

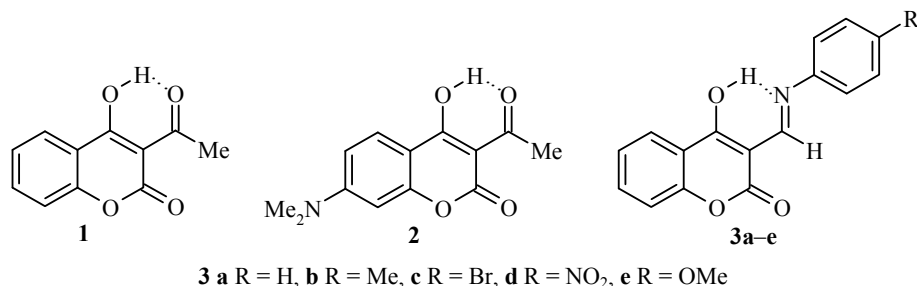
Б. Г. Милевский, Т. А. Чибисова, Н. П. Соловьева^а,
О. С. Анисимова^а, В. С. Лебедев, И. В. Иванов, В. Ф. Травень*

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛКУМАРИНА И ДИАМИНОВ

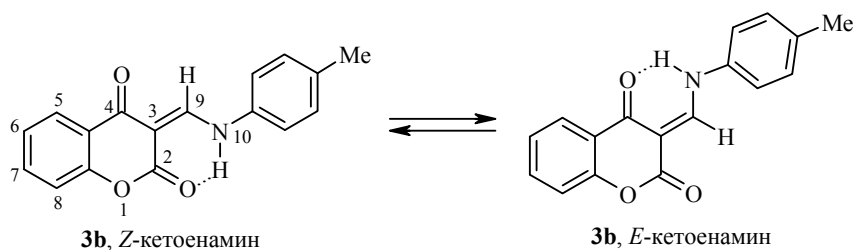
Синтезированы моно- и бисимины – продукты конденсации 4-гидрокси-3-формилкумарина и различных диаминов. Методами спектроскопии ЯМР ¹H и масс-спектрометрии показано, что полученные соединения в растворе ДМСО-d₆ и в газовой фазе существуют в виде *E*- и *Z*-кетонаминных форм.

Ключевые слова: 4-гидрокси-3-формилкумарин, енамины, *E/Z*-изомеризация, таутомерия.

Азометины, содержащие в главной цепи π-сопряжённые иминогруппу (C=N) и бензольное кольцо, потенциально могут найти широкое применение в качестве лигандов в катализаторах, интермедиатов для термостабильных материалов, комплексонов для ионов металлов [1–5]. Азометины гетероциклического ряда представляют особый интерес. В частности, имины 3-ацил-4-гидроксикумаринов относятся к производным β,β'-трикарбонильных соединений. Например, для соединений **1–3** характерна повышенная склонность к разнообразным изомеризационным превращениям [6–9].



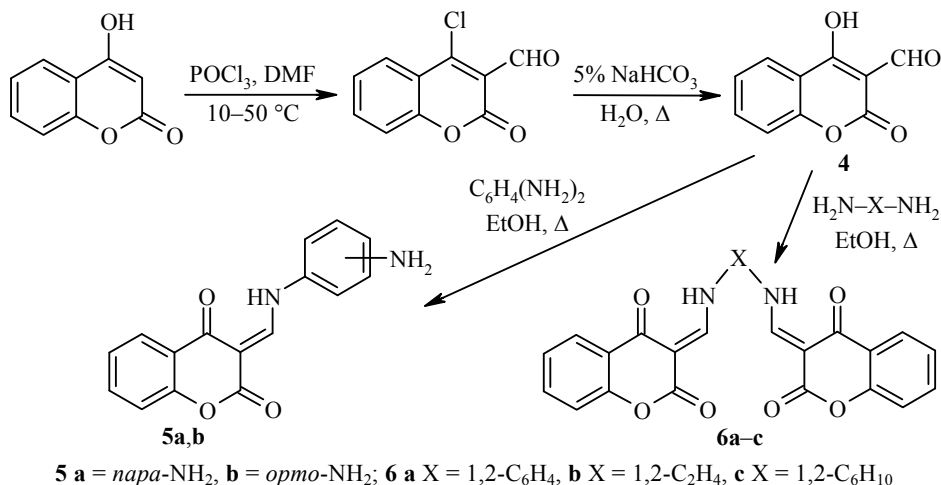
Ранее по данным спектров ЯМР ¹H и ¹³C мы установили, что иминопроизводные 4-гидрокси-3-формилкумарина **3a–e** находятся преимущественно в кетонаминной форме в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров [8, 9]. Например, имин **3b** представляет собой смесь 70% *E*-изомера и 30% *Z*-изомера.



Изучение изомеризационных превращений имеет особое значение для успешного применения органических соединений, способных к значительным и устойчивым изменениям спектров поглощения и испускания под

действием различных факторов (облучение, изменение состава растворителей и т. д.), в материалах молекулярной электроники, например в качестве молекулярных переключателей [10, 11].

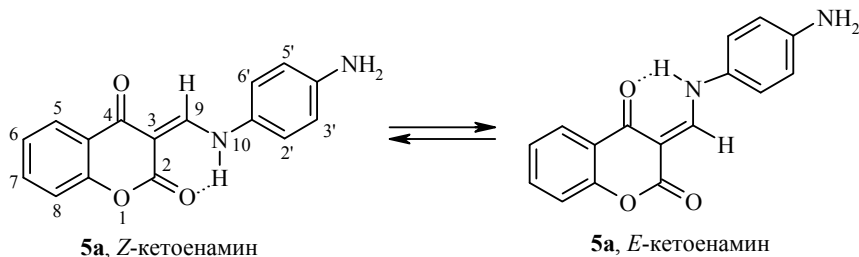
В настоящей работе изучено строение бисиминов, полученных конденсацией 4-гидрокси-3-формилкумарина (**4**) и различных диаминов. Выбор целевых структур **5a,b** и **6a-c** обусловлен тем, что наличие *орто*-расположенных азометиновой и гидроксильной групп является одним из условий формирования эффективного лигандного узла, потенциально способного обеспечить образование устойчивых комплексов металлов.



Соединения **5a,b** и **6a-c** были получены из 4-гидроксикумарина в три стадии: формилирование 4-гидроксикумарина смесью ДМФА и хлороксида фосфора [12], гидролиз 3-формил-4-хлоркумарина кипячением в 5% растворе бикарбоната натрия, конденсация полученного 4-гидрокси-3-формилкумарина (**4**) с различными диаминами. При проведении реакции в этаноле двукратный избыток альдегида позволил получить целевые соединения – бисимины **6b,c**. Конденсация с *o*-фенилендиамином в тех же условиях приводит только к моноимину **5b**. Бисимин **6a** удалось успешно синтезировать лишь при использовании трёхкратного избытка альдегида **4**.

В уксусной кислоте конденсация протекает иначе: уже при соотношении реагентов 1:1 бисимин **6a** образуется с выходом 50%, а бисимин **6b** – с выходом около 40%.

Соединение **5a** имеет структурное сходство с 3-(*n*-толиламинометилен)-хроман-2,4-дионом **3b**, изученным ранее [8, 9]. По данным спектра ЯМР ¹H, моноимин **5a** в растворе ДМСО-d₆ также существует в виде смеси *E*- и *Z*-кетоенаминов.



Характерной особенностью спектра ЯМР ^1H соединения **5a** является наличие двух слабopольных сигналов, отвечающих протонам группы NH при 13.61 и 11.82 м. д. Более слабopольный сигнал отвечает *E*-изомеру, который стабилизирован сильной внутримолекулярной водородной связью хелатного типа с кислородом группы C(4)=O. Сигнал протонов группы NH, расположенный в более сильном поле, соответствует *Z*-изомеру. В этом изомере также возможно образование внутримолекулярной водородной связи с атомом кислорода фрагмента C(2)=O, однако эта водородная связь, как установлено ранее [9], значительно слабее, чем водородная связь между группами N(10)H и C(4)=O. При таком отнесении интегральные интенсивности сигналов N(10)H позволяют количественно оценить содержание соответствующих изомеров в равновесных смесях: *E*-изомера по сигналу при 13.61 (73%) и *Z*-изомера по сигналу при 11.82 м. д. (27%). Различие значений химических сдвигов протонов H-9 для двух геометрических изомеров существенно меньше, причем слабopольным оказывается сигнал H-9 в *Z*-изомере. Интересно отметить различие значений вицинальных КССВ $J_{9,10}$ протонов H-9 и N(10)H для двух изомерных форм: для *E*-кетонаминов эти константы равны 13.7 (имин **3b**) и 13.5 Гц (имин **5a**), в то время как для *Z*-кетонаминов их значения увеличиваются до 14.5 (имин **3b**) и 14.8 Гц (имин **5a**), что свидетельствует о трансoidном расположении связей N(10)–H и C(9)–H относительно связи C(9)–N(10) и небольшом изменении геометрии этих фрагментов (длин связей и диэдральных углов).

По сравнению с азометином **5a**, азометин **5b** имеет значительно более сложный спектр ЯМР ^1H . В спектре 3-[(2-аминофенил)аминометилиден]хроман-2,4-диона (**5b**) присутствуют четыре сигнала протонов группы NH и соответствующие им сигналы протонов СН. Удвоение числа сигналов связано, по-видимому, с тем, что в *ortho*-производном возникают стерические отталкивания между группой NH₂ и енаминным фрагментом, которые приводят к появлению двух конформационных форм для каждого геометрического *E*- и *Z*-изомера.

Спектры ЯМР ^1H соединения **5b**, записанные сразу после приготовления раствора и спустя 48 ч, практически не различаются: преобладающая в растворе форма (51%) представлена дублетными сигналами протонов N(10)H при 13.43 м. д. и H-9 при 8.73 м. д. ($J_{9,10} = 13.1$ Гц). В остальных трёх минорных формах наблюдаемые сигналы протонов N(10)H и H-9 заметно уширены. Это приводит к тому, что в спектре сигналы протона H-9 представлены двумя группами сигналов – при 8.50–8.65 и 8.70–8.80 м. д. Парные сигналы протонов H-9 и N(10)H отнесены к конкретным формам с помощью эксперимента по двойному резонансу.

По аналогии с соединениями **3b** и **5a**, изомерные формы соединения **5b**, имеющие более слабopольно расположенные сигналы протона N(10)H, отнесены к *E*-изомерам (13.25 и 13.43 м. д.), а формы, для которых сигнал этого протона расположен при 11.65 и 11.99 м. д., приписаны к *Z*-изомерам. На рис. 1 представлена слабopольная часть спектра ЯМР ^1H соединения **5b**, на котором указаны сигналы протонов N(10)H и H-9 всех четырёх форм. Из двух форм, относящихся к *E*-изомерам, более энергетически выгодной представляется форма с *s-цис*-ориентацией* групп N(10)–H и C(2')–NH₂ относи-

* Обозначения *s-цис*/*s-транс*-изомеров характеризуют взаимное расположение связи N(10)–H и фрагмента C(2')–NH₂ фенильного кольца.

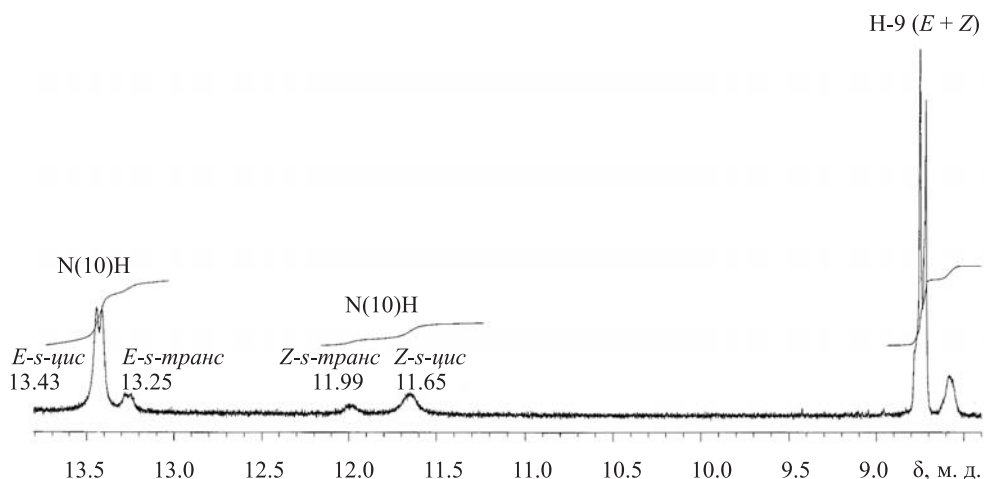
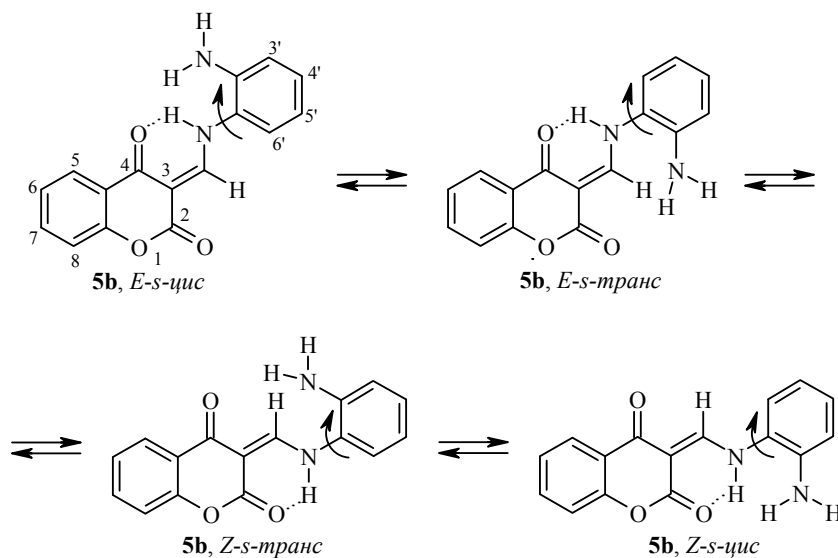


Рис. 1. Слабополярная часть спектра ЯМР ^1H соединения **5b**

тельно одинарной связи N(10)–C(Ar) (содержание этой формы 51%). Второй *E*-изомер, в котором эти группы имеют *s-транс*-расположение, является менее стабильным, его содержание составляет 16%.

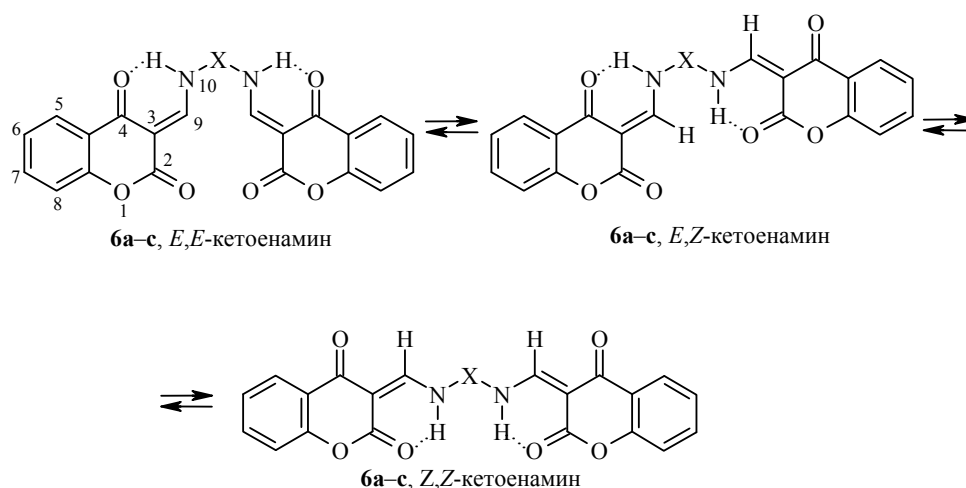
Как уже говорилось выше, *Z*-изомеры существенно менее энергетически выгодны по сравнению с соответствующими *E*-изомерами. Из двух *Z*-изомеров, как и в случае *E*-изомера, более предпочтителен тот, в котором фрагменты N(10)–H и C(2')–NH₂ *цис*-ориентированы относительно связи N(10)–C(Ar) (22%). Доля второго *Z*-изомера с *s-транс*-группами N(10)–H и C(2')–NH₂ составляет 11%. Таким образом, в спектре соединения **5b** наблюдаются сигналы четырёх форм: *E-s-цис* (51%), *E-s-транс* (16%), *Z-s-цис* (22%) и *Z-s-транс* (11%). Как и в случае азометинов **3b** и **5a**, для азометина **5b** суммарное содержание *E*-изомеров (67%) оказывается выше суммарного содержания *Z*-формы (33%).



Ранее [8, 9] было установлено, что 3-(*n*-толиламинометилен)хроман-2,4-дион **3b** претерпевает *E/Z*-изомеризацию в растворе CDCl₃. Сразу после его растворения в спектре ЯМР ^1H доминирует сигнал *Z*-изомера (его содер-

жание в растворе превышает 95%), но через 25 ч в спектре наблюдается обратное соотношение изомеров, и доминирующим становится сигнал более устойчивого *E*-изомера, доля которого возрастает с 5 до 66%. В растворе ДМСО- d_6 термодинамическое равновесие для этого соединения устанавливается в течение 4 ч. Однако в спектрах ЯМР ^1H соединений **5a,b** аналогичные изменения не обнаружены. С течением времени соотношение сигналов изомеров в спектрах остаётся первоначальным с преобладанием наиболее устойчивого *E*-изомера. Изменяется лишь качество расщепления сигналов. В спектре ЯМР ^1H свежеприготовленного раствора соединения **5a** мультиплетность всех представленных сигналов недостаточно чёткая, так как спектр фиксирует кинетическое состояние раствора. В спектре, записанном через 25 ч, мультиплетность всех сигналов становится очень чёткой: наблюдается взаимное расщепление сигналов протонов Н-9 и N(10)Н, что однозначно свидетельствует о равновесии кетоенаминных форм.

При переходе к бискумаринилиминам **6a-c** наблюдается значительное усложнение спектров, поскольку эти соединения могут существовать в виде набора двух симметричных и одной несимметричной форм – *Z,Z*-, *E,E*- и *E,Z*-кетоенаминов.



В спектре ЯМР ^1H каждая симметричная форма *E,E* и *Z,Z* представлена своим набором сигналов протонов, соответствующим половине молекулы, однако интенсивность всех сигналов является удвоенной. В несимметричной структуре *E,Z*-кетоенамина химические сдвиги сигналов протонов двух групп NH и двух групп CH различаются между собой, но соотношение интенсивностей соответствующих сигналов, как и следовало ожидать, оказывается одинаковым. При этом значения химических сдвигов сигналов протонов N(10)H и Н-9 фрагмента молекулы с *E*-конфигурацией в несимметричной (*E,Z*) и симметричной (*E,E*) структурах лишь незначительно различаются. Также незначительно различаются и значения химических сдвигов сигналов протонов N(10)H и Н-9 фрагмента с *Z*-конфигурацией в несимметричной (*E,Z*) и симметричной (*Z,Z*) структурах.

С течением времени характер спектров и относительное содержание изомеров бисиминов **6a,b** остаются постоянными, как и в случае моноиминов **5a,b**. Можно предположить, что изучаемые соединения в твёрдом виде также

находятся в кетоенаминных формах, вследствие чего их растворение в ДМСО- d_6 не сопровождается изомеризационными превращениями. Вместе с тем спектр, записанный через 2 сут, имеет значительно более чёткую мультиплетность всех сигналов. Во всех спектрах наблюдается взаимное расщепление сигналов протонов Н-9 и N(10)H, что однозначно свидетельствует о равновесии кетоенаминных форм бисиминов.

Отнесение сигналов N(10)H и Н-9 к конкретной форме и оценка относительного содержания изомерных форм проведены с помощью процедуры последовательной спин-спиновой развязки протонов Н-9 и N(10)H (рис. 2). Из спектра видно, как изменяется структура мультиплетного сигнала протона Н-9, содержащего сигналы данного протона всех трёх форм *E,E*, *Z,Z* и *E,Z*, при спин-спиновой развязке протонов N(10)H.

На основании данных спектров ЯМР ^1H можно утверждать, что и для соединения **6a** наиболее стабильными являются *E,E*- и *E,Z*-изомеры. Это приводит к высокому содержанию обеих форм: *E,E* – 45% и *E,Z* – 42% в равновесной смеси, а доля *Z,Z*-формы составляет лишь 13%.

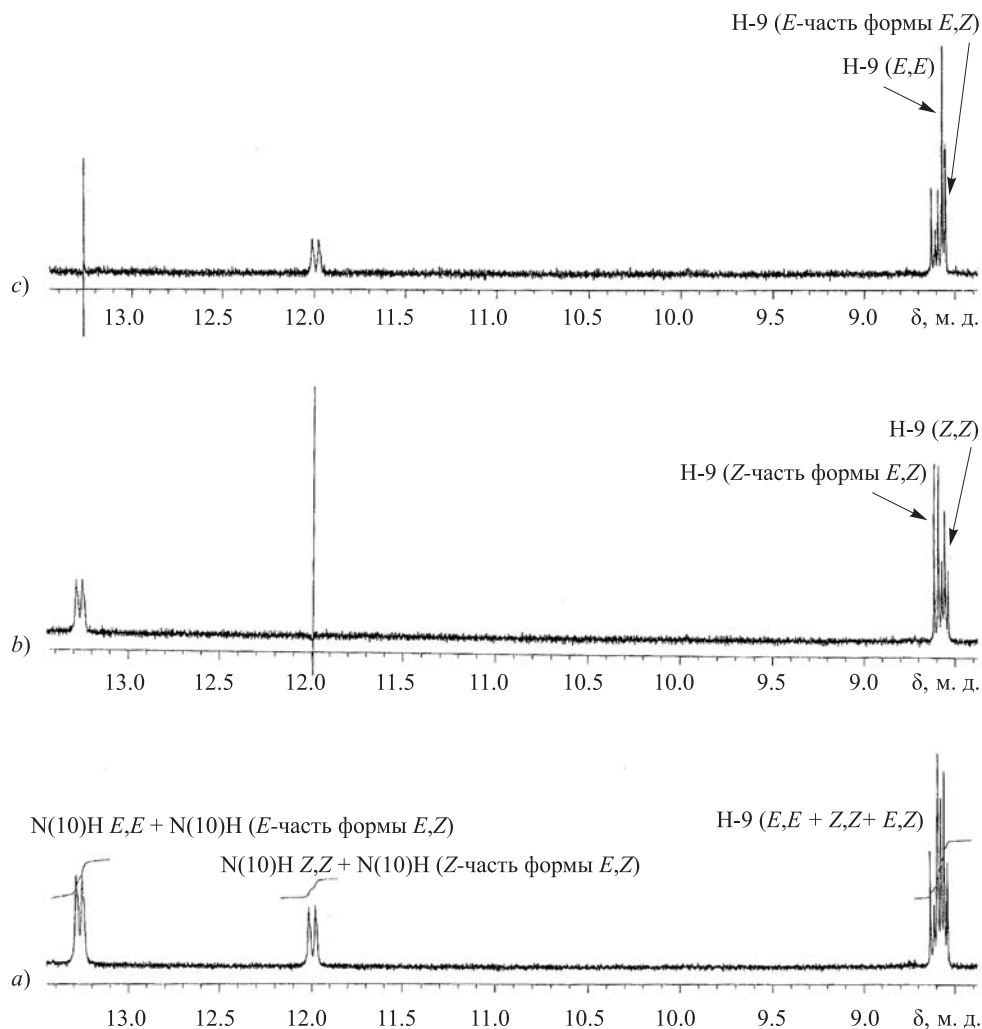


Рис. 2. Слабопольная часть спектра ЯМР ^1H соединения **6a**: а) спектр без спин-спиновой развязки от протонов N(10)H и Н-9; б) спектр с подавлением сигналов N(10)H *Z,Z*-изомера; в) спектр с подавлением сигналов N(10)H *E,E*-изомера

**Значения химических сдвигов характерных сигналов протонов N(10)H и H-9, КССВ
и относительное содержание изомерных форм соединений **3b***, **5a,b** и **6a,b****

Соединение	Тип изомера	<i>E</i> -изомер или <i>E</i> -часть изомера <i>E,E, E,Z</i>				<i>Z</i> -изомер или <i>Z</i> -часть изомера <i>Z,Z, E,Z</i>			
		$\delta_{N(10)H}$, м. д.	δ_{H-9} , м. д.	$J_{9,10}$, Гц	Относительное содержание формы, %	$\delta_{N(10)H}$, м. д.	δ_{H-9} , м. д.	$J_{9,10}$, Гц	Относительное содержание формы, %
3b	–	13.60 (д)	8.87 (д)	13.7	66	11.91 (д)	8.98 (д)	14.5	34
5a	–	13.61 (д)	8.66 (д)	13.5	73	11.82 (д)	8.70 (уш. с)	14.8	27
5b	<i>s-цис</i>	13.43 (д)	8.73 (д)	13.1	51	11.65 (уш. с)	8.76 (уш. с)	–**	22
	<i>s-транс</i>	13.25 (уш. с)	8.57 (уш. с)	–**	16	11.99 (уш. с)	8.61 (уш. с)	–**	11
6a	<i>E,E</i>	13.26 (д)	8.57 (д)	13.8	45	–	–	–	–
	<i>Z,Z</i>	–	–	–	–	11.98 (д)	8.59 (д)	14.8	13
	<i>E,Z</i>	13.24 (д)	8.55 (д)	13.8	–***	12.00 (д)	8.61 (д)	14.8	–***
6b	<i>E,E</i>	11.57 (уш. с)* ⁴	8.44 (д)	14.5	60	–	–	–	–
	<i>Z,Z</i>	–	–	–	–	10.38 (уш. с)* ⁴	8.51 (д)	15.1	9
	<i>E,Z</i>	11.57 (уш. с)* ⁴	8.41 (д)	14.5	–***	10.38 (уш. с)*	8.55 (д)	15.1	–***

* Спектры соединений **5a,b** и **6a,b** записаны в ДМСО- d_6 . В экспериментальной части представлены химические сдвиги остальных фрагментов. Спектральные данные соединения **3b** взяты из [8, 9], растворитель CDCl₃.

** В минорных изомерах соединения **5b** определение $J_{9,10}$ затруднено из-за достаточно быстрых конформационных обменов, приводящих к сглаживанию форм сигналов N(10)H и H-9.

*** Для соединения **6a** относительное содержание несимметричной *E,Z*-формы составляет 42%, а для соединения **6b** – 31%.

*⁴ Сигнал протона N(10)H имеет вид уширенного синглета за счёт спин-спинового взаимодействия с протонами CH₂.

Соединение **6b**, в котором центральный фенильный фрагмент заменён этиленовой цепочкой, судя по спектрам ЯМР ^1H , также присутствует в виде равновесной смеси двух симметричных *E,E*- и *Z,Z*-изомеров и одного несимметричного *E,Z*-изомера. Однако их относительные вклады в состав равновесной смеси соединения **6b** отличаются от таковых для имина **6a**: *E,E* – 60%, *E,Z* – 31% и *Z,Z* – 9%, т. е. симметричный *E,E*-изомер становится энергетически более выгодным, а *Z,Z*-изомер – энергетически менее выгодным, чем в случае соединения **6a**.

Для соединения **6c**, в котором центральная часть молекулы представляет собой циклогексановое кольцо, судя по спектрам ЯМР ^1H , ситуация становится достаточно сложной, так как в равновесной смеси, помимо трёх уже отмеченных форм, наблюдается увеличение числа возможных форм за счёт наложения различных конформеров циклогексанового кольца.

В спектре ЯМР ^1H соединения **6c** в области слабого поля присутствуют разноинтенсивные уширенные слабобрасщеплённые сигналы протонов N(10)H при 10.23, 11.48 и 12.13 м. д., относительная интенсивность которых составляет 0.35H, 1.03H и 0.62H (суммарная интенсивность сигналов составляет 2H)*.

Сигналы протонов Н-9 представлены группой из семи дублетов ($J_{9,10} = 13.6\text{--}14.9$ Гц), расположенных в интервале 8.32–8.68 м. д., а суммарная интенсивность их составляет 2H. Протоны кумаринового ядра образуют мультиплеты в интервале 7.16–7.34 (Н-6,8), 7.57–7.70 (Н-7) и 7.79–7.92 м. д. (Н-5) с относительным содержанием 2:1:1. Метиленовые протоны циклогексанового кольца в спектре образуют мультиплет в интервале 1.27–2.10 м. д. (8H); метиновые протоны Н-1' и Н-2' представлены уширенными сигналами при 4.00–4.38 м. д., интенсивность которых составляет 2H.

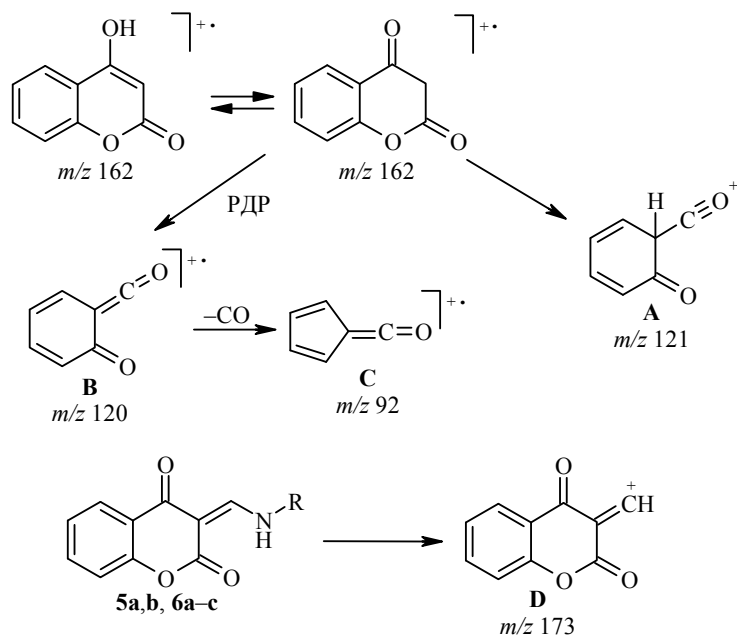
Результаты изучения строения иминов **5a,b** и **6a–c** методами спектроскопии ЯМР ^1H показывают, что наиболее устойчивой их таутомерной формой является кетонаминная форма, оба изомера которой (*E*- и *Z*-изомеры) стабилизированы прочными внутримолекулярными водородными связями. Ни в одной из изученных структур не обнаруживается 4-гидроксииминная форма. Этот вывод относится не только к жидкой фазе – растворам иминов в органических растворителях, но и к твёрдой фазе. Как показано нами ранее, в кристаллическом состоянии имины 4-гидрокси-3-формилкумарина (**4**) находятся в форме кетонаминов [9].

Продолжая исследование структурных особенностей иминов, мы изучили их и в газовой фазе методом масс-спектрометрии. Оказалось, что соединения **5a,b** и **6a–c** имеют сходную фрагментацию. Характерными пиками, присутствующими в масс-спектрах всех иминов, являются пики осколочных ионов с m/z 173, 121, 92.

Ранее была изучена фрагментация 4-гидроксикумарина под действием электронного удара [13]. Было показано, что ионы с m/z 120 (фрагмент **B**), 121 (фрагмент **A**) и 92 (фрагмент **C**) образуются в результате ретродиенового распада (РДР) или ретрореакции Дильса–Альдера и последующего выброса молекулы CO из фрагмента **B**.

Таким образом, в масс-спектрах соединений **5a,b** и **6a–c** образование осколочных ионов с m/z 121 и 92 связано с распадом кумариновой части молекулы. В результате гомолитического разрыва связи =CH–NH– образуется устойчивый ион с m/z 173 (фрагмент **D**).

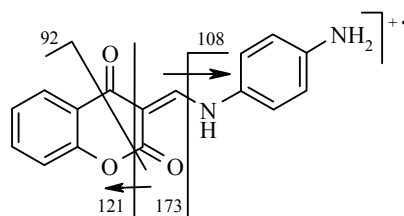
* Нормировка интенсивности проведена по сигналу протона Н-5 ($\delta = 7.79\text{--}7.92$ м. д., 2H).



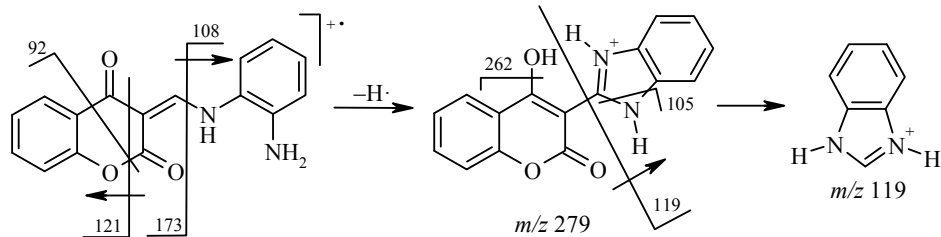
Для азометинов, характеризующихся преимущественной концентрацией электронной плотности на связи $-\text{HC}=\text{N}-$, такой распад не характерен [14].

Учитывая приведённый выше факт, а также принимая во внимание мнение об отсутствии таутомерных превращений в ионизационной камере [13], можно сделать вывод о том, что соединения **5a,b** и **6a-c** в момент электронного удара в газовой фазе (как и в жидкой, и в твёрдой фазах) находятся преимущественно в форме кетоенамина.

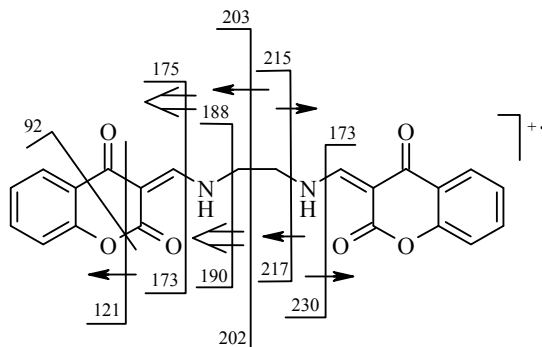
В масс-спектре кетоенамина **5a** наблюдается пик молекулярного иона с m/z 280. Фрагментация этого соединения показана на схеме:



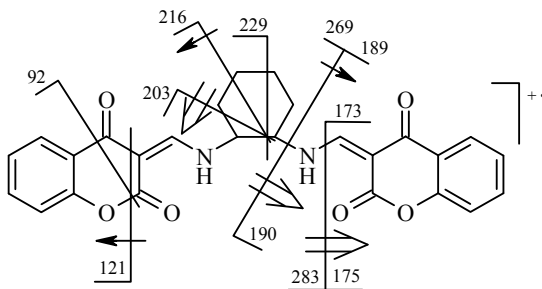
У азометина **5b**, изомерного соединению **5a**, значительно более сложный масс-спектр. Помимо пика молекулярного иона с m/z 280 и пиков фрагментных ионов (m/z 173, 108), образующихся в результате его распада, в спектре также наблюдается интенсивный пик иона $[\text{M}-\text{H}]^+$, который, по-видимому, отвечает структуре протонированного 3-(бензимидазол-2-ил)-4-гидроксикумарина, образующегося в результате элиминирования атома водорода из исходной структуры. Таким образом, в спектре наблюдаются два независимых пути фрагментации. Максимальный пик, вероятнее всего, принадлежит устойчивому катиону протонированного бензимидазола, появление которого ранее уже отмечалось в масс-спектрах производных *o*-фенилендиамина [15].



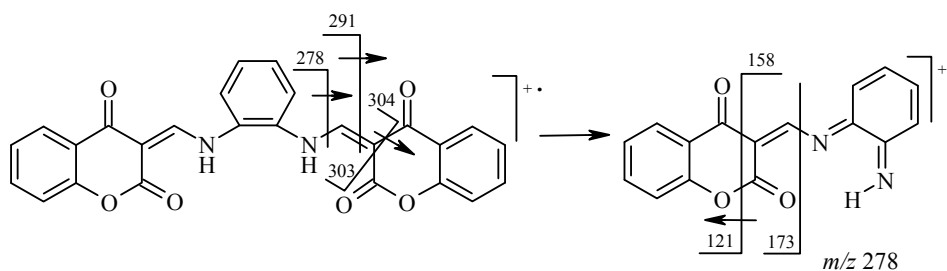
В масс-спектре соединения **6b** наблюдается пик молекулярного иона с m/z 404, а также пики фрагментов, образование которых обусловлено ступенчатым разрывом связей, как показано ниже.



В масс-спектре соединения **6c** присутствует пик молекулярного иона с m/z 458. Его распад под действием электронного удара представлен на следующей схеме.



В масс-спектре соединения **6a** не зарегистрирован пик молекулярного иона с m/z 452 (в представленном спектре приведены пики только в диапазоне m/z 25–320), но наблюдаемые пики дочерних ионов в области больших масс согласуются со структурой соединения **6a**. Образование основных фрагментов показано на схеме ниже. Максимальный пик принадлежит иону с m/z 278, выгодность образования которого, по-видимому, обусловлена *орто*-расположением группы NH и фрагмента =N–CH=. Данному иону может быть приписана представленная ниже структура. Дальней-



ший распад иона с m/z 278 приводит к появлению ионов с m/z 121, 158 и 173. В спектре наблюдаются также пики ионов с m/z 212 $[M-2COC_6H_4O]^+$, 211 $[M-COC_6H_4O-COC_6H_4OH]^+$, 184 $[M-2COC_6H_4O-CO]^+$, 183 $[M-COC_6H_4O-COC_6H_4OH-CO]^+$, также согласующиеся с предлагаемой структурой.

Таким образом, изучение строения новых моно- и бисиминов – продуктов конденсации 4-гидрокси-3-формилкумарина и различных диаминов – методами спектроскопии ЯМР 1H и масс-спектрометрии показало, что полученные соединения в растворе ДМСО- d_6 и в газовой фазе существуют в виде *E*- и *Z*-кетонаминных форм, причём наиболее стабильным изомером является *E*-изомер. Можно отметить в связи с этим, что в более ранних работах, посвящённых исследованию строения аналогичных соединений – 3-(*n*-толиламинометилиден)хроман-2,4-диона, 3-(фениламинометилиден)хроман-2,4-диона, 3-(*n*-метоксифениламинометилиден)хроман-2,4-диона и 3-(*n*-пропиламинометилиден)хроман-2,4-диона методами ИК и ЯМР 1H спектроскопии, отнесение сигналов *E*- и *Z*-изомеров проведено, на наш взгляд, недостаточно обоснованно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Nicolet Avatar 330 фирмы Thermo Electron Corp. в таблетках КВг. Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity Plus (400 МГц) в ДМСО- d_6 , в качестве стандарта использован остаточный сигнал растворителя (δ 2.50 м. д.). Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan MAT SSQ-710, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, прямой ввод образца в ионный источник, температура ионизирующей камеры 150 °С. Элементный анализ выполнен на анализаторе Euro EA 3000 фирмы EuroVector. Температуры плавления определены на приборе ПТП фирмы ПО Химлаборприбор. 4-Гидрокси-3-формилкумарин был синтезирован в соответствии с методикой, приведенной в работе [12]. Контроль за ходом реакций проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системах растворителей: а) $CHCl_3$, б) $CHCl_3$ –ацетон, 16:1.

Соединения 5a, b и 6a–c (общая методика). Смесь 4-гидрокси-3-формилкумарина **4** и диамина в 6–15 мл спирта нагревают в течение 1–3 ч, затем охлаждают до 25 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из EtOH и высушивают.

3-[[4-Аминофенил]амино]метилиден}-2*H*-хромен-2,4(3*H*)-дион (5a) получают из 100 мг (0.526 ммоль) альдегида **4** и 57 мг (0.526 ммоль) *n*-фенилендиамина. Выход 118 мг (80%). Темно-жёлтые кристаллы. Т. пл. 240–242 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1612 (C=O), 1683 (O–C=O), 3212 (N–H), 3347 (N–H), 3449 (H–N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 13.61 (0.73H, д, $J_{9,10} = 13.5$, NH (*E*)); 11.82 (0.27H, д, $J_{9,10} = 14.8$, NH (*Z*)); 8.70 (0.27H, уш. с., H-9 (*Z*)); 8.66 (0.73H, д, $J_{9,10} = 13.5$, H-9 (*E*)); 7.97 (1H, д, д, $J_{5,6} = 7.8$, $J_{5,7} = 1.5$, H-5); 7.70–7.66 (1H, м, H-7); 7.38–7.30 (4H, м, H-6,8,2',6'); 6.61–6.65 (2H, м, H-3',5'); 5.49 (2H, с, NH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 280 $[M]^+$ (100), 173 $[M-C_6H_7N_2]^+$ (35), 121 $[M-C_6H_7N_2-C_3O]^+$ (17), 108 $[M-C_{10}H_4O_3]^+$ (20), 92 $[M-C_6H_7N_2-C_3O-CHO]^+$ (13). Найдено, %: C 68.75; H 4.36; N 10.07. $C_{16}H_{12}N_2O_3$. Вычислено, %: C 68.57; H 4.32; N 9.99.

3-[[2-Аминофенил]амино]метилиден}-2*H*-хромен-2,4(3*H*)-дион (5b) получают из 100 мг (0.526 ммоль) альдегида **4** и 114 мг (1.052 ммоль) *o*-фенилендиамина. Выход 110 мг (75%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 208–210 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 13.43 (0.51H, д, $J_{9,10} = 13.1$, NH (*E*, *s*-*цис*)); 13.25 (0.16H, уш. с, NH (*E*, *s*-*транс*)); 11.99 (0.11H, уш. с, NH (*Z*, *s*-*транс*)); 11.65 (0.22H, уш. с, NH (*Z*, *s*-*цис*)); 8.76 (0.22H, уш. с, H-9 (*Z*, *s*-*цис*)); 8.73 (0.51H, д, $J_{9,10} = 13.1$, H-9 (*E*, *s*-*цис*)); 8.61 (0.11H, уш. с, H-9 (*Z*, *s*-*транс*)); 8.57 (0.16H, уш. с, H-9 (*E*, *s*-*транс*)); 8.02–7.93 (1H, м, H-5); 7.76–7.67 (1H, м, H-7); 7.57–7.46 (1H, м, H-6'); 7.43–7.32 (2H, м, H-6,8);

7.13–7.08 (1H, м, Н-4'); 6.94–6.89 (1H, м, Н-3'); 6.78–6.74 (1H, м, Н-5'); 5.28 (2H, с, NH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 [M]⁺ (50), 279 [M–H]⁺ (55), 262 [M–H–OH]⁺ (4), 173 [M–C₆H₇N₂]⁺ (5), 121 [M–C₆H₇N₂–C₃O]⁺ (33), 119 [M–H–C₉H₄O₃]⁺ (100), 108 [M–C₁₀H₄O₃]⁺ (12), 105 [M–H–C₉H₄O₃–N]⁺ (14), 92 [M–C₆H₇N₂–C₃O–CHO]⁺ (31). Найдено, %: С 68.42; Н 4.38; N 9.93. C₁₆H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 68.57; Н 4.32; N 9.99.

3,3'-[(1,2-Фениленбис(иминометилиден)]бис(2H-хромен-2,4(3H)-дион) (6a) получают из 300 мг (1.578 ммоль) альдегида **4** и 114 мг (0.526 ммоль) *о*-фенилендиамин. Выход 214 мг (90%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 279–281 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=O), 1720 (O–C=O), 3062 (N–H), 3435 (уш, N–H); Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 13.26 (0.90H, д, $J_{9,10}$ = 13.8, NH (*E,E*)); 13.24 (0.42H, д, $J_{9,10}$ = 13.8, NH (*E*-часть *E,Z*)); 12.00 (0.42H, д, $J_{9,10}$ = 14.8, NH (*Z*-часть *E,Z*)); 11.98 (0.26H, д, $J_{9,10}$ = 14.8, NH (*Z,Z*)); 8.61 (0.42H, $J_{9,10}$ = 14.8, Н-9 (*Z*-часть *E,Z*)); 8.59 (0.26H, д, $J_{9,10}$ = 14.8, Н-9 (*Z,Z*)); 8.57 (0.9H, д, $J_{9,10}$ = 13.8, Н-9 (*E,E*)); 8.55 (0.42H, д, $J_{9,10}$ = 13.8, Н-9 (*E*-часть *E,Z*)); 8.03–7.93 (2H, м, Н-5); 7.79–7.67 (4H, м, Н-7,4',5'); 7.56–7.47 (2H, м, Н-3',6'); 7.39–7.32 (4H, м, Н-6,8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 [M–C₈H₄O₃]⁺ (5), 303 [M–C₈H₅O₃]⁺ (5), 291 [M–C₉H₅O₃]⁺ (17), 278 [M–C₁₀H₆O₃]⁺ (100), 212 [M–2C₇H₄O₂]⁺ (2), 211 [M–C₇H₄O₂–C₇H₅O₂]⁺ (4), 184 [M–2C₇H₄O₂–CO]⁺ (3), 183 [M–C₇H₄O₂–C₇H₅O₂–CO]⁺ (1), 173 [M–C₁₆H₁₁O₃N₂]⁺ (7), 158 [M–C₁₀H₆O₃–C₇H₄O₂]⁺ (10), 121 [M–C₁₆H₁₁O₃N₂–C₃O]⁺ (28). Найдено, %: С 69.10; Н 3.66; N 6.25. C₂₆H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 69.03; Н 3.56; N 6.19.

3,3'-[Этан-1,2-диилбис(иминометилиден)]бис(2H-хромен-2,4(3H)-дион) (6b) получают из 200 мг (1.052 ммоль) альдегида **4** и 35 мкл (0.526 ммоль) 1,2-диаминоэтана. Выход 189 мг (89%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 364–365 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1631 (C=O), 1711 (O–C=O), 3253 (N–H), 3434 (уш, N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 11.57 (1.51H, уш. с, NH (*E,E*+*E*-часть *E,Z*)); 10.38 (0.49H, уш. с, NH (*Z,Z*+*Z*-часть *E,Z*)); 8.55 (0.31H, д, $J_{9,10}$ = 15.1, Н-9 (*Z*-часть *E,Z*)); 8.51 (0.18H, д, $J_{9,10}$ = 15.1, Н-9 (*Z,Z*)); 8.44 (1.20H, д, $J_{9,10}$ = 14.5, Н-9 (*E,E*)); 8.41 (0.31H, д, $J_{9,10}$ = 14.5, Н-9 (*E*-часть *E,Z*)); 7.93–7.84 (2H, м, Н-5); 7.68–7.61 (2H, м, Н-7); 7.34–7.23 (4H, м, Н-6,8); 3.91 (4H, с, CH₂CH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 404 [M]⁺ (6), 230 [M–C₁₀H₆O₃]⁺ (9), 217 [M–C₁₀H₅NO₃]⁺ (13), 215 [M–C₁₀H₇NO₃]⁺ (33), 203 [M–C₁₁H₇NO₃]⁺ (55), 202 [M–C₁₁H₈NO₃]⁺ (55), 190 [M–C₁₂H₈NO₃]⁺ (17), 188 [M–C₁₂H₁₀NO₃]⁺ (17), 175 [M–C₁₂H₉N₂O₃]⁺ (54), 173 [M–C₁₂H₁₁N₂O₃]⁺ (23), 121 [M–C₁₂H₁₁N₂O₃–C₃O]⁺ (100), 92 [M–C₁₂H₁₁N₂O₃–C₃O–CHO]⁺ (31). Найдено, %: С 65.21; Н 4.27; N 6.90. C₂₂H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 65.34; Н 3.99; N 6.93.

3,3'-[Циклогексан-1,2-диилбис(иминометилиден)]бис(2H-хромен-2,4(3H)-дион) (6c) получают из 200 мг (1.052 ммоль) альдегида **4** и 64 мкл (0.526 ммоль) 1,2-диаминоциклогексана. Выход 217 мг (90%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 316–318 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1642 (C=O), 1692 (O–C=O), 3230 (N–H), 3439 (уш. с, N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 12.13 (0.35H, уш. с, NH); 11.48 (1.03H, уш. с, NH); 10.23 (0.62H, уш. с, NH); 8.68–8.32 (2H, м, Н-9); 7.92–7.79 (2H, м, Н-5); 7.70–7.57 (2H, м, Н-7); 7.34–7.16 (4H, м, Н-6,8); 4.38–4.00 (2H, м, Н-1',2'); 2.10–1.27 (8H, м, 3',4',5',6'-CH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 458 [M]⁺ (40), 283 [M–C₁₀H₇O₃]⁺ (12), 269 [M–C₁₀H₇NO₃]⁺ (97), 229 [M–C₁₃H₁₁NO₃]⁺ (6), 216 [M–C₁₄H₁₂NO₃]⁺ (13), 203 [M–C₁₅H₁₃NO₃]⁺ (24), 190 [M–C₁₆H₁₄NO₃]⁺ (63), 189 [M–C₁₆H₁₅NO₃]⁺ (26), 175 [M–C₁₆H₁₅N₂O₃]⁺ (27), 173 [M–C₁₆H₁₇N₂O₃]⁺ (21), 121 [M–C₁₆H₁₇N₂O₃–C₃O]⁺ (100), 92 [M–C₁₆H₁₇N₂O₃–C₃O–CHO]⁺ (30). Найдено, %: С 68.12; Н 5.16; N 6.26. C₂₆H₂₂N₂O₆. Вычислено, %: С 68.11; Н 4.84; N 6.11.

Конденсация альдегида 4 с *о*-фенилендиамином и 1,2-диаминоэтаном в уксусной кислоте. Растворяют при нагревании 1.3 г (7 ммоль) альдегида **4** и 7 ммоль соответствующего диамина в 50 мл ледяной АсОН и кипятят в течение 5 ч. После охлаждения реакционной смеси, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из АсОН.

Соединение 6a. Выход 1.6 г (50%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 279–281 °С.

Соединение 6b. Выход 1.1 г (40%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 364–365 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, D. Sek, *Spectrochim. Acta*, **A74**, 949 (2009).
2. H.-Y. Li, S. Gao, Z. Xi, *Inorg. Chem. Commun.*, **12**, 300 (2009).
3. Y. M. Hijji, B. Barare, A. P. Kennedy, R. Butcher, *Sens. Actuators*, **B136**, 297 (2009).
4. A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R. A. Wheatly, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1785 (2005).
5. A. Kulkarni, S. A. Patil, P. S. Badami, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 2904 (2009).
6. В. Ф. Травень, О. Б. Сафронова, Л. И. Воробьева, Т. А. Чибисова, И. Н. Сенченя, *Журн. общ. химии*, **70**, 847 (2000).
7. В. Ф. Травень, А. В. Манаев, О. Б. Сафронова, Т. А. Чибисова, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *Журн. общ. химии*, **70**, 853, (2000).
8. В. Ф. Травень, И. В. Иванов, В. С. Лебедев, Т. А. Чибисова, Б. Г. Милевский, Н. П. Соловьёва, В. И. Польшаков, Г. Г. Александров, О. Н. Кажева, О. А. Дьяченко, *Изв. АН, Сер. хим.*, **8**, 1565 (2010).
9. V. F. Traven, I. V. Ivanov, V. S. Lebedev, B. G. Milevskii, T. A. Chibisova, N. P. Solov'eva, V. I. Polshakov, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, *Mendeleev Commun.*, **19**, 214 (2009).
10. Y.-S. Chen, P.-Y. Kuo, T.-L. Shie, D.-Y. Yang, *Tetrahedron*, **62**, 9410 (2006).
11. V. F. Traven, I. V. Ivanov, V. S. Lebedev, N. P. Solov'eva, V. I. Polshakov, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, *Heterocycl. Commun.*, **16**, 257 (2010).
12. E. Ziegler, H. Maier, *Monatsh. Chem.*, **89**, 787 (1958).
13. H. Nagata, A. Tatematsu, H. Yoshizumi, S. Naga, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1924 (1972).
14. D. J. Ellas, R. G. Gillis, *Aust. J. Chem.*, **19**, 251 (1966).
15. Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая, *Масс-спектрометрия органических соединений*, Химия, Москва, 1986, с. 133.

Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва 125147, Россия
e-mail: valerii.traven@gmail.com

Поступило 19.06.2012

^a Центр химии лекарственных средств,
ул. Зубовская, 7, Москва 119815, Россия
e-mail: npsolovieva@mail.ru