

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

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА  
НЕКОТОРЫХ 2-ТРИФТОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ  
ГЕТАРИЛМЕТИЛИДЕН(И ПРОПИЛИДЕН-)АНИЛИНОВ**

Изучены реакции фурановых, тиофеновых, пиридиновых, а также фурил-акриловых альдегидов с 2-трифторметиланилином в присутствии молекулярных сит и синтезирована серия новых гетероциклических альдиминов. Молекулярная и кристаллическая структуры некоторых из них определены методом РСА.

**Ключевые слова:** гетероциклические основания Шиффа, 2-трифторметиланилин, молекулярные сита.

Ранее нами разработан эффективный метод [1–4] синтеза широкого ряда азометиннов конденсациями гетероциклических альдегидов с аминами в присутствии молекулярных сит. Последние играют в этих процессах роль не только дегидратирующего агента, но и оптимального кислотного катализатора, не приводящего (в отличие от большинства гомогенных систем) к осмолению ацидофобных фурановых и тиофеновых субстратов и не образующего солей по атому азота кольца пиридиновых соединений, что обычно препятствует дальнейшим целевым превращениям. С использованием этого метода в настоящей работе осуществлен ряд синтезов (схема 1) и получены соответствующие гетероциклические альдимины с трифторметильным заместителем – потенциально биологически активные соединения.

Реакциями фурфурола, тиофенового альдегида и их 5-метилпроизводных **1a–d**, 2-, 3- и 4-пиридинальдегидов **2a–c**, а также фурилакroleинов **3a–c** с 2-трифторметиланилином в присутствии молекулярных сит 4A были синтезированы соответствующие продукты – N-(гетарилметилен или гетарилпропенилен)-2-трифторметиланилины **4a–d**, **5a–c** и **6a–c** (табл. 1). В качестве растворителя использовался бензол. В отличие от изученных ранее [1–4] 3- и 4-трифторметиланилинов (конденсации которых с альдегидами происходят уже при комнатной температуре), 2-трифторметиланилин реагирует со всеми изученными карбонильными соединениями только при нагревании (80 °C). По-видимому, группа CF<sub>3</sub> в ближайшем к атому азота ароматического амина положении препятствует конденсации. Реакционная способность альдегидов – производных пятичленных O- и S-гетероциклов (за исключением 5-метилфурилакroleина) – выше, чем

Характеристики синтезированных соединений

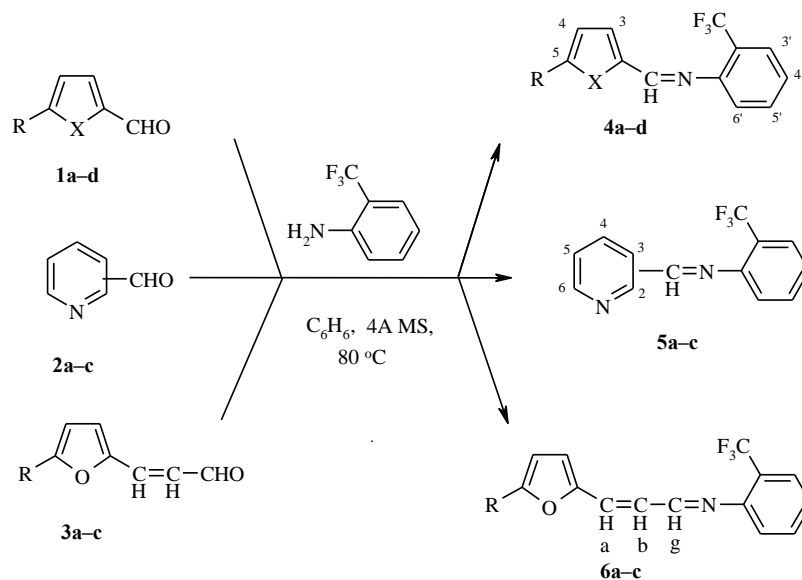
Альдимин	Время реакции, ч	Брутто-формула	Найдено, %				Т. пл., °С* [Т. кип., °С]	Выход, %
			C	H	N	S		
4a	6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> NO	60.16	3.30	5.76		55–56 [80° (0.5 мм Нг), субл.]	70
			60.26	3.37	5.86			
4b	6	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO	61.41	3.76	5.48		27	56
			61.66	3.98	5.53			
4c	6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> NS	56.70	3.08	5.37	12.51 12.56	75–76	73
			56.47	3.16	5.49			
4d	6	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NS	57.91	3.73	5.20	11.88 11.91	62–63 [70° (0.1 мм Нг), субл.]	61
			57.98	3.74	5.20			
5a**	8	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub>					98	
5b**	8	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub>					98	
5c	8	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	62.28	3.58	11.12		45–46	51
			62.40	3.63	11.19			
6a	6	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO	63.41	3.71	5.10		65–66	74
			63.40	3.80	5.28			
6b**	15	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO	64.02	4.73	4.46			75
			64.52	4.33	5.02			
6c	6	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.23	2.79	8.91		102–103	72
			54.20	2.92	9.03			

\* Растворитель для перекристаллизации: этилацетат–гексан (4с, 6с) и гексан (4d, 5с, 6a).

\*\* Маслянистая жидкость.

пиридинальдегидов. Все полученные соединения – кристаллические или жидкие вещества желтого цвета, их спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектры и элементный анализ соответствовали структуре целевых альдиминов.

Схема 1



**1, 4 a** X = O, R = H, **b** X = O, R = Me; **c** X = S, R = H; **d** X = S, R = Me;  
**3, 6 a** R = H, **b** R = Me, **c** R = NO<sub>2</sub>;  
 позиция заместителя **2, 5 a** 2-, **b** 3-, **c** 4-

С целью установления молекулярной и кристаллической структуры новых соединений **4d** и **6c** были получены и исследованы методом рентгеновской дифракции монокристаллы этих соединений (рис. 1). Основные кристаллографические данные, координаты неводородных атомов и некоторые геометрические характеристики изученных альдиминов приведены в табл. 2–6. Молекулы соединений имеют *транс*- (**4d**) и *транс-E*-конфигурацию (**6c**). Плоские фенильный и гетероциклический фрагменты в молекулах взаимно развернуты на  $40.0(3)$  (**4d**) и  $29.1(5)^\circ$  (**6c**).

Более уплощенные молекулы **6c** в кристалле упаковываются параллельно кристаллографической плоскости (1 0 1). В высокосимметричной кристаллической структуре **4d** упаковка молекул более рыхлая, и плоскопараллельные стопки молекул не наблюдаются (рис. 2, 3).

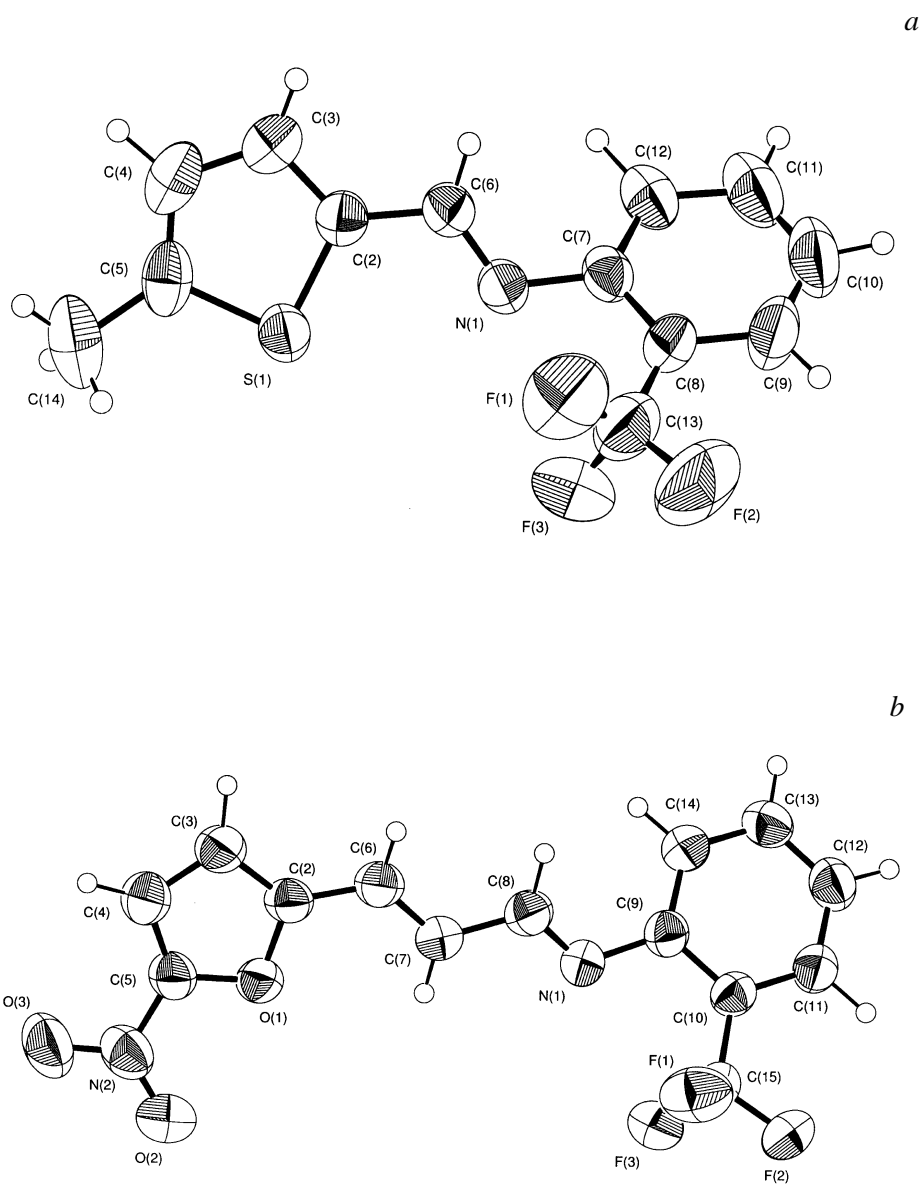


Рис. 1. Пространственные модели молекул соединений **4d** (*a*) и **6c** (*b*) с обозначением атомов и эллипсоидами тепловых колебаний

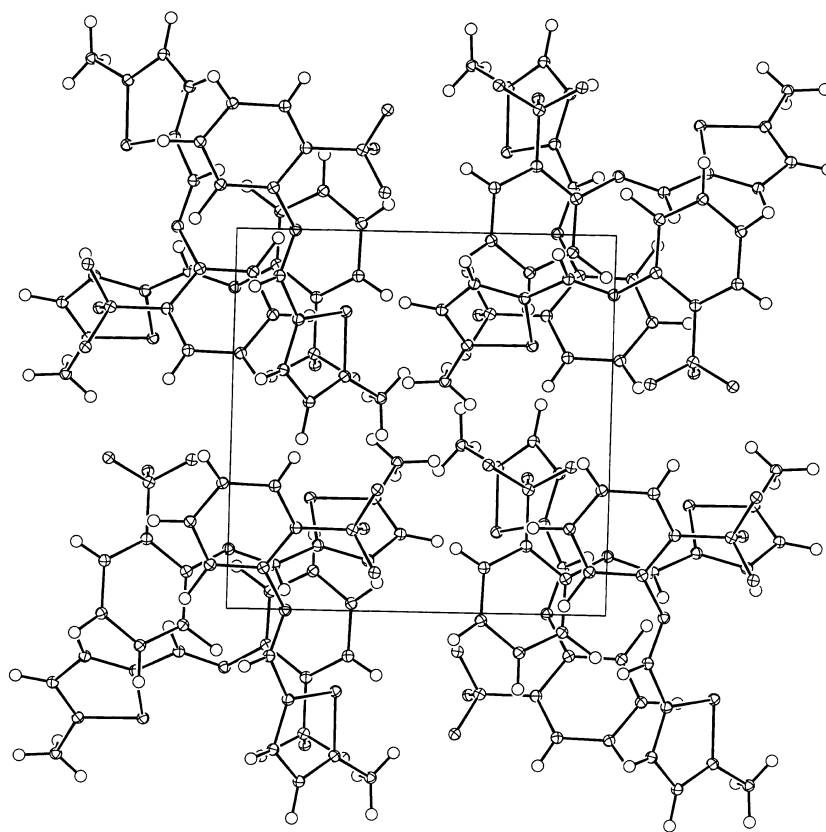


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **4d** вдоль оси  $z$

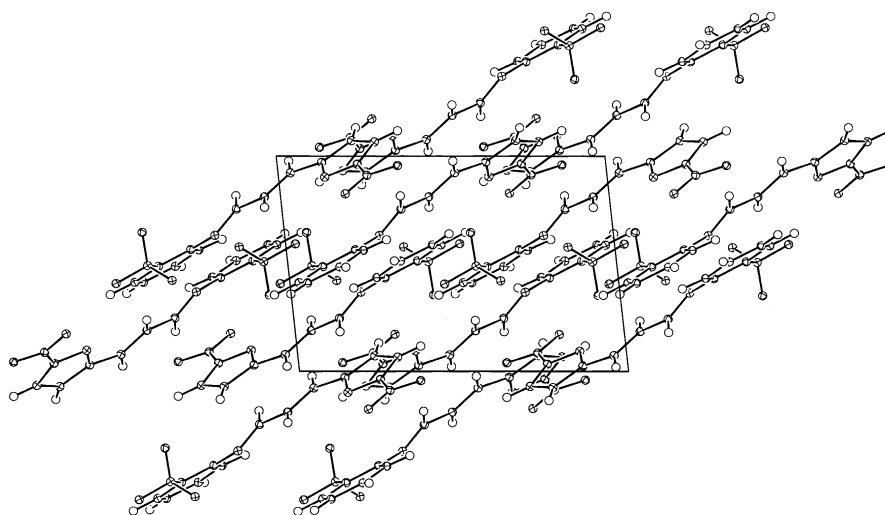


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры соединения **6c** вдоль оси  $y$

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные для соединений **4d** и **6c**

Характеристика	<b>4d</b>	<b>6c</b>
Брутто-формула	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NS	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Молекулярная масса	269.29	310.23
Цвет	Желтый	Оранжевый
Размер кристалла, мм	0.15×0.27×0.27	0.08×0.15×0.37
Кристаллическая сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 4 <sub>3</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Параметры решетки		
<i>a</i> , Å	9.7828(3)	7.9451(4)
<i>b</i> , Å	–	14.4700(7)
<i>c</i> , Å	13.8724(5)	11.9143(5)
β, град	–	96.305(3)
Объем элементарной ячейки, <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1327.63(7)	1361.45(11)
Число молекул в элементарной ячейке, <i>Z</i>	4	4
Плотность, <i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	1.347(1)	1.514(1)
Коэффициент поглощения, μ, мм <sup>-1</sup>	0.26	0.13
Число		
независимых рефлексов	1615	3540
рефлексов с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	1266	1523
уточняемых параметров	203	220
Окончательный фактор расходимости, <i>R</i>	0.035	0.046

Т а б л и ц а 3

Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры в структуре **4d**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
S(1)	0.29288(8)	0.21221(8)	0.24790(6)	0.0605(4)
N(1)	0.1548(3)	0.0014(3)	0.12345(18)	0.0558(11)
C(7)	0.0942(3)	-0.1076(3)	0.0711(2)	0.0558(14)
C(2)	0.1686(3)	0.2355(3)	0.1621(2)	0.0573(14)
C(5)	0.2943(4)	0.3837(4)	0.2756(3)	0.0690(17)
C(6)	0.1154(3)	0.1224(3)	0.1071(2)	0.0582(14)
C(8)	0.1774(4)	-0.2141(3)	0.0394(3)	0.0689(17)
F(1)	0.3877(3)	-0.1011(4)	0.0248(4)	0.132(2)
C(3)	0.1324(5)	0.3695(4)	0.1576(4)	0.081(2)
F(3)	0.3556(4)	-0.2154(4)	0.1524(3)	0.130(2)
C(4)	0.2026(5)	0.4528(4)	0.2222(4)	0.084(2)
C(11)	-0.1012(6)	-0.2249(5)	0.0059(4)	0.092(3)
C(13)	0.3259(6)	-0.2117(5)	0.0584(5)	0.097(3)
C(12)	-0.0457(4)	-0.1132(4)	0.0545(3)	0.0712(18)
C(10)	-0.0189(7)	-0.3281(5)	-0.0263(4)	0.101(3)
C(14)	0.3912(7)	0.4392(9)	0.3497(5)	0.105(4)
F(2)	0.3890(4)	-0.3189(5)	0.0200(5)	0.169(3)
C(9)	0.1190(6)	-0.3232(4)	-0.0105(4)	0.091(3)

Т а б л и ц а 4

**Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры в структуре бс**

Атом	x	y	z	$U_{eq}$
O(1)	0.9051(2)	0.02621(14)	0.14033(14)	0.0584(10)
F(2)	0.4074(3)	0.11147(14)	-0.52929(14)	0.0888(12)
F(3)	0.4220(3)	0.07046(13)	-0.35771(15)	0.0867(12)
N(1)	0.6329(3)	0.18929(16)	-0.21239(18)	0.0608(13)
C(10)	0.4874(3)	0.2268(2)	-0.3953(2)	0.0539(14)
C(2)	0.9732(4)	0.11319(19)	0.1358(2)	0.0567(15)
C(6)	0.9241(4)	0.1681(2)	0.0380(3)	0.0615(16)
C(11)	0.4127(4)	0.2904(2)	-0.4720(2)	0.0602(15)
N(2)	0.9138(4)	-0.0975(2)	0.2692(3)	0.0754(17)
C(5)	0.9648(4)	-0.0066(2)	0.2437(3)	0.0624(16)
C(8)	0.7554(4)	0.2096(2)	-0.1378(2)	0.0602(16)
O(2)	0.8283(4)	-0.14221(18)	0.1975(2)	0.0919(17)
C(7)	0.8126(4)	0.1454(2)	-0.0488(2)	0.0579(16)
C(15)	0.4908(4)	0.1274(2)	-0.4276(2)	0.0620(16)
C(12)	0.4122(4)	0.3832(2)	-0.4463(3)	0.0683(18)
C(9)	0.5664(4)	0.2569(2)	-0.29038(19)	0.0553(14)
C(13)	0.4871(5)	0.4134(2)	-0.3435(3)	0.0675(17)
C(14)	0.5640(4)	0.3515(2)	-0.2662(3)	0.0622(16)
C(3)	1.0726(4)	0.1316(2)	0.2339(3)	0.0709(19)
O(3)	0.9591(4)	-0.1243(2)	0.3663(2)	0.1050(18)
F(1)	0.6468(3)	0.09652(14)	-0.4334(2)	0.0988(14)
C(4)	1.0672(4)	0.0537(2)	0.3031(3)	0.075(2)

Т а б л и ц а 5

**Основные длины связей ( $d$ ) и значения валентных углов ( $\theta$ ) в молекулах соединения 4d**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\theta, \text{град}$
S(1)–C(2)	1.716(4)	C(2)–S(1)–C(5)	91.8(2)
S(1)–C(5)	1.721(4)	C(7)–N(1)–C(6)	118.9(3)
N(1)–C(7)	1.420(4)	N(1)–C(7)–C(8)	118.6(3)
N(1)–C(6)	1.265(5)	N(1)–C(7)–C(12)	121.7(4)
C(7)–C(8)	1.393(6)	C(8)–C(7)–C(12)	119.6(4)
C(7)–C(12)	1.389(6)	S(1)–C(2)–C(6)	121.4(3)
C(2)–C(6)	1.442(5)	S(1)–C(2)–C(3)	110.2(3)
C(2)–C(3)	1.359(6)	C(6)–C(2)–C(3)	111.2(3)
C(5)–C(4)	1.346(8)	S(1)–C(5)–C(4)	128.4(4)
C(5)–C(14)	1.501(8)	S(1)–C(5)–C(14)	120.7(6)
C(8)–C(13)	1.477(8)	C(4)–C(5)–C(14)	128.1(6)
C(8)–C(9)	1.395(6)	N(1)–C(6)–C(2)	120.8(3)
F(1)–C(13)	1.324(8)	C(7)–C(8)–C(13)	120.4(4)
C(3)–C(4)	1.391(8)	C(7)–C(8)–C(9)	119.3(4)
F(3)–C(13)	1.336(10)	C(13)–C(8)–C(9)	120.2(5)
C(11)–C(12)	1.394(7)	C(2)–C(3)–C(4)	114.0(5)
C(11)–C(10)	1.366(10)	C(5)–C(4)–C(3)	112.9(4)
C(13)–F(2)	1.329(7)	C(12)–C(11)–C(10)	120.6(5)
C(10)–C(9)	1.368(10)	C(8)–C(13)–F(1)	113.6(5)
C(6)–H(6)	0.93(5)	C(8)–C(13)–F(3)	112.8(6)
C(3)–H(3)	0.94(8)	C(8)–C(13)–F(2)	111.9(5)
C(4)–H(4)	0.98(6)	F(1)–C(13)–F(3)	105.4(6)
C(11)–H(11)	0.94(6)	F(1)–C(13)–F(2)	107.0(6)
C(12)–H(12)	1.12(6)	F(3)–C(13)–F(2)	105.6(6)
C(10)–H(10)	0.97(8)	C(7)–C(12)–C(11)	119.7(5)
C(14)–H(14A)	0.88(12)	C(11)–C(10)–C(9)	120.2(5)
C(14)–H(14B)	1.01(13)	C(8)–C(9)–C(10)	120.7(5)
C(14)–H(14C)	0.96(13)		
C(9)–H(9)	0.93(6)		

**Основные длины связей (*d*) и значения валентных углов ( $\theta$ )  
в молекулах соединения бс**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\theta$ , град
O(1)–C(2)	1.373(3)	C(2)–O(1)–C(5)	104.9(2)
O(1)–C(5)	1.357(3)	C(8)–N(1)–C(9)	120.0(2)
F(2)–C(15)	1.337(3)	C(11)–C(10)–C(15)	119.4(2)
F(3)–C(15)	1.330(3)	C(11)–C(10)–C(9)	119.9(3)
N(1)–C(8)	1.278(3)	C(15)–C(10)–C(9)	120.6(2)
N(1)–C(9)	1.411(3)	O(1)–C(2)–C(6)	117.9(2)
C(10)–C(11)	1.383(4)	O(1)–C(2)–C(3)	109.8(2)
C(10)–C(15)	1.489(4)	C(6)–C(2)–C(3)	132.2(3)
C(10)–C(9)	1.405(3)	C(2)–C(6)–C(7)	126.7(3)
C(2)–C(6)	1.429(4)	C(10)–C(11)–C(12)	121.0(3)
C(2)–C(3)	1.364(4)	C(5)–N(2)–O(2)	119.5(2)
C(6)–C(7)	1.326(4)	C(5)–N(2)–O(3)	115.5(3)
C(11)–C(12)	1.378(4)	O(2)–N(2)–O(3)	124.9(3)
N(2)–C(5)	1.419(4)	O(1)–C(5)–N(2)	116.0(2)
N(2)–O(2)	1.218(3)	O(1)–C(5)–C(4)	112.5(3)
N(2)–O(3)	1.235(3)	N(2)–C(5)–C(4)	131.5(3)
C(5)–C(4)	1.339(4)	N(1)–C(8)–C(7)	121.1(3)
C(8)–C(7)	1.444(4)	C(6)–C(7)–C(8)	122.8(3)
C(15)–F(1)	1.328(3)	F(2)–C(15)–F(3)	105.3(2)
C(12)–C(13)	1.373(4)	F(2)–C(15)–C(10)	112.3(2)
C(9)–C(14)	1.401(4)	F(2)–C(15)–F(1)	105.5(2)
C(13)–C(14)	1.378(4)	F(3)–C(15)–C(10)	114.7(2)
C(3)–C(4)	1.399(4)	F(3)–C(15)–F(1)	105.9(2)
C(6)–H(6)	0.90(4)	C(10)–C(15)–F(1)	112.5(2)
C(11)–H(11)	1.01(3)	C(11)–C(12)–C(13)	119.7(3)
C(8)–H(8)	1.01(3)	N(1)–C(9)–C(10)	118.0(2)
C(7)–H(7)	0.92(3)	N(1)–C(9)–C(14)	123.7(2)
C(12)–H(12)	0.94(3)	C(10)–C(9)–C(14)	118.1(2)
C(13)–H(13)	0.95(3)	C(12)–C(13)–C(14)	120.5(3)
C(14)–H(14)	0.97(3)	C(9)–C(14)–C(13)	120.9(3)
C(3)–H(3)	1.01(4)	C(2)–C(3)–C(4)	107.1(3)
C(4)–H(4)	0.93(3)	C(5)–C(4)–C(3)	105.7(3)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исследовали на спектрометре фирмы Varian Mercury (200 МГц) для растворов в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получали на 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  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Бензол перед использованием перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . 5-Метил-2-тиофенальдегид синтезировали по методике [5]. Остальные реагенты, использованные в работе, получены от фирм Fluka, Merck и Acros. Альдегид **3c** перекристаллизовывали из бензола, другие



альдегиды очищали вакуумной перегонкой, после чего их свойства соответствовали литературным данным. 2-Трифторметиланилин использовали без дополнительной очистки. В работе применяли молекулярные сита 4А (VEB Laborchemie Apolda).

**Общая методика синтеза альдиминов 4а–д, 5а–с и 6а–с.** В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежепрокаленных молекулярных сит и нагревают на водяной бане при 80 °С в атмосфере аргона, периодически отбирая пробы и анализируя их методом ТСХ и ГЖХ-МС. В течение определенного времени в зависимости от субстратов (табл. 1) происходит практически полное их превращение в соответствующие продукты. По окончании реакции сита отфильтровывают, промывают бензолом, фильтрат упаривают при пониженном давлении [40 °С (15 мм рт. ст.)] и удаляют незначительные остатки исходных веществ в вакууме [45–50 °С (0.1 мм рт. ст.)]. Продукты представляют собой маслообразные вещества или кристаллические соединения. Твердые вещества очищают вакуумной сублимацией или перекристаллизацией и регистрируют спектры ЯМР <sup>1</sup>H.

**Рентгеноструктурные исследования.** Монокристаллы альдиминов **4д** и **6с** получают медленной кристаллизацией из смеси гексан–этилацетат, 1:1. РСА при 25 °С на автоматическом дифрактометре Nonius КарраСССD (МоК<sub>α</sub>-излучение, 2θ<sub>max</sub> = 55°). Структуры указанных соединений расшифровывают прямым методом [6] и уточняют МНК в полноматричном анизотропном приближении. Все атомы водорода находят из разностного синтеза и уточняют изотропно. Все расчеты проводят с помощью комплекса программ [7].

**N-(2-Фурилметилен)-2-трифторметиланилин (4а).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 240 (12, [M + H]<sup>+</sup>), 239 (100, M<sup>+</sup>), 238 (68 [M – H]<sup>+</sup>), 220 (7, [M – F]<sup>+</sup>), 210 (14, [M – HCO]<sup>+</sup>), 191 (9), 183 (5), 172 (10, [M – Fur]<sup>+</sup>), 170 (19, [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 145 (59, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (14), 115 (7), 95 (19), 75 (18), 68 (10, FurH<sup>+</sup>), 51 (18). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.56 (1H, д, *J* = 5.0, *J* = 2.0, H-4); 7.00 (1H, д, *J* = 7.6, H-3'); 7.04 (1H, д, *J* = 5.0, H-3); 7.24 (1H, д, *J* = 5.0, *J* = 2.0, H-5); 7.28 (1H, т, *J* = 7.6, H-5'); 7.52 (1H, т, *J* = 7.6, H-4'); 7.66 (1H, д, *J* = 7.6, H-6'); 8.15 (1H, с, CH=N).

**N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-трифторметиланилин (4б).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 254 (14, [M + H]<sup>+</sup>), 253 (100, M<sup>+</sup>), 252 (47, [M – H]<sup>+</sup>), 238 (9, [M – Me]<sup>+</sup>), 234 (6, [M – F]<sup>+</sup>), 218 (18), 211 (6), 210 (22, [M – MeCO]<sup>+</sup>), 191 (20), 190 (12), 184 (14), 183 (5), 172 (10), 145 (58, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (15), 95 (22), 81 (14), 75 (18), 69 (9), 53 (29), 52 (13), 51 (24). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.17 (1H, д, *J* = 3.4, 1.2, H-4); 6.89 (1H, д, *J* = 3.4, H-3); 6.97 (1H, д, *J* = 8.0, H-3'); 7.22 (1H, т, *J* = 8.0, H-5'); 7.50 (1H, т, *J* = 8.0, H-4'); 7.64 (1H, д, *J* = 8.0, H-6'); 8.02 (1H, с, CH=N).

**N-(2-Тиенилметилен)-2-трифторметиланилин (4с).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 256 (16, [M + H]<sup>+</sup>), 255 (89, M<sup>+</sup>), 254 (100, [M – H]<sup>+</sup>), 236 (6, [M – F]<sup>+</sup>), 186 (6, [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 172 (5), 145 (48, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (12), 95 (17), 84 (7, [ThH]<sup>+</sup>), 75 (12), 69 (10), 58 (7), 51 (6). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.04 (1H, д, *J* = 8.0, H-3'); 7.13 (1H, д, *J* = 5.2, *J* = 3.8, H-4); 7.2–7.3 (2H, м, H-4', H-5'); 7.4–7.6 (2H, м, H-3, H-5); 7.66 (1H, д, *J* = 8.0, H-6'); 8.45 (1H, с, CH=N).

**N-(5-Метил-2-тиенилметилен)-3-трифторметиланилин (4д).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 270 (15, [M + H]<sup>+</sup>), 269 (85, M<sup>+</sup>), 268 (100, [M – H]<sup>+</sup>), 250 (5, [M – F]<sup>+</sup>), 248 (5), 200 (6, [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 172 (6), 145 (40, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (9), 97 (26, [MeTh]<sup>+</sup>), 95 (17), 77 (11), 69 (12), 53 (11), 51 (8). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.54 (3H, д, *J* = 1.0, CH<sub>3</sub>); 6.80 (1H, д, *J* = 3.8, *J* = 1.0, H-4); 7.03 (1H, д, *J* = 7.8, H-3'); 7.24 (1H, т, *J* = 7.8, H-5'); 7.31 (1H, д, *J* = 3.8, H-3); 7.51 (1H, т, *J* = 7.8, H-4'); 7.51 (1H, д, *J* = 7.8, H-6'); 8.34 (1H, с, CH=N).

**N-(2-Пиридилметилен)-2-трифторметиланилин (5а).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 250 (2, M<sup>+</sup>), 249 (3, [M – H]<sup>+</sup>), 231 (2, [M – F]<sup>+</sup>), 223 (1, [M – CN]<sup>+</sup>), 222 (1, [M – HCN]<sup>+</sup>), 203 (7, [M – CN – F – H]<sup>+</sup>), 181 (100, [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 172 (5, [M – Py]<sup>+</sup>), 154 (6), 145 (25, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (6), 105 (12, [M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 95 (10), 79 (19, [PyH]<sup>+</sup>), 78 (14, Py<sup>+</sup>), 76 (9), 69 (5, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 52 (14), 51 (13). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.12 (1H, д, *J* = 8.0, H-3'); 7.32 (1H, т, *J* = 8.0, H-5'); 7.39 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 4.8, *J* = 1.1, H-5); 7.57 (1H, т, *J* = 8.0, H-4'); 7.69 (1H, д, *J* = 8.0, H-6'); 7.83 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 1.4, H-4); 8.27 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 1.1, H-3); 8.51 (1H, с, CH=N); 8.70 (1H, м, *J* = 4.8, *J* = 1.4, *J* = 1.1, H-6).

**N-(3-Пиридилметилен)-2-трифторметиланилин (5б).** Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 251 (14, [M + H]<sup>+</sup>), 250 (100, M<sup>+</sup>), 249 (96, [M – H]<sup>+</sup>), 231 (7, [M – F]<sup>+</sup>), 181 (5, [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 172 (18, [M – Py]<sup>+</sup>), 152 (5), 145 (68, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (13), 115 (5), 105 (9, [M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 95 (20), 79 (22, [PyH]<sup>+</sup>), 78 (10, Py<sup>+</sup>), 75 (17), 69 (6, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 63 (14), 51 (22). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.06 (1H, д, *J* = 7.6, H-3'); 7.31 (1H, т, *J* = 7.6, H-5'); 7.43 (1H, д, *J* = 8.0,

$J = 5.0$ , H-5); 7.56 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-4'); 7.70 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-6'); 8.33 (1H, д, т,  $J = 8.0$ ,  $J = 2.0$ , H-4); 8.42 (1H, с, CH=N); 8.72 (1H, д, д,  $J = 5.0$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 9.00 (1H, д, д,  $J = 2.0$ ,  $J = 0.8$ , H-2).

**N-(4-Пиридилметилен)-2-трифторметиланилин (5c).** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 251 (13, [M + H]<sup>+</sup>), 250 (100, M<sup>+</sup>), 249 (68, [M - H]<sup>+</sup>), 231 (7, [M - F]<sup>+</sup>), 172 (47, [M - Py]<sup>+</sup>), 152 (5), 145 (86, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (13), 105 (10, [M - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 95 (21), 79 (43, [PyH]<sup>+</sup>), 78 (10, Py<sup>+</sup>), 75 (18), 69 (6, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 63 (10), 52 (16), 51 (29). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 7.06 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-3'); 7.33 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-5'); 7.57 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-4'); 7.70 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6'); 7.77 (2H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.4$ , H-3, H-5); 8.38 (1H, с, CH=N); 8.78 (2H, д, д,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.4$ , H-2, H-6).

**N-[3-(2-Фурил)-2-пропенилиден]-2-трифторметиланилин (6a).** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 266 (10, [M + H]<sup>+</sup>), 265 (66, M<sup>+</sup>), 264 (35, [M - H]<sup>+</sup>), 246 (4, [M - F]<sup>+</sup>), 244 (5), 237 (30, [M - CO]<sup>+</sup>), 236 (100, [M - HCO]<sup>+</sup>), 224 (43), 216 (19), 211 (33), 196 (18), 172 (16, [M - FurCHCH]<sup>+</sup>), 168 (59), 167 (44), 145 (70, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (18), 95 (16), 75 (28), 69 (11, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 66 (29), 65 (41), 51 (32). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 6.48 (1H, д, д,  $J = 5.0$ ,  $J = 2.0$ , H-4); 6.59 (1H, д,  $J = 5.0$ , H-3); 6.9–7.1 (3H, м, H-3', CH=CH); 7.28 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-5'); 7.45–7.55 (2H, м, H-5, H-4'); 7.64 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6'); 8.04 (1H, д, д,  $J = 6.8$ ,  $J = 0.6$ , CH=N).

**N-[3-(5-Метил-2-фурил)-2-пропенилиден]-2-трифторметиланилин (6b).** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 280 (9, [M + H]<sup>+</sup>), 279 (51, M<sup>+</sup>), 264 (35, [M - Me]<sup>+</sup>), 244 (12), 236 (42, [M - MeCO]<sup>+</sup>), 216 (23), 196 (13), 172 (10, [M - FurCHCH]<sup>+</sup>), 168 (17), 167 (55), 145 (45, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (14), 107 (10), 95 (19), 77 (22), 69 (7, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 66 (11), 63 (13), 51 (21). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.08 (1H, д,  $J = 3.4$ , H-4); 6.48 (1H, д,  $J = 3.4$ , H-3); 6.8–7.0 (3H, м, H-3', CH=CH); 7.24 (1H, т,  $J = 8.8$ , H-5'); 7.50 (1H, т,  $J = 8.8$ , H-4'); 7.63 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6'); 8.02 (1H, д,  $J = 8.0$ , CH=N).

**N-[3-(5-Нитро-2-фурил)-2-пропенилиден]-2-трифторметиланилин (6c).** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 310 (24, M<sup>+</sup>), 291 (5, [M - F]<sup>+</sup>), 265 (17), 264 (100, [M - NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 244 (10), 235 (11), 216 (28), 196 (22), 172 (15), 167 (69), 145 (62, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (12), 107 (5), 95 (17), 75 (15), 69 (2, [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 65 (14), 63 (21), 51 (20). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 6.76 (1H, д,  $J = 3.8$ , H-3); 6.96 (1H, д,  $J = 16.0$ , α-CH); 6.97 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-3'); 7.28 (1H, д, д,  $J = 16.0$ ,  $J = 8.6$ , β-CH); 7.29 (1H, т,  $J = 8.0$ , H-5'); 7.36 (1H, д,  $J = 3.8$ , H-4); 7.54 (1H, т,  $J = 8.0$ , H-4'); 7.66 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-6'); 8.07 (1H, д,  $J = 8.6$ , CH=N).

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант № 181).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *XTC*, 324 (2000).
2. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Э. Лукевиц, *XTC*, 778 (2000).
3. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *XTC*, 890 (2000).
4. I. Iovel, L. Golomba, S. Belyakov, A. Kemme, E. Lukevics, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 733 (2001).
5. E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 989 (1953).
6. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 115 (1999).
7. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Bruker Nonius, The Netherlands, MacScience, Japan & The University of Glasgow, 1999.

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

Поступило в редакцию 26.10.2002