

И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц

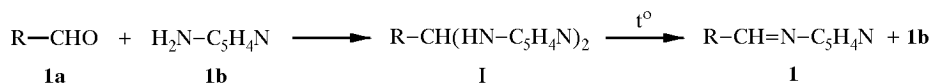
**СИНТЕЗ 2-(ПИРИДИЛАЗО)-2-ФУРИЛ(ИЛИ 2-ТИЕНИЛ)МЕТИНОВ
И ДРУГИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА
В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ**

Изучены реакции фурфуrolа, 2-тиофенальдегида и их 5-метилпроизводных с 2-аминопиридинами и некоторыми другими аминами в присутствии молекулярных сит в качестве дегидратирующего агента и кислотного катализатора. Синтезирована серия новых гетероциклических азометиннов. Предложены механизм конденсаций с участием 2-аминопиридинов и структура промежуточных форм, участвующих в этих процессах.

Ключевые слова: гетероциклические основания Шиффа; 2-пиридилазо-метины; молекулярные сита.

В продолжение предыдущей работы [1] в настоящем исследовании изучено взаимодействие 2-фуран- и 2-тиофенальдегидов с рядом 2-аминопиридинов и другими аминами с целью синтеза соответствующих азометиннов – потенциальных синтонов и биологически активных соединений, а также прохиральных субстратов.

2-(2-Фурфурилиден)аминопиридин (**1**) имеет следующие характеристики: т. кип. 114–116 °С/1.3 мм, т. пл. 54.5–55 °С [2], т. кип. 109–113 °С/0.05 мм, т. пл. 52–55 °С [3]; состав и структура доказаны элементным анализом и осуществлением последовательных реакций гидрирования и алкилирования по С=N связи. Однако синтез этого соединения представляет собой непростую задачу. Во многих исследованиях [4–6], а также в достаточно недавнем [7] продукт, полученный взаимодействием фурфуrolа (**1a**) с 2-аминопиридином (**1b**), принят ошибочно за соединение **1**, являющееся на самом деле аминалем – N,N'-(2-фурфурилиден)бис-2-аминопиридином (**I**). Об этом свидетельствуют его высокие температуры плавления (при отсутствии других характеристик): 85 [4], 84–86 [5], 87.5 [6], 95 °С [7]. В работе [3] констатируется, что в реакции альдегида **1a** с амином **1b** первичным продуктом является аминаль **I**, который последовательным термическим разложением превращается в **1**.

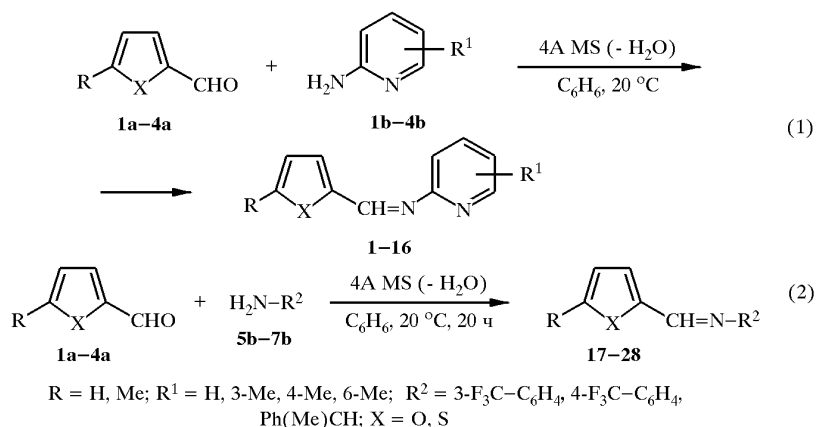


Суммируя имеющиеся в литературе сведения относительно методов синтеза имида **1** и его тиофенового аналога, можно сделать следующий вывод. Для получения этих соединений необходимо вести конденсацию соответствующего альдегида с 2-аминопиридином при высокой температуре (например, при кипячении в кумоле [3] или толуоле [8]) либо осуществлять реакцию в безводной кислоте (НСООН) или в присутствии кислотного

катализатора POCl_3 [9]. Поэтому мы предположили, что применение цеолитов в качестве дегидратирующего и кислотного катализирующего агента, как и в работе [1], окажется продуктивным для осуществления задач настоящего исследования.

В данной работе изучено взаимодействие фурфура, 2-тиофенальдегида и их 5-метилпроизводных (**1a–4a**) с 2-аминопиридином и его 3-, 4- и 6-метилзамещенными (**1b–4b**), а также с 3- и 4-трифторметиланилинами (**5b, 6b**) и 1-фенилэтиламином (**7b**). Реакции проводили в условиях, найденных в [1] оптимальными для подобных конденсаций: альдегид и амин, взятые в эквимольных количествах, растворяли в сухом бензоле, добавляли молекулярные сита (MS) марки 4A (1г/ммоль) и проводили процесс, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ГЖХ и ГЖХ-МС, до практически полной конверсии исходных субстратов в целевые азометины (схема 1).

Схема 1



Синтез гетероциклических оснований Шиффа в присутствии молекулярных сит

После окончания реакции сита отфильтровывали, бензол отгоняли на роторном испарителе и выделяли продукты вакуумной дистилляцией либо перекристаллизацией из бензола, петролейного эфира или их смесей. Полученные соединения представляют собой кристаллические или маслообразные вещества белого или светло-желтого цвета. В табл. 1–3 приведены характеристики реакций и синтезированных азометинов (**1–28**).

Таким образом, разработан простой и удобный метод синтеза целевых иминов, большинство из которых получено впервые. Высокие выходы (до 96%) 2-пиридилазометинов (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии образования аминалей, что обусловлено, очевидно, каталитическим действием молекулярных сит. На поверхности последних содержатся кислотные центры Бренстеда и Льюиса [11], которые могут образовывать σ -комплексы с пиридинсодержащими соединениями (через атом азота кольца), что повышает подвижность протона в аминогруппе, способствует его элиминированию и тем самым образованию соответствующих иминов.

Как известно [12], промежуточной формой в конденсациях ароматических альдегидов с аминами является карбоний-иммониевый ион, который в случае

Т а б л и ц а 1

Характеристики реакции (1) и продуктов 1–16

Имин	X	R	R ¹	Продолжи- тельность реакции, ч	Т. пл./т. кип., °С	Цвет	Выход*, %
1 ^{*2}	O	H	H	19	52–53	Белый	81
2	O	H	3-CH ₃	19	94–95/0.1 мм	Желтый	56
3	O	H	4-CH ₃	23	82–83	Белый	91
4	O	H	6-CH ₃	6	86–87/0.1 мм	Желтый	74
5	O	CH ₃	H	20	96–97/0.1 мм	Желтый	66
6	O	CH ₃	3-CH ₃	21	97–98/0.1 мм	Желтый	63
7	O	CH ₃	4-CH ₃	23	48–49	Желтый	62
8	O	CH ₃	6-CH ₃	21	40–41 99–100/0.1 мм	Желтый	59
9 ^{*3}	S	H	H	20	55–56	Белый	80
10	S	H	3-CH ₃	23.5	106–107/0.1 мм	Желтый	71
11	S	H	4-CH ₃	20	65–66	Белый	80
12	S	H	6-CH ₃	23.5	45–46	Желтый	95
13	S	CH ₃	H	17	64–65	Желтый	90
14	S	CH ₃	3-CH ₃	17	75–76	Желтый	89
15	S	CH ₃	4-CH ₃	22	39–40	Желтый	76
16	S	CH ₃	6-CH ₃	23	54–55	Желтый	96

* Выход выделенного продукта.

^{*2} Литературные данные приведены в тексте.^{*3} Т. пл. 54–56 °С [8], т. кип. 148 °С/1.6 мм, т. пл. 56–57 °С [9].

Т а б л и ц а 2

Характеристики * иминнов 17–28

Имин	X	R	R ²	Т. пл./т. кип., °С	Выход ^{*2} , %
17	O	H	3-F ₃ C-C ₆ H ₄	80–82/0.1 мм	79
18	O	H	4-F ₃ C-C ₆ H ₄	70–71	70
19	O	H	Ph(Me)CH	Масло ^{*3}	77
20	O	CH ₃	3-F ₃ C-C ₆ H ₄	85–88/0.1 мм	80
21	O	CH ₃	4-F ₃ C-C ₆ H ₄	67–68	60
22	O	CH ₃	Ph(Me)CH	Масло ^{*3}	75
23	S	H	3-F ₃ C-C ₆ H ₄	34	63
24	S	H	4-F ₃ C-C ₆ H ₄	94–95	80
25 ^{*4}	S	H	Ph(Me)CH	52–53	59
26	S	CH ₃	3-F ₃ C-C ₆ H ₄	91–92	89
27	S	CH ₃	4-F ₃ C-C ₆ H ₄	111–112	88
28	S	CH ₃	Ph(Me)CH	Масло ^{*3}	71

* Все соединения желтого или светло-желтого цвета.

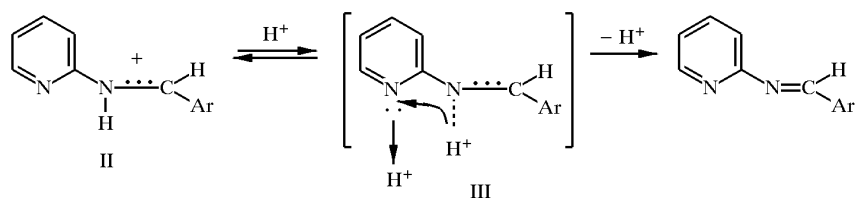
^{*2} Выход выделенного продукта.^{*3} Чистота соединений 97.5–99.7 % (ГЖХ).^{*4} Т. пл. 50–52 °С [10].

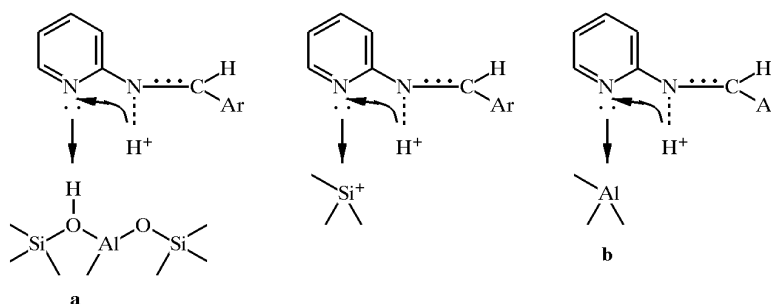
Элементный анализ твердых иминов

Имин	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			
		C	H	N	S
1	C ₁₀ H ₈ N ₂ O	<u>69.79</u>	<u>4.72</u>	<u>16.24</u>	–
		69.76	4.68	16.27	–
3	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O	<u>70.94</u>	<u>5.42</u>	<u>15.10</u>	–
		70.95	5.41	15.04	–
7	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	<u>71.92</u>	<u>6.05</u>	<u>14.04</u>	–
		71.98	6.04	13.99	–
8	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	<u>71.41</u>	<u>5.99</u>	<u>14.07</u>	–
		71.98	6.04	13.99	–
9	C ₁₀ H ₈ N ₂ S	<u>63.79</u>	<u>4.18</u>	<u>14.87</u>	<u>17.05</u>
		63.80	4.28	14.88	17.03
11	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	<u>65.17</u>	<u>4.91</u>	<u>13.98</u>	<u>15.84</u>
		65.32	4.98	13.85	15.85
12	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	<u>65.28</u>	<u>4.97</u>	<u>13.72</u>	<u>15.88</u>
		65.32	4.98	13.85	15.85
13	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	<u>64.61</u>	<u>4.87</u>	<u>13.48</u>	<u>15.49</u>
		65.32	4.98	13.85	15.85
14	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	<u>65.85</u>	<u>5.50</u>	<u>12.46</u>	<u>14.69</u>
		66.63	5.59	12.95	14.82
15	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	<u>66.47</u>	<u>5.57</u>	<u>13.09</u>	<u>14.85</u>
		66.63	5.59	12.95	14.82
16	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	<u>66.63</u>	<u>5.54</u>	<u>12.93</u>	<u>14.81</u>
		66.63	5.59	12.95	14.82
18	C ₁₂ H ₈ F ₃ NO	<u>60.22</u>	<u>3.37</u>	<u>5.76</u>	–
		60.26	3.37	5.86	–
21	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ NO	<u>61.35</u>	<u>4.04</u>	<u>5.47</u>	–
		61.66	3.98	5.53	–
23	C ₁₂ H ₈ F ₃ NS	<u>56.43</u>	<u>3.12</u>	<u>5.45</u>	<u>12.56</u>
		56.46	3.16	5.49	12.56
24	C ₁₂ H ₈ F ₃ NS	<u>56.44</u>	<u>3.03</u>	<u>5.45</u>	<u>12.55</u>
		56.46	3.16	5.49	12.56
25	C ₁₃ H ₁₃ NS	<u>72.56</u>	<u>5.98</u>	<u>6.48</u>	<u>14.81</u>
		72.52	6.04	6.50	14.89
26	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ NS	<u>57.97</u>	<u>3.80</u>	<u>5.16</u>	<u>11.90</u>
		57.98	3.74	5.20	11.90
27	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ NS	<u>57.99</u>	<u>3.73</u>	<u>5.17</u>	<u>11.88</u>
		57.98	3.74	5.20	11.90

реакций с 2-аминопиридинами имеет структуру **II**. Возможный механизм его превращения в азометин через комплекс **III** предложен на схеме 2, а предполагаемые промежуточные структуры, образующиеся с участием имеющихся на поверхности цеолитов активных центров, показаны на схеме 3.

Схема 2





Предполагаемые структуры промежуточных поверхностных комплексов, образующихся при синтезе 2-пиридилазометинов в присутствии молекулярных сит:
a – на кислотных центрах Бренстеда; *b* – на кислотных центрах Льюиса

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследованы на спектрометре фирмы Varian Mercury (200 МГц) для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Для итерации спектров использована модификация программы LAOCOON, установленной 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 хромосорбе W-AW (60–80 меш), температура колонки 120–250 $^\circ\text{C}$, газ-носитель – азот (60 мл/мин).

Бензол перед использованием перегоняли над CaH_2 . 5-Метил-2-тиофенальдегид синтезировали по методике [13]. Остальные реагенты, использованные в работе, были получены от фирм Fluka, Merck и Acros. Альдегиды и 3-трифторметиланилин очищали вакуумной перегонкой, а 2-аминопиридин перекристаллизовывали из бензола, после чего их свойства соответствовали литературным данным. Другие субстраты использовали без дополнительной очистки. В работе применяли молекулярные сита 4A (VEB Laborchemie Apolda).

Общая методика синтеза азометинов 1–28. В колбу помещают 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежепрокаленных молекулярных сит и выдерживают 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 отфильтровывают, промывают их 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). Продукты, представляющие собой маслообразные вещества или кристаллические соединения (светло-желтые или белые), очищают вакуумной дистилляцией или перекристаллизацией из петролейного эфира, бензола или их смесей, после чего определяют характеристики полученных соединений (табл. 1–3) и регистрируют спектры ЯМР ^1H .

N-(2-Фурилметилден)-2-аминопиридин (1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172 (29, M^+), 171 (19, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 144 (40, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 143 (19, $[\text{M} - \text{HCO}]^+$), 131 (6), 119 (10), 118 (100, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NNCHCH}]^+$), 117 (9), 105 (2), 95 (2, $[\text{M} - \text{Fur}]^+$), 79 (55, $[\text{PyH}]^+$), 78 (33, Py^+), 64 (6), 52 (39), 51 (41), 39 (25). Спектр ЯМР ^1H , δ (м. д.), J (Гц): 6.57 (1H, д.д., $J = 3.4$ и 1.6, FurH-4), 7.05 (1H, д., $J = 3.4$, FurH-3), 7.15 (1H, м., $J = 7.6$ и 4.8, PyH-5), 7.40 (1H, д., $J = 7.6$, PyH-3), 7.64 (1H, м., $J = 1.6$, FurH-5), 7.73 (1H, т.д., $J = 7.6$ и 1.8, PyH-4), 8.45 (1H, д.д., $J = 4.8$ и 1.8, PyH-6), 9.10 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилден)-2-амино-3-метилпиридин (2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (38, M^+), 185 (26, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 171 (1, $[\text{M} - \text{Me}]^+$), 158 (24, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 157 (28, $[\text{M} - \text{HCO}]^+$), 145 (5), 133 (10), 132 (100, $[\text{MeC}_5\text{H}_3\text{NNCHCH}]^+$), 131 (14), 119 (2, $[\text{M} - \text{Fur}]^+$), 93 (45, $[\text{MeC}_5\text{H}_3\text{N-H}]^+$), 92 (23, $[\text{MeC}_5\text{H}_3\text{N}]^+$), 78 (8, Py^+), 66 (20), 65 (36), 64 (9), 52 (19), 51 (23), 39 (46). Спектр ЯМР ^1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.47 (3H, с, CH_3), 6.56 (1H, д.д., $J = 3.5$ и 1.7, FurH-4), 7.03 (1H, д., $J = 3.5$, FurH-3), 7.07

(1H, д.д, $J = 7.4$ и 4.7 , PyH-5), 7.53 (1H, д, $J = 7.4$, PyH-4), 7.64 (1H, д, $J = 1.7$, FurH-5), 8.27 (1H, д.д, $J = 4.7$ и 1.6 , PyH-6), 8.94 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилен)-2-амино-4-метилпиридин (3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (23, M^+), 185 (12, $[M - H]^+$), 158 (25, $[M - CO]^+$), 157 (10, $[M - HCO]^+$), 145 (5), 133 (10), 132 (100, $[MeC_5H_3NNCHCH]^+$), 131 (11), 106 (2), 93 (35, $[MeC_5H_3N-H]^+$), 92 (15, $[MeC_5H_3N]^+$), 78 (6, Py^+), 66 (19), 65 (20), 64 (6), 52 (11), 51 (16), 39 (26). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.37 (3H, с, CH_3), 6.56 (1H, д.д, $J = 3.4$ и 1.2 , FurH-4), 6.99 (1H, ш.д, $J = 5.0$, PyH-5), 7.03 (1H, д, $J = 3.4$, FurH-3), 7.24 (1H, с, PyH-3), 7.64 (1H, д, $J = 1.2$, FurH-5), 8.30 (1H, д, $J = 5.0$, PyH-6), 9.09 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилен)-2-амино-6-метилпиридин (4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (37, M^+), 185 (28, $[M - H]^+$), 171 (2, $[M - Me]^+$), 169 (4), 158 (33, $[M - CO]^+$), 157 (33, $[M - HCO]^+$), 156 (11), 155 (12), 143 (9), 133 (8), 132 (65, $[MeC_5H_3NNCHCH]^+$), 131 (9), 93 (100, $[MeC_5H_3NH]^+$), 92 (22, $[MeC_5H_3N]^+$), 78 (9, Py^+), 66 (42), 65 (43), 64 (11), 52 (20), 51 (23), 39 (51). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.53 (3H, с, CH_3), 6.55 (1H, д.д, $J = 3.4$ и 1.6 , FurH-4), 7.01 (1H, д, $J = 7.6$, PyH-5), 7.03 (1H, д, $J = 3.4$, FurH-3), 7.19 (1H, д, $J = 7.6$, PyH-3), 7.60 (1H, т, $J = 7.6$, PyH-4), 7.62 (1H, д, $J = 1.6$, FurH-5), 9.09 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-аминопиридин (5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (46, M^+), 172 (13), 171 (100, $[M - Me]^+$), 157 (2, $[M - HCO]^+$), 143 (17, $[M - MeCO]^+$), 142 (6), 116 (14), 89 (4), 79 (56, $[PyH]^+$), 78 (27, Py^+), 65 (4), 64 (11), 52 (23), 51 (30), 43 (12), 39 (10). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.43 (3H, с, CH_3), 6.19 (1H, ш.д, $J = 3.4$, FurH-4), 6.94 (1H, д, $J = 3.4$, FurH-3), 7.13 (1H, д.д.д, $J = 7.9$, 4.8 и 1.6 , PyH-5), 7.40 (1H, д, $J = 7.9$, PyH-3), 7.71 (1H, т. д, $J = 7.9$ и 1.6 , PyH-4), 8.43 (1H, д.д, $J = 4.8$ и 1.6 , PyH-6), 9.00 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-амино-3-метилпиридин (6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (45, M^+), 186 (13), 185 (100, $[M - Me]^+$), 171 (2), 170 (3, $[M - 2Me]^+$), 157 (18, $[M - MeCO]^+$), 156 (9), 142 (5), 130 (3), 119 (2, $[M - MeC_4H_2O]^+$), 103 (2), 93 (36, $[MeC_5H_3NH]^+$), 92 (17, $[MeC_5H_3N]^+$), 79 (8, $PyH]^+$), 66 (10), 65 (24), 64 (9), 53 (11), 51 (14), 43 (11), 39 (19). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.42 (3H, с, $FurCH_3$), 2.45 (3H, с, $PyCH_3$), 6.16 (1H, ш.д, $J = 2.8$, FurH-4), 6.91 (1H, д, $J = 2.8$, FurH-3), 7.03 (1H, д.д, $J = 7.4$ и 4.8 , PyH-5), 7.50 (1H, ш.д, $J = 7.4$, PyH-4), 8.25 (1H, д.д, $J = 4.8$ и 1.6 , PyH-6), 8.81 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-амино-4-метилпиридин (7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (48, M^+), 199 (8, $[M - H]^+$), 186 (14), 185 ($[M - Me]^+$), 171 (2), 170 (6, $[M - 2Me]^+$), 157 (14, $[M - MeCO]^+$), 156 (9), 142 (6), 132 (3), 130 (4), 93 (56, $[MeC_5H_3NH]^+$), 92 (16, $[MeC_5H_3N]^+$), 79 (9, $[PyH]^+$), 66 (18), 65 (25), 64 (6), 53 (13), 51 (14), 43 (13), 39 (18). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.36 (3H, с, $FurCH_3$), 2.44 (3H, с, $PyCH_3$), 6.19 (1H, ш.д, $J = 3.4$, FurH-4), 6.93 (1H, д, $J = 3.4$, FurH-3), 6.96 (1H, ш.д, $J = 5.2$, PyH-5), 7.23 (1H, ш. с, PyH-3), 8.29 (1H, с, $J = 5.2$, PyH-6), 9.00 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-амино-6-метилпиридин (8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (30, M^+), 185 (29, $[M - Me]^+$), 170 (3, $[M - 2Me]^+$), 157 (58, $[M - MeCO]^+$), 156 (29), 155 (18), 143 (7), 130 (3), 120 (2), 93 (100, $[MeC_5H_3NH]^+$), 92 (18, $[MeC_5H_3N]^+$), 79 (10, $[PyH]^+$), 66 (28), 65 (35), 64 (9), 53 (13), 51 (18), 43 (17), 39 (28). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.41 (3H, с, $FurCH_3$), 2.52 (3H, с, $PyCH_3$), 6.16 (1H, ш.д, $J = 3.2$, FurH-4), 6.92 (1H, д, $J = 3.2$, FurH-3), 6.97 (1H, д, $J = 7.6$, PyH-5), 7.18 (1H, д, $J = 7.6$, PyH-4), 8.99 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-аминопиридин (9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 188 (22, M^+), 187 (20, $[M - H]^+$), 160 (2), 155 (3), 134 (1), 110 (2, $[M - Py]^+$), 109 (3), 117 (9), 105 (2), 95 (3), 85 (2, $[M - Th]^+$), 79 (100, $[PyH]^+$), 78 (18, Py^+), 70 (5), 64 (2), 58 (3), 52 (24), 51 (20), 39 (14). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 7.15 (2H, м, PyH-5, ThH-4), 7.32 (1H, д, $J = 8.2$, PyH-3), 7.5–7.6 (2H, м, ThH-3,5), 7.72 (1H, д.т, $J = 7.8$ и 1.8 , PyH-4), 8.46 (1H, д.д, $J = 4.8$ и 1.8 , PyH-6), 9.33 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-амино-3-метилпиридин (10). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (24, M^+), 201 (23, $[M - H]^+$), 187 (2, $[M - Me]^+$), 169 (18), 157 (2), 110 (3), 93 (100, $[MeC_5H_3N-H]^+$), 92 (20, $[MeC_5H_3N]^+$), 78 (4, Py^+), 66 (15), 65 (20), 52 (5), 51 (6), 39 (22). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.43 (3H, с, CH_3), 7.05 (1H, д.д, $J = 7.6$ и 4.6 , PyH-5), 7.11 (1H, д. д, $J = 4.8$ и 3.6 , ThH-4), 7.5–7.6 (3H, м, PyH-4, ThH-3,5), 8.26 (1H, д. д, $J = 4.6$ и 1.8 , PyH-6), 9.21 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-амино-4-метилпиридин (11). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (17, M^+), 201 (19, $[M - H]^+$), 187 (2, $[M - Me]^+$), 169 (2), 157 (2), 110 (3), 109 (3), 93 (100, $[MeC_5H_3N-H]^+$), 92 (13, $[MeC_5H_3N]^+$), 78 (4, Py^+), 66 (22), 65 (18), 52 (7), 51 (6), 45 (7), 39 (19). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.37 (3H, с, CH_3), 6.98 (1H, ш.д, $J = 5.0$, PyH-5), 7.1–7.2 (2H, м, ThH-4, PyH-3), 7.5–7.6 (2H, м, ThH-3,5), 8.31 (1H, д, $J = 5.0$, PyH-6), 9.33 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-амино-6-метилпиридин (12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (16, M^+), 169 (2), 155 (2), 110 (3), 93 (100, $[MeC_5H_3N-H]^+$), 92 (10, $[MeC_5H_3N]^+$), 78 (4, Py^+), 66 (20), 65 (16), 51 (5), 45 (6), 39 (16). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.53 (3H, с, CH_3), 6.92–7.22 (3H, м, PyH-3,5, ThH-4), 7.4–7.7 (2H, м, PyH-4, ThH-3,5), 9.27 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилен)-2-аминопиридин (13). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (26, M^+), 201 (21, $[M - H]^+$), 187 (3, $[M - Me]^+$), 175 (2), 169 (7), 155 (2), 142 (6), 122 (5), 109 (2), 97 (6),

79 (100, [Py]⁺), 78 (19, Py⁺), 69 (5), 52 (20), 51 (15), 45 (7), 39 (8). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.54 (3H, ш.с, CH₃), 6.81 (1H, ш.д, J = 4.2, ThH-4), 7.12 (1H, д.д.д, J = 7.6, 4.8 и 1.2, PyH-5), 7.29 (1H, д, J = 8.2, PyH-3), 7.39 (1H, д, J = 4.2, ThH-3), 7.70 (1H, д.т, J = 7.6 и 1.8, PyH-4), 8.44 (1H, д.д, J = 4.8 и 1.8, PyH-6), 9.22 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-2-амино-3-метилпиридин (14). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 216 (20, M⁺), 215 (16, [M - H]⁺), 201 (5, [M - Me]⁺), 189 (1), 183 (14), 168 (3), 93 (100, [MeC₅H₃N-H]⁺), 92 (17, [MeC₅H₃N]⁺), 78 (3, Py⁺), 66 (15), 65 (19), 53 (8), 51 (7), 45 (7), 39 (17). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.41 (3H, с, PyCH₃), 2.53 (3H, с, ThCH₃), 6.78 (1H, ш.д, J = 3.6, ThH-4), 7.03 (1H, м, PyH-5), 7.35 (1H, д, J = 3.6, ThH-3), 7.49 (1H, ш.д, J = 7.0, PyH-4), 8.25 (1H, ш.д, J = 4.6, PyH-6), 9.10 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-2-амино-4-метилпиридин (15). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 216 (15, M⁺), 215 (13, [M - H]⁺), 201 (2, [M - Me]⁺), 189 (1), 183 (2), 168 (1), 93 (100, [MeC₅H₃N-H]⁺), 92 (10, [MeC₅H₃N]⁺), 78 (2, Py⁺), 66 (18), 65 (16), 53 (7), 51 (5), 45 (5), 39 (12). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.35 (3H, с, PyCH₃), 2.54 (3H, с, ThCH₃), 6.79 (1H, ш.д, J = 3.6, ThH-4), 6.95 (1H, ш.д, J = 5.0, PyH-5), 7.12 (1H, ш.с, PyH-3), 7.37 (1H, д, J = 3.6, ThH-3), 8.29 (1H, д, J = 5.0, PyH-6), 9.10 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-2-амино-6-метилпиридин (16). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 216 (21, M⁺), 215 (3, [M - H]⁺), 201 (2, [M - Me]⁺), 122 (3), 109 (2), 97 (5), 93 (100, [MeC₅H₃N-H]⁺), 92 (9, [MeC₅H₃N]⁺), 78 (4, Py⁺), 66 (20), 65 (16), 53 (6), 51 (5), 45 (5), 39 (12). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.54 (6H, с, 2CH₃), 6.79 (1H, ш.д, J = 3.6, ThH-4), 6.98 (1H, д, J = 7.8, PyH-5), 7.06 (1H, д, J = 7.6, PyH-3), 7.37 (1H, д, J = 3.6, ThH-3), 7.58 (1H, д.д, J = 7.8 и 7.6, PyH-4), 9.16 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилиден)-3-трифторметиланилин (17). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 240 (19, [M + H]⁺), 239 (100, M⁺), 238 (61, [M - H]⁺), 220 (10, [M - F]⁺), 211 (18), 210 (23, [M - HCO]⁺), 185 (11), 172 (8, [M - Fur]⁺), 170 (9, [M - CF₃]⁺), 145 (62, [C₆H₄CF₃]⁺), 125 (11), 95 (15), 75 (14), 69 (7), 68 (7, FurH⁺), 51 (11), 39 (19). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 6.51 (1H, д.д, J = 5 и 2, FurH-4), 6.91 (1H, д, J = 5, FurH-3), 7.2 - 7.5 (4H, м, Ar), 7.58 (1H, м, J = 2, FurH-5), 8.24 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилиден)-4-трифторметиланилин (18). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 240 (13, [M + H]⁺), 239 (100, M⁺), 238 (55, [M - H]⁺), 220 (17, [M - F]⁺), 211 (25), 210 (37, [M - HCO]⁺), 185 (13), 172 (6, [M - Fur]⁺), 170 (11, [M - CF₃]⁺), 145 (56, [C₆H₄CF₃]⁺), 125 (12), 115 (11), 95 (17), 75 (18), 68 (6, FurH⁺), 50 (10), 39 (15), 32 (9). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 6.63 (1H, д.д, J = 4 и 3.6, FurH-4), 7.04 (1H, д, J = 4, FurH-3), 7.33 (2H, д, J = 8, ArH-3,5), 7.64 (2H, д, J = 8, ArH-2,6), 7.67 (1H, м, J₁ = 3.6, FurH-5), 8.29 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилиден)-1-фенилэтиламин (19). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 199 (34, M⁺), 184 (22, [M - Me]⁺), 105 (100, [Ph(Me)HC]⁺), 103 (11), 79 (16), 77 (23, Ph⁺), 51 (16), 39 (14). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 1.55 (3H, д, J = 7, CH₃), 4.44 (1H, кв, J = 5, CHN), 6.42 (1H, д.д, J = 5 и 2, FurH-4), 6.69 (1H, д, J = 5, FurH-3), 7.1 - 7.4 (5H, м, Ph), 7.47 (1H, д, J = 2, FurH-5), 8.10 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилиден)-3-трифторметиланилин (20). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 254 (14, [M + H]⁺), 253 (100, M⁺), 252 (42, [M - H]⁺), 238 (25, [M - Me]⁺), 234 (9, [M - F]⁺), 218 (14), 211 (19), 210 (29, [M - MeCO]⁺), 190 (12), 185 (10), 183 (13), 172 (12), 145 (67, [C₆H₄CF₃]⁺), 125 (13), 95 (21), 81 (15), 75 (18), 69 (9), 53 (37), 43 (63), 39 (24). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.40 (3H, д, J = 0.9, CH₃), 6.15 (1H, д.кв, J = 4 и 0.9, FurH-4), 6.84 (1H, д, J = 4, FurH-3), 7.2-7.5 (4H, м, Ar), 8.12 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилиден)-4-трифторметиланилин (21). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 254 (15, [M + H]⁺), 253 (100, M⁺), 252 (35, [M - H]⁺), 238 (24, [M - Me]⁺), 234 (16, [M - F]⁺), 218 (5), 211 (26), 210 (37, [M - MeCO]⁺), 190 (8), 185 (11), 183 (14), 172 (6), 145 (50, [C₆H₄CF₃]⁺), 125 (12), 95 (15), 82 (10), 75 (13), 69 (6), 53 (18), 51 (14), 43 (27), 39 (9). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 2.44 (3H, д, J = 0.9, CH₃), 6.18 (1H, д.кв, J = 4 и 0.9, FurH-4), 6.89 (1H, д, J = 4, FurH-3), 7.24 (2H, д, J = 8, ArH-3,5), 7.60 (2H, д, J = 8, ArH-2,6), 8.13 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилиден)-1-фенилэтиламин (22). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 213 (36, M⁺), 198 (41, [M + Me]⁺), 136 (5, [M - Ph]⁺), 105 (100 [Ph(Me)HC]⁺), 103 (13), 79 (27), 77 (25, Ph⁺), 51 (18), 43 (14), 39 (8). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 1.60 (3H, д, J = 7, CH₃CH), 2.34 (3H, д, J = 1, CH₃-Fur), 4.45 (1H, кв, J = 7, CH-N), 6.02 (1H, д.кв, J = 4 и 1, FurH-4), 6.58 (1H, д, J = 4, FurH-3), 7.1-7.4 (5H, м, Ph), 8.00 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилиден)-3-трифторметиланилин (23). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 256 (16, [M + H]⁺), 255 (86, M⁺), 254 (100, [M - H]⁺), 236 (6, [M - F]⁺), 186 (5, [M - CF₃]⁺), 172 (5), 145 (59, [C₆H₄CF₃]⁺), 125 (10), 95 (21), 84 (10, [ThH]⁺), 75 (14), 69 (12), 51 (10), 45 (12), 39 (16). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.), J (Гц): 7.11 (1H, д.д, J = 5 и 4, ThH-4), 7.2 - 7.6 (6H, м, Ar, ThH-3,5), 8.55 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилиден)-4-трифторметиланилин (24). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 256 (17, [M + H]⁺), 255 (85, M⁺), 254 (100, [M - H]⁺), 236 (11, [M - F]⁺), 186 (7, [M - CF₃]⁺), 172 (4), 145

(40, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (9), 95 (15), 84 (5, $[ThH]^+$), 75 (10), 69 (8), 51 (6), 45 (7), 39 (8). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 7.11 (1H, д,д, $J=6$ и 4.6, ThH-4), 7.22 (1H, д, $J=9$, ArH-3,5), 7.53 (2H, м, $J=6$ и 4.6, ThH-3,5), 7.62 (1H, д, $J=9$, ArH-2,6), 8.55 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилиден)-1-фенилэтиламин (25). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 215 (31, M^+), 200 (22, $[M - Me]^+$), 105 (100, $[Ph(Me)HC]^+$), 103 (11), 96 (10), 79 (15), 77 (23, Ph^+), 51 (11), 39 (14). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 1.53 (3H, д, $J=7$, CH_3), 4.47 (1H, кв, $J=7$, CH-N), 7.00 (1H, д,д, $J=5$ и 4, ThH-4), 7.0 – 7.5 (7H, м, Ph, ThH-3,5), 8.38 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-3-трифторметиланилин (26). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 270 (16, $[M + H]^+$), 269 (86, M^+), 268 (100, $[M - H]^+$), 250 (9, $[M - F]^+$), 235 (3, $[M - Me - F]^+$), 200 (5, $[M - CF_3]^+$), 172 (5), 145 (38, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (10), 97 (26, $[MeTh]^+$), 95 (17), 77 (10), 69 (11), 53 (10), 45 (10), 37 (7). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.40 (3H, д, $J=1$, CH_3), 6.15 (1H, д, кв, $J=4$ и 1, ThH-4), 6.84 (1H, д, $J=4$, ThH-3), 7.2–7.5 (4H, м, Ar), 8.12 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-4-трифторметиланилин (27). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 270 (18, $[M + H]^+$), 269 (82, M^+), 268 (100, $[M - H]^+$), 250 (9, $[M - F]^+$), 200 (8, $[M - CF_3]^+$), 172 (5), 145 (32, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (10), 97 (15, $[MeTh]^+$), 95 (14), 77 (6), 69 (9, CF_3), 53 (5), 45 (5), 37 (4). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 2.55 (3H, д, $J=1$, CH_3), 6.80 (1H, д, кв, $J=4$ и 1, ThH-4), 7.21 (1H, д, $J=8$, ArH-3,5), 7.33 (1H, д, $J=4$, ThH-3), 7.60 (1H, д, $J=8$, ArH-2,6), 8.41 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилиден)-1-фенилэтиламин (28). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 229 (33, M^+), 214 (36, $[M - M]^+$), 152 (5, $[M - Ph]^+$), 105 (100, $[Ph(Me)HC]^+$), 103 (12), 97 (5, $[MeTh]^+$), 79 (16), 77 (26, Ph^+), 51 (12), 45 (7), 39 (8). Спектр ЯМР 1H , δ (м. д.), J (Гц): 1.51 (3H, д, $J=7$, CH_3), 2.47 (3H, д, $J=0,9$, CH_3Th), 4.42 (1H, кв, $J=7$, CH-N), 6.64 (1H, д, кв, $J=5$ и 0.9, ThH-4), 7.02 (1H, д, $J=5$, ThH-3), 7.1 – 7.4 (5H, м, Ph), 8.27 (1H, с, CH=N).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *XTC*, № 3, 324 (2000).
2. K. Hayes, G. Gever, J. Orcutt, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1205 (1950).
3. I.A. Jaye, I.C. Kogon, *Rec. trav. chim.*, **71**, 309 (1952).
4. M. Ridi, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 462 (1941); *Chem. Abstr.*, **37**, 1123 (1943).
5. A. Ziering, M. Buck, *Jubilee Vol. Emil Barends*, 378 (1946); *Chem. Abstr.*, **42**, 3533 (1948).
6. E.H. Lincoln, R.V. Heinzelman, J.H. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2902 (1949).
7. Б.П. Луговкин, *Ж. общ. химии*, **46**, № 3, 555 (1976).
8. Monsanto Chemical Co., Brit. Pat. 707705 (1953); *Chem. Abstr.*, **49**, 10381 (1955).
9. A.A. Weston, US Pat. 2713048 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 5759 (1956).
10. H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.*, **117**, 1330 (1984).
11. Д. Брек, *Цеолитовые молекулярные сита*, Мир, Москва, 1976, 781.
12. Р. Моррисон, Р. Бойд, *Органическая химия*, Мир, Москва, 1974, 610.
13. E. Campaigne, W.L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 989 (1953).

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

Поступило в редакцию 19.02.2000