

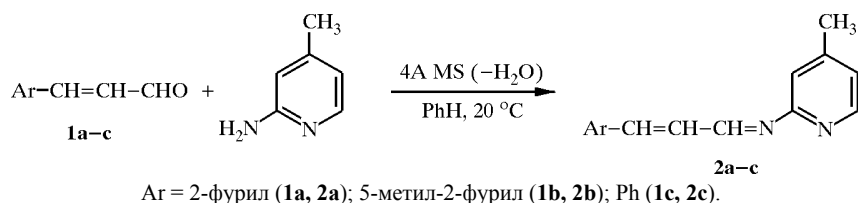
И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Э. Лукевиц

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ОСНОВАНИЙ ШИФФА, ПОЛУЧЕННЫХ КОНДЕНСАЦИЕЙ
2-АМИНОПИРИДИНОВ С АКРИЛОВЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ**

Реакциями 2-амино-4-метилпиридина с (гетеро)ароматическими производными акролеина в присутствии молекулярных сит (в качестве дегидратирующего и кислотного-катализирующего агента) синтезирован ряд новых иминов. Методом рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структура двух 2-пиридилазометинов, содержащих группу $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$.

Ключевые слова: 2-пиридилазометины, монозабутадиены, рентгеноструктурный анализ.

В нашей предыдущей работе [1] конденсациями (гетеро)ароматических акриловых альдегидов с 2-аминопиридином и его 2- и 6-метилпроизводными был получен ряд оснований Шиффа, что удалось благодаря применению цеолитов, проявляющих в этих процессах не только дегидратирующие, но и каталитические свойства. В продолжение этого исследования, применив разработанный метод [1], в настоящей работе взаимодействием 2-амино-4-метилпиридина с 2-фурил- и 5-метил-2-фурилакролеинами, а также их ароматическим аналогом – коричным альдегидом в присутствии цеолита 4А синтезированы альдимины **2a–c**.



Реакции альдегидов **1a–c** с амином, взятыми в эквимолярных количествах, проводили в сухом бензоле без нагревания (продукты термически неустойчивы), периодически отбирая пробы и анализируя их методами ГЖХ и ГЖХ–МС. По завершении реакции сита отфильтровывали, бензол отгоняли на ротаторном испарителе, остатки субстратов удаляли в вакууме. Твердые продукты (**2a**, **2b**) перекристаллизовывали из гексана. Имин **2c** представлял собой маслянистую жидкость. Спектры ЯМР ^1H , масс-спектры и элементный анализ соединений **2a–c** соответствовали их структуре. В табл. 1 приведены характеристики реакций и полученных продуктов.

В литературе описана структура достаточно большого количества монозадиенов $\text{R}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$. В основном это соединения, полученные конденсациями производных анилина с производными коричневого альдегида [2, 3], а также их комплексы с переходными металлами [4–8].

Характеристики синтезированных соединений

Имин	Время реакции, ч	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Цвет	Выход, %
			С	Н	N			
2a	64	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	<u>73.46</u> 73.57	<u>5.57</u> 5.70	<u>13.20</u> 13.20	70–71	Желтый	51
2b	132	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	<u>74.29</u> 74.31	<u>6.25</u> 6.24	<u>12.39</u> 12.38	91–92	Оранжевый	57
2c	41	C ₁₅ H ₁₄ N ₂	– 81.05	– 6.35	– 12.80	Масло	Темно-красный	81

В результате поиска в Кембриджском банке кристаллографических данных определено, что структуры азометинов на основе аминопиридинов не известны, найдено лишь две структуры указанной выше общей формулы на основе производных фурилакroleина: N-[3-(2,3-бисметоксикарбонил-5-фурил)-2-пропенилиден]анилин [9] и N'-[3-(5-нитро-2-фурил)-2-пропенилиден]бензгидразид [10]. Все эти соединения и лиганды в комплексах представляют собой сопряженные системы, включающие по три практически плоских фрагмента: R, N=CH-CH=CH и R'.

С целью определения структуры новых гетероциклических непредельных оснований Шиффа и характера сопряжения в этих иминах в настоящей работе из соединения **2b**, а также из ранее [1] синтезированного N-(3-фенил-2-пропенилиден)-2-аминопиридина (**2d**) кристаллизацией из смеси гексана с этилацетатом были получены монокристаллы и проведено их рентгеноструктурное исследование. На рис. 1, 2 представлены пространственные модели молекул соединений **2b**, **2d** с обозначением атомов.

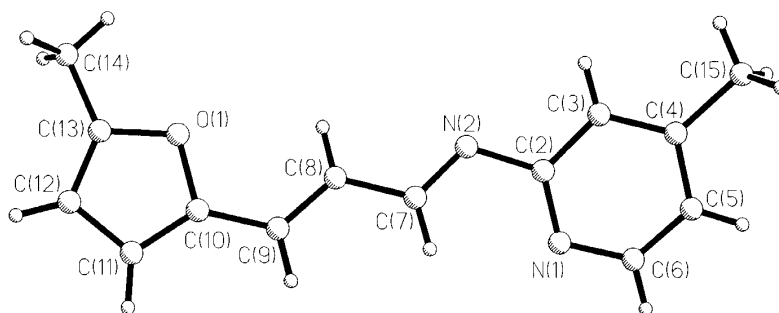


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения **2b** с обозначением атомов

Кристаллографические данные, координаты неводородных атомов и некоторые величины, характеризующие структуру изученных соединений, приведены в табл. 2–6. Молекулы обоих альдиминов имеют *s-транс-E*-конфигурацию, их конформация включает три приблизительно плоских фрагмента: пиридиновый – А, фурановый (для **2b**) или фенильный (для **2d**) – В и диеновый – С. В табл. 6 приведены уравнения средних плоскостей для фрагментов А, В и С в декартовой системе координат и выходы атомов из них.

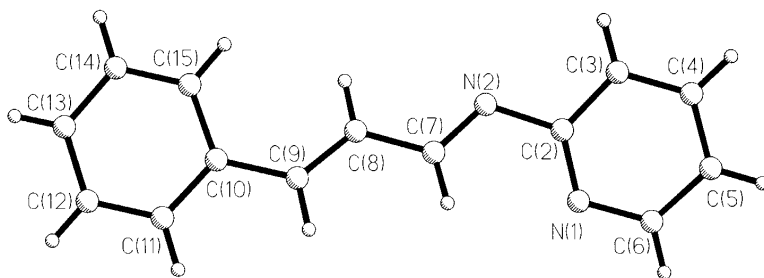


Рис. 2. Пространственная модель молекулы А соединения **2d** с обозначением атомов

Максимальное отклонение наблюдается у атома C(9) молекулы **2b**. Взаимная ориентация фрагментов определяется их поворотами вокруг связей N(2)–C(2) и C(9)–C(10). Двугранные углы между плоскостями А и С составляют 9.1(3) и 8.7(2)° для молекул **2b** и **2d** соответственно; между плоскостями В и С они равны 13.6(3) и 16.0(3)°. Эти отклонения от плоской структуры, хотя и незначительно, нарушают сопряжение в молекулах **2b** и **2d**. Анализ длин связей и валентных углов указывает на неравномерность распределения π -электронов в молекулах. Так, связи C(2)–N(2), C(7)–C(8) и C(9)–C(10) длиннее полуторных, а связи N(2)–C(7) и C(8)–C(9) близки по длине к двойным. Величины валентных углов в боковой цепи (табл. 5) увеличиваются в направлении от пиридинового кольца к фурановому (или бензольному). Наличие углов несколько выше стандартного значения 120° согласуется с теорией отталкивания электронных пар валентного уровня [11]. Уменьшение углов, исходя из данной теории, объясняется влиянием неподеленной пары электронов атомов азота N(1) и N(2).

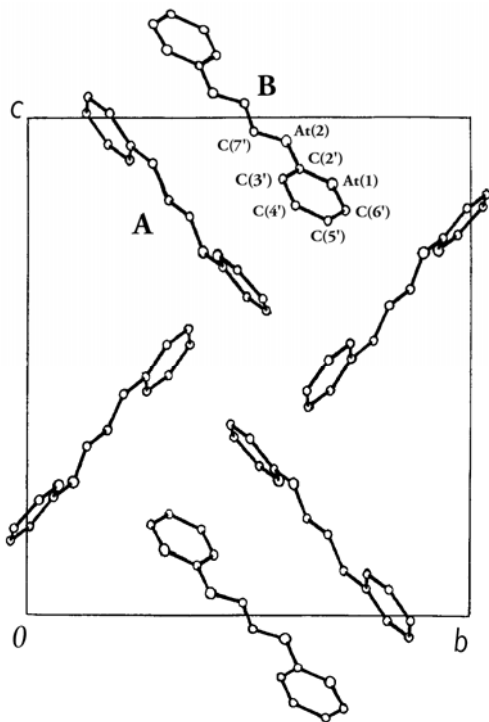


Рис. 3. Диаграмма упаковки молекул в кристалле **2d** в проекции на плоскость y_0z с обозначением атомов молекулы В

На рис. 3 дана диаграмма упаковки молекул соединения **2d** в кристалле, структура которого включает две кристаллографически независимые молекулы (А и В). Молекула В находится в частной позиции и разупорядочена, в связи с чем стандартные отклонения в геометрических параметрах этой молекулы существенно выше, чем в А. Поэтому в обсуждении результатов используются величины, рассчитанные для молекулы А. Упаковка молекул в кристаллах соединений **2b** и **2d** осуществляется на расстояниях, не меньших сумм ван-дер-ваальсовых радиусов контактирующих атомов [12].

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные для соединений **2b** и **2d**

Характеристика	Соединение	
	2b	2d
Формула	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₂ N ₂
Молекулярная масса	226.28	208.26
Цвет	Оранжевый	Оранжевый
Размер (мм)	0.70×0.36×0.20	0.50×0.50×0.30
Кристаллическая сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры решетки		
<i>a</i> (Å)	27.018(8)	6.649(1)
<i>b</i> (Å)	6.748(2)	17.422(3)
<i>c</i> (Å)	23.424(5)	15.164(3)
β (°)	143.78(1)	100.49(3)
Объем элементарной ячейки, <i>V</i> (Å ³)	2523.3(9)	1727.2(5)
Число молекул в элементарной ячейке, <i>Z</i>	8	6
Плотность, <i>d</i> (г/см ³)	1.191(1)	1.201(1)
Коэффициент поглощения, μ (мм ⁻¹)	0.077	0.072
Число независимых рефлексов	2214	2259
Число рефлексов с $I > 2 \sigma(I)$	1107	1001
Число уточняемых параметров	210	217
Фактор расходимости, <i>R</i>	0.0595	0.0821

Т а б л и ц а 3

Координаты неводородных атомов в структуре 2b

Атом	x	y	z
O(1)	0.12005(14)	0.4562(3)	0.74584(16)
N(1)	0.3584(2)	-0.4043(5)	0.9427(2)
N(2)	0.2803(2)	-0.1782(4)	0.9266(2)
C(2)	0.3240(2)	-0.3587(5)	0.9606(2)
C(3)	0.3310(2)	-0.4784(6)	1.0150(3)
C(4)	0.3738(2)	-0.6549(6)	1.0517(3)
C(5)	0.4096(3)	-0.7025(7)	1.0333(3)
C(6)	0.4010(3)	-0.5755(7)	0.9808(4)
C(7)	0.2521(2)	-0.0929(6)	0.8558(3)
C(8)	0.2087(2)	0.0928(5)	0.8188(3)
C(9)	0.1765(2)	0.1876(6)	0.7437(3)
C(10)	0.1328(2)	0.3705(5)	0.7050(2)
C(11)	0.0961(3)	0.4854(7)	0.6310(3)
C(12)	0.0602(3)	0.6470(7)	0.6255(3)
C(13)	0.0754(2)	0.6263(6)	0.6957(3)
C(14)	0.0546(4)	0.7418(8)	0.7273(5)
C(15)	0.3796(6)	-0.7943(11)	1.1073(6)

Т а б л и ц а 4

Координаты неводородных атомов в структуре 2d

Атом (*)	x	y	z
N(1)	0.7689(10)	0.4304(3)	0.7670(4)
N(2)	0.4175(8)	0.3971(3)	0.7460(4)
C(2)	0.5820(11)	0.4423(4)	0.7267(5)
C(3)	0.5290(11)	0.4962(4)	0.6581(5)
C(4)	0.6791(15)	0.5407(4)	0.6382(6)
C(5)	0.8733(14)	0.5325(4)	0.6814(6)
C(6)	0.9156(11)	0.4759(4)	0.7466(5)
C(7)	0.4364(9)	0.3663(3)	0.8244(4)
C(8)	0.2795(10)	0.3195(4)	0.8479(4)
C(9)	0.2898(9)	0.2835(3)	0.9253(4)
C(10)	0.1372(10)	0.2332(3)	0.9521(4)
C(11)	0.1867(10)	0.1858(4)	1.0259(4)
C(12)	0.0448(12)	0.1362(4)	1.0501(4)
C(13)	-0.1484(12)	0.1333(4)	1.0010(5)
C(14)	-0.2040(11)	0.1818(4)	0.9283(5)
C(15)	-0.0622(11)	0.2305(4)	0.9058(4)
At(1)	0.2016(11)	0.6907(4)	0.8721(5)
At(2)	0.0844(11)	0.5859(4)	0.9545(5)
C(2')	0.2387(12)	0.6171(5)	0.9077(4)
C(3')	0.4041(12)	0.5784(4)	0.8997(4)
C(4')	0.5403(13)	0.6074(5)	0.8560(6)
C(5')	0.5111(14)	0.6806(6)	0.8189(5)
C(6')	0.3445(15)	0.7202(4)	0.8290(5)
C(7')	0.0788(11)	0.5137(5)	0.9769(5)

*At = C (g = 0.5), N (g = 0.5)

Некоторые длины связей (d , Å) и валентные углы (θ , град.) в структурах 2b и 2d

Характеристика	Соединение	
	2b	2d
d		
C(2)–N(2)	1.412(4)	1.421(8)
N(2)–C(7)	1.275(5)	1.289(7)
C(7)–C(8)	1.433(5)	1.420(8)
C(8)–C(9)	1.338(5)	1.322(8)
C(9)–C(10)	1.419(5)	1.453(8)
θ		
C(3)–C(2)–N(2)	116.9(3)	115.2(7)
C(2)–N(2)–C(7)	118.3(3)	118.1(6)
N(2)–C(7)–C(8)	121.4(4)	121.2(6)
C(7)–C(8)–C(9)	124.1(4)	125.0(6)
C(8)–C(9)–C(10)	125.3(4)	127.4(6)

Нормальные уравнения плоских фрагментов и выходы атомов из них

Плоский фрагмент	Коэффициенты уравнения плоскости $ax + by + cz - d = 0$				Выходы атомов из плоскости фрагмента
	a	b	c	d	
Молекула 2b					
A	-0.5824	-0.5032	-0.6385	-1.8022	$\Delta C2 = -0.018(5)$ $\Delta C9 = -0.004(5)$ $\Delta C3 = 0.009(6)$ $\Delta N1 = 0.004(4)$ $\Delta C4 = -0.014(6)$ $\Delta N2^* = -0.419(5)$ $\Delta C6 = 0.003(9)$
B	-0.2809	-0.5049	-0.8162	-6.9395	$\Delta O1 = -0.008(3)$ $\Delta C13 = 0.034(5)$ $\Delta C10 = -0.050(4)$ $\Delta C9^* = 0.218(4)$ $\Delta C11 = -0.021(4)$ $\Delta C14^* = -0.016(5)$ $\Delta C12 = 0.037(4)$
C	-0.4508	-0.5863	-0.6731	-3.4906	$\Delta C7 = -0.005(5)$ $\Delta N2 = -0.027(4)$ $\Delta C8 = -0.072(5)$ $\Delta C2^* = 0.034(5)$ $\Delta C9 = 0.105(5)$
Молекула 2d					
A	0.2851	-0.6611	-0.6940	-12.0540	$\Delta N1 = 0.014(5)$ $\Delta C5 = -0.011(8)$ $\Delta C2 = -0.029(7)$ $\Delta C6 = 0.005(8)$ $\Delta C3 = 0.014(6)$ $\Delta N2^* = -0.036(5)$ $\Delta C4 = -0.006(8)$
B	0.3897	-0.7050	-0.5926	-11.9582	$\Delta C10 = -0.013(6)$ $\Delta C14 = -0.004(8)$ $\Delta C11 = -0.008(7)$ $\Delta C15 = -0.011(7)$ $\Delta C12 = -0.007(7)$ $\Delta C9^* = 0.056(6)$ $\Delta C13 = 0.016(8)$
C	0.4834	-0.8023	-0.3506	-9.1094	$\Delta N2 = 0.009(5)$ $\Delta C9 = 0.013(6)$ $\Delta C7 = -0.013(6)$ $\Delta C2^* = 0.034(7)$ $\Delta C8 = -0.016(6)$ $\Delta C10^* = 0.049(6)$

* Атомы, не учтенные при расчете плоскости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследованы на спектрометре Mercury фирмы Varian (200 МГц) для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре HP 6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS (30.0 м × 250 м × 0.25 мм), при программировании температуры от 70 до 260 °С (10 °С/мин). Реакционные смеси анализировали на хроматографе Chrom-4, снабженном пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (1.2 м × 3 мм), заполненной фазой 5% OV-17 на хромосорбе W-AW (60–80 меш), температура колонки 120–250 °С, газ-носитель – азот (60 мл/мин).

Бензол перед использованием перегоняли над CaH_2 . Альдегиды **1a** и **1b** синтезировали по методике [13]. Коричный альдегид (Реахим) очищали вакуумной перегонкой, 2-амино-4-метилпиридин (Fluka) перекристаллизовывали из бензола, после чего их свойства соответствовали литературным данным. В работе применяли молекулярные сита 4A (VEB Laborchemie Apolda).

Рентгеноструктурные исследования. Оранжевые монокристаллы соединений **2b** и **2d** получены медленной кристаллизацией из смеси гексан–этилацетат (1:1). Исследования проводили при 25 °С на автоматическом 4-крупном дифрактометре Syntex P2₁ (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ для **2b** и 45° для **2d**). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении. Расчеты выполнены с помощью программ [14, 15].

Общая методика синтеза азометиннов 1–3. В колбу помещали 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежeproкаленных молекулярных сит и выдерживали при комнатной температуре, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ГЖХ 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 отфильтровывали, промывали их бензолом, фильтрат упаривали при пониженном давлении (40 °С/15 мм) и удаляли незначительные остатки исходных веществ в вакууме (45–50 °С/0.1 мм). Твердые продукты очищали перекристаллизацией из гексана, после чего определяли характеристики полученных соединений (табл. 1) и регистрировали их спектры ЯМР ^1H .

N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]-2-амино-4-метилпиридин (2a). ГЖХ-МС, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 (20, M $^+$), 211 (10, [M – H] $^+$), 184 (15, [M – CO] $^+$), 183 (100, [M – HCO] $^+$), 168 (5, [M – HCO – Me] $^+$), 157 (4), 145 (3, [M – Fur] $^+$), 132 (15, Me-C₅H₃N-NCHCH $^+$), 120 (7), 119 (3, [M – Fur-CH=CH] $^+$), 93 (26, [Me-C₅H₃N-H] $^+$, [Fur-CH=CH] $^+$), 92 (14, [Me-C₅H₃N] $^+$), 78 (2, Py $^+$), 77 (3), 66 (15), 65 (24), 51 (14), 39 (19). ЯМР ^1H , δ (м.д.), J (Гц): 2.36 (3H, с, CH₃), 6.47 (1H, д.д., $J = 3.4$ и 1.6, FurH-4), 6.59 (1H, д, $J = 3.4$, FurH-3), 6.98 (1H, ш.д., $J = 5.0$, PyH-5), 7.0–7.1 (2H, м, CH=CH), 7.09 (1H, с, PyH-3), 7.50 (1H, д, $J = 1.6$, FurH-5), 8.30 (1H, д, $J = 5.0$, PyH-6), 8.92 (1H, м, CH=N).

N-[3-(5-метил-2-фурил)-2-пропенилиден]-2-амино-4-метилпиридин(2b). ГЖХ-МС, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (8, M $^+$), 225 (6), 211 (2, [M – Me] $^+$), 184 (15), 183 (100, [M – Me-CO] $^+$), 168 (8, [M – Me – Me-CO] $^+$), 156 (2), 145 (2), 132 (10), 104 (2), 93 (16, [Me-C₅H₃N-H] $^+$), 92 (8, [Me-C₅H₃N] $^+$), 77 (5), 66 (8), 65 (14), 53 (5), 51 (6), 43 (9), 39 (11). ЯМР ^1H , δ (м.д.), J (Гц): 2.36 (6H, с, 2 CH₃), 6.08 (1H, ш.д., $J = 3.2$, FurH-4), 6.49 (1H, д, $J = 3.2$, FurH-3), 6.8–7.0 (3H, м, PyH-5 и CH=CH), 7.07 (1H, с, PyH-3), 8.30 (1H, д, $J = 5.0$, PyH-6), 8.90 (1H, м, CH=N).

N-(3-фенил-2-пропенилиден)-2-амино-4-метилпиридин (2c). ГЖХ-МС, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 222 (31, M $^+$), 221 (44, [M – H] $^+$), 207 (1, [M – Me] $^+$), 194 (6), 146 (10), 145 (100, [M – Ph] $^+$), 130 (44, [M – Me – Ph] $^+$), 115 (14), 103 (7), 102 (9, [Ph-CH=CH] $^+$), 93 (47, [Me-C₅H₃N-H] $^+$), 92 (21, [Me-C₅H₃N] $^+$), 78 (7, Py $^+$), 77 (13, Ph $^+$), 66 (21), 65 (29), 64 (6), 52 (7), 51 (13), 39 (18). ЯМР ^1H , δ (м.д.), J (Гц): 2.37 (3H, с, CH₃), 6.97 (1H, ш.д., $J = 5.0$, PyH-5), 7.07 (1H, с, PyH-3), 7.13 (1H, д.д., $J = 16.0$ и 8.5, CH $_{\beta}$), 7.28 (1H, д, $J = 16.0$, CH $_{\alpha}$), 7.3–7.6 (5H, м, Ph), 8.31 (1H, д, $J = 5.0$, PyH-6), 8.99 (1H, д, $J = 8.5$, CH=N).

Авторы благодарны Ю. Попелису и С. Гринберге за спектральный анализ образцов, а также Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант 707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХТС*, в печати.
2. К. Ш. Караев, Н. Г. Фурманова, *Кристаллография*, **29**, 462 (1984).
3. R. F. Childs, G. S. Show, C. J. L. Lock, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5424 (1989).
4. C. Müller, L. Stamp, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41**, 519 (1986).
5. C. Müller, L. Stamp, H. tom Dieck, *J. Organomet Chem.*, **105**, 308 (1986).
6. L. Stamp, H. T. Dieck, *Inorg. Chim. Acta*, **147**, 199 (1988).
7. W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **32**, 3015 (1993).
8. W. J. J. Knolker, H. Goesmann, P. Gonser, *Tetrah. Lett.*, **37**, 6543 (1996).
9. G. Ferguson, K. J. Fisher, B. J. Ibrahim, C. Y. Ishag, G. M. Iskander, A. R. Katritzky, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1216 (1983).
10. С. М. Алдошин, И. И. Чуев, Л. О. Атовмян, О. А. Козина, В. С. Недзвецкий, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 8, 1556 (1990).
11. Р. Гиллеспи, *Геометрия молекул*, Мир, Москва, 1975.
12. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
13. *Синтезы гетероциклических соединений*, вып. 2, под ред. А. Мнджояна, Изд-во АН Армении, Ереван, 1957, 57.
14. В. И. Андрианов, *Кристаллография*, **32**, 228 (1987).
15. А. Ф. Мишнев, С. В. Беляков, *Кристаллография*, **33**, 835 (1988).

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

Поступило в редакцию 19.01.2000