2600.
15. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Нестеров В. Н., Меленчук С. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // *ЖОрХ.* — 1989. — Т. 25. — С. 622.
16. Robinson W., Sheldrick G. M. // *Crystallographic computing. Techniques and new technologies.* — Oxford: Oxford Univ. Press, 1988. — P. 366.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813

Поступило в редакцию 22.07.96

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913