

И. Г. Дмитриева*, Л. В. Дядюченко, В. Д. Стрелков^а,
Е. А. Кайгородова^б

СИНТЕЗ

4,6-ДИМЕТИЛ-5-R-3-ЦИАНОПИРИДИН-2-СУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ И N-ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФОНИЛАМИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

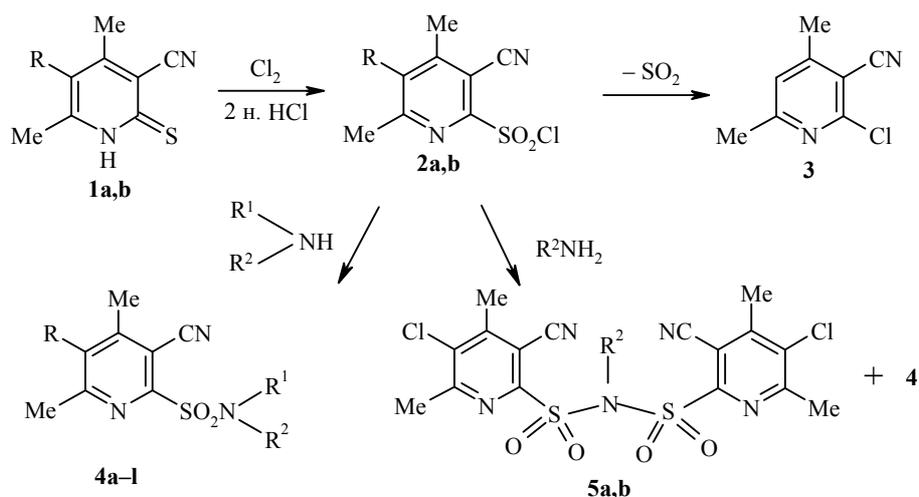
Окислительным хлорированием 3-цианопиридин(1H)-2-тионов синтезированы соответствующие 3-цианопиридин-2-сульфонилхлориды. Установлено, что 4,6-ди-метил-3-цианопиридин-2-сульфонилхлорид на стадии выделения элиминирует молекулу SO₂. N-Замещенные сульфониламиды на основе последнего получены взаимодействием сырого сульфонилхлорида с аминами в водной среде.

Ключевые слова: сульфониламиды, сульфонилхлориды, окислительное хлорирование, синтез, элиминирование.

Арил- и гетерилсульфиламиды обладают разнообразной биологической активностью, в том числе фармакологической [1, 2], гербицидной [3] и фунгицидной [4]. С целью расширения спектра биологически активных веществ нами была предпринята попытка синтеза новых пиридил-2-сульфонилхлоридов и N-замещенных сульфониламидов на их основе. Одним из распространенных способов получения ароматических сульфонилхлоридов является окислительное хлорирование соответствующих меркаптопроизводных [5]. В качестве исходных соединений нами использованы 3-цианопиридин(1H)-2-тионы **1a,b**, синтез которых описан в работе [6].

Окислительное хлорирование осуществляли в среде 2 н. раствора HCl в интервале от –3 до 0 °С. При этом 4,6-диметил-5-хлор-2(1H)-пиридинтион (**1a**) гладко и с хорошим выходом (85% теор.) дает соответствующий пиридин-2-сульфонилхлорид **2a**. 4,6-Диметил-2(1H)пиридинтион (**1b**) в процессе реакции также образует целевой сульфонилхлорид **2b**. Однако его дальнейшее поведение весьма необычно: на стадии высушивания (температура комнатная, давление атмосферное или 5–10 мм рт. ст.; либо отгонка растворителя из осушенной вытяжки продукта) последний элиминирует молекулу SO₂, как бы "вскипая" при этом. В результате образуется 4,6-диметил-2-хлорникотинонитрил (**3**).

Чтобы избежать разложения сульфонилхлорида **2b**, сырой продукт немедленно использовали в реакциях с аминами. Для этого к водной суспензии **2b** при температуре 8–10 °С прибавляли по каплям раствор соответствующего амина в ацетоне и после 2–4 ч перемешивания выделяли сульфониламиды **4h-1** с довольно высокими выходами (64–74%), следовательно в данных условиях сульфонилхлорид **2b** не успевает гидролизаться.



1, 2 a R = Cl, **b** R = H; **4 a–g** R = Cl; **a** R¹ = H, R² = 2-этилфенил; **b** R¹ = H, R² = 4-метил-3-хлорфенил; **c** R¹ = H, R² = фурфурил; **d** R¹ = H, R² = 4-хлорбензил; **e** R¹ = Et, R² = Ph; **f** R¹R² = (CH₂CH₂)₂CHMe; **g** R¹R² = (CH₂CH₂)₂O; **h–l** R = H, **h** R¹ = H, R² = 2-этилфенил; **i** R¹ = H, R² = циклогексил; **j** R¹ = H, R² = изопропил; **k** R¹ = R² = аллил; **l** R¹ = Me, R² = Ph; **5 a** R² = 2-этилфенил, **b** R² = 4-метил-3-хлорфенил

Сульфонилхлорид **2a** в отличие от соединения **2b** достаточно стабилен, поэтому после сушки и очистки его подвергали взаимодействию с аминами в традиционных условиях, а именно, синтез сульфониламидов **4a–g** осуществляли в среде безводного бензола в присутствии Et₃N. Оказалось, что реакция **2a** с первичными аминами протекает неоднозначно. В случае прибавления первичного амина к раствору сульфонилхлорида **2a** наряду с целевыми сульфониламидами **4a,b** образуются биссульфониламины **5a,b**. Найдены условия, позволяющие исключить протекание параллельной конкурирующей реакции, для этого раствор сульфонилхлорида **2a** прибавляли по каплям к раствору первичного амина при температуре 10–15 °С.

Результаты элементного анализа приведены в табл. 1. Структура синтезированных соединений подтверждена совокупностью ИК, ЯМР ¹H и масс-спектров (табл. 2, 3, экспериментальная часть).

Спектр ЯМР ¹H сульфонилхлорида **2a** содержит только сигналы двух метильных групп пиридина при 2.80 и 2.85 м. д. В масс-спектре имеется группа пиков молекулярного иона с относительной интенсивностью 15%. Для первичной фрагментации наблюдаются два направления: элиминирование группы SO₂ и потеря группы SO₂Cl, причем доля последнего фрагмента в полном ионном токе является максимальной. Для вторичной диссоциативной ионизации характерна потеря групп HCN, Cl и др.

Сульфонилхлорид **2b** охарактеризован N-замещенными сульфониламидами **4h–l**, полученными на его основе. В ИК спектрах сульфонил-

амидов **4a–l** наблюдаются две характеристические полосы поглощения в областях 1134–1157 и 1358–1377 см⁻¹, что соответствует симметрическим и асимметрическим колебаниям группы SO₂, а также полоса поглощения цианогруппы при 2222–2231 см⁻¹ [7]. Спектры ЯМР ¹H соединений **4a–l** содержат все необходимые сигналы (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства синтезированных соединений

Со-единение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		C	H	N	S		
2a	C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	36.41	2.33	10.20	11.88	79–80 (гексан)	85
		36.24	2.28	10.57	12.09		
3	C ₈ H ₇ ClN ₂	57.82	4.38	17.01	—	95–96 (гексан)	81
		57.67	4.23	16.81			
4a	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ S	55.12	4.65	11.88	9.24	181–182 (EtOAc)	71
		54.93	4.61	12.01	9.17		
4b	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂ S	48.80	3.47	11.11	8.89	198–200 (EtOH)	66
		48.66	3.54	11.35	8.66		
4c	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ S	48.59	3.86	13.01	10.03	138–139 (гексан + + EtOAc)	69
		47.93	3.71	12.90	9.84		
4d	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂ S	48.41	3.31	11.18	8.74	179–180 (EtOAc)	56
		48.66	3.54	11.35	8.66		
4e	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ S	54.68	4.39	12.29	8.93	129–131 (цикло- гексан)	69
		54.93	4.61	12.01	9.17		
4f	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ S	51.02	5.67	12.56	9.61	106–107 (гексан)	88
		51.29	5.53	12.82	9.78		
4g	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ S	45.83	4.26	13.12	10.22	154–156 (гексан + + EtOAc)	76
		45.64	4.47	13.31	10.15		
4h	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	61.17	5.62	13.18	10.34	147–148 (гексан + + EtOAc)	66
		60.93	5.43	13.32	10.17		
4i	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	57.12	6.41	14.17	11.08	151–152 (гексан + + EtOAc)	74
		57.31	6.53	14.32	10.93		
4j	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	51.89	5.64	16.72	12.43	98–100 (гексан)	72
		52.16	5.97	16.59	12.66		
4k	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	57.58	5.69	14.57	11.14	52–53 (гексан)	70
		57.71	5.88	14.42	11.00		
4l	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	59.51	5.16	13.71	10.39	111–112 (цикло- гексан)	64
		59.78	5.02	13.94	10.64		
5a	C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ O ₄ S ₂	50.02	3.60	12.23	10.89	248–251 (EtOH + + ДМФА)	56
		49.83	3.66	12.11	11.09		
5b	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₃ N ₅ O ₄ S ₂	46.64	3.19	11.37	11.04	262–265 (EtOH + + ДМФА)	44
		46.13	3.03	11.69	10.71		

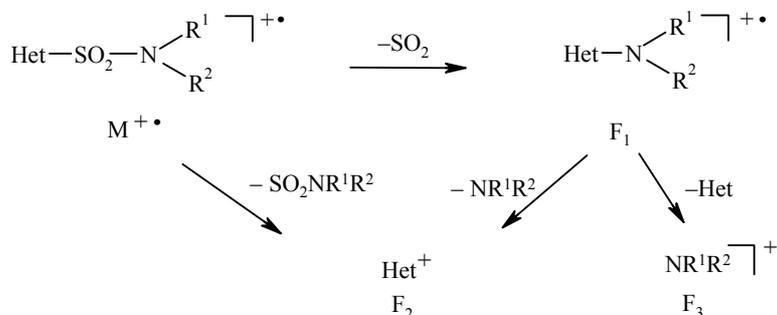
Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H соединений 2–5

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
2a	2.85 (3H, c, 6-CH ₃); 2.80 (3H, c, 4-CH ₃)
3	7.45 (1H, c, H-5); 2.62 (3H, c, 6-CH ₃); 2.55 (3H, c, 4-CH ₃)
4a	7.78 (1H, уш. с, NH); 7.62–7.30 (4H, м, Ar); 3.00 (3H, c, 6-CH ₃); 2.85 (3H, c, 4-CH ₃); 2.62 (2H, к, $J = 7.6$, CH ₂ CH ₃); 1.22 (3H, т, $J = 7.6$, CH ₂ CH ₃)
4b	8.02 (1H, уш. с, NH); 7.89 (1H, c, H-2 Ar); 7.64 (1H, д, $J = 8.3$, H-5 Ar); 7.55 (1H, д, $J = 8.3$, H-6 Ar); 2.94 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.82 (3H, c, 4-CH ₃ Py); 2.35 (3H, c, 4-CH ₃ Ar)
4c	8.85 (1H, c, NH), кольцо фурана: 7.45 (1H, д, $J_{5,4} = 1.8$, H-5); 6.30 (1H, д, д, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{5,4} = 1.8$, H-4); 6.20 (1H, д, $J_{3,4} = 3.5$, H-3); 4.27 (2H, c, CH ₂); 2.65 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.60 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
4d	8.70 (1H, уш. с, NH); 7.32–7.21 (4H, м, Ar); 4.25 (2H, c, CH ₂); 2.85 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.75 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
4e	7.41–7.30 (5H, м, Ar); 3.95 (2H, к, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 2.80 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.65 (3H, c, 4-CH ₃ Py); 1.15 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃)
4f	3.84 (1H, м, CH ₂ пиперидин.); 3.01 (1H, м, CH ₂ пиперидин.); 2.72 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.62 (3H, c, 4-CH ₃ Py); 1.75 (1H, м, CH ₂ пиперидин.); 1.62 (1H, м, CH ₂ пиперидин.); 1.30 (1H, м, CH пиперидин.); 1.02 (3H, м, CH ₃)
4g	3.73 (4H, м, OCH ₂); 3.43 (4H, м, NCH ₂); 2.78 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.70 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
4h	10.24 (1H, уш. с, NH); 7.70 (1H, c, H-5 Py); 7.24–7.05 (4H, м, Ar); 2.66 (2H, к, $J = 7.5$, CH ₂ CH ₃); 2.60 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.55 (3H, c, 4-CH ₃ Py); 1.08 (3H, т, $J = 7.5$, CH ₂ CH ₃)
4i	8.30 (1H, уш. с, NH); 7.65 (1H, c, H-5), кольцо циклогексана: 3.18 (1H, м, CHN); 1.81 (2H, м, He-2,6); 1.75 (3H, м, He-3,4,5); 1.48 (2H, м, Ha-2,6); 1.21 (1H, м, Ha-4); 1.10 (2H, м, Ha-3,5); 2.62 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.55 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
4j	8.18 (1H, д, $J = 6.8$, NH); 7.66 (1H, c, H-5); 3.52 (1H, м, CH(CH ₃) ₂); 2.60 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.55 (3H, c, 4-CH ₃ Py); 1.12 (6H, д, $J = 6.8$, CH(CH ₃) ₂)
4k	7.69 (1H, c, H-5); 5.77 (2H, д. д. д, $J = 15.0$, $J = 11.0$, $J = 17.0$, CH ₂ CH=CH ₂); 5.26–5.15 (4H, м, CH ₂ CH=CH ₂); 3.93 (4H, д, $J = 4.8$, CH ₂ CH=CH ₂); 2.62 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.57 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
4l	7.72 (1H, c, H-5); 7.40–7.25 (5H, м, Ar); 3.48 (3H, c, N-CH ₃); 2.68 (3H, c, 6-CH ₃ Py); 2.57 (3H, c, 4-CH ₃ Py)
5a	7.55–7.25 (4H, м, Ar); 2.92 (2H, к, $J = 7.6$, CH ₂ CH ₃); 2.75 (6H, c, 6-CH ₃ Py); 2.70 (6H, c, 4-CH ₃ Py); 1.22 (3H, т, $J = 7.6$, CH ₂ CH ₃)
5b	7.82 (1H, c, H-2 Ar); 7.60 (1H, д, $J = 8.3$, H-5 Ar); 7.51 (1H, д, $J = 8.3$, H-6 Ar); 7.82–7.51 (3H, м, Ar); 2.82 (6H, c, 6-CH ₃ Py); 2.72 (6H, c, 4-CH ₃ Py); 2.41 (3H, c, 4-CH ₃ Ar)

Молекулярные ионы сульфониламидов **4a–l** весьма нестабильны. У большинства соединений интенсивность пиков молекулярных ионов

составляет 2–5% и лишь в единичных случаях 10 (**4a**) и 23% (**4i**). В масс-спектрах сульфонамидов **4b,c,g,j** и **4k** пики молекулярных ионов отсутствуют. Дальнейшая фрагментация имеет много общего и может быть отражена следующей схемой:



Т а б л и ц а 3

Масс-спектры электронного удара соединений **2a**, **3**, **4a-l**, **5a,b**

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
2a	264 [M] ⁺ (15), 200 [M-SO ₂] ⁺ (18), 165 [M-SO ₂ C1] ⁺ (100), 138 [165-HCN] ⁺ (34), 130 [165-Cl] ⁺ (25), 102 [138-HCl] ⁺ (55)
3	166 [M] ⁺ (100), 130 [M-HCl] ⁺ (30), 104 [130-CN] ⁺ (24), 103 [130-HCN] ⁺ (26)
4a	349 [M] ⁺ (10), 320 [M-C ₂ H ₅] ⁺ (22), 285 [F ₁] ⁺ (14), 270 [285-CH ₃] ⁺ (30), 256 [320-SO ₂] ⁺ (19), 165 [F ₂] ⁺ (11), 120 [F ₃] ⁺ (100)
4b	305 [F ₁] ⁺ (8), 270 [305-Cl] ⁺ (24), 165 [F ₂] ⁺ (51), 140 [F ₃] ⁺ (100), 105 [140-Cl] ⁺ (44)
4c	261 [F ₁] ⁺ (10), 232 [M-CN, -фурил] ⁺ (17), 165 [F ₂] ⁺ (100), 138 [165-HCN] ⁺ (18), 96 [F ₃] ⁺ (56)
4d	369 [M] ⁺ (2), 305 [F ₁] ⁺ (6), 165 [F ₂] ⁺ (51), 140 [F ₃] ⁺ (100), 125 [F ₃ -NH] ⁺ (23)
4e	349 [M] ⁺ (2), 334 [M-CH ₃] ⁺ (4), 285 [F ₁] ⁺ (4), 165 [F ₂] ⁺ (11), 120 [F ₃] ⁺ (100)
4f	327 [M] ⁺ (2), 263 [F ₁] ⁺ (5), 165 [F ₂] ⁺ (23), 98 [F ₃] ⁺ (100)
4g	251 [F ₁] ⁺ (3), 165 [F ₂] ⁺ (14), 130 [165-Cl] ⁺ (10), 86 [F ₃] ⁺ (100)
4h	315 [M] ⁺ (23), 251 [F ₁] ⁺ (16), 236 [251-CH ₃] ⁺ (23), 222 [251-C ₂ H ₅] ⁺ (27), 131 [F ₂] ⁺ (11), 120 [F ₃] ⁺ (100)
4i	293 [M] ⁺ (2), 250 [M-C ₃ H ₇] ⁺ (57), 186 [F ₁] ⁺ (28), 159 [186-HCN] ⁺ (38), 131 [F ₂] ⁺ (49), 98 [F ₃] ⁺ (100)
4j	238 [M-CH ₃] ⁺ (61), 174 [F ₁] ⁺ (42), 131 [F ₂] ⁺ (84), 104 [131-HCN] ⁺ (37), 58 [F ₃] ⁺ (100)
4k	186 [M-SO ₂ , -CH ₂ CH=CH ₂] ⁺ (8), 171 [186-CH ₃] ⁺ (5), 131 [F ₂] ⁺ (23), 96 [F ₃] ⁺ (100)
4l	301 [M] ⁺ (5), 237 [F ₁] ⁺ (27), 222 [237-CH ₃] ⁺ (11), 131 [F ₂] ⁺ (16), 106 [F ₃] ⁺ (100), 77 [C ₆ H ₅] ⁺ (87)
5a	449 [M-2SO ₂] ⁺ (3), 348 [M-2SO ₂ -Het] ⁺ (45), 284 [M-HetSO ₂] ⁺ (100), 165 [Het] ⁺ (20), 129 [Het-HCl] ⁺ (10), 119 [M-2HetSO ₂] ⁺ (80)
5b	469 [M-2SO ₂] ⁺ (3), 368 [M-2SO ₂ -Het] ⁺ (18), 304 [M-HetSO ₂] ⁺ (10), 269 [M-HetSO ₂ -Cl] ⁺ (18), 165 [Het] ⁺ (32), 139 [M-2HetSO ₂] ⁺ (100)

В ИК спектрах соединений **5a–b** в сравнении со спектрами **4a–b** исчезает полоса поглощения группы NH.

В масс-спектрах соединений **5a–b** не содержатся пики молекулярных

ионов, но присутствуют пики фрагментов $[M-SO_2]^+$. Пути дальнейшей фрагментации **5a–b** отражены в табл. 3.

В числе вновь синтезированных сульфониламидов **4a–I** найдены соединения, обладающие антидотной и рострегулирующей активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны для суспензий образцов в вазелиновом масле на спектро-фотометре Specord-71 UR-20. Спектры ЯМР 1H получены для растворов образцов в $DMCO-d_6$ на радиоспектрометре Bruker WM-500 (500 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры ЭУ записаны на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (энергия ионизации 70 эВ). Элементный анализ на С, Н, N и S синтезированных соединений выполнен на анализаторе Carlo-Erba (модель 1106). Контроль за ходом реакции и чистотой получаемых продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан–ацетон, 1:1, проявитель – пары иода.

Используемый в синтезе в качестве растворителя бензол очищали от примесей и абсолютировали по известным методикам [8].

Исходные 3-цианопиридин-2-тионы **1a–b** получали по методу [6] из соответствующих 2-хлорникотинонитрилов, синтез которых описан в работе [9].

4,6-Диметил-5-хлор-3-цианопиридин-2-сульфонилхлорид (2a). В суспензию 2.0 г (10 ммоль) тиона **1a** в 20 мл 2 н. HCl при перемешивании в течение 1 ч барбо-тируют Cl_2 , поддерживая температуру реакционной смеси в интервале от -2 до 0 °С. После отключения тока хлора перемешивают при этой же температуре еще 20 мин. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ледяной водой до нейтральной реакции, отжимают и сушат в вакуумном эксикаторе при $5–10$ мм рт. ст. После перекристаллизации из безводного гексана получают 2.27 г (85%) целевого продукта в виде светло-желтых блестящих кристаллов с т. пл. $79–80$ °С.

4,6-Диметил-3-цианопиридин-2-сульфонилхлорид (2b) получают аналогично соединению **2a**, но исключают стадию высушивания и используют продукт сразу же в реакции с амином.

4,6-Диметил-2-хлорникотинонитрил (3). А. Продукт **2b** после промывания ледяной водой сушат в вакуумном эксикаторе при $5–10$ мм рт. ст., получают нитрил **3** с выходом 81%.

Б. Продукт **2b** после промывания ледяной водой экстрагируют бензолом, вытяжку сушат безводным Na_2SO_4 , растворитель отгоняют с помощью ротационного испарителя, получают нитрил **3** с выходом 73%.

Все физико-химические характеристики продукта **3** идентичны таковым соединения, описанного в [9].

N-(2-Этилфенил)-4,6-диметил-5-хлор-3-цианопиридин-2-сульфониламид (4a). К раствору 0.47 г (4.0 ммоль) 2-этиланилина и 0.38 г (3.8 ммоль) Et_3N в 15 мл безводного бензола при перемешивании добавляют по каплям раствор 1.0 г (3.8 ммоль) сульфонила хлорида **2a**, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале $10–15$ °С. По окончании прибавления перемешивают 0.5 ч при той же температуре, затем при комнатной еще 2–3 ч. Осадок отфильтровывают, отмывают на фильтре водой от $Et_3N \cdot HCl$, объединяют с остатком, полученным после упаривания маточного раствора, и перекристаллизовывают из $EtOAc$.

Получают 0.94 г (71%) целевого сульфониламида **4a** с т. пл. $181–182$ °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1144, 1362 (SO_2), 1482, 1548, 1589 ($C=C$, $C=N$ аром.), 2227 ($C \equiv N$), 1316

3348 (N–H).

Соединения 4b–d получают аналогично.

4,6-Диметил-5-хлор-3-цианопиридин-2-сульфонилморфолин (4g). К раствору 0.90 г (3.4 ммоль) соединения **2a** в 15 мл безводного бензола приливают раствор 0.31 г (3.57 ммоль) морфолина и 0.34 г (3.4 ммоль) Et₃N в 10 мл безводного бензола и оставляют на 3–4 ч при комнатной температуре. Реакционную массу отфильтровывают от осадка (Et₃N•HCl), раствор упаривают, остаток перекристаллизовывают из смеси гексан–EtOAc, 1:1, получают 0.81 г (76%) сульфониламида **4g** в виде белых кристаллов с т. пл. 154–156 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1162, 1373 (SO₂), 1562, 1558 (C=C, C=N аром.), 2230 (C≡N).

Соединения 4e,f получают аналогично.

N-Метил-N-фенил-4,6-диметил-3-цианопиридин-2-сульфониламид (4l). К суспензии 1.0 г (4.3 ммоль) влажного сульфонилхлорида **2b** в 6 мл воды при температуре 8–10 °С прибавляют по каплям раствор 0.50 г (4.3 ммоль) N-метиланилина и 0.43 г (4.3 ммоль) Et₃N в 2 мл ацетона, поддерживая температуру постоянной. После прибавления аминов перемешивают при той же температуре 1.5–2 ч, затем температуру постепенно поднимают до комнатной и выдерживают еще 1.5–2 ч. Реакционную массу подкисляют конц. HCl до pH 3–4, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из циклогексана получают 0.84 г (64%) продукта **4l** с т. пл. 111–112 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1134, 1377 (SO₂), 1458, 1527, 1591 (C=C, C=N аром.), 2226 (C≡N).

Соединения 4h–k получают аналогично.

N-(2-Этилфенил)-4,6-диметил-5-хлор-3-цианопиридин-2-сульфониламид (4a) и **N-(2-этилфенил)-N,N-бис(4,6-диметил-5-хлор-3-цианопиридин-2-сульфонил)-амин (5a).** К раствору 1.20 г (4.5 ммоль) сульфонилхлорида **2a** в 15 мл безводного бензола при температуре 10–15 °С добавляют по каплям раствор 0.57 г (4.7 ммоль) 2-этиланилина и 0.48 г (4.5 ммоль) Et₃N в 10 мл безводного бензола. После прибавления аминов перемешивают при той же температуре 0.5 ч, затем при комнатной еще 2–3 ч. Осадок отфильтровывают, обильно промывают водой, сушат. Получают смесь продуктов с R_f 0.46 (**4a**) и 0.21 (**5a**) по ТСХ. Осадок нагревают до кипения с 15 мл EtOAc, отфильтровывают от нерастворившейся части, вытяжку объединяют с остатком, полученным после упаривания маточного раствора и дважды перекристаллизовывают из EtOAc. Получают 0.38 г (29%) продукта **4a** с т. пл. 181–182 °С. Осадок, не растворившийся в EtOAc, перекристаллизовывают из смеси EtOH–ДМФА, 1 : 1, получают 0.55 г (56%) продукта **5a** в виде белых кристаллов с т. пл. 248–251 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1138, 1360 (SO₂), 1464, 1541, 1580 (C=C, C=N аром.), 2226 (C≡N).

Соединение 5b получают аналогично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка ЕПВ № 1402890, 2004; *РЖХим*, 18О60П (2004).
2. Заявка Японии № 1211567, 1989; *РЖХим*, 11О48П (1991).
3. Пат. США 4761173, 1988; *РЖХим*, 4О419П (1990).
4. Заявка Японии № 1272566, 1989; *РЖХим*, 4О390П (1991).
5. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1969, с. 613.
6. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, М. Е. Ниязымбетов, С. Н. Квак, В. Н. Заплишный, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2215 (1994).

7. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, с. 515.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1958.
9. Л. В. Дядюченко, В. Д. Стрелков, С. Н. Михайличенко, В. Н. Заплишный, ХГС, 381 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 308 (2004)].

*Кубанский государственный аграрный университет,
Краснодар 350044, Россия
e-mail: chem_dmitrieva@mail.ru*

*Поступило 21.04.2006
После доработки 10.06.2008*

^a*Всероссийский научно-исследовательский
институт биологической защиты растений,
Краснодар 350039, Россия
e-mail: vladstrelkov@yandex.ru*

^b*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: e_kaigorodova@mail.ru*