

И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис,
А. Гаухман, Э. Лукевиц

СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ ШИФФА
ИЗ ФУРИЛАКРОЛЕИНОВ И АМИНОПИРИДИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ*

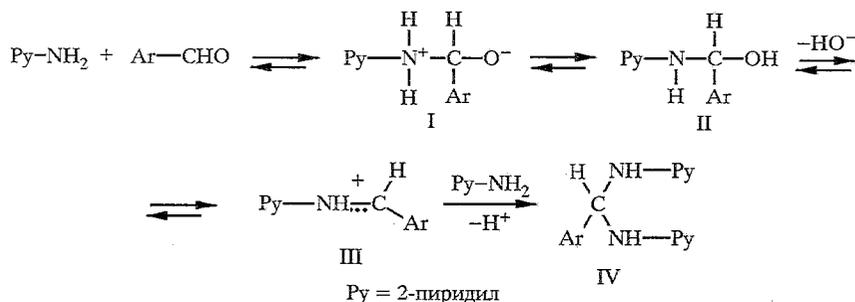
Изучены реакции (гетеро)ароматических альдегидов с 2-аминопиридинами. Полученные результаты свидетельствуют, что молекулярные сита в этих процессах выполняют роль не только дегидратирующего средства, но и кислотного катализатора. Синтезирована серия новых гетероциклических азометинов.

Ключевые слова: 2-аминопиридин, фурилакroleин, основания Шиффа, катализ цеолитами.

Основания Шиффа, полученные конденсацией нитрофурилакroleина с производными анилина, обладают пестицидным действием [1]. Представляется перспективной разработка способов синтеза азометинов реакциями фурилакroleина и его производных (некоторые превращения которых изучены нами недавно [2]) с гетероциклическими аминами (в частности, 2-аминопиридинами).

Относительно синтеза иминов на основе 2-аминопиридинов известно, что взаимодействие бензальдегида с 2-аминопиридином, катализируемое *para*-толуолсульфокислотой, приводит к образованию соответствующего альдимины (N-бензилиден-2-аминопиридина) [3]. Продуктом этой реакции в отсутствие катализатора неожиданно оказался аминаль N,N'-бензилиден-бис(2-аминопиридин) [4]. Такой характер реакционной способности 2-аминопиридина свидетельствует о достаточно высокой подвижности первого протона и сложности элиминирования второго в группе NH₂ этого соединения.

Обычно альдегиды легко взаимодействуют с нуклеофильными первичными аминами без добавления кислот с образованием азометинов [5]. Основность 2-аминопиридина характеризуется значением pK_a = 6,86 [6], и он, очевидно, образует карбонийиммониевый ион III. Большинство первичных аминов превращаются далее в имин, отщепляя протон от атома азота в этой промежуточной форме, однако 2-аминопиридин реагирует иначе, образуя аминаль IV:



* Посвящается профессору М. А. Юровский в связи с юбилеем.

Сложность элиминирования второго протона из группы NH_2 2-аминопиридина обусловлена, очевидно, природой пиридинового кольца — наличием пары электронов у атома азота, что и вызывает необходимость использования кислотного катализатора для синтеза альдиминов из этого соединения. Однако в нашей работе по причине ацидофобности альдегидных субстратов не представлялось возможным использовать сильные кислоты. Мы предположили, что оптимальным в данном случае будет применение молекулярных сит (МС), которые, как известно, являются дегидратирующими средствами и содержат на поверхности бренstedовские и льюисовские кислотные центры [7, 8]. Последние могут взаимодействовать с пиридинами через атом азота кольца, оказывая каталитическое действие. Взаимодействие аминогруппы с цеолитом менее вероятно, поскольку она является менее основным центром в аминопиридинах, чем азот цикла [6].

В настоящей работе изучены реакции трех фурилакролеинов, а также коричневого альдегида с тремя 2-аминопиридинами и двумя анилинами. Были использованы следующие альдегиды и амины: *транс*-3-(2-фурил)акролеин (1а), *транс*-3-(5-метил-2-фурил)акролеин (2а), *транс*-3-(5-нитро-2-фурил)акролеин (3а), коричневый альдегид (4а); 2-аминопиридин (1б), 2-амино-3-метилпиридин (2б), 2-амино-6-метилпиридин (3б), анилин (4б), 3-трифторметиланилин (5б). Кроме того, изучено взаимодействие бензальдегида (5а) с аминами 1б—3б в присутствии цеолита 4 А.

Реакции альдегидов с аминами, взятыми в эквимольных количествах, проводили в сухом бензоле при комнатной температуре (продукты, полученные из аминопиридинов, термически неустойчивы), периодически отбирая пробы и анализируя их методами ГЖХ и ГЖХ-МС.

На рис. 1 представлены результаты исследования взаимодействия фурилакролеина с амином 3б при комнатной температуре в присутствии молекулярных сит (при их концентрации 0.6 г на 1 ммоль субстратов), а также безводного сульфата натрия (10 ммоль/ммоль субстратов, 1.4 г/ммоль). В присутствии цеолита образуется целевой продукт с выходом до 94% при практически полном превращении обоих субстратов (ГЖХ), в то время как в присутствии безводного сульфата натрия продукт, хотя и образуется, но его выходы и конверсии исходных соединений очень низки. Было изучено влияние концентрации цеолита на эту реакцию. Приведенные на рис. 2 кривые характерны для каталитических процессов. В интервале

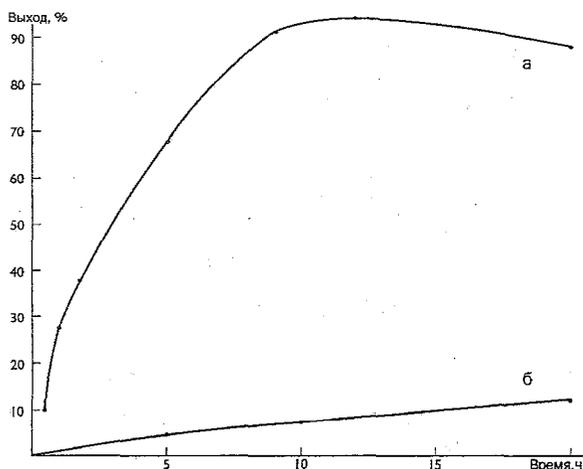


Рис. 1. Зависимость выхода N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]-2-амино-6-метилпиридина (3) в реакции фурилакролеина (1а) с 2-амино-6-метилпиридином (3б) от времени в присутствии: а — цеолита 4 А (0.6 г/ммоль); б — безводного сульфата натрия (1.4 г/ммоль)

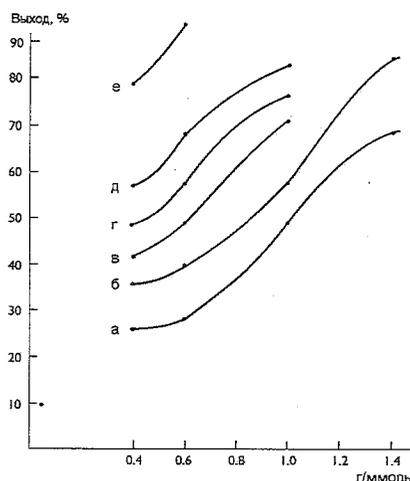
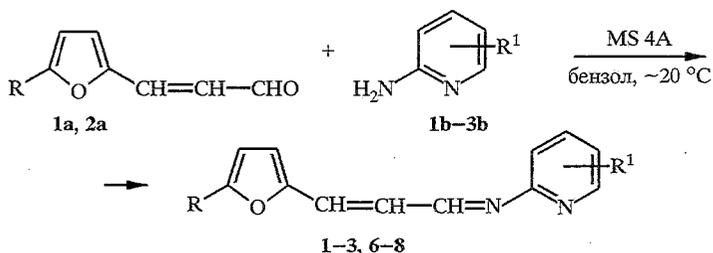


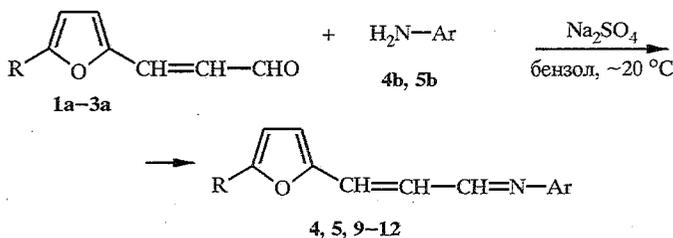
Рис. 2. Зависимость выхода N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]-2-амино-6-метилпиридина (3) при взаимодействии фурилакroleина (1a) с 2-амино-6-метилпиридином (3b) от концентрации цеолита 4 А при продолжительности реакции 1—5, 9 ч (а—д, е соответственно)

0.4—1.4 г/ммоль выход продукта практически пропорционален количеству молекулярных сит, при этом уже их малые концентрации обеспечивают полную конверсию в течение соответствующего времени.

В табл. 1 приведены основные результаты всех исследованных реакций. Фурилакroleин (1a) в присутствии сит (1 г/ммоль) реагирует со всеми тремя изученными аминопиридинами 1b—3b, образуя соответствующие альдимины 1—3. Производные 4, 5 анилинов 4b, 5b синтезированы из этого альдегида с использованием сульфата натрия. Аналогичные результаты получены при проведении реакций метилпроизводного 2a с указанными аминами 1b—5b; при этом синтезированы имины 6—10. Из нитрофурилакroleина (3a) образуются соответствующие продукты 11, 12 лишь при взаимодействии с ароматическими аминами (4b, 5b), реакции с аминопиридинами 1b—3b приводят к быстрому возникновению черных резиноподобных неидентифицированных веществ.



R = H или Me; R¹ = H, 3-Me или 6-Me



R = H, Me или NO₂; Ar = Ph или 3-F₃C-C₆H₄
 (при R = Me и Ar = 3-F₃C-C₆H₄ реакция проведена при 80 °C)

Т а б л и ц а 1

Характеристики реакций* и синтезированных продуктов

Исходный		Продолжительность реакции, ч	Продукт	Выход ^{*2} , %	Т. пл., °С	Цвет
альдегид	амин					
1a	1b	35	1	62	64—66 (субл. 60—70°/0,1 мм)	Желтый
	2b	14	2	64	—	Темно-красный
	3b	5	3	79	46—47 (субл. 60—70°/0,1 мм)	Желтый
	4b	24	4	66	55—56	Коричневый
	5b	120	5	58	75—76	Желтый
2a	1b	69	6	44	73—75	Оранжевый
	2b	45	7	62	— ^{*3}	Темно-красный
	3b	22	8	54	41—42	Оранжевый
	4b	44	9	78	77—78	Желтый
	5b	12 ^{*4}	10	75	— ^{*3}	Темно-красный
3a	4b	4	11	50	140—141	Желтый
	5b	12	12	45	118—119	Коричневый
4a	1b	46	13	53	73—74	Оранжевый
	2b	34	14	43	— ^{*3}	Темно-красный
	4b	6	15	84	101—102	Оранжевый
	5b	12	16	57	92—93	Желтый
5a	1b	30	17	66	— ^{*3}	Желтый
	2b	30	18	71	— ^{*3}	Желтый
	3b	30	19	70	— ^{*3}	Желтый

* Реакции с аминопиридинами проведены в присутствии молекулярных сит 4 А (1 г/ммоль), дегидратирующим агентом в процессах синтеза анилов служил безводный сульфат натрия (10 ммоль/ммоль субстрата), реакции проводили при комнатной температуре.

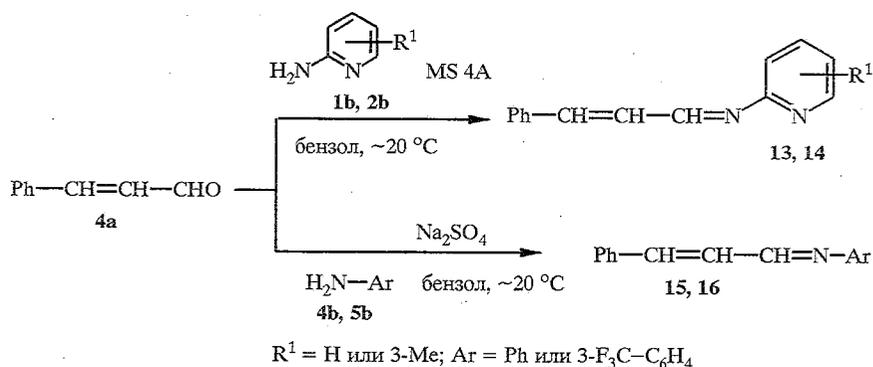
^{*2} Выход изолированных продуктов.

^{*3} Маслообразное вещество.

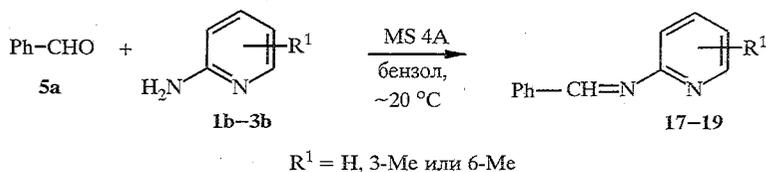
^{*4} При кипячении в бензоле.

Продолжительность реакций (табл. 1) в основном коррелирует с электрофильностью альдегидов (которая среди изученных фурилакroleинов максимальна для нитропроизводного и минимальна для метилзамещенного) и основностью аминов. Последние имеют следующие значения рK_a: 1b — 6.86, 2b — 7.24, 3b — 7.41 [6]; 4b — 27.08, 5b — 25.40 [9].

При исследовании реакций альдегида 4a получены соответствующие азометины 13—16 с участием аминов 1b, 2b, 4b, 5b. Амин 3b, реагируя с этим альдегидом, дает сложную смесь продуктов, которую не удалось разделить. Как и в случае фурилакroleинов, фенолпроизводное акroleина реагирует с аминопиридинами 1b, 2b под действием сит, а анилы могут быть синтезированы в присутствии сульфата натрия.



Реакции бензальдегида с аминопиридинами **1b—3b** в присутствии сита **4** приводят к соответствующим бензилиденаминопиридинам **17—19** с выходами до 100% (ГЖХ) (рис. 3). Некоторое уменьшение этих значений на заключительной стадии процессов обусловлено нестабильностью указанных продуктов. Образование с высоким выходом азометинов, а не аминалей, подтверждает кислотно-каталитическое действие цеолита.



По завершении реакции сита (или сульфат натрия) отфильтровывали, бензол отгоняли на роторном испарителе, остатки субстратов удаляли в вакууме (45—50 °C/0.1 мм).

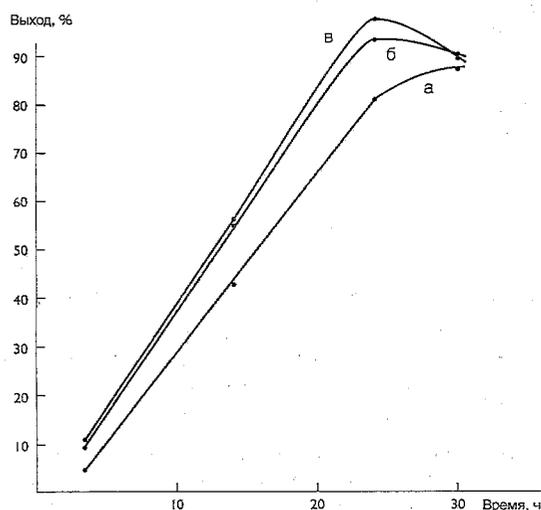


Рис. 3. Зависимость выхода *N*-бензилиден-2-аминопиридинов **17—19** (а—в соответственно) в реакции бензальдегида (**5a**) с 2-аминопиридинами **1b—3b** от продолжительности процесса в присутствии цеолита **4 А** (1.0 г/ммоль)

Таким образом, разработан простой и удобный способ синтеза целевых продуктов и получен ряд соответствующих азометинов 1—19, представляющих собой кристаллические или маслообразные вещества от светло-желтого до коричневого цвета. Твердые образцы дополнительно очищали перекристаллизацией или вакуумной сублимацией. Колоночная хроматография оказалась совершенно непригодной для иминов 1—19, поскольку они разрушаются при взаимодействии с силикагелем.

Синтезированные соединения идентифицированы различными физико-химическими методами (табл. 1). Элементный анализ выполнен для твердых или достаточно вязких образцов (табл. 2). Спектры ЯМР ^1H и масс-спектры (табл. 3—10) соответствуют структуре веществ 1—19. В масс-спектрах всех азометинов присутствуют пики молекулярных ионов. Характерной особенностью спектров фурилпроизводных 1—5 является присутствие в них максимального пика, соответствующего иону $[\text{M}^+-\text{HCO}]$; 100% интенсивностью характеризуется пик $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}]$ метилфурилпроизводных 6—10, а в спектрах нитрофурилпроизводных 11, 12 кроме пиков $[\text{M}^+-\text{NO}_2]$ имеются интенсивные сигналы ионов $[\text{M}^+-\text{O}_2\text{NCO}]$. Элиминирование формилрадикала и его производных наблюдается в масс-спектрах многих фурановых соединений [10]. Для спектров азометинов 13, 14, полученных из коричневого альдегида и аминопиридинов, характерна максимальная интенсивность пиков $[\text{M}^+-\text{Ph}]$; у иминов 15, 16 — продуктов реакций этого альдегида с анилинами — наиболее интенсивны ионы $[\text{M}^+-\text{H}]$. В спектрах бензилидена-аминопиридина 17 и его метилпроизводных 18, 19 максимальны сигналы $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{H}^+]$ или $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{H}^+]$ соответственно.

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %		
		Вычислено, %		
		C	H	N
1	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	<u>72.61</u>	<u>5.08</u>	<u>14.13</u>
		72.71	5.08	14.13
3	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	<u>72.98</u>	<u>5.67</u>	<u>13.40</u>
		73.58	5.66	13.20
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$	<u>78.98</u>	<u>5.63</u>	<u>7.06</u>
		79.15	5.58	7.09
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NF}_3$	<u>63.34</u>	<u>3.78</u>	<u>5.23</u>
		63.39	3.77	5.28
6	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	<u>73.52</u>	<u>5.69</u>	<u>13.20</u>
		73.57	5.69	13.20
8	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	<u>74.22</u>	<u>6.22</u>	<u>12.34</u>
		74.31	6.24	12.38
9	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$	<u>79.49</u>	<u>6.31</u>	<u>6.57</u>
		79.60	6.20	6.63
10	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NOF}_3$	<u>64.09</u>	<u>4.33</u>	<u>5.06</u>
		64.52	4.33	5.02
11	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>64.09</u>	<u>4.04</u>	<u>11.45</u>
		64.39	4.13	11.56
12	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{F}_3$	<u>54.34</u>	<u>2.86</u>	<u>8.91</u>
		54.20	2.92	9.03
13	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$	<u>80.81</u>	<u>5.94</u>	<u>13.24</u>
		80.74	5.81	13.45
15	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$	<u>86.75</u>	<u>6.46</u>	<u>6.55</u>
		86,83	6,27	6,75
16	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NF}_3$	<u>69.79</u>	<u>4.38</u>	<u>5.08</u>
		69.81	4.39	5.09

* Анализ для твердых и вязких соединений.

Спектры ЯМР ^1H N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]-2-аминопиридинов 1—3 (CDCl_3 , ТМС, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Фурил			Пиридиновый цикл				CH=CH м	CH=N м	CH ₃ с
	Н-3 д	Н-4 д. д	Н-5 д	Н-4	Н-6 д. д	Н-3	Н-5			
1	6.59, $J = 3.6$	6.47, $J_1 = 3.6, J_2 = 1.8$	7.50, $J = 1.8$	7.71 т. д, $J_1 = 7.6,$ $J_2 = 1.8$	8.45, $J_1 = 4.8, J_2 = 1.8$	7.26 д, $J = 7.6$	7.13 м, $J_1 = 7.6,$ $J_2 = 4.8$	6.7—7.1	8.93, $J_1 = 6.0, J_2 = 3.1$	—
2	6.58, $J = 3.4$	6.47, $J_1 = 3.4, J_2 = 1.2$	7.49, $J = 1.2$	7.51 д, $J = 7.0$	8.26, $J_1 = 4.6, J_2 = 1.2$	—	7.96 д, $J = 7.0$	6.9—7.2	8.80, $J_1 = 6.0, J_2 = 3.0$	2.40
3	6.58, $J = 3.4$	6.47, $J_1 = 3.4, J_2 = 1.8$	7.50, $J = 1.8$	7.59, $J = 7.7$	—	—	6.8—7.2 (4H)	—	8.90, $J_1 = 6.6, J_2 = 3.0$	2.54

Таблица 4

Спектры ЯМР ^1H N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]анилинов 4, 5 (CDCl_3 , ТМС, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Фурил			Ароматический цикл, м	CH=CH м	CH=N м
	Н-3 д	Н-4 д. д	Н-5 д			
4	6.55, $J = 3.0$	6.46, $J_1 = 3.0, J_2 = 1.2$	7.48, $J = 1.2$	7.1—7.4 (5H)	6.8—7.1	8.18, $J_1 = 7.4, J_2 = 1.1$
5	6.60, $J = 3.5$	6.49, $J_1 = 3.5, J_2 = 1.6$	7.51, $J = 1.6$	7.3—7.5 (4H)	6.9—7.0	8.18, $J_1 = 4.4, J_2 = 4.4$

Спектры ЯМР ^1H N-[3-(5-метил-2-фурил)-2-пропенилиден]-2-аминопиридинов 6—8 (CDCl_3 , ТМС, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Фурановый цикл		Пиридиновый цикл				CH=CH м	CH=N м	CH ₃ с	
	Н-3 д	Н-4 д	Н-4	Н-6 д. д	Н-3 д	Н-5			Fur	Py
6	6.49 $J = 2.8$	6.07	7.69 т. д, $J_1 = 7.6, J_2 = 1.6$	8.44, $J_1 = 4.6, J_2 = 1.8$	7.24, $J = 8.2$	7.10 м, $J_1 = 7.6, J_2 = 4.6$	6.8—7.2	8.90, $J_1 = 5.8, J_2 = 3.3$	2.34	—
7	6.48 $J = 3.6$	6.07	7.50, д, $J = 7.0$	8.26, $J_1 = 4.6, J_2 = 1.2$	—	7.06, д. д, $J = 7.0, J_2 = 4.6$	6.8—7.2	8.78, $J_1 = 6.4, J_2 = 2.6$	2.35	2.39
8	6.47 $J = 3.0$	6.07	7.58, т, $J = 7.6$	—	—	7.02 м	6.8—7.2	8.87, $J_1 = 6.4, J_2 = 2.5$	2.35	1.53

Таблица 6

Спектры ЯМР ^1H N-[3-(5-метил-2-фурил)-2-пропенилиден]анилинов 9, 10 (CDCl_3 , ТМС, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Фурановый цикл		Ароматический цикл м	CH α	CH β	CH=N	CH ₃ с
	Н-3 д	Н-4 д					
9	6.44, $J = 2.9$	6.06, $J = 2.9$	7.08—7.44 (5H)	6.81 д, $J = 15.2$	6.90, д. д, $J_1 = 15.2, J_2 = 7.6$	8.16 д, $J = 7.6$	2.34
10	6.49, $J = 2.8$	6.09, $J = 2.8$	7.18—7.56 (4H)	—	6.7—7.1 м (2H)	8.15 м, $J_1 = 4.9, J_2 = 3.9$	2.36

Таблица 7

Спектры ЯМР ^1H N-[3-(5-нитро-2-фурил)-2-пропенилиден]анилинов 11, 12 (CDCl_3 , ТМС, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Фурановый цикл		Ароматический цикл м	CH α д	CH β д. д	CH=N д
	Н-3 д	Н-4 д				
11	6.73, $J = 3.6$	7.36, $J = 3.6$	7.1—7.5 (5H)	6.93, $J = 15.8$	7.23 $J_1 = 15.8, J_2 = 8.8$	8.25, $J = 8.8$
12	6.76, $J = 3.4$	7.34, $J = 3.4$	7.3—7.5 (4H)	6.98, $J = 16.0$	7.27, $J_1 = 16.0, J_2 = 8.8$	8.24, $J = 8.8$

Спектры ЯМР ^1H N-[3-фенил-2-пропенилиден]-2-аминопиридинов 13, 14
и N-[3-фенил-2-пропенилиден]анилинов 15, 16 (CDCl_3 , TMC, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Р h м	Аг м	Пиридиновый цикл				CH α	CH β	CH=N д	CH $_3$ с
			H-4	H-6 д. д	H-3 д	H-5				
13	7.3—7.6 (5H)		7.72 т. д, $J_1 = 7.6, J_2 = 1.7$	8.47 $J_1 = 4.8, J_2 = 1.7$	7.38 $J = 7.6$	7.15 д. д. д, $J_1 = 7.6, J_2 = 4.8,$ $J_3 = 1.2$	7.30 д. д, $J = 15.8$	7.14 д. д, $J_1 = 15.8, J_2 = 8.6$	9.00, $J = 8.6$	—
14	7.3—7.7 (5H)		7.55 д, $J = 7.0$	8.28 $J_1 = 4.6, J_2 = 1.0$	—	7.05 д. д, $J_1 = 7.0, J_2 = 4.6$	7.28 д. д, $J = 15.2$	7.16 д. д, $J_1 = 15.2, J_2 = 8.2$	8.87, $J = 8.2$	2.41
15	7.0—7.6 (10H)		—	—	—	—	7.1—7.2 м (2H)	—	8.25, $J_1 = 5.2, J_2 = 3.0$	—
16	7.3—7.6 (9H)		—	—	—	—	7.22 д, $J = 15.8$	7.09 д. д, $J_1 = 15.8, J_2 = 8.2$	8.26, $J = 8.2$	—

Спектры ЯМР ^1H N-бензилиден-2-аминопиридинов 17—19 (CDCl_3 , TMC, δ (м. д.), J (Гц), 200 МГц)

Имин	Ph		Пиридиновый цикл				CH=N с	CH $_3$ с
	3H м	2H м	H-4	H-6 д. д	H-3 д	H-5		
17	7.49	7.98	7.74 т. д, $J_1 = 8.1, J_2 = 2.2$	8.49, $J_1 = 5.0, J_2 = 2.2$	7.32, $J = 8.1$	7.15 м, $J_1 = 8.1, J_2 = 5.0$	9.14	—
18	7.48	8.01	7.53 ш. с, $J_1 = 7.7$	8.29, $J_1 = 4.6, J_2 = 1.8$	—	7.15 д. д, $J_1 = 7.7, J_2 = 4.6$	9.06	2.45
19	7.46	7.97	7.69 д. д, $J_1 = 8.2, J_2 = 7.6$	—	7.8, $J = 8.2$	7.01 д, $J = 7.6$	9.06	2.56

Масс-спектры синтезированных альдеминов

Имин	m/z ($I_{отн.}$ %)
1	198 (16, M^+), 197 (8, M^+-H), 170 (16), 169 (100, M^+-OCH), 143 (5), 120 (7, M^+-Py), 118 (13), 79 (24, PyH^+), 78 (22, Py), 65 (7), 52 (17), 51 (18), 39 (15)
2	212 (39, M^+), 211 (12, M^+-H), 184 (16), 183 (100, M^+-OCH), 169 (7), 157 (6), 132 (18), 131 (13), 120 (10, $M^+-MeC_5H_4N$), 119 (8, $M^+-FurCHCH$), 93 (36, FurCHCH), 92 (23, MeC ₅ H ₄ N), 78 (7, Py), 65 (31), 51 (12), 39 (20)
3	212 (17, M^+), 211 (6, M^+-H), 184 (14), 183 (100, M^+-OCH), 168 (5), 156 (4), 132 (11), 131 (9), 120 (10, $M^+-MeC_5H_4N$), 119 (7, $M^+-FurCHCH$), 93 (32, FurCHCH), 92 (14, MeC ₅ H ₄ N), 78 (7, Py), 65 (31), 51 (12), 39 (20)
4	197 (38, M^+), 196 (19, M^+-H), 180 (4), 169 (19), 168 (100, M^+-OCH), 167 (37), 156 (19), 143 (23), 115 (10), 104 (5, PhNCH), 77 (46, Ph), 65 (12), 51 (30), 39 (15)
5	265 (45, M^+), 264 (26, M^+-H), 246 (6, M^+-F), 237 (22), 236 (100, M^+-OCH), 235 (15), 224 (38), 211 (32), 196 (5, M^+-CF_3), 185 (4), 172 (9, $M^+-FurCHCH$), 168 (17), 167 (35), 145 (50), 125 (11), 115 (7), 95 (18), 75 (17), 65 (19), 51 (16), 39 (26)
6	212 (7, M^+), 211 (5, M^+-H), 197 (2, M^+-Me), 183 (2, M^+-OCH), 170 (13), 169 (100, M^+-OCCH_3), 134 (4), 118 (7), 105 (3, PyNCH), 91 (2), 79 (17, PyH^+), 78 (10, Py), 65 (3), 51 (14), 43 (9), 39 (7)
7	226 (12, M^+), 225 (9, M^+H), 184 (15), 183 (100, M^+-OCCH_3), 169 (15), 132 (16), 93 (21), 92 (12), 78 (6, Py), 77 (8), 65 (17), 51 (7), 43 (17), 39 (13)
8	226 (6, M^+), 225 (9, M^+-H), 184 (15), 183 (100, M^+-OCCH_3), 169 (15), 132 (16), 93 (21), 92 (12), 78 (6, Py), 77 (8), 65 (17), 51 (7), 43 (17), 39 (13)
9	211 (19, M^+), 210 (17, M^+-H), 196 (29, M^+-Me), 169 (14), 168 (100, M^+-OCCH_3), 167 (53), 154 (5), 115 (5), 104 (5, PhNCH), 77 (39, Ph), 65 (7), 51 (27), 43 (18), 39 (11)
10	279 (39, M^+), 278 (37, M^+-H), 264 (79, M^+-Me), 260 (5, M^+-F), 237 (17), 236 (100, M^+-OCCH_3), 235 (23), 216 (12), 196 (4), 168 (10), 167 (62), 145 (42), 125 (9), 107 (8), 95 (17), 77 (18), 65 (12), 51 (17), 43 (45), 39 (2)
11	242 (18, M^+), 210 (12, M^+-O_2), 196 (95, M^+-NO_2), 181 (15), 168 (55, M^+-OCNO_2), 167 (100, $M^+-OCHNO_2$), 166 (28), 154 (18), 130 (30, $M^+-C_4H_2O-NO_2$), 115 (18), 104 (5, PhNCH), 77 (100, Ph), 71 (33), 69 (38), 57 (55), 55 (60), 51 (90), 43 (53), 41 (62), 39 (50)
12	310 (23, M^+), 291 (3, M^+-F), 278 (10, M^+-O_2), 264 (100, M^+-NO_2), 236 (28, M^+-OCNO_2), 235 (33, $M^+-OCHNO_2$), 216 (15), 198 (16, $M^+-C_4H_2O-NO_2$), 172 (18, F ₃ CC ₆ H ₄ N=CH), 168 (15), 167 (100, $M^+-CF_3-OCNO_2$), 166 (22), 145 (71, F ₃ CC ₆ H ₄), 125 (13), 121 (15), 95 (21), 75 (11), 65 (16), 64 (8), 63 (11), 39 (50)
13	208 (38, M^+), 207 (59, M^+-H), 180 (7), 132 (9), 131 (100, M^+-Ph), 130 (65, M^+-Py), 115 (13), 103 (9, PhCHCH), 102 (11), 93 (5), 89 (6), 79 (59, PyH^+), 78 (46, Py), 77 (17, Ph), 63 (9), 52 (27), 51 (32), 50 (9), 39 (11)
14	222 (39, M^+), 221 (50, M^+-H), 207 (4, M^+-Me), 194 (4), 146 (11), 145 (100, M^+-Ph), 131 (9), 130 (44, $M^+-Ph-Me$), 115 (15), 103 (7, PhCHCH), 93 (45), 92 (29), 77 (14, Ph), 65 (29), 63 (11), 51 (12), 39 (24)
15	207 (29, M^+), 206 (100, M^+-H), 130 (5, M^+-Ph), 128 (10), 115 (10), 104 (5, PhNCH), 103 (7, PhCHCH), 89 (4), 78 (7), 77 (40, Ph), 63 (6), 51 (25), 39 (7)
16	275 (28, M^+), 274 (100, M^+-H), 256 (4, M^+-F), 178 (2, $M^+-H-F-Ph$), 145 (16, F ₃ CC ₆ H ₄), 128 (9), 115 (10), 103 (6, PhCHCH), 95 (6), 77 (Ph), 63 (5), 51 (6), 39 (4)
17	182 (15, M^+), 181 (39, M^+-H), 154 (6), 104 (2, M^+-Py), 103 (2, M^+-Ph), 89 (5), 79 (100, PyH^+), 78 (46, Py), 63 (5), 52 (21), 51 (24), 39 (7)
18	196 (16, M^+), 195 (33, M^+-H), 181 (2, M^+-Me), 168 (6), 119 (5, M^+-Ph), 93 (100, CH ₃ C ₅ H ₃ NH ⁺), 92 (19), 77 (8, Ph), 66 (13), 65 (22), 51 (13), 39 (23)
19	196 (8, M^+), 195 (5, M^+-H), 168 (3), 154 (2), 119 (2, M^+-Ph), 103 (2), 93 (100, CH ₃ C ₅ H ₃ NH ⁺), 77 (8, Ph), 66 (17), 65 (16), 51 (8), 39 (14)

В спектрах ЯМР ^1H азометинов (табл. 5—9) присутствуют две основные группы сигналов — сигналы протонов цепочки $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ (или фрагмента $\text{CH}=\text{N}$ бензилиденпроизводных) и сигналы (гетеро)арильных заместителей. Три протона пропенилиденового фрагмента в иминах 9, 11—14 и 16 образуют мультиплеты типа AMX, в которых возможно прямое измерение химических сдвигов и КССВ. Величины вицинальных $^3J = 15.7 (\pm 0.5)$ Гц свидетельствуют о *транс*-расположении протонов у двойной связи $\text{C}=\text{C}$, а $^3J = 18.2 (\pm 0.6)$ Гц характерны для протонов фрагмента $=\text{CH}-\text{HC}=\text{C}$ со свободным вращением по связи $\text{C}-\text{C}$. Сигналы наиболее экранированных протонов фрагментов $-\text{CH}=\text{N}-$ имеют форму дублетов только в спектрах названных соединений. Для других иминов сигналы $-\text{CH}=\text{N}-$ протонов наблюдаются как дублеты дублетов (1—4, 6—8, 15) или триплеты (5, 10), вопреки тому, что одна из констант J_{AX} или J_{BX} равна нулю. Это характерно для ABX или AA'X спиновых систем [11]. Как показывают двумерные COSY спектры и результаты итерации спектров, расщепление X-частей спектров в большей степени определяется разницей в экранировании остальных двух протонов, а КССВ меняются мало — 8.4 (± 0.2) Гц.

Химические сдвиги и характер расщепления сигналов арильных и гетероарильных протонов определяются местом присоединения кольца и расположением остальных заместителей. Числовые значения δ и J удовлетворительно прогнозируются известными схемами аддитивности [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследованы на спектрометре Mercury фирмы Varian (200 МГц) для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт TMS. Для интерпретации спектров использована модификация программы LAOCOON, инсталлированной на спектрометре. Масс-спектры получены на приборе MS-50 (70 эВ) и хромато-масс-спектрометре HP 6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS (30.0 м \times 250 мкм \times 0.25 мкм), при программировании температуры от 70 до 260 $^\circ\text{C}$ (10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$). Реакционные смеси анализировали на хроматографе Chrom-4, снабженном пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (1.2 м \times 3 мм), заполненной фазой 5% OV-17 на хромсорбе W-AW (60—80 меш), температура колонки 120—250 $^\circ\text{C}$, газ-носитель — азот (60 мл/мин).

Бензол перед использованием перегоняют над CaH_2 . Альдегиды 1а и 2а синтезируют по методике [13]. Бензиловый и коричный альдегиды, анилин и 3-трифторметиланилин очищают вакуумной перегонкой, после чего их свойства соответствуют литературным данным. Нитропроизводное 3а (Реакхим) и аминопиридины 1b—3b, фирм Fluka и Merck перекристаллизовывают из бензола. В работе применяют молекулярные сита 4 А (VEB Laborchemie Apolda).

Общая методика синтеза азометинов 1—19. В колбу помещают 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежeproкаленных молекулярных сит (или 7 г безводного сульфата натрия) и выдерживают при комнатной температуре, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ГЖХ и ГЖХ-МС. В течение определенного времени (табл. 1), в зависимости от субстратов, происходит практически полное их превращение в соответствующие продукты. По окончании реакции дегидратирующие агенты отфильтровывают, промывают бензолом, фильтрат упаривают при пониженном давлении (40 $^\circ\text{C}/15$ мм) и удаляют незначительные остатки исходных веществ в вакууме (45—50 $^\circ\text{C}/0.1$ мм). Получают маслообразные вещества или кристаллические соединения (от светло-желтого до коричневого). Твердые продукты дополнительно очищают вакуумной сублимацией или перекристаллизацией из петролейного эфира, бензола или их смесей, после чего определяют характеристики полученных соединений (табл. 1, 2) и регистрируют спектры ЯМР ^1H (табл. 3—9); масс-спектры приведены в табл. 10.

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант № 707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Венгерс, М. Трушуле, Н. Рожкова, Э. Лукевиц, *Latv. ZA Vēstis*, № 10, 116 (1990).
2. I. Iovel, J. Popelis, A. Gaukhman, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, 559, 123 (1998).
3. J. Bodeker, K. Courault, *J. prakt. Chem.*, 322, 336 (1980).
4. A. C. Dash, M. Patra, B. Dash, P. K. Mahapatra, *Indian J. Chem.*, 22A, 944 (1983).
5. Р. Моррисон, Р. Бойд, *Органическая химия*, Мир, Москва, 1974, 610.
6. А. Альберт, *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, Химия, Москва, 1966, 43, 85.
7. Д. Брек, *Цеолитовые молекулярные сита*, Мир, Москва, 1976, 781.
8. *Применение цеолитов в катализе*, под ред. Г. К. Борескова и Х. М. Миначева, Наука, Новосибирск, 1977, 187.
9. D. Dolman, R. Stewart, *Can. J. Chem.*, 45, 911 (1967).
10. Q. N. Porter, *Mass-spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Sec. Ed., Wiley, N. Y., 146 (1985).
11. R. J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, N. Y., 74 (1971).
12. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlin, H245, H265 (1989).
13. *Синтезы гетероциклических соединений*, Изд-во АН Армении, Ереван, 1957, Вып. 2, 57.

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006
e-mail: iovel@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 20.05.99