

В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега<sup>а</sup>

**НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АРИЛКАРБАМОИЛ-6-МЕТИЛ-3-ЦИАНОПИРИДИН-2(1Н)-ТИОНОВ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-АЛЛИЛТИО-6-МЕТИЛ-4-(5-МЕТИЛ-2-ФУРИЛ)-5-(2-МЕТОКСИФЕНИЛКАРБАМОИЛ)-3-ЦИАНО-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА**

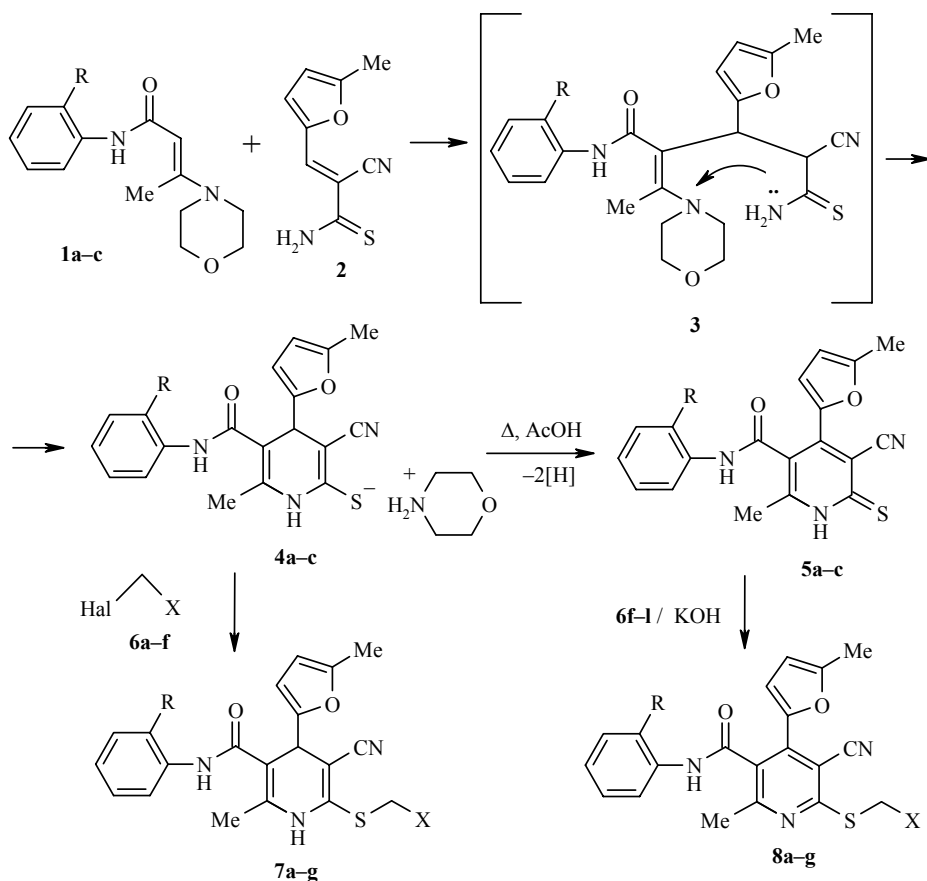
Взаимодействием енаминов ацетоацетанилидов с 5-метил-2-фурфурилиденцианотиоацетамидом получены 5-арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолаты морфолиния, при алкилировании которых синтезированы тиоэферы, а при окислении – соответствующие замещенные пиридин-2(1Н)-тионы. Строение 2-аллилтио-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-5-(2-метоксифенилкарбамоил)-3-циано-1,4-дигидропиридина изучено методом РСА.

**Ключевые слова:** 5-арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолаты морфолиния, енамины ацетоацетанилидов, 5-метил-2-фурфурилиденцианотиоацетамид, пиридин-2(1Н)-тионы, тиоэферы, алкилирование, РСА.

Ранее нами разработаны методы синтеза 4-арил(гетерил)замещенных 5-арилкарбамоил-6-метил-3-цианопиридин-2(1Н)-тионов, состоящие во взаимодействии арил(гетерил)метиленицианотиоацетамидов с анилидами ацетоуксусной кислоты [1, 2] или трехкомпонентной конденсации ароматических альдегидов, цианотиоацетамида и ацетоацетанилидов [3].

В настоящем исследовании найден новый подход к функционально замещенным 2-меркапто-1,4-дигидропиридинам – потенциальным антирадикальным [4], кардиоваскулярным [5] и гепатопротекторным [6] средствам. Он заключается в региоселективной реакции енаминов ацетоацетанилидов **1** с 5-метил-2-фурфурилиденцианотиоацетамидом **2**, приводящей к соответствующим аддуктам Михаэля **3**. Последние *in situ* гетероциклизуются по типу внутримолекулярного переаминирования [7] с образованием 5-арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолатов морфолиния **4**, кратковременное кипячение которых в ледяной уксусной кислоте на воздухе приводит к протонированию и дегидрированию до соответствующих замещенных пиридин-2(1Н)-тионов **5**.

Строение соединений **4** и **5** подтверждено данными физико-химических и спектральных исследований (табл. 1, 2, экспериментальная часть), а также путем алкилирования их алкилгалогенидами **6**. Образование в ходе этой реакции тиоэфиров **7** и **8** является надежным доказательством строения солей **4** и тионов **5** [8].



**1a, 4a, 5a, 7e,f** R = H; **1c, 4c, 5c, 7a-d, 8a,f** R = OMe; **1b, 4b, 5b, 7g, 8g** R = Me;  
**6a, 7a** X = CH=CH<sub>2</sub>; **6b, 7b** X = Et; **6c, 8a** X = PhCO; **6d, 8c** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br;  
**6e, 8d** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br; **6f, 8e** X = CH<sub>2</sub>Br; **6g, 8g** X = кумарин-3-ил-карбонил; **6h, 7c,f** X = H;  
**6i, 7d** X = Me; **6j, 7e, 8f** X = Ph; **6k, 7g** X = CO<sub>2</sub>Et; **6l, 8b** X = CO<sub>2</sub>Bn;  
**6 a-g** Hal = Br; **h,i** Hal = I; **j,l** Hal = Cl

Для однозначного установления региоселективности реакции енаминов ацетоуксусной кислоты с 5-метил-2-фурфуриденцианотиоацетамидом и выяснения направления алкилирования ее продуктов строение соединения **7a** было исследовано методом РСА. Общий вид молекулы **7a** приведен на рис. 1. Центральный шестичленный цикл N<sub>(1)</sub>C<sub>(1-5)</sub> заметно неплоский (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости достигают 0.23 Å) и имеет конформацию *полукресла* (модифицированные параметры Кремера–Попла [9]  $S = 0.48$ ,  $\theta = 69.5^\circ$ ,  $\Psi = 1.5^\circ$ ). Атомы N<sub>(1)</sub> и N<sub>(3)</sub> имеют плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов составляет 358.9 и 358.1°). Эффективное сопряжение между неподеленной электронной парой атома N<sub>(1)</sub> и π-системами двойных связей C<sub>(1)</sub>=C<sub>(2)</sub> и C<sub>(4)</sub>=C<sub>(5)</sub> приводит к заметному укорочению связей N<sub>(1)</sub>–C<sub>(1)</sub> 1.365(4) и N<sub>(1)</sub>–C<sub>(5)</sub> 1.387(3) Å (стандартное значение для чисто одинарных связей N(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) 1.45 Å [10]). Аналогичным образом  $n(N_{(3)})$ – $\pi(C_{(16)}=O_{(2)})$  взаимодействие вызывает укорочение связи N<sub>(3)</sub>–C<sub>(16)</sub> до 1.354(3) Å. Длины связей S<sub>(1)</sub>–C<sub>(1)</sub> 1.749(3) и S<sub>(1)</sub>–C<sub>(13)</sub> 1.816(4) Å

Т а б л и ц а 1

## Характеристики синтезированных соединений 4а–с, 5а–с, 7а–г, 8а–г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>4a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>62.80</u>	<u>5.79</u>	<u>12.81</u>	139–141	83
		62.99	5.98	12.76		
<b>4b</b>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>63.50</u>	<u>6.31</u>	<u>12.25</u>	291–293	88
		63.69	6.24	12.38		
<b>4c</b>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	<u>61.40</u>	<u>5.87</u>	<u>12.14</u>	140–143	72
		61.52	6.02	11.96		
<b>5a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>65.20</u>	<u>4.41</u>	<u>11.85</u>	298–300*	70
		65.31	4.33	12.03		
<b>5b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>65.92</u>	<u>4.80</u>	<u>11.43</u>	288–290	65
		66.10	4.71	11.56		
<b>5c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>63.14</u>	<u>4.63</u>	<u>10.88</u>	262–264	68
		63.31	4.52	11.07		
<b>7a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>65.50</u>	<u>5.33</u>	<u>10.12</u>	118–120	85
		65.54	5.50	9.97		
<b>7b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>65.10</u>	<u>6.12</u>	<u>9.74</u>	136–138	72
		65.23	5.95	9.92		
<b>7c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>63.81</u>	<u>5.39</u>	<u>10.50</u>	142–143	67
		63.78	5.35	10.62		
<b>7d</b>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>64.30</u>	<u>5.71</u>	<u>10.02</u>	147–148	79
		64.54	5.66	10.26		
<b>7e</b>	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>70.58</u>	<u>5.18</u>	<u>9.64</u>	164–166	78
		70.72	5.25	9.52		
<b>7f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>65.69</u>	<u>5.33</u>	<u>11.38</u>	156–158	80
		65.73	5.24	11.50		
<b>7g</b>	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	<u>63.95</u>	<u>5.44</u>	<u>9.19</u>	161–163	71
		63.84	5.58	9.31		
<b>8a</b>	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	<u>67.40</u>	<u>4.37</u>	<u>8.52</u>	160–161	85
		67.59	4.66	8.44		
<b>8b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	<u>65.89</u>	<u>4.60</u>	<u>8.12</u>	116–117	67
		66.02	4.78	7.96		
<b>8c</b>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>55.81</u>	<u>4.64</u>	<u>8.25</u>	222–224	79
		56.03	4.70	8.17		
<b>8d</b>	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>55.32</u>	<u>4.30</u>	<u>8.25</u>	206–208	62
		55.21	4.43	8.40		
<b>8e</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>54.42</u>	<u>3.89</u>	<u>8.50</u>	273–275	64
		54.33	4.14	8.64		
<b>8f</b>	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>68.87</u>	<u>5.11</u>	<u>9.04</u>	174–175	75
		69.06	4.94	8.95		
<b>8g</b>	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	<u>67.49</u>	<u>4.12</u>	<u>7.73</u>	247–248	72
		67.75	4.22	7.65		

\* При 200 °С происходит сублимация.

и валентный угол C<sub>(1)</sub>S<sub>(1)</sub>C<sub>(13)</sub> 104.4(1)° практически совпадают с соответствующими значениями, найденными в молекуле Ph–S–Me (S–C(sp<sup>2</sup>) 1.749(4), S–C(sp<sup>3</sup>) 1.803(4) Å, CSC 105.6(7)°) [11]. В кристалле молекулы

## Спектральные характеристики соединений 4а–с, 5а–с, 7а–г, 8а–г

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ CN, CONH	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)		
		$\text{C}_{(6)}\text{CH}_3$ , $\text{C}_{(5)}\text{CH}_3$ , оба с	CONH, уш. с	другие сигналы
<b>4а*</b>	2188, 1674	2.04, 2.16	9.72	2.98 (4H, т, $J = 4.4$ , $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ), 3.97 (4H, т, $J = 4.6$ , $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 4.61 (1H, с, $\text{H}_{(4)}$ ), 5.81 (2H, м, $\text{H}_{(3)}$ и $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.98–7.70 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 9.15 (1H, уш. с, NH)
<b>4б*</b>	2195, 1670	2.03, 2.20	9.32	1.62 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 3.05 (4H, т, $J = 4.4$ , $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ), 3.92 (4H, т, $J = 4.7$ , $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 4.57 (1H, с, $\text{H}_{(4)}$ ), 5.92 (2H, м, $\text{H}_{(3)}$ и $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.98–7.39 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.51 (1H, уш. с, NH)
<b>4с*</b>	2190, 1678	2.16, 2.23	9.67	3.06 (4H, т, $J = 4.4$ , $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ), 3.76 (4H, т, $J = 4.6$ , $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.81 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.25 (1H, с, $\text{H}_{(4)}$ ), 5.93 (2H, м, $\text{H}_{(3)}$ и $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.72–7.25 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.01 (1H, уш. с, NH)
<b>5а</b>	2224, 1669	2.10, 2.41	10.40	6.40 (1H, д, $J = 3.4$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 7.15–7.57 (6H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{H}_{(3)}$ фурил), 14.11 (1H, уш. с, NH)
<b>5б</b>	2220, 1660	2.12, 2.23	9.71	2.47 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 6.44 (1H, д, $J = 3.4$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 7.15–7.58 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ и $\text{H}_{(4)}$ фурил), 13.95 (1H, уш. с, NH)
<b>5с</b>	2225, 1667	2.16, 2.47	9.46	3.78 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.27 (1H, д, $J = 3.4$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 6.95 (3H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.34 (1H, д, $J = 3.42$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 8.03 (1H, д, $J = 7.5$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 13.85 (1H, уш. с, NH)
<b>7а</b>	2194, 1682	2.22, 2.29	9.23	3.39 и 3.46 (по 1H, оба д, $J = 5.94$ , $\text{SCH}_2$ ), 3.77 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.50 (1H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ), 5.04 и 5.10 (по 1H, оба д, $J_{cis} = 5.24$ и $J_{trans} = 12.30$ , соответственно, $=\text{CH}_2$ ), 5.78 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$ ), 5.92 (1H, д, $J = 2.94$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 6.07 (1H, д, $J = 2.94$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.89 (3H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.12 (1H, с, NH), 8.16 (1H, д, $J = 7.98$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ )
<b>7б</b>	2204, 1670	2.22, 2.28	9.29	1.04 (3H, т, $J = 7.14$ , $\text{CH}_3$ ), 1.65 (2H, м, $\text{CH}_2$ ), 2.79 (2H, м, $\text{SCH}_2$ ), 3.80 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.54 (1H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ), 5.97 (1H, д, $J = 3.40$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 6.10 (1H, д, $J = 3.40$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.90 (3H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.09 (1H, д, $J = 7.78$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.27 (1H, с, NH)
<b>7с</b>	2202, 1666	2.22, 2.29	9.20	2.50 (3H, с, $\text{SCH}_3$ ), 3.79 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.45 (1H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ), 5.93 (1H, д, $J = 3.04$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 6.07 (1H, д, $J = 3.04$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.86 (3H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.12 (1H, д, $J = 9.20$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.16 (1H, с, NH)
<b>7д</b>	2193, 1662	2.22, 2.29	9.25	1.28 (3H, т, $J = 7.02$ , $\text{CH}_3$ ), 2.80 и 3.10 (по 1H, оба м, $\text{SCH}_2$ ), 3.79 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.58 (1H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ), 5.95 (1H, д, $J = 2.54$ , $\text{H}_{(3)}$ фурил), 6.09 (1H, д, $J = 2.54$ , $\text{H}_{(4)}$ фурил), 6.87 (3H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.11 (1H, д, $J = 9.72$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.16 (1H, с, NH)

<b>7e</b>	2198, 1670	2.09, 2.16	9.60	4.15 и 4.39 (по 1H, оба д, $^2J = 14.1$ , SCH <sub>2</sub> ), 4.76 (1H, с, C <sub>(4)</sub> H), 5.88 (2H, м, H <sub>(3)</sub> и H <sub>(4)</sub> фурил), 7.00–7.57 (10H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 9.21 (1H, уш. с, NH)
<b>7f</b>	2194, 1665	2.08, 2.18	9.63	2.50 (3H, с, SCH <sub>3</sub> ), 4.80 (1H, с, C <sub>(4)</sub> H), 5.96 (2H, м, H <sub>(3)</sub> и H <sub>(4)</sub> фурил), 7.07 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.26 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.58 (2H, д, $J = 7.03$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 9.07 (1H, уш. с, NH)
<b>7g</b>	2198, 1674	2.09, 2.15	9.11	1.23 (3H, т, $J = 6.18$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.25 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.79 и 3.95 (по 1H, оба д, $^2J = 16.12$ , SCH <sub>2</sub> ), 4.14 (2H, к, $J = 6.18$ , OCH <sub>2</sub> ), 4.85 (1H, с, C <sub>(4)</sub> H), 5.92 (1H, д, $J = 2.50$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.01 (1H, д, $J = 2.50$ , H <sub>(4)</sub> фурил), 7.00–7.29 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.92 (1H, с, NH)
<b>8a</b>	2202, 1661	2.23, 2.27	9.64	3.75 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 4.79 (2H, с, CH <sub>2</sub> ), 6.25 (1H, д, $J = 3.42$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.93 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.05 (1H, д, $J = 3.42$ , H <sub>(4)</sub> фурил), 7.13 (1H, д, $J = 3.30$ , H <sub>аром</sub> ), 7.57 (3H, м, H <sub>аром</sub> ), 7.97 (1H, д, $J = 6.38$ , H <sub>аром</sub> ), 8.07 (2H, д, $J = 6.94$ , H <sub>аром</sub> )
<b>8b</b>	2190, 1648	2.24, 2.42	9.48	3.79 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 4.12 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ), 5.17 (2H, с, OCH <sub>2</sub> ), 6.27 (1H, д, $J = 3.08$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.84–7.05 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7.12 (1H, д, $J = 3.08$ , H <sub>(4)</sub> фурил), 7.35 (5H, уш. с, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 8.04 (1H, д, $J = 7.76$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8c</b>	2198, 1657	2.21, 2.59	9.50	1.93 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2.44 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3.05 (2H, м, SCH <sub>2</sub> ), 3.35 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br), 3.77 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 6.21 (1H, д, $J = 3.40$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.88–7.13 (4H, м, H <sub>(4)</sub> фурил и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.02 (1H, д, $J = 7.76$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8d</b>	2190, 1664	2.23, 2.60	9.57	2.44 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3.07 (2H, м, SCH <sub>2</sub> ), 3.41 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br), 3.78 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 6.24 (1H, д, $J = 2.72$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.89–7.15 (4H, м, H <sub>(4)</sub> фурил и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.03 (1H, д, $J = 7.20$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8e</b>	2202, 1675	2.23, 2.61	9.46	2.47 (2H, м, SCH <sub>2</sub> ), 3.68 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br), 3.79 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 6.23 (1H, д, $J = 3.52$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.82–7.21 (4H, м, H <sub>(4)</sub> фурил и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.07 (1H, д, $J = 6.30$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8f</b>	2204, 1673	2.22, 2.63	9.43	3.79 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 4.52 (2H, с, CH <sub>2</sub> ), 6.21 (1H, д, $J = 3.42$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 6.88–7.47 (9H, м, H <sub>аром</sub> ), 8.06 (1H, д, $J = 7.82$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8g</b>	2188, 1680	2.14, 2.31	9.71	2.99 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 4.81 (2H, с, CH <sub>2</sub> ), 6.33 (1H, д, $J = 3.48$ , H <sub>(3)</sub> фурил), 7.02–7.99 (9H, м, H <sub>аром</sub> ), 8.74 (1H, с, H <sub>(4)</sub> кумаринил)

\* Протоны фрагмента N<sup>+</sup>H<sub>2</sub> морфолинииевого катиона не наблюдаются, по-видимому, вследствие дейтерообмена.

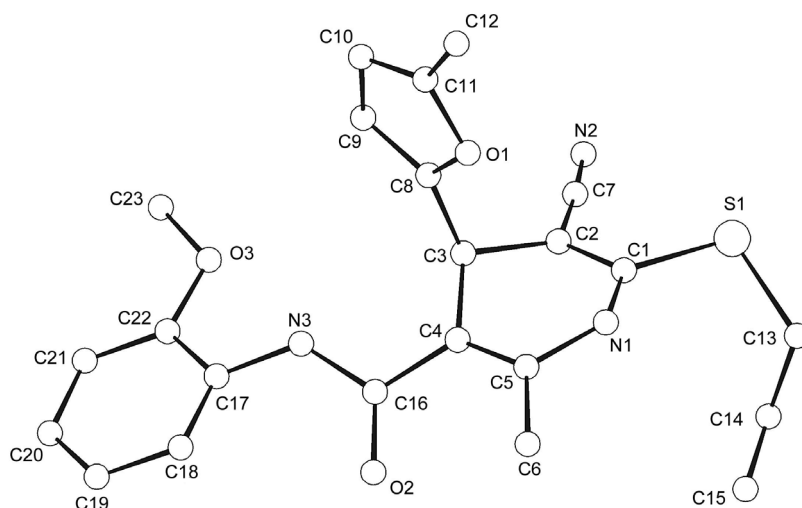


Рис. 1. Общий вид молекулы **7a**. Основные длины связей ( $l$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.):  
 $S_{(1)}-C_{(1)}$  1.749(3),  $S_{(1)}-C_{(13)}$  1.816(4),  $N_{(1)}-C_{(1)}$  1.365(4),  $N_{(1)}-C_{(5)}$  1.387(3),  $N_{(2)}-C_{(7)}$  1.137(4),  
 $N_{(3)}-C_{(16)}$  1.354(3),  $N_{(3)}-C_{(17)}$  1.411(4),  $C_{(1)}-C_{(2)}$  1.347(4),  $C_{(2)}-C_{(3)}$  1.520(3),  $C_{(3)}-C_{(4)}$  1.525(3),  
 $C_{(4)}-C_{(5)}$  1.353(4),  $C_{(4)}-C_{(16)}$  1.489(3);  $C_{(1)}S_{(1)}C_{(13)}$  104.4(1),  $C_{(1)}N_{(1)}C_{(5)}$  120.5(2),  $C_{(16)}N_{(3)}C_{(17)}$   
 126.3(3),  $N_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$  120.0(2),  $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}$  120.4(2),  $C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}$  107.26(19),  $C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}$  120.2(2),  
 $N_{(1)}C_{(5)}C_{(4)}$  119.5(2)

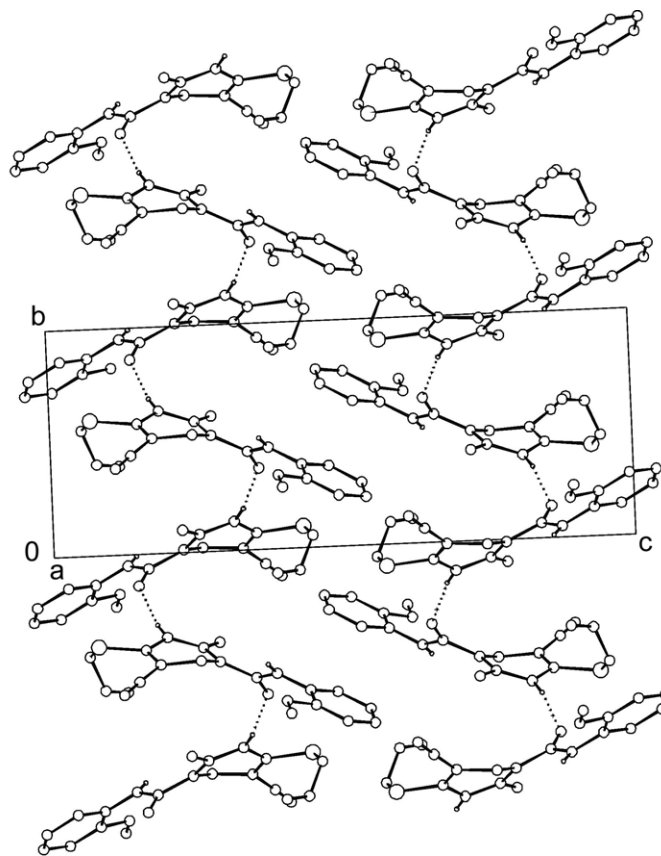


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения **7a** (пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи). Для упрощения заместитель  $C_4H_2O-CH_3$  при атоме  $C_{(3)}$  не показан

соединения **7a** за счет межмолекулярных водородных связей  $N_{(1)}-H_{(1)}\cdots O_{(2)}$  ( $N_{(1)}-H_{(1)}$  0.91(3),  $N_{(1)}\cdots O_{(2)}$  2.911(3),  $H_{(1)}\cdots O_{(2)}$  2.02(3) Å,  $N_{(1)}-H_{(1)}\cdots O_{(2)}$  (2)<sup>°</sup> средней прочности [12] объединены в бесконечные спиралевидные цепочки (рис. 2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записывали на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на приборах Gemini-200 (200 МГц) (для соединений **7a-d**, **8a-f**), Bruker AC-200 (200 МГц) (для соединений **7f,g**, **8g**) и Bruker WP-100 SY (100 МГц) (для соединений **4a-c**, **5a-c**, **7e**) в ДМСO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт Me<sub>4</sub>Si. Масс-спектры снимали на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ). Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон–гексан, 3:5, проявитель пары воды).

**Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 7a** с линейными размерами 0.37 × 0.43 × 0.47 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoKα-излучение, отношение скоростей сканирования 2θ/ω = 1.2, θ<sub>max</sub> = 27°, сегмент сферы 0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27). Всего было собрано 5935 отражений, из которых 5322 являются симметрически независимыми ( $R_{int} = 0.012$ ). Кристаллы соединения **7a** моноклинные,  $a = 13.535(4)$ ,  $b = 8.367(2)$ ,  $c = 21.847(8)$  Å, β = 99.08(2)°,  $V = 2443(1)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 421.51$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{выч} = 1.15$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 1.50$  см<sup>-1</sup>,  $F(000) = 888.62$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [13]. В уточнении использовано 2565 отражений с  $I > 4(I)$  (279 уточняемых параметров, число отражений на параметр 9.2). Все атомы водорода (кроме атомов H при атомах C<sub>(14)</sub> и C<sub>(15)</sub>) были выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Атомы H<sub>(1)</sub> и H<sub>(3)</sub> были уточнены изотропно, остальные атомы водорода были 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 тремя параметрами: 2.21, 2.19 и 1.59. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0.069$  и  $R_w = 0.068$ , GOF = 1.125. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 1.15 и -0.36 е/Å<sup>3</sup>. Координаты неводородных атомов могут быть получены у авторов.

**5-Арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолаты морфолония 4a-c.** Смесь 10 ммоль енамина ацетоацетанилида **1** и 1.92 г (10 ммоль) 5-метил-2-фулфуриленцианотиоацетамида **2** в 15 мл этанола перемешивают 20 мин и оставляют. Через 1 сут образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Получают соли **4a-c** (табл. 1, 2).

**5-Арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-цианопиридин-2(1H)-тионы 5a-c** получают при перекристаллизации соответствующих солей **4a-c** из ледяной уксусной кислоты (табл. 1, 2). Масс-спектр соединения **5c**,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 379 [M]<sup>+</sup> (48), 271 (10), 257 (100), 229 (11), 123 (44), 92 (10), 77 (9), 65 (11), 43 (14).

**5-Арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-2-Х-метилтио-1,4-дигидропиридины 7a-g.** Смесь 10 ммоль соответствующих соли **4** и 10 ммоль алкилгалогенида **6** в 8 мл ДМФА перемешивают 4 ч, разбавляют 10 мл воды и оставляют на 1 сут. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и гексаном. Получают соединения **7a-g**, которые перекристаллизовывают из этанола (табл. 1, 2).

Масс-спектры соединений **7a-d**,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %). **7a**: 421 [M]<sup>+</sup> (10), 380 (42), 299 (38), 271 (35), 257 (100), 135 (14), 123 (58), 108 (19), 77 (13), 41 (27). **7b**: 423 [M]<sup>+</sup> (22), 380 (46), 338 (82), 299 (38), 273 (66), 259 (84), 123 (100), 108 (30), 77 (14), 65 (19), 43 (58). **7c**: 395 [M]<sup>+</sup> (22), 393 [M-2]<sup>+</sup> (13), 380 (16), 338 (28), 273 (44), 271 (100), 245 (22), 123 (43), 77 (11), 65 (17). **7d**: 409 [M]<sup>+</sup> (27), 380 (35), 366 (20), 338 (65), 287 (39), 259 (100), 257 (48), 123 (86), 108 (24), 92 (21), 77 (12), 65 (18), 43 (17).

**5-Арилкарбамоил-6-метил-4-(5-метил-2-фурил)-3-циано-2-Z-метилтиопиридины 8a-g.** К суспензии 10 ммоль соответствующего пиридинтиона **5** в 8 мл ДМФА при перемешивании прибавляют 5.6 мл (10 ммоль) 10% водного раствора КОН и 10 ммоль алкилгалогенида **6**, после чего перемешивают 4 ч. Затем реакционную смесь разбавляют 10 мл воды и оставляют на 1 сут. Образовавшийся осадок отделяют, промывают водой, этанолом и гексаном. Получают соединения **8**, которые перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты (табл. 1, 2).

Масс-спектры соединений **8a-f**,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %). **8a**: 497  $[M]^+$  (9), 392 (11), 376 (13), 375 (57), 105 (100), 77 (37). **8b**: 527  $[M]^+$  (18), 405 (88), 269 (13), 241 (14), 155 (12), 91 (100), 65 (12). **8c**:  $[M]^+$  отсутствует, 434  $[M-Br]^+$  (100), 348 (12), 311 (69), 284 (72), 257 (41), 225 (18), 123 (38), 108 (14), 87 (16), 55 (17), 43 (39). **8d**:  $[M]^+$  отсутствует, 420  $[M-Br]^+$  (80), 297 (100), 277 (76), 257 (40), 241 (10), 127 (69), 108 (20), 92 (19), 77 (11), 43 (35). **8e**:  $[M]^+$  отсутствует, 406  $[M-Br]^+$  (95), 313 (27), 283 (64), 257 (32), 123 (100), 77 (14), 40 (38). **8f**: 469  $[M]^+$  (42), 468  $[M-1]^+$  (27), 347 (74), 91 (100), 65 (20).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 560 (1997).
2. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ЖОрХ*, **34**, 927 (1998).
3. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. Н. Нестеров, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1243 (1996).
4. Д. Тирзите, А. Краузе, А. Зубарева, Г. Тирзите, Г. Дубурс, *ХГС*, 902 (2002).
5. А. А. Краузе, Р. О. Витолина, М. Р. Романова, Г. Я. Дубурс, *Хим.-фарм. журн.*, **22**, 548 (1988).
6. А. А. Краузе, А. Г. Одынец, А. А. Веррева, С. К. Германе, А. Н. Кожухов, Г. Я. Дубурс, *Хим.-фарм. журн.*, **25**, 40 (1991).
7. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, **3**, с. 482.
8. V. P. Litvinov, L. A. Rodinovskaya, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, A. Senning, *Sulfur Reports*, **13**, 1 (1992).
9. Н. С. Зефилов, В. А. Палюлин, *ДАН*, **252**, 111 (1980).
10. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3216 (1976).
11. S. Samdal, H. M. Seip, T. Torgrimsen, *J. Mol. Struct.*, **57**, 105 (1979).
12. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
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 государственный педагогический  
университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 91011, Украина  
e-mail: dvd lug@online.lg.ua

Поступило в редакцию 15.07.2003

<sup>a</sup>Институт органической химии НАН Украины,  
Киев 02094