

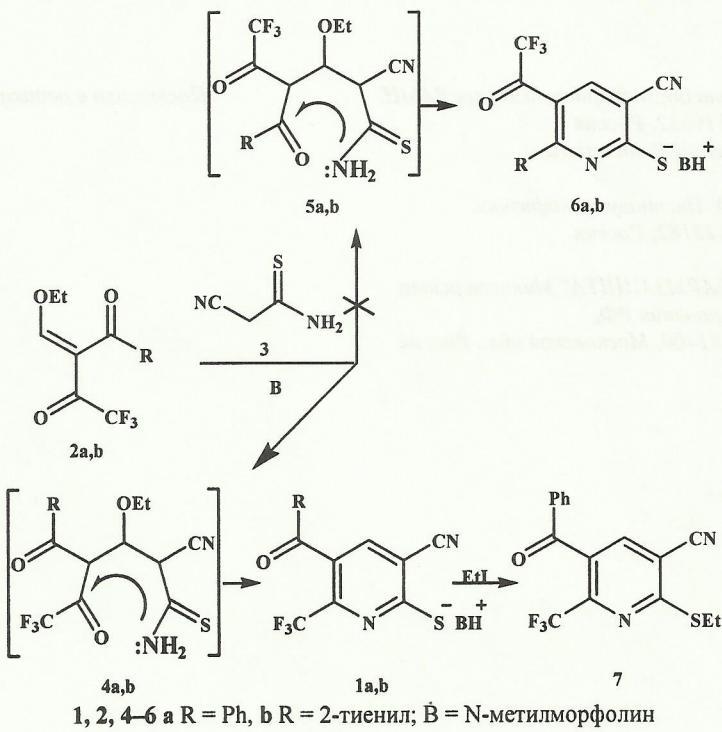
Я. Ю. Якунин, В. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов, В. П. Литвинов<sup>а</sup>

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 5-БЕНЗОИЛ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ЦИАНО-2- ЭТИЛТИОПИРИДИНА\*

С целью установления региоселективности реакций этоксиметиленпроизводных 1-арил(гетарил)-3-трифторметил-1,3-дикетонов с цианотиоацтамидом и путем алкилирования полученных таким способом пиридинтионов проведено рентгеноструктурное исследование 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридина.

**Ключевые слова:** 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридин, рентгеноструктурный анализ.

О синтезе 5-бензоил-6-трифторметил-3-цианопиридин-2-тиолата (**1a**) и 5-теноил-6-трифторметил-3-цианопиридин-2-тиолата N-метилморфолиния (**1b**) реакцией этоксисиметиленпроизводных бензоилтрифторацетона (**2a**) и теноилтрифторацетона (**2b**) с цианотиоацетамидом (**3**), проходящей через стадию образования аддукта **4**, циклизация которого и приводит к образованию указанных тиолатов **1a,b**, мы уже сообщали [1].



\* Посвящается 70-летию со дня рождения профессора Л. И. Беленького.

Поскольку в ходе реакции возможно образование изомерного структуре 4 аддукта 5 и, как следствие, солей 6а,б, сделать однозначный выбор между структурами 1а,б и 6а,б на основании спектров ИК и ЯМР <sup>1</sup>H не представлялось возможным. Для выяснения региоселективности данной реакции, однозначного установления структуры полученных соединений, а также пути их алкилирования проведено рентгеноструктурное исследование 5-бензоил-6-трифторметил-3-циано-2-этилтиопиридина (7) (рис.1, 2), полученного при взаимодействии тиолата 1а с этилиодидом [1].

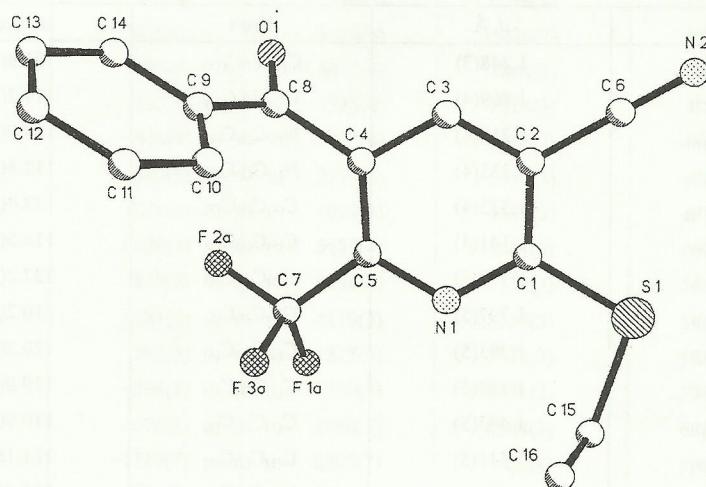


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 7

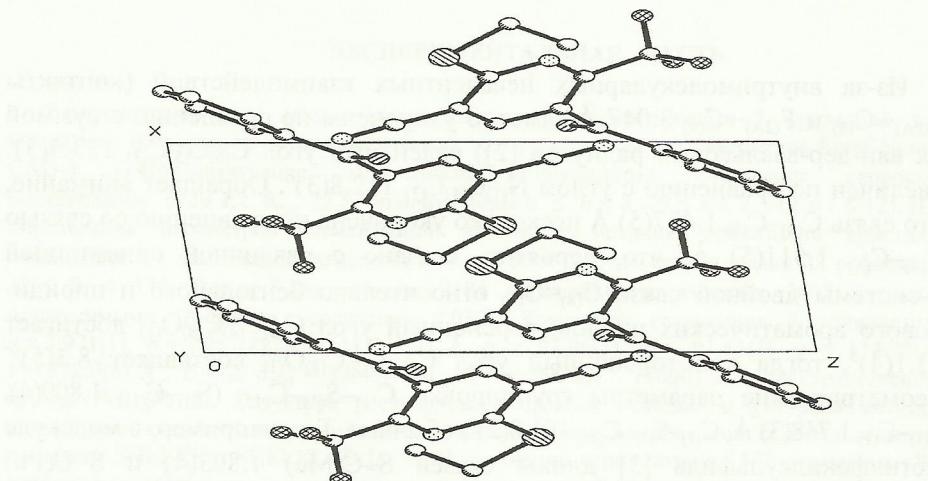


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения 7

Основные геометрические параметры молекулы 7 приведены в табл. 1. Пиридиновый цикл в молекуле 7 плоский в пределах 0.023 Å. В силу стерических условий атомы S<sub>(1)</sub> и C<sub>(7)</sub> заметно выходят из этой плоскости (0.084 и -0.083), тогда как для атомов C<sub>(6)</sub> и C<sub>(8)</sub> отклонения из данной плоскости составляют лишь -0.005 и 0.011 Å соответственно.

Таблица 1

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

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.748(3)	C <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub> C <sub>(15)</sub>	101.8(2)
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.809(4)	C <sub>(5)</sub> N <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub>	119.2(3)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.210(4)	N <sub>(1)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(4)</sub>	123.9(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.335(4)	N <sub>(1)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub>	112.8(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.333(4)	C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub>	123.4(3)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.141(4)	C <sub>(5)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(3)</sub>	116.5(3)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.379(5)	C <sub>(5)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(8)</sub>	127.2(3)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.397(5)	C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(8)</sub>	116.2(3)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.393(5)	C <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	120.2(3)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.384(5)	C <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(1)</sub>	119.0(3)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.493(5)	C <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(6)</sub>	119.9(3)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.511(5)	C <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(6)</sub>	121.1(3)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.434(5)	N <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub>	121.0(3)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.477(5)	N <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub>	119.4(2)
		C <sub>(2)</sub> C <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub>	119.6(3)
		N <sub>(2)</sub> C <sub>(6)</sub> C <sub>(2)</sub>	178.4(4)
		C <sub>(9)</sub> C <sub>(8)</sub> C <sub>(4)</sub>	119.6(3)

Из-за внутримолекулярных невалентных взаимодействий (контакты F<sub>(2A)</sub>…C<sub>(8)</sub> и F<sub>(2A)</sub>…C<sub>(9)</sub> 3.047 Å заметно укорочены по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [2]) валентный угол C<sub>(4)</sub>C<sub>(5)</sub>C<sub>(7)</sub> 123.4(3)° увеличен по сравнению с углом N<sub>(1)</sub>C<sub>(4)</sub>C<sub>(7)</sub> 112.8(3)°. Обращает внимание, что связь C<sub>(8)</sub>-C<sub>(9)</sub> 1.477(5) Å несколько укорочена по сравнению со связью C<sub>(8)</sub>-C<sub>(4)</sub> 1.511(5) Å, что, вероятно, связано с различной ориентацией  $\pi$ -системы двойной связи C<sub>(8)</sub>=O<sub>(1)</sub> относительно бензольного и пиридинового ароматических циклов: торсионный угол C<sub>(3)</sub>C<sub>(4)</sub>C<sub>(8)</sub>O<sub>(1)</sub> достигает 63.1(4)°, тогда как торсионный угол C<sub>(14)</sub>C<sub>(9)</sub>C<sub>(8)</sub>O<sub>(1)</sub> составляет 8.3(5)°. Геометрические параметры группировки C<sub>(1)</sub>-S<sub>(1)</sub>-C<sub>(15)</sub> (S<sub>(1)</sub>-C<sub>(15)</sub> 1.809(4), S<sub>(1)</sub>-C<sub>(1)</sub> 1.748(3) Å, C<sub>(1)</sub>-S<sub>(1)</sub>-C<sub>(15)</sub> 101.8(2)°) обычные. Так, например, в молекуле метилфенилсульфида [3] длины связей S-C(Me) 1.803(4) и S-C(Ph) 1.749(4) Å совпадают в пределах ошибки эксперимента с найденными в молекуле 7. Сокращенных межмолекулярных контактов в кристалле соединения 7 нет.

Таблица 2

**Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные  
тепловые параметры  $U_{\text{экв}}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в структуре 7**

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(\text{eq})}$
S <sub>(1)</sub>	4043(1)	7198(1)	4783(1)	59(1)
F <sub>(1A)</sub>	5979(3)	5169(4)	8136(2)	99(1)
F <sub>(2A)</sub>	3821(4)	3070(3)	8510(2)	104(1)
F <sub>(3A)</sub>	3775(4)	5318(4)	8974(2)	115(1)
O <sub>(1)</sub>	790(4)	116(3)	6596(2)	73(1)
N <sub>(1)</sub>	3890(4)	5524(3)	6490(2)	49(1)
N <sub>(2)</sub>	178(5)	4017(4)	2868(3)	71(1)
C <sub>(5)</sub>	3152(4)	4235(4)	7014(3)	47(1)
C <sub>(4)</sub>	1613(4)	2837(4)	6546(3)	44(1)
C <sub>(3)</sub>	883(5)	2779(4)	5436(3)	48(1)
C <sub>(2)</sub>	1634(4)	4099(4)	4882(3)	45(1)
C <sub>(1)</sub>	3130(4)	5489(4)	5451(3)	46(1)
C <sub>(6)</sub>	839(5)	4048(4)	3754(3)	53(1)
C <sub>(7)</sub>	4184(5)	4449(5)	8155(3)	58(1)
C <sub>(8)</sub>	702(5)	1325(4)	7075(3)	52(1)
C <sub>(9)</sub>	-394(5)	1330(4)	8071(3)	52(1)
C <sub>(10)</sub>	-676(5)	2666(5)	8504(3)	68(1)
C <sub>(11)</sub>	-1729(7)	2608(7)	9426(4)	94(2)
C <sub>(12)</sub>	-2454(7)	1254(10)	9916(4)	108(2)
C <sub>(13)</sub>	-2198(7)	-60(8)	9490(5)	98(2)
C <sub>(14)</sub>	-1159(6)	-59(5)	8565(4)	73(1)
C <sub>(15)</sub>	5599(5)	8705(4)	5948(3)	61(1)
C <sub>(16)</sub>	4635(6)	9308(5)	6840(4)	71(1)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 7 проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\lambda MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, отношение скоростей сканирования  $\omega/2\theta$  1.2,  $\theta_{\text{max}}$  22.5, сегмент сферы  $0 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 12$ ). Для определения параметров элементарной ячейки и матрицы ориентации кристалла соединения 7 с линейными размерами  $0.18 \times 0.30 \times 0.46$  мм использовано 22 рефлекса с  $12 < \theta < 13^\circ$ . Всего было собрано 2184 отражения, из которых 2007 являются независимыми (*R*-фактор усреднения 0.037). Кристаллы соединения 7 триклинические,  $a = 7.971(1)$ ,  $b = 9.257(2)$ ,  $c = 11.703(2)$  Å,  $\alpha = 97.96(1)$ ,  $\beta = 91.61(1)$ ,  $\gamma = 114.78(1)$ ,  $V = 772.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.445$  г/см<sup>3</sup>,  $m = 0.246$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) 344$ , пространственная группа *P*-1 (№ 2). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS и SHELXL-93 [4, 5]. В уточнении использовано 1542 отражения (209 уточняемых параметров, число отражений на параметр 7.38, использована весовая схема  $\omega = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (AP)^2]$ , где  $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$ , а коэффициенты весовой схемы *A* и *B* рассчитаны с использованием программы [5] и составляют 0.08 и 0.270, отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле 0.056 (0.008)). Была включена поправка на аномальное поглощение; поправки на поглощение не вносились; 85% атомов водорода выявлены объективно, остальные "посажены" исходя из

геометрических соображений, однако все они были уточнены с фиксированными температурными и позиционными параметрами. Окончательные значения факторов расходимости  $R_l(F)$  0.0486 и  $R_w(F^2)$  0.1255, GOF 1.020. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.30 и -0.20 е/А. Все структурные расчеты выполнены на РС. Координаты атомов приведены в табл. 2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. Ю. Якунин, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов, *XGC* 1667 (2000).
2. Ю. И. Зефиров, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **64**, 446 (1995).
3. Н. М. Зарипов, *Журн. практик. химии*, **17**, 741 (1976).
4. G. M. Sheldric, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, 1986.
5. G. M. Sheldric, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, 1993.

Луганский государственный педагогический  
университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 348011, Украина  
e-mail: kgb@lgpi.lugans.ua

Поступило в редакцию 11.10.99

"Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913, Россия  
e-mail: vpl@cacr.ioc.ac.ru