

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

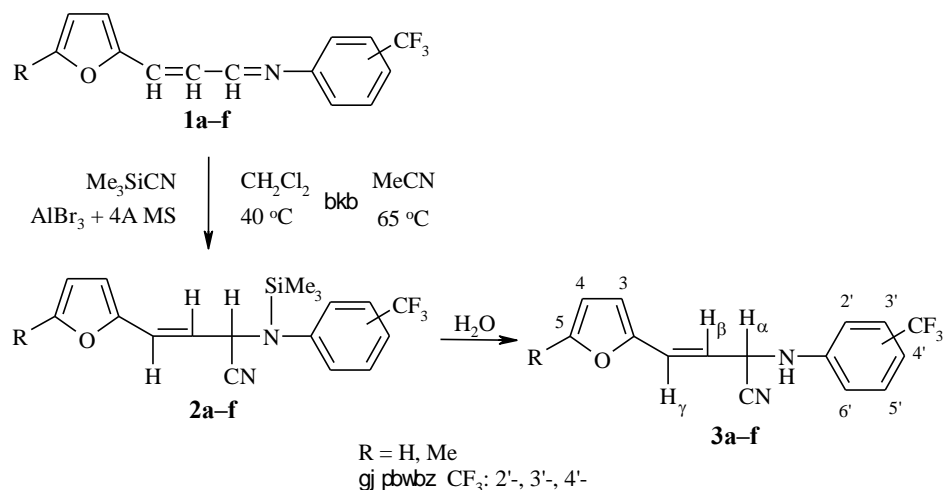
ТРИМЕТИЛСИЛИЛЦИАНИРОВАНИЕ
N-[3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНИЛИДЕН]ТРИФТОРМЕТИЛАНИЛИНОВ

В присутствии катализатора $AlBr_3$ изучено присоединение Me_3SiCN к N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]трифторметиланилинам, различающимся положением группы CF_3 в бензольном кольце и наличием или отсутствием метильной группы в гетероцикле. Определено направление процессов – 1,2-присоединение во всех случаях – и выявлены некоторые другие закономерности изучаемых реакций. Синтезирована серия соответствующих ненасыщенных гетероциклических α -аминонитрилов. Молекулярная и кристаллическая структура одного из них определена методом РСА.

Ключевые слова: α -аминонитрилы, N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]анилины, кислота Льюиса, триметилсилилцианид, катализ.

В последнее время нами синтезирована серия новых N-[3-(2-фурил)-2-пропенилиден]трифторметиланилинов [1–3] конденсациями фурилакролеинов с 2-, 3- и 4-трифторметиланилинами. В продолжение предыдущих исследований [4–6] взаимодействия Me_3SiCN с различными азометинами в настоящей работе изучено триметилсилилцианирование ряда новых альдиминов. В литературе данные относительно взаимодействия Me_3SiCN с пропенилиденаминами отсутствуют. При исследовании гидросилилирования фурилакролеина, его производных и аналогов, содержащих сопряженные связи $O=C-C=C$, было показано, что в этих процессах образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения [7]. Исходя из этого представляло интерес определение направления процессов триметилсилилцианирования системы связей $N=C-C=C$.

В работах [4, 5] установлено, что среди примененных кислот Льюиса наиболее активным катализатором процессов присоединения триметилсилилцианида к различным гетероциклическим альдимином является бромид алюминия в присутствии молекулярных сит 4A. Поэтому в данном исследовании также использовали указанную каталитическую систему. Изучено взаимодействие с триметилсилилцианидом 2-, 3- и 4-трифторметилпроизводных N-[3-(гетарил)-2-пропенилиден]анилинов (**1a–f**, где гетарил = 2-фурил и 5-метил-2-фурил). Реакции проводили в хлористом метиле или ацетонитриле при 40 или 65 °С, используя молярное соотношение субстрат : силилцианид 1 : 1.2 и концентрацию катализатора 20 мол. %.



При изучении взаимодействия субстратов **1a–f** с триметилсилилцианидом оказалось, что наибольшая реакционная способность характерна для соединений, содержащих 4- CF_3 группу в бензольном кольце. Метильная группа фуранового кольца практически не оказывает влияния на скорость процесса, по-видимому, вследствие удаленности от реагирующей связи. При триметилсилилцианировании альдиминов **1a–f** после проведения процесса гидролиза и разделения реакционных смесей методом препаративной жидкостной колоночной хроматографии во всех случаях получены продукты 1,2-присоединения – соответствующие α -аминонитрилы N-[3-(гетарил)-1-циано-2-пропенил]трифторметиланилины **3a–f** с выходом 57–85 % (схема, табл. 1). Следует отметить, что в отличие от триметилсилилцианированных азометинов гидролиз связи N–Si в образовавшихся промежуточных продуктах **2a–f** протекает в очень мягких условиях – под действием влажного ацетона при комнатной температуре. Таким образом, в изученных процессах присоединение Me_3SiCN происходит селективно по N=C связи исходных иминов, не затрагивая C=C двойную связь.

Все полученные соединения – маслообразные или кристаллические вещества желтого цвета, их спектры ЯМР ^1H (табл. 2) и элементный анализ твердых соединений (см. табл. 1) соответствовали структуре целевых продуктов. В спектрах ЯМР ^1H всех синтезированных нитрилов **3a–f** величина КССВ протонов у двойной связи $\text{H}_\beta\text{C}=\text{CH}_\gamma$ составляет 15.4–15.8 Гц, что свидетельствует о *транс*-положении указанных атомов водорода.

Спектры ГЖХ-МС соединений **3a–f** зарегистрировать не удалось, по-видимому, вследствие термической нестабильности синтезированных α -аминонитрилов, что выражается в потере этими молекулами газообразного HCN и образовании в условиях анализа соответствующих иминов.

Для получения дополнительных сведений, выявляющих структуру указанных веществ, на примере соединения **3b** было проведено исследование методами 2D-COSY и ЯМР ^{13}C . Полученные результаты полностью подтвердили предложенную структуру конечного продукта (см. схему).

Характеристики реакций и продуктов

Со-единение	R	Позиция CF ₃	Т, °С/ Время, ч (растворитель)	Брутто-формула (M _{выч})	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
					С	Н	N		
3a	H	2'	40/25, 65/6 (MeCN)	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ OF ₃ (292.26)	–	–	–	Маслянистая жидкость	71
3b	H	3'	40/6 (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ OF ₃ (292.26)	<u>61.70</u> 61.65	<u>3.89</u> 3.79	<u>9.05</u> 9.58	87–88	72
3c	H	4'	40/4 (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ OF ₃ (292.26)	<u>61.50</u> 61.65	<u>3.74</u> 3.79	<u>9.36</u> 9.58	136–137	85
3d	Me	2'	40/15 (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OF ₃ (306.29)	–	–	–	Маслянистая жидкость	57
3e	Me	3'	65/5 (MeCN)	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OF ₃ (306.29)	–	–	–	Маслянистая жидкость	70
3f	Me	4'	40/3 (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OF ₃ (306.29)	<u>62.47</u> 62.74	<u>4.34</u> 4.28	<u>8.90</u> 9.15	115–116	75

В спектре соединения **3b** наблюдались следующие химические сдвиги сигналов ЯМР ¹³C, δ, м. д. (КССВ C–F, J, Гц): 47.18 C_α, 110.76 (4.0) C₂, 111.18 и 111.70 C₃ и C₄, 116.68 (4.0) C₄, 116.95 (1.1) C₅, 117.04 C≡N, 118.21 C₆, 123.31 C_β, 123.93 (272.2) CF₃, 130.07 C_γ, 131.85 (32.1) C₃, 143.31 C₅, 144.67 C₁, 150.35 C₂. Приведенный спектр подтверждает наличие C_β=C_γ двойной связи и присутствие заместителя N≡C у атома C_α. Кроме того, зарегистрированный спектр согласуется с прогнозом для структуры **3b**, выполненным с использованием кодов NOSE (H*ierarchical* O*rd*ered S*pherical* D*escription* of E*nvironment*) [8].

С целью однозначного установления строения соединения **3f** были получены его монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ. На рис. 1 дана пространственная модель молекулы с обозначениями атомов и их эллипсоидами тепловых колебаний. В табл. 3 приведены основные значения длин связей и валентных углов. В молекуле **3f** можно выделить два приблизительно плоских фрагмента: фурановый цикл вместе с атомами C(7), C(8) и фенильное кольцо с атомами N(12), C(9), C(10) и N(11). Торсионный угол C(7)–C(8)–C(9)–N(12), характеризующий взаимный разворот плоских фрагментов, равен 117.1(8)°. Результаты рентгеноструктурного исследования свидетельствуют о *син-транс*-конфигурации соединения, что согласуется с данными ЯМР ¹H относительно расположения протонов у двойной связи C_β=C_γ.

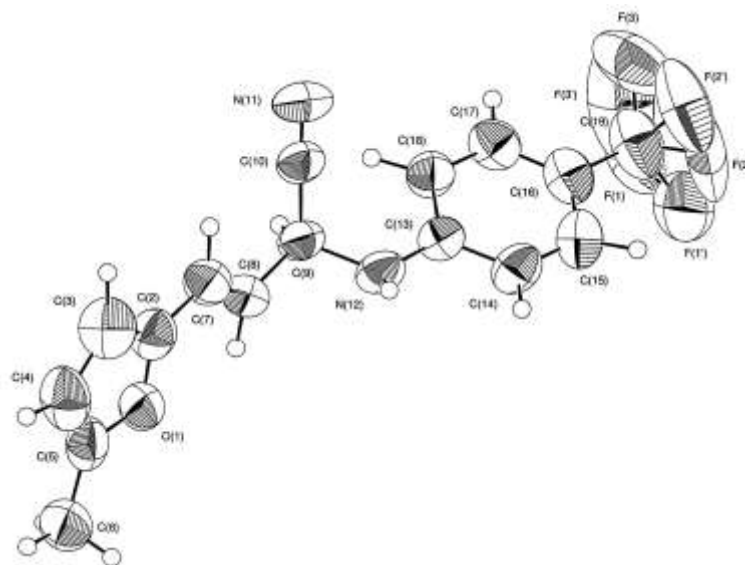


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения N-[3-(5-метил-2-фурил)-1-циано-2-пропенил]-4-трифторметиланилина **3f**

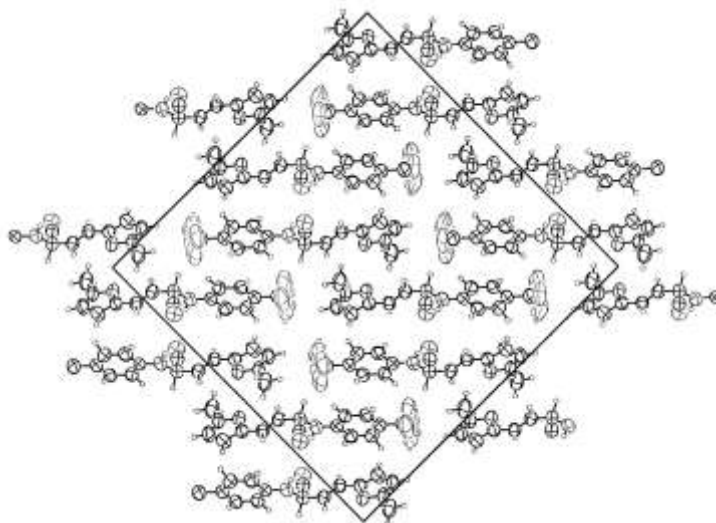


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения **3f**

В структуре **3f** атомы фтора разупорядочены, аналогично структурам **5b** и **5c** в работе [3]. Для всех шести атомов фтора величины *g*-факторов равны 0.5. В кристаллической структуре обнаружена вилочная водородная связь типа NH...N с длинами 3.207(5)Å (N(12)–H(12)...N(11) = 148(4)°, H(12)...N(11) = 2.45(6)Å) и 3.136(5)Å (N(12)–H(12)...N(11) = 121(4)°, H(12)...N(11) = 2.61(6)Å). Эти длины несколько выше среднестатистического значения длины водородной связи данного типа 2.98 Å [9]. На рис. 2 представлен фрагмент упаковки молекул с указанием водородных связей в кристалле. Кристаллы соединения **3f** являются центросимметричными и содержат молекулы *S*- и *R*-энантиомеров в равных количествах.

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений

Со- еди- не- ние	Химический сдвиг (CDCl ₃), δ, м. д., КССВ (<i>J</i> , Гц)					Протоны колец
	CH ₃ , с	NH, д	CHN, д. д	CH _β , д д	CH _γ □□, д	
3a	–	4.51 (<i>J</i> = 7.8)	5.08 (<i>J</i> = 5.4, 7.8)	6.19 (<i>J</i> = 5.4, 15.7)	6.91 (<i>J</i> = 15.7)	6.42 (2H, с, H-3, H-4), 6.9–7.0 (2H, м, H-5', H-6'), 7.40 (1H, с, H-5), 7.5–7.6 (2H, м, H-3', H-4')
3b	–	4.53 (<i>J</i> = 8.6)	5.05 (<i>J</i> = 5.4, 8.6)	6.17 (<i>J</i> = 5.4, 15.6)	6.83 (<i>J</i> = 15.6)	6.40 (2H, с, H-3, H-4), 6.9–7.0 (2H, м, H-2', H-6'), 7.12 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, H-5'), 7.35 (1H, с, H-5), 7.39 (1H, м, H-2')
3c	–	4.20 (<i>J</i> = 8.4)	5.09 (<i>J</i> = 5.3, 8.4)	6.20 (<i>J</i> = 5.3, 15.8)	6.86 (<i>J</i> = 15.8)	6.42 (2H, с, H-3, H-4), 6.81 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H-2', H-6'), 7.41 (1H, с, H-5), 7.51 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H-3', H-5')
3d	2.32	4.50 (<i>J</i> = 7.2)	5.06 (<i>J</i> = 5.2, 7.2)	6.12 (<i>J</i> = 5.2, 15.8)	6.80 (<i>J</i> = 15.8)	6.02 (1H, д, <i>J</i> = 3.0, H-4), 6.31 (1H, д, <i>J</i> = 3.0, H-3), 6.9–7.0 (2H, м, H-5', H-6'), 7.5–7.6 (2H, м, H-3', H-4')
3e	2.32	4.07 (<i>J</i> = 8.2)	5.05 (<i>J</i> = 4.8, 8.2)	6.10 (<i>J</i> = 4.8, 15.4)	6.77 (<i>J</i> = 15.4)	6.01 (1H, д, <i>J</i> = 3.1, H-4), 6.30 (1H, д, <i>J</i> = 3.1, H-3), 6.9–7.0 (2H, м, H-2', H-6'), 7.12 (1H, д, <i>J</i> = 7.4, H-5'), 7.35 (1H, м, H-2')
3f	2.31	4.20 (<i>J</i> = 8.8)	5.04 (<i>J</i> = 5.4, 8.8)	6.09 (<i>J</i> = 5.4, 15.6)	6.80 (<i>J</i> = 15.6)	6.01 (1H, д, <i>J</i> = 3.4, H-4), 6.29 (1H, д, <i>J</i> = 3.4, H-3), 6.75 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H-2', H-6'), 7.54 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H-3', H-5')

**Основные длины связей (d) и значения валентных углов (θ)
в молекулах соединения 3f**

Связь	d , Å	Угол	θ , град.	Угол	θ , град.
1	2	3	4	5	6
O(1)–C(5)	1.371(5)	C(5)–O(1)–C(2)	106.6(4)	F(3)–C(19)–F(2')	61.4(14)
O(1)–C(2)	1.375(5)	C(13)–C(18)–C(17)	120.0(4)	F(3)–C(19)–F(3')	50.(2)
C(18)–C(13)	1.403(5)	N(12)–C(9)–C(10)	111.5(3)	F(1')–C(19)–F(2')	100.0(14)
C(18)–C(17)	1.389(6)	N(12)–C(9)–C(8)	110.5(3)	F(1')–C(19)–F(3')	113.(2)
C(9)–N(12)	1.451(5)	C(10)–C(9)–C(8)	111.4(3)	F(2')–C(19)–F(3')	102.(2)
C(9)–C(10)	1.489(6)	C(9)–N(12)–C(13)	123.6(3)	C(19)–F(2)–F(1')	64.0(11)
C(9)–C(8)	1.508(6)	C(9)–C(10)–N(11)	177.4(4)	C(19)–F(2)–F(2')	64.(2)
N(12)–C(13)	1.363(5)	C(18)–C(13)–N(12)	122.8(4)	F(1')–F(2)–F(2')	126.(3)
C(10)–N(11)	1.139(5)	C(18)–C(13)–C(14)	117.8(4)	C(19)–F(3)–F(2')	52.2(10)
C(13)–C(14)	1.386(6)	N(12)–C(13)–C(14)	119.3(4)	C(19)–F(3)–F(3')	60.(2)
C(14)–C(15)	1.367(7)	C(13)–C(14)–C(15)	121.5(4)	F(2')–F(3)–F(3')	103.(2)
C(5)–C(4)	1.312(8)	O(1)–C(5)–C(4)	110.3(5)	F(1)–F(1')–C(19)	52.9(9)
C(5)–C(6)	1.503(8)	O(1)–C(5)–C(6)	114.6(5)	F(1)–F(1')–F(2)	100.1(12)
C(2)–C(7)	1.438(6)	C(4)–C(5)–C(6)	135.1(5)	C(19)–F(1')–F(2)	56.7(8)
C(2)–C(3)	1.344(7)	O(1)–C(2)–C(7)	118.2(4)	C(19)–F(2')–F(2)	74.(2)
C(16)–C(15)	1.391(7)	O(1)–C(2)–C(3)	109.0(4)	C(19)–F(2')–F(3)	66.3(11)
C(16)–C(17)	1.368(6)	C(7)–C(2)–C(3)	132.8(5)	F(2)–F(2')–F(3)	136.(3)
C(16)–C(19)	1.487(8)	C(15)–C(16)–C(17)	118.7(5)	F(1)–F(3')–C(19)	64.(2)
C(8)–C(7)	1.323(6)	C(15)–C(16)–C(19)	120.3(5)	F(1)–F(3')–F(3)	132.(2)
F(1)–C(19)	1.267(11)	C(17)–C(16)–C(19)	121.0(5)	C(19)–F(3')–F(3)	70.2(11)
F(1)–F(1')	1.45(2)	C(9)–C(8)–C(7)	125.3(4)	C(13)–C(18)–H(18)	117.(3)
F(1)–F(3')	1.09(6)	C(2)–C(7)–C(8)	125.6(4)	C(17)–C(18)–H(18)	121.(3)
C(4)–C(3)	1.420(8)	C(14)–C(15)–C(16)	120.7(5)	N(12)–C(9)–H(9)	109.(2)
C(19)–F(2)	1.291(15)	C(19)–F(1)–F(1')	60.9(8)	C(10)–C(9)–H(9)	105.(2)
C(19)–F(3)	1.397(13)	C(19)–F(1)–F(3')	65.4(12)	C(8)–C(9)–H(9)	109.(2)
C(19)–F(1')	1.387(14)	F(1')–F(1)–F(3')	121.(2)	C(9)–N(12)–H(12)	101.(3)
C(19)–F(2')	1.21(2)	C(18)–C(17)–C(16)	121.2(4)	C(13)–N(12)–H(12)	121.(4)
C(19)–F(3')	1.28(2)	C(5)–C(4)–C(3)	107.4(5)	C(13)–C(14)–H(14)	116.(3)
F(2)–F(1')	1.33(2)	C(2)–C(3)–C(4)	106.8(5)	C(15)–C(14)–H(14)	122.(3)
F(2)–F(2')	0.90(3)	C(16)–C(19)–F(1)	114.5(6)	C(9)–C(8)–H(8)	113.(2)
F(3)–F(2')	1.34(2)	C(16)–C(19)–F(2)	116.6(10)	C(7)–C(8)–H(8)	122.(2)
F(3)–F(3')	1.14(4)	C(16)–C(19)–F(3)	109.3(6)	C(2)–C(7)–H(7)	118.(2)
C(18)–H(18)	0.95(5)	C(16)–C(19)–F(1')	107.6(7)	C(8)–C(7)–H(7)	116.(2)
C(9)–H(9)	1.08(4)	C(16)–C(19)–F(2')	116.4(10)	C(14)–C(15)–H(15)	117.(3)

1	2	3	4	5	6
N(12)–H(12)	0.85(6)	C(16)–C(19)–F(3')	116.7(10)	C(16)–C(15)–H(15)	122.(3)
C(14)–H(14)	1.00(5)	F(1)–C(19)–F(2)	113.1(12)	C(18)–C(17)–H(17)	124.(3)
C(8)–H(8)	1.04(4)	F(1)–C(19)–F(3)	99.6(10)	C(16)–C(17)–H(17)	114.(3)
C(7)–H(7)	1.00(3)	F(1)–C(19)–F(1')	66.2(11)	C(5)–C(4)–H(4)	126.(3)
C(15)–H(15)	0.95(6)	F(1)–C(19)–F(2)	129.1(11)	C(3)–C(4)–H(4)	127.(3)
C(17)–H(17)	0.91(5)	F(1)–C(19)–F(3')	51.(2)	C(2)–C(3)–H(3)	120.(3)
C(4)–H(4)	0.98(5)	F(2)–C(19)–F(3)	101.4(12)	C(4)–C(3)–H(3)	133.(3)
C(3)–H(3)	1.13(5)	F(2)–C(19)–F(1')	59.3(10)	C(5)–C(6)–H(6A)	112.(4)
C(6)–H(6A)	0.81(7)	F(2)–C(19)–F(2)	42.0(13)	C(5)–C(6)–H(6B)	108.(3)
C(6)–H(6B)	0.92(5)	F(2)–C(19)–F(3')	125.6(12)	C(5)–C(6)–H(6C)	108.(5)
C(6)–H(6C)	0.86(8)	F(3)–C(19)–F(1')	143.1(8)	H(6A)–C(6)–H(6B)	112.(5)
				H(6A)–C(6)–H(6C)	92.(6)
				H(6B)–C(6)–H(6C)	124.(6)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C исследованы на спектрометре Varian Mercury (200 и 50.3 МГц, соответственно) для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Ацетонитрил (квалификации ос. ч.) использовали без предварительной очистки, дихлорметан перед использованием перегоняли над P_2O_5 . Триметилсилилцианид (Aldrich) применяли без дополнительной очистки. В работе использовали AlBr_3 (Fluka), молекулярные сита 4A (VEB Laborchemie Apolda), силикагель для колоночной хроматографии (Kieselgel 60, 0.063–0.200 меш, Merck). Анализы методом ТСХ осуществляли на пластинках Kieselgel 60 F_{254} (Merck).

Общая методика триметилсилилцианирования. Реакционную пробирку Pierce объемом 5 cm^3 продувают аргоном и помещают в нее 2 мл сухого растворителя, 0.5 ммоль исходного имина, 0.1 ммоль AlBr_3 и 0.5 г молекулярных сит. Затем в смесь добавляют шприцем 0.6 ммоль Me_3SiCN . Реакцию проводят при 40 или 65 $^\circ\text{C}$, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ТСХ и ГЖХ-МС. По окончании реакции (продолжительность процессов указана в табл. 1) смесь фильтруют, упаривают при пониженном давлении (30 $^\circ\text{C}/15$ мм) и добавляют ацетон. При этом выпадает белый осадок соединений, содержащих группу Me_3Si . Смесь фильтруют, упаривают, добавляют эфир, сушат над безводным Na_2SO_4 , затем вновь фильтруют и концентрируют. Остаток разделяют методом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем, используя элюент бензол–этилацетат, 9.5 : 0.2.

Рентгеноструктурные исследования. Монокристаллы соединения **3f** выращены из смеси бензол–гексан, 1 : 3. Съемка дифракционной картины осуществлялась при 20 $^\circ\text{C}$ на автоматическом дифрактометре Nonius КарраCCD (MoK_α -излучение) до $2\theta_{\text{max}} = 51^\circ$. Кристаллы принадлежат моноклинной сингонии, параметры кристаллической решетки следующие: $a = 22.4388(8)$ Å, $b = 5.9784(2)$ Å, $c = 22.758(1)$ Å, $\beta = 90.745(1)^\circ$; $V = 3052.7(2)$ Å 3 ; $d = 1.333$ г/см 3 , $Z = 8$, $F(000) = 1264$, $\mu = 0.11$ мм $^{-1}$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены из разностного синтеза и уточнены изотропно. Из 3050 симметрически независимых рефлексов в расчетах использовано 1536 с $I > 3\sigma(I)$. Окончательный фактор расходимости равен 0.094. Все расчеты выполнены с помощью программ [10, 11].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХГС*, 324 (2000).
2. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХГС*, 361 (2003).
3. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *ХГС*, 1642 (2003).
4. I. Iovel, L. Golomba, S. Belyakov, J. Popelis, S. Grinberga, E. Lukevics, *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, 721 (2000).
5. I. Iovel, L. Golomba, S. Belyakov, A. Kemme, E. Lukevics, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 733 (2001).
6. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХГС*, 847 (2003).
7. I. Iovel, J. Popelis, A. Gaukhman, E. Lukevics, *J. Organometal. Chem.*, **559**, 123 (1998).
8. W. Bremser, B. Franke, H. Wagner, *Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach-Florida, Basel, 1982, 890.
9. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
10. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
11. 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, Пуца LV-1006
e-mail: iovel@osi.lv

Поступило в редакцию 22.02.2003