

УДК 547.772+547.775

Е. А. СЕМЕНОВА, Е. А. ДИКУСАР

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОМЕТИНОВ

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: che.semenovaea@mail.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by*

Описан синтез ароматических функционально замещенных производных азометинов конденсацией функционально замещенных ароматических альдегидов и ароматических аминов. Функционально замещенные азометины могут служить исходными соединениями для получения на их основе оптических материалов.

Ключевые слова: функционально замещенные производные азометинов, замещенные ароматические альдегиды, ароматические амины, производные ферrocена.

E. A. SEMENOVA, E. A. DIKUSAR

SYNTHESIS OF AROMATIC FUNCTIONALLY SUBSTITUTED AZOMETHINES

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: che.semenovaea@mail.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by*

The synthesis of aromatic functionally substituted azomethines by condensation of functionally substituted aromatic aldehydes and aromatic amines has been described. The functionally substituted azomethines can serve as starting compounds for making optical materials.

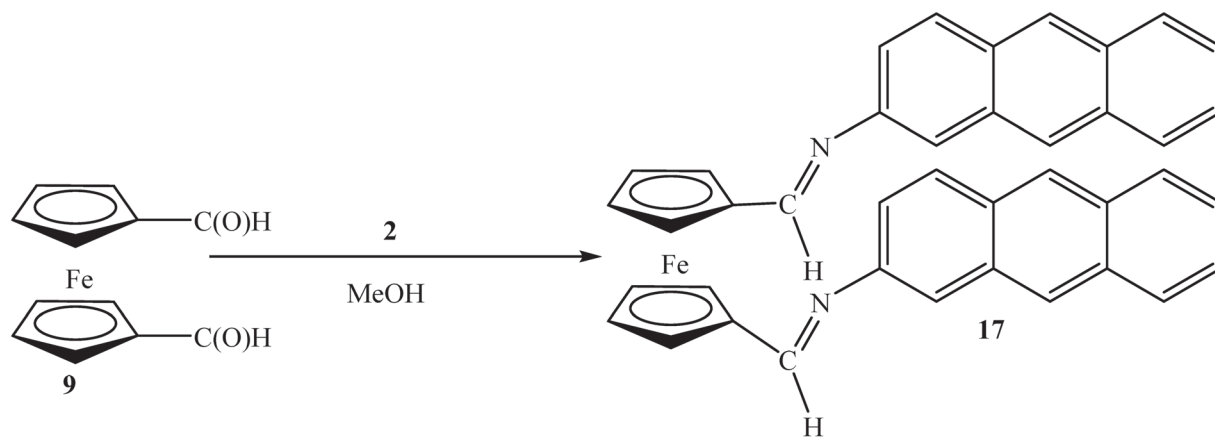
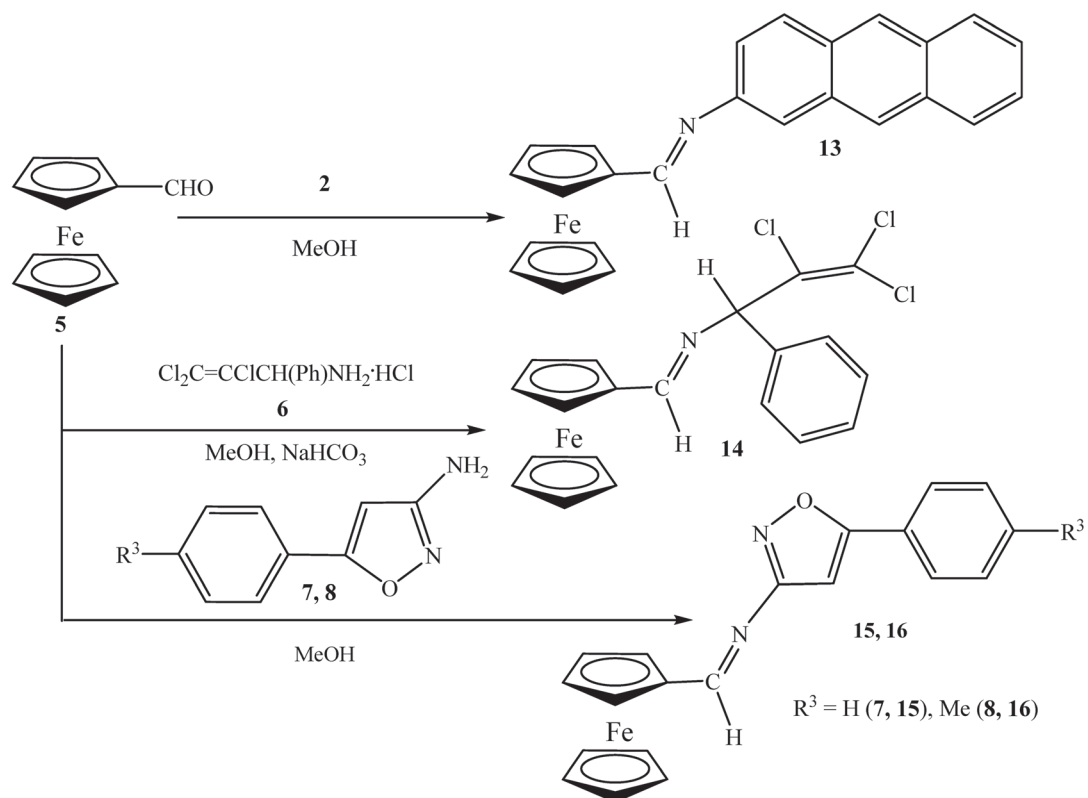
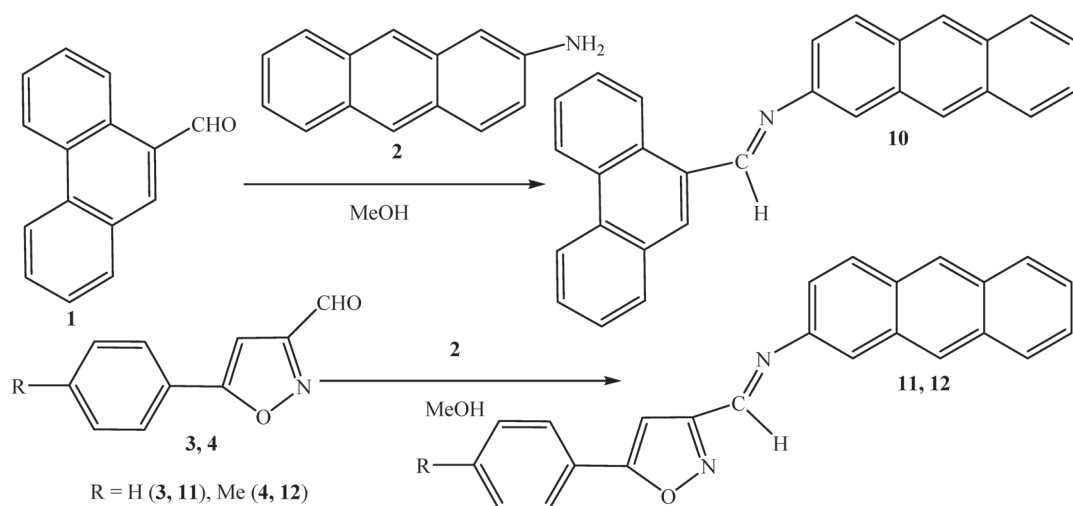
Keywords: functionally substituted azomethine derivatives, substituted aromatic aldehydes, aromatic amines, ferrocene derivatives.

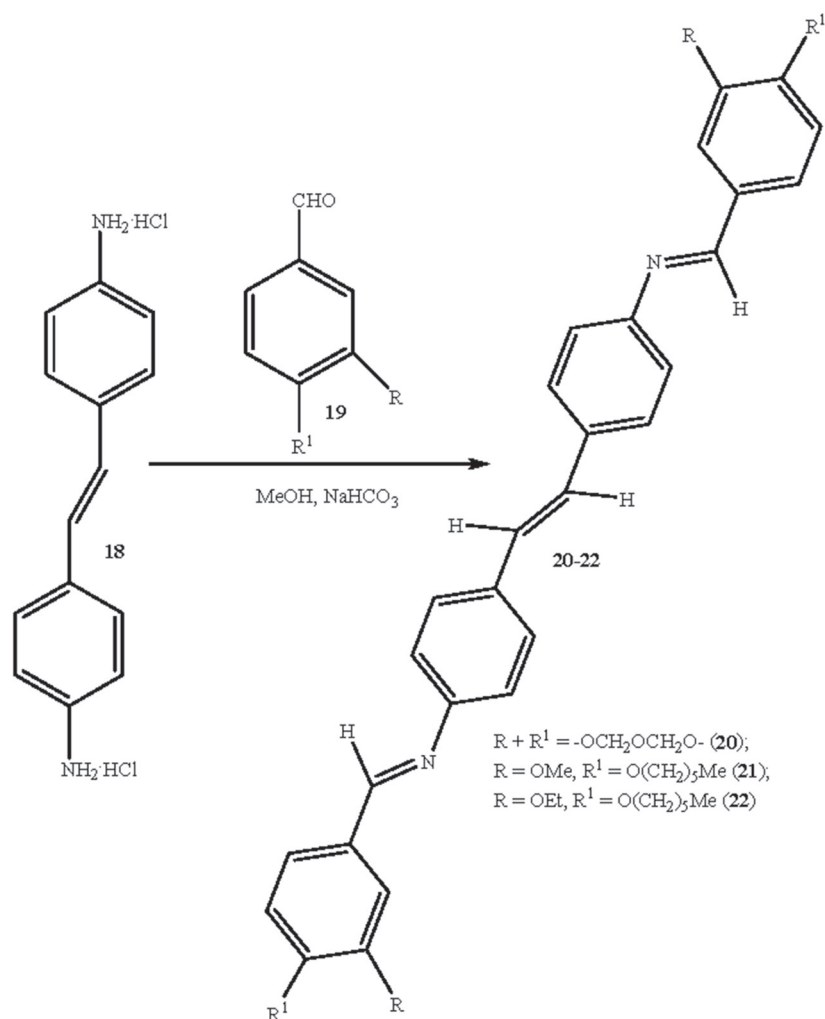
Многие производные функционально замещенных азометинов обладают высокой биологической активностью [1–5] или могут служить исходными соединениями для получения оптических материалов на их основе [6–8]. В этом отношении также являются перспективными N-производные фенилгидразона [9] и функционально замещенных амидразонов [10–13].

Цель данной работы – синтез некоторых функционально замещенных производных азометинов **10–17** – полученных конденсацией ароматических **1**, гетероциклических **3**, **4** и ферrocеносодержащих **5**, **9** альдегидов с ароматическими **2**, алкилароматическими **6** и гетероциклическими **7**, **8** аминами.

Синтез соединений **10–13**, **15–17** проводили кипячением смеси соответствующих исходных альдегидов **1**, **3**, **4**, **5**, **9** с соответствующими аминами **2**, **7**, **8**, взятых в соотношении 1:1 или 1:2, в безводном метаноле в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты. Азометин **14** получали кипячением смеси ферrocенилальдегида **5**, гидрохлорида 2,3,3-трихлор-1-фенилпроп-2-ен-1-амина **6** и гидрокарбоната натрия (1:1:1.1) в безводном метаноле. Выход соединений **10–17** составлял 80–89%.

По методике, аналогичной получению соединения **14**, были синтезированы (*E, E*)-*транс*-дiazометины **20–22** (кипячением смеси 5 ммоль дигидрохлорида *транс*-4,4¹-диаминостильбена **18**, 10 ммоль соответствующего бензальдегида **19** и 12 ммоль гидрокарбоната натрия (1:2:2,2) в 50 мл абсолютного метанола в течение 1 ч. Выход соединений **20–22** составлял 88–92%.





Состав и строение соединений **10–17**, **20–22** установлены на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Из-за плохой растворимости ароматических и функционально замещенных азометинов **10–13**, **15–17**, **20–22** в большинстве обычных органических растворителей и парамагнитного эффекта соединений Fe – **13–17**, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были записаны только для соединения **14**. (*E*)-Конфигурация синтезированным азометинам **10–17**, **20–22** была приписана на основании данных, ранее полученных для родственных соединений [1–3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений **10–17**, **20–22** записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре Protégé-460 фирмы Nicolet в KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **14** сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в CDCl_3 , химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов CHCl_3 в деэтерированном растворителе – CDCl_3 ($\delta = 7.26$ м.д. в спектрах ЯМР ^1H и $\delta = 77.2$ м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м $\times$ 0,25 мм, фаза (5% PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °C. Физико-химические характеристики исходных соединений **1–9**, **18–19** соответствовали литературным данным [2, 14].

Функционально замещенные (*E*)-азометины 10–13, 15–17 (общая методика). Раствор 2 ммоль амина **2**, **7,8** и 2 ммоль альдегида **1**, **3–5** (1 ммоль диальдегида **9**) в 30 мл абсолютно-го метанола кипятили 1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр,

охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Образовавшиеся соединения **10–13**, **15–17** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

(E)-N-Фенантрен-9-илметиленаантрацен-2-амин 10. Выход 83%, т. пл. 237–238 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3076, 3051, 3020, 2970, 2923, 2870, 2853, 1633 ($\text{C}=\text{N}$), 1620, 1612, 1584, 1527, 1443, 1165, 1145, 1108, 960, 907, 895, 865, 815, 770, 746, 726. Найдено, %: С 91.58; Н 5.19; N 3.40. $[M]^+$ 381. $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено, %: С 91.31; Н 5.02; N 3.67. M 381.47.

(E)-N-(5-Фенилизоксазол-3-ил)метиленаантрацен-2-амин 11. Выход 85%, т. пл. 208–209 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3051, 2960, 2921, 2845, 1634 ($\text{C}=\text{N}$), 1611, 1590, 1572, 1498, 1447, 1166, 935, 895, 860, 825, 810, 790, 764, 748, 684. Найдено, %: С 83.15; Н 4.86; N 7.81. $[M]^+$ 348. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 82.74; Н 4.63; N 8.04. M 348.40.

(E)-N-[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]метиленаантрацен-2-амин 12. Выход 84%, т. пл. 265–267 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3051, 3030, 2960, 2919, 2855, 1635 ($\text{C}=\text{N}$), 1615, 1593, 1567, 1508, 1447, 1166, 957, 947, 932, 896, 860, 823, 810, 793, 747. Найдено, %: С 83.22; Н 5.15; N 7.48. $[M]^+$ 362. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 82.85; Н 5.01; N 7.73. M 362.42.

(E)-3-Антрацен-2-илиминометилферроцен 13. Выход 85%, т. пл. 172–173 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3085, 3070, 3040, 2970, 2930, 2840, 1633 ($\text{C}=\text{N}$), 1602, 1575, 1530, 1484, 1451, 1410, 1371, 1311, 1296, 1280, 1270, 1240, 1220, 1180, 1162, 1140, 1120, 1106, 1055, 1040, 1024, 1002, 1060, 893, 820, 807, 744, 650, 620, 439, 497, 475. Найдено, %: С 77.45; Н 5.16; Fe 14.08; N 3.22. $[M]^+$ 389. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{FeN}$. Вычислено, %: С 77.14; Н 4.92; Fe 14.35; N 3.60. M 389.28.

(E)-Ферроценил-N-5-фенилизоксазол-3-илметанамин 15. Выход 80%, т. пл. 188–190 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3122, 3078, 2923, 2840, 1606 ($\text{C}=\text{N}$), 1592, 1574, 1500, 1480, 1450, 1440, 1413, 1373, 1253, 1187, 1110, 1070, 1055, 1035, 1020, 1006, 945, 930, 840, 820, 800, 760, 720, 706, 687, 660. Найдено, %: С 67.85; Н 4.63; Fe 15.14; N 7.29. $[M]^+$ 356. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 67.44; Н 4.53; Fe 15.68; N 7.86. M 356.21.

(E)-Ферроценил-N-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-илметанамин 16. Выход 81%, т. пл. 200–202 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3126, 3070, 3030, 2919, 2851, 1597, 1567, 1512, 1485, 1440, 1419, 1407, 1372, 1253, 1190, 1006, 980, 935, 915, 840, 822, 803, 700, 665, 635. Найдено, %: С 68.37; Н 5.01; Fe 14.70; N 7.22. $[M]^+$ 370. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 68.13; Н 4.90; Fe 15.08; N 7.57. M 370.23.

1,1'-Бис[(E)-антрацен-2-илиминометил]ферроцен 17. Выход 89%, т. пл. 260 °С, разл. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3145, 3070, 3060, 3031, 2921, 2874, 1627 ($\text{C}=\text{N}$), 1606, 1584, 1509, 1439, 1382, 1350, 1330, 1307, 1276, 1242, 1167, 1105, 1045, 1020, 960, 949, 870, 837, 820, 797, 780, 730, 710, 670, 640, 625, 601, 533. Найдено, %: С 81.38; Н 4.92; Fe 9.20; N 4.37. $[M]^+$ 592. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{FeN}_2$. Вычислено, %: С 81.08; Н 4.76; Fe 9.42; N 4.73. M 592.52.

(E)-(2,3,3-Трихлор-1-фенилаллилиминометил)ферроцен 14. Раствор 2 ммоль гидрохлорида амина **6**, 2 ммоль альдегида **5** и 2,2 ммоль NaHCO_3 в 50 мл абсолютного метанола кипятили 1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Образовавшийся азометин **14** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и 4–5 порциями по 30–50 мл дистиллированной воды, продукт сушили на воздухе при 25–27 °С в течение 3–4 сут. Выход 82%, т. пл. 100–101 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3110, 3095, 3078, 3050, 3027, 2970, 2922, 2879, 2853, 1634 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1593, 1580, 1494, 1470, 1449, 1420, 1395, 1385, 1370, 1340, 1330, 1315, 1260, 1240, 1220, 1190, 1107, 1046, 1022, 999, 970, 914, 850, 835, 819, 789, 759, 735, 699, 677, 640, 622, 595. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.23 с (5H, CH_{Cp}), 4.47 с, 4.80 с и 4.81 с (4H, CH_{Cp}), 5.97 с (1H, CH), 7.12–7.50 м (5H, Ph), 8.32 с (1H, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 69.03 (CH_{Cp}), 69.13 (CH_{Cp}), 69.29 (5CH_{Cp}), 71.13 (2CH_{Cp}), 72.46 (CH), 127.38 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 127.92 ($1\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.58 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 163.82 ($\text{N}=\text{CH}$), 119.41, 134.45, 139.68 ($3\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 55.76; Н 3.85; Cl 24.08; Fe 12.67; N 2.93. $[M]^+$ 431. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{FeN}$. Вычислено, %: С 55.54; Н 3.73; Cl 24.59; Fe 12.91; N 3.24. M 432.55.

(E, E)-транс-Диазометины 20–22. Раствор 5 ммоль дигидрохлорида транс-4,4'-диаминостильбена **18**, 10 ммоль соответствующего замещенного бензальдегида **19** и 12 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола кипятили в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси образовавшиеся азометины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре,

2–3 раза промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и 5–7 раз (30–50 мл) дистиллированной водой, сушили на воздухе при 25–27 °С в течение 3–4 сут.

Дигидрохлорид транс-4,4'-диаминостильбена 18. Т. пл. > 300 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1611 (C=C); 1578, 1557, 1509, 1431 (Ar); 956, 940, 828, 760, 720, 640, 532 (CH_{Ar}).

(E,E)-транс-4,4'-Этен-1,2-диил-бис[(N-бензо[d][1,3]диоксол-5-илметил)амин 20. Выход 90%, т. пл. 262–263 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1624 (C=N); 1604, 1581, 1501, 1484, 1450, 1383 (Ar); 1260, 1224, 1210, 1170, 1110, 1096, 1042, 980, 961 (C-O); 929, 890, 865, 845, 815, 611, 580, 545, 520 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 474 [M]⁺. Найдено, %: C 76.19; H 4.78; N 5.62. C₃₀H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 75.94; H 4.67; N 5.90. M 474.51.

(E,E)-транс-4,4'-Этен-1,2-диил-бис[(N-4-гексилокси-3-метоксибензилиден)амин 21. Выход 88%, т. пл. 206–207 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1572, 1511, 1467, 1455, 1420, 1390 (Ar); 1329, 1271, 1234, 1138, 1127, 1060, 1031, 1004, 995, 970 (C-O); 930, 875, 860, 840, 815, 785, 740, 730, 620, 545 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 646 [M]⁺. Найдено, %: C 78.26; H 7.93; N 3.95. C₄₂H₅₀N₂O₄. Вычислено, %: C 77.98; H 7.79; N 4.33. M 646.86.

(E,E)-транс-4,4'-Этен-1,2-диил-бис[(N-3-этокси-4-гексилоксибензилиден)амин 22. Выход 92%, т. пл. 202–203 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1573, 1512, 1468, 1434, 1390 (Ar); 1334, 1271, 1236, 1210, 1170, 1160, 1138, 1127, 1110, 1070, 1041, 995, 970 (C-O); 935, 905, 870, 860, 840, 830, 820, 745, 730, 620, 540 (CH_{Ar}). Масс-спектр: m/z 674 [M]⁺. Найдено, %: C 78.59; H 8.16; N 3.88. C₄₄H₅₄N₂O₄. Вычислено, %: C 78.30; H 8.06; N 4.15. M 674.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № X15CO-006.

Список использованной литературы

1. Дикусар, Е. А. Азометины на основе ванилина и ванилаля / Е. А. Дикусар, Н. Г. Козлов, Р. Т. Тлегенов, К. У. Утениязов. – Нукус, Каракалпакстан, 2007.
2. Дикусар, Е. А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений / Е. А. Дикусар. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014.
3. Дикусар, Е. А. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Н. Г. Козлов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012.
4. Волкова, Т. Ароматические и жирноароматические азометины: структура и свойства. Строение молекул, реакционная способность в жидкофазном каталитическом гидрировании, биологическая активность / Т. Волкова, М. Ключев. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012.
5. Овчинников, К. А. Синтез и химические свойства азометинов адамантанового ряда / К. А. Овчинников: автореф. канд. хим. наук. – Самара, 2011.
6. Азарко, В. А. Пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства ароматических азометинов ванилинового ряда / В. А. Азарко [и др.] // Оптика неоднородных структур – 2007: материалы междунар. науч.-практ. конф., 2–3 октября 2007 г. – Могилев: МГУ им. А. А. Кулешова, 2007. – С. 27–30.
7. Метелица, А. В. Фотохромизм *o*-гидроксиазометинов и бисхелатных комплексов металлов на их основе / А. В. Метелица [и др.] // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 87–92.
8. Берачевский, В. А. Фотохромизм и его применение / В. А. Берачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский. – М.: Химия, 1977.
9. Дикусар, Е. А. Синтез и изучение свойств фенилгидразонов замещенных бензальдегидов / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, вып. 5. – С. 781–784.
10. Общая органическая химия: в 12 т. / под общей ред. Д. Бартон и У.Д. Оллиса. Т. 3. Азотсодержащие соединения / под ред. О. И. Сазерленда – М.: Химия, 1982.
11. Кияева, Н. М. Синтез и свойства амидразонов адамантанового ряда / Н. М. Кияева: автореф. канд. хим. наук. – Самара, 2011.
12. Kumar, N. S. Design, synthesis, and antimicrobial screening of novel pyridyl-2-amidrazone incorporated isatin manich bases / N. S. Kumar, T. Pradeep, G. Jani, D. Silpa, B. V. Kumar // J. Adv. Pharm. Technol. Res. – 2012. – Vol. 3, N 1. – P. 57–61.
13. Бумагин, Н. А. Изоксазол-3-ил(изотиазол-3-ил)-1,2,4-триазолы, -тетразолы и -1,3,4-оксадиазолы: синтез, комплексы с палладием, использование в катализе / Н. А. Бумагин [и др.] // ХГС. – 2013. – № 10. – С. 1633–1649.
14. Несмеянов, А. Н. Химия ферроцена. Избранные труды / А. Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1969.

Поступила в редакцию 01.03.2016