

С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега<sup>а</sup>,  
В. П. Литвинов<sup>б</sup>

**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**

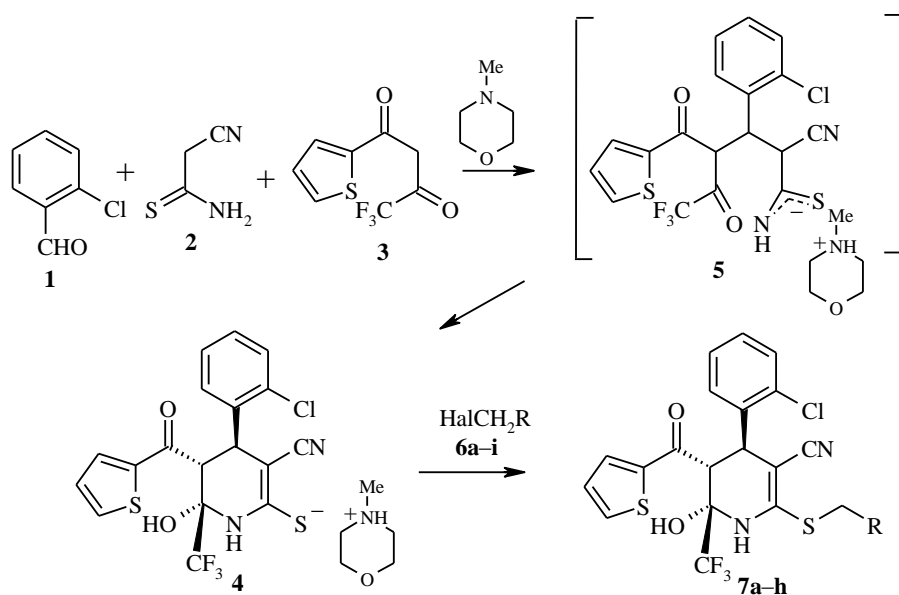
Конденсация 2-хлорбензальдегида с цианотиоацетамидом и 2-теноилтрифторацетоном в присутствии N-метилморфолина протекает стереоселективно с образованием 4,5-*транс*-6-гидрокси-5-(2-теноил)-6-трифторметил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолата N-метилморфолиния, на основе которого 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 <sup>1</sup>H 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 <sup>3</sup>J = 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)=CH<sub>2</sub>; **f** Hal = Cl, R = Ph; **g** Hal = Cl, R = CONH<sub>2</sub>; **h** Hal = Cl,  
 R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCO; **i** Hal = Br, R = COPh

Таблица 1

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H синтезированных соединений 7a-i

| Соединение | Химические сдвиги, δ, м. д., КССВ (J), Гц*  |
|------------|---|
| <b>7a</b>  | 2.52 (с, SMe); 4.25 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.4, 5-H <sub>A</sub> ); 4.35 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.88 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.4, 4-H <sub>A</sub> ); 7.15 и 7.87 (два м, Ar и Het); 7.43 (с, OH); 8.20 (с, NH)  |
| <b>7b</b>  | 1.28 (т, <sup>3</sup> J = 6.5, Me); 3.01 и 3.07 (два д, <sup>3</sup> J = 6.5, SCH <sub>2</sub> ); 4.20 (уш. д, <sup>3</sup> J = 14.0, 5-H <sub>A</sub> ); 4.33 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.89 (уш. д, <sup>3</sup> J = 14.0, 4-H <sub>A</sub> ); 7.15 и 7.87 (два м, Ar и Het); 7.42 (с, OH); 8.27 (с, NH)                                   |
| <b>7c</b>  | 3.73 (с, Me); 4.00 (с, SCH <sub>2</sub> ); 4.22 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.8, 5-H <sub>A</sub> ); 4.41 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.85 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.8, 4-H <sub>A</sub> ); 7.16 и 7.90 (два м, Ar и Het); 7.51 (с, OH); 8.31 (с, NH)  |
| <b>7d</b>  | 1.25 (т, <sup>3</sup> J = 6.6, Me); 3.99 (с, SCH <sub>2</sub> ); 4.18 (к, <sup>3</sup> J = 6.6, OCH <sub>2</sub> ); 4.30 (уш. д, <sup>3</sup> J = 13.0, 5-H <sub>A</sub> ); 4.33 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.87 (уш. д, <sup>3</sup> J = 13.0, 4-H <sub>A</sub> ); 7.13, 7.71 и 7.89 (три м, Ar и Het); 7.50 (с, OH); 8.31 (с, NH)           |
| <b>7e</b>  | 1.85 (с, Me); 3.62 и 3.72 (два д, <sup>2</sup> J = 8.0, SCH <sub>2</sub> ); 4.16 (уш. д, <sup>3</sup> J = 12.0, 5-H <sub>A</sub> ); 4.43 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.86 (уш. д, <sup>3</sup> J = 12.0, 4-H <sub>A</sub> ); 4.98 (с, =CH <sub>2</sub> ); 7.15 м, 7.65 м и 7.88 д, <sup>3</sup> J = 4.8 (Ar и Het); 7.42 (с, OH); 8.24 (с, NH) |
| <b>7f</b>  | 3.93 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.7, 5-H <sub>A</sub> ); 4.26 и 4.34 (два д, <sup>2</sup> J = 12.8, SCH <sub>2</sub> ); 4.38 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.80 (уш. д, <sup>3</sup> J = 11.7, 4-H <sub>A</sub> ); 7.13 м, 7.41 м, 7.75 м и 7.88 д, <sup>3</sup> J = 4.7 (Ar и Het); 7.49 (с, OH); 8.42 (с, NH)                                   |
| <b>7g</b>  | 3.63 и 3.73 (два д, <sup>2</sup> J = 15.4, SCH <sub>2</sub> ); 4.38 (уш. д, <sup>3</sup> J = 12.5, 5-H <sub>A</sub> ); 4.42 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.87 уш. д, <sup>3</sup> J = 12.5, 4-H <sub>A</sub> ); 7.12 м и 7.87 д, <sup>3</sup> J = 4.9 (Ar и Het); 7.46 (с, OH); 7.74 и 8.05 (два уш. с, CONH <sub>2</sub> ); 10.04 (с, NH)      |
| <b>7h</b>  | 3.91 и 3.97 (два д, <sup>2</sup> J = 15.5, SCH <sub>2</sub> ); 4.40 (уш. д, <sup>3</sup> J = 12.0, 5-H <sub>A</sub> ); 4.43 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.90 (уш. д, <sup>3</sup> J = 12.0, 4-H <sub>A</sub> ); 7.13 м, 7.58 уш. с и 7.89 м (Ar, Het и OH); 9.19 (с, NH); 10.69 (с, CONH)  |
| <b>7i</b>  | 4.32 (уш. д, <sup>3</sup> J = 10.0, 5-H <sub>A</sub> ); 4.36 (уш. с, 4-H <sub>B</sub> и 5-H <sub>B</sub> ); 4.81 (с, SCH <sub>2</sub> ); 4.92 (уш. д, <sup>3</sup> J = 10.0, 4-H <sub>A</sub> ); 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-<br>еди-<br>не-<br>ние | Брутто-<br>формула  | Найдено, %<br>Вычислено, % |                     |                     |                       | Т. пл.,<br>°С | ИК<br>спектр,<br>ν, см <sup>-1</sup>                             | Вы-<br>ход,<br>% |
|---------------------------|---|----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------|--|------------------|
|                           |   | C                          | H                   | N                   | S                     |               |  |                  |
| <b>7a</b>                 | C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   | <u>49.93</u><br>49.73      | <u>3.25</u><br>3.08 | <u>5.77</u><br>6.10 | <u>13.71</u><br>13.97 | 215–217       | 3250–3390<br>(NH, OH),<br>2200 (CN),<br>1635 (CO)                | 78               |
| <b>7b</b>                 | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   | <u>50.56</u><br>50.76      | <u>3.68</u><br>3.41 | <u>5.71</u><br>5.92 | <u>13.74</u><br>13.56 | 179–181       | 3150–3330<br>(NH, OH),<br>2205 (CN),<br>1635, 1655<br>(CO)       | 75               |
| <b>7c</b>                 | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>   | <u>48.95</u><br>48.79      | <u>3.33</u><br>3.12 | <u>5.11</u><br>5.42 | <u>12.68</u><br>12.41 | 163–165       | 3210–3375<br>(NH, OH),<br>2205 (CN),<br>1620, 1660,<br>1736 (CO) | 67               |
| <b>7d</b>                 | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>   | <u>49.99</u><br>49.77      | <u>3.13</u><br>3.42 | <u>5.44</u><br>5.28 | <u>11.78</u><br>12.08 | 104–106       | 3180–3360<br>(NH, OH),<br>2195 (CN),<br>1635, 1665,<br>1740 (CO) | 81               |
| <b>7e</b>                 | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   | <u>52.73</u><br>52.96      | <u>3.85</u><br>3.64 | <u>5.78</u><br>5.61 | <u>12.62</u><br>12.85 | 164–166       | 3210–3330<br>(NH, OH),<br>2202 (CN),<br>1630, 1675<br>(CO)       | 83               |
| <b>7f</b>                 | C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   | <u>56.33</u><br>56.13      | <u>3.52</u><br>3.36 | <u>5.42</u><br>5.24 | <u>11.71</u><br>11.99 | 188–190       | 3240, 3390<br>(NH, OH),<br>2195 (CN),<br>1620, 1680<br>(CO)      | 67               |
| <b>7g</b>                 | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>   | <u>47.97</u><br>47.86      | <u>3.23</u><br>3.01 | <u>8.47</u><br>8.37 | <u>12.53</u><br>12.78 | 239–241       | 3120–3360<br>(NH, OH),<br>2204 (CN),<br>1620, 1650,<br>1702 (CO) | 88               |
| <b>7h</b>                 | C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> BrClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | <u>47.82</u><br>47.54      | <u>2.92</u><br>2.76 | <u>6.19</u><br>6.40 | <u>9.81</u><br>9.76   | 243–245       | 3210–3300<br>(NH, OH),<br>2190 (CN),<br>1650, 1690<br>(CO)       | 93               |
| <b>7i</b>                 | C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>   | <u>55.72</u><br>55.47      | <u>3.29</u><br>3.22 | <u>5.21</u><br>4.98 | <u>11.53</u><br>11.39 | 124–126       | 3240, 3390<br>(NH, OH),<br>2195 (CN),<br>1620, 1680<br>(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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$ ).

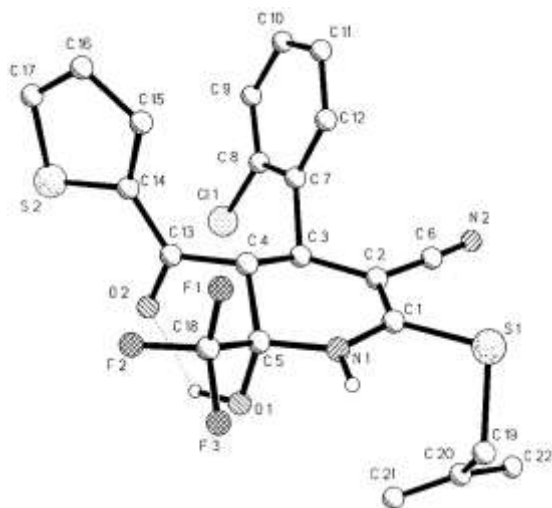


Рис. 1. Общий вид молекулы **7e** с нумерацией атомов. Из атомов водорода показаны лишь  $\text{H}_{(1)}$  и  $\text{H}_{(2)}$

Т а б л и ц а 3

Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения **7e**

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

\* Атом Cl<sub>(1)</sub> 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"  $\psi$  (псевдоторсионный угол между связями  $C_{(1)}-C_{(2)}$  и  $C_{(4)}-C_{(5)}$  [3]) достигает  $27.2^\circ$ . В результате сопряжения между неподеленной электронной парой атома  $N_{(1)}$  и  $\pi$ -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  $H_{(3)}C_{(3)}C_{(4)}H_{(4)}$   $-170.8^\circ$ ). Значения торсионного угла  $C_{(7)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(13)}$   $65$  и  $78^\circ$ , 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  $73.2^\circ$ , группировки  $S_{(2)}O_{(2)}C_{(13-17)}$  и  $S_{(1)}C_{(1)}C_{(19)}$  образуют с центральным гетероциклом двугранные углы  $85.2$  и  $58.6^\circ$ . В свою очередь, система связей  $C_{(19-22)}$  значительно развернута относительно группировки  $S_{(1)}C_{(1)}C_{(19)}$  (соответствующий двугранный угол составляет  $77.3^\circ$ ). 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).

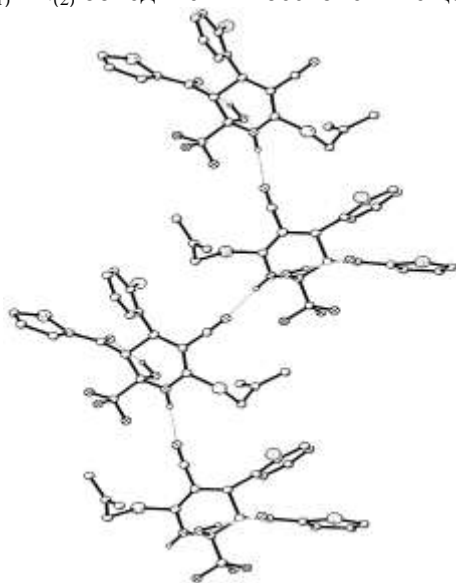


Рис. 2. Проекция  $bc$  кристаллической структуры **7e** (пунктирными линиями показаны водородные связи)

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 ДМСО- $d_6$  (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,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3195, 3330–3420 ( $N^+H$ , NH, OH), 2175 (CN), 1620 (CO). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.69 (3H, с, NMe); 3.03 (4H, м,  $CH_2NCH_2$ ); 3.76 (4H, м,  $CH_2OCH_2$ ); 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.  $C_{23}H_{23}ClF_3N_3O_3S_2$ . 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 ( $CuK\alpha$ -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,  $\beta = 107.10(3)^\circ$ ,  $V = 2288.2$  Å<sup>3</sup>,  $M = 498.97$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{выч} = 1.45$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 35.97$  см<sup>-1</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$ . 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/Å<sup>3</sup>. 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

<sup>a</sup>Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 253660

<sup>b</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: vpl@sacr.ioc.ac.ru