

Посвящается выдающемуся химику-органику,
внесшему фундаментальный вклад в химию ацетилена и азотистых
гетероциклов, академику Б. А. Трофимову по случаю его 70-летия

А. В. Дегтярев, А. Ф. Пожарский

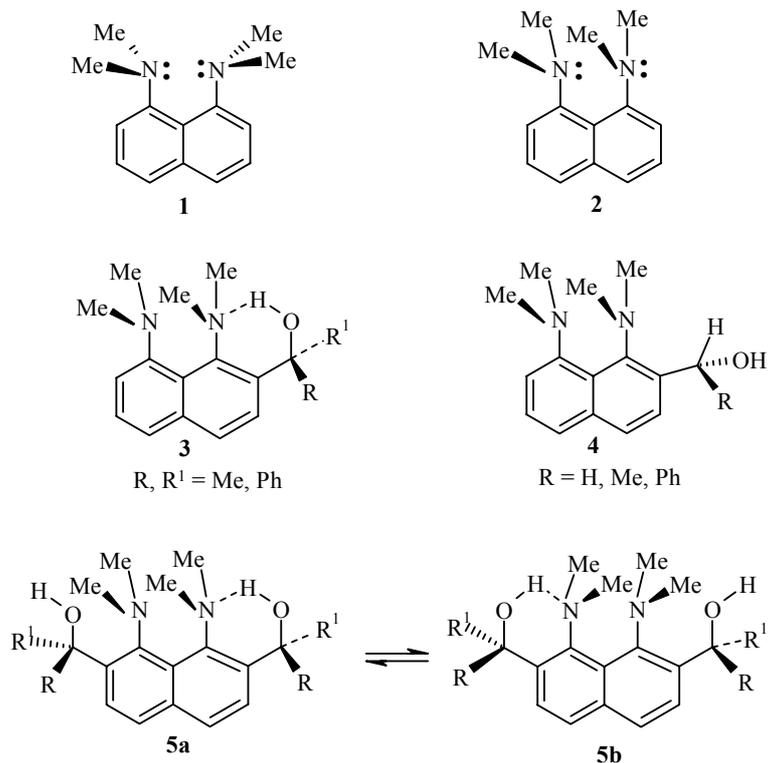
(2-НАФТИЛ)ПИРИДИЛМЕТАНОЛЫ НА ОСНОВЕ "ПРОТОННОЙ ГУБКИ"

Действием 2-, 3- и 4-пиридинкарбоксальдегидов на 1,8-бис(диметиламино)-2-литий- и 1,8-бис(диметиламино)-2,7-дилитийнафталины получены вторичные моно- и бисспирты, содержащие пиридилкарбинольные группы в положениях 2 и 7 "протонной губки". С помощью спектральных исследований и РСА изучена молекулярная структура полученных соединений.

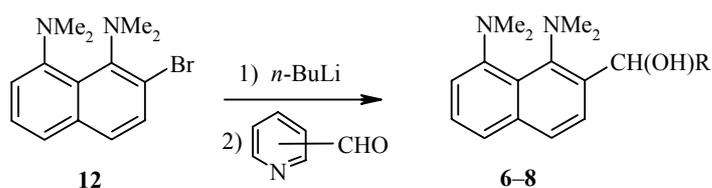
Ключевые слова: 1,8-бис(диметиламино)нафталин, (2-нафтил)пиридилметанола, "протонная губка", внутримолекулярная водородная связь.

Одна из главных структурных особенностей всех протонных губок, включая 1,8-бис(диметиламино)нафталин (**1**), состоит в том, что "оси" неподеленных электронных пар их атомов азота направлены внутрь межазотного пространства и приблизительно навстречу друг другу (*in/in*-конформация **1**), создавая электростатическое отталкивание [1–4]. Это сильно дестабилизирует основание, в результате чего протонирование сопровождается существенным уменьшением свободной энергии, что и отражается в драматическом увеличении значения pK_a . Альтернативная *in/out*-конформация **2** не реализуется, очевидно, из-за стерических помех, которые создают друг другу четыре N-метильные группы. Рассчитанная для газовой фазы энергетическая разница между конформерами **1** и **2** составляет ~ 4 ккал·моль⁻¹ [5]. Недавно нами было показано, что *in/out*-форма все же может быть стабилизирована за счет внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между *out*-инвертированной группой NMe₂ и подходящим протонодонорным заместителем в положении 2 [6, 7]. В частности, выяснилось, что все третичные спирты находятся в растворе и в кристаллах исключительно в *in/out* форме **3**, тогда как для вторичных и первичных спиртов **4** характерна обычная *in/in*-конформация. Интересная ситуация имеет место в 2,7-дитретичных спиртах, существующих в растворе в виде быстро переходящих друг в друга азотных инвертомеров **5a** и **5b**, а в кристаллах в монохелатированной форме.

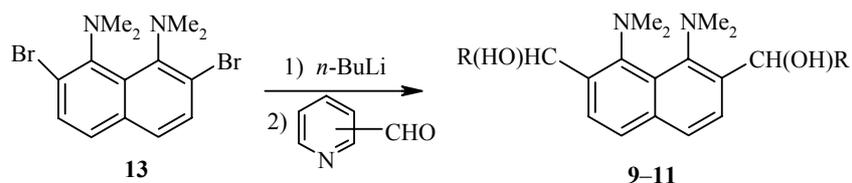
Целью настоящей работы был синтез и структурные исследования изомерных (2-нафтил)пиридилметанолов. Можно было ожидать, что некоторое увеличение кислотности группы ОН под влиянием электроноакцепторного пиридинового кольца способно стабилизировать *in/out* форму даже для вторичных спиртов. Кроме того, в случае 2-нафтил(2-пиридил)метанолов возможна конкуренция за протон ОН между азагруппой и группой NMe₂, что представляет самостоятельный интерес.



Исходными соединениями для получения целевых спиртов **6–11**, как и в других подобных случаях [7, 8], служили монобромид **12** и дибромид **13**; их переводили в соответствующие литийпроизводные протонной губки, а затем обрабатывали пиридинальдегидами. Выход спиртов был умеренным, поскольку реакции осложнялись присоединением литийнафталинов к пиридиновому кольцу с образованием весьма неустойчивых дигидропиридинов. Пиридилкарбинол **7** был выделен также в небольшом количестве при получении двухатомного спирта **10**, что можно объяснить частичным протолизом соответствующего дилитиевого производного (ср. [8]).



6 R = 2-Py (45%); **7** R = 3-Py (29%); **8** R = 4-Py (26%)



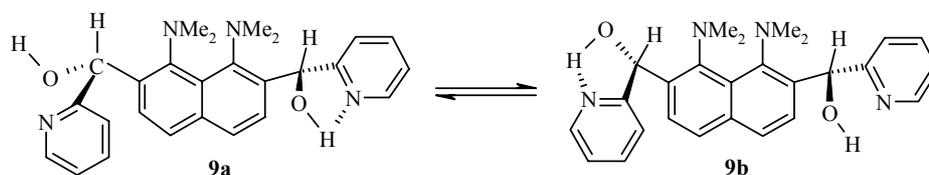
9 R = 2-Py (60%); **10** R = 3-Py (21%); **11** R = 4-Py (35%)

Моноспирты **6–8** представляют собой светло-коричневые масла, в то время как двухатомные спирты **9–11** – кристаллические вещества желтого цвета. Для суждения об их конформации в растворе анализировалось проявление групп ОН в ЯМР ^1H и ИК спектрах (когда позволяла растворимость). При этом имелось в виду, что хелатирование с участием группы NMe_2 смещает сигнал ОН в область 10.5–10.7 м. д. [6, 7], а с участием 2-азагруппы – до 6.0–7.7 м. д. [9, 10]. При отсутствии хелатирования из-за образования ассоциатов, внутри которых протон быстро обменивается, пик группы ОН в растворе CDCl_3 , как правило, не проявляется либо находится в интервале δ 3.5–4.5 м. д.; в DMSO-d_6 из-за разрушения ассоциатов группа ОН дает дублет при δ 5.1–5.7 м. д. [6, 7, 11].

В записанных в CDCl_3 спектрах ЯМР ^1H монокарбинолов **6** и **7** с 2- и 3-пиридилными группами, отсутствует сигнал группы ОН, а в DMSO-d_6 из-за ССВ с протоном СН он проявляется в виде однопротонного дублета в районе 5.9 м. д. Из-за плохой растворимости спирта **8** его спектр ЯМР ^1H удалось записать только в DMSO-d_6 , где группа ОН дает дублет при δ 5.99 м. д. Положение сигнала ОН и характер его проявления в CDCl_3 и DMSO-d_6 однозначно свидетельствуют об отсутствии у спиртов **6–8** какого-либо хелатирования в растворе. Этот вывод можно распространить и на двухатомные спирты **10** и **11** с 3- и 4-пиридилными группами. Первый из них ведет себя как типичный представитель вторичных *орто*-спиртов на основе протонной губки. Например, в его спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 отсутствует пик протона ОН, а в DMSO-d_6 он проявляется как двухпротонный дублет при δ 6.0 м. д. Ввиду плохой растворимости карбинола **11** в хлороформе его спектр ЯМР ^1H был записан только в DMSO-d_6 , где сигнал ОН находится при δ 6.07 м. д.

Своеобразно поведение диола **9** с 2-пиридилными группами. Он оказался единственным из до сих пор исследованных нами вторичных *орто*-спиртов протонной губки (ср. [6, 7]), в спектре ЯМР ^1H которого в растворе CDCl_3 имеется двухпротонный сигнал групп ОН при δ 5.72 м. д. Обращает на себя внимание, что это значение близко к среднеарифметическому химических сдвигов групп ОН в хелатированных (δ 6.5–7.7 м. д.) [9, 10] и нехелатированных (δ 3.25–4.45 м. д.) [11] пиридилкарбинолах. Оба эти обстоятельства наводят на мысль о том, что в растворе спирт **9** существует в виде пары быстро переходящих друг в друга в шкале времени ЯМР вырожденных форм **9a** и **9b**. Молекулярные модели и данные РСА (см. ниже) говорят о том, что такой взаимопереход требует лишь поворота групп ОН относительно связи $\text{C}_\alpha\text{–OH}$ на 69° ; барьер вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–O}$, как известно, один из самых маленьких ($1.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) [12].

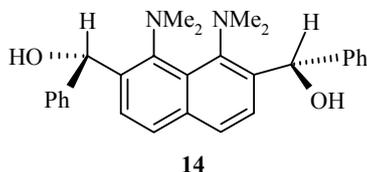
В полном соответствии с этими данными спектр ЯМР ^1H диола **9** в CDCl_3 весьма прост и соответствует симметричной структуре (табл. 1). Группы NMe_2 дают двенадцатипротонный синглет при δ 3.18 м. д, а протоны нафталинового кольца – два дублета при δ 6.95 и 7.41 м. д. с КССВ $J_{3,4} = J_{5,6} = 8.5 \text{ Гц}$. В спектре есть также четыре двухпротонных сигнала, соответствующих пиридиновым кольцам, что говорит об эквивалентности последних. Спектр ЯМР ^1H спирта **9** в DMSO-d_6 также отвечает симметричной структуре (табл. 1).



Для диола **9** был выполнен рентгеноструктурный анализ. Некоторые из полученных результатов вместе с аналогичными данными [7] для родственного диспирта **14** с фенильными группами вместо 2-пиридинильных приведены в табл. 2. Диол **9** существует в *in/in*-форме с пиридиновыми кольцами, расположенными по разные стороны от плоскости нафталиновой системы, сильно напоминая этим свой аналог **14** (рис. 1). Примечательно, что оба пиридиновых атома азота ориентированы в сторону гидроксильных групп, но лишь протон одной из них, O(1)–H, лежит в плоскости гетерокольца и подготовлен для хелатирования с участием атома N(3) (рис. 1а; здесь и далее дается кристаллографическая нумерация атомов). Геометрия образующегося при этом пятичленного цикла близка к таковой для других подобных хелатов [9, 10, 13–15]. Что касается группы O(2)–H, то она повернута относительно плоскости соседнего пиридинового кольца на 69° и хелатирование с ее участием не может быть эффективным.

Вследствие хелатирования упаковка молекул **9** в кристаллической решетке (рис. 2) резко отличается от таковой для диола **14**. Если в последнем она имеет сложный решетчатый характер [7], то в диоле **9** молекулы формируют более простые H-связанные зигзагообразные цепочки. В них атом кислорода хелатированной группы O(1)–H выступает в качестве протоноакцептора, а нехелатированный гидроксил O(2)–H – протонодонора.

Из-за пониженной растворимости карбинолов **6–11** в неполярных растворителях только для соединений **7** и **10** удалось записать ИК спектры в растворе CDCl_3 . В них, наряду с узкой полосой свободной группы OH при 3600 (для **7**) и 3590 см^{-1} (для **10**), наблюдается широкая полоса ассоциированного гидроксила в диапазоне $3463\text{--}3035 \text{ см}^{-1}$. В спектрах твердых образцов **6–11** регистрируется только последняя полоса (табл. 1).



Т а б л и ц а 1

Валентные колебания гидроксильной группы в ИК спектрах пиридилкарбинолов 6–11, 14

Диол	Растворитель	ν_{OH}^* , cm^{-1}
6	Вазелиновое масло	3396, уш
7	Пленка	3300, уш
7	$CHCl_3$	3600, ос; 3270, уш
8	Вазелиновое масло	3333, уш
9	Вазелиновое масло	3400, уш
10	Вазелиновое масло	3270, уш
	$CHCl_3$	3590, ос; 3230, уш
11	Вазелиновое масло	3149, уш
14	Вазелиновое масло	3350, уш

* Сокращения: ос – острый, уш – уширенный; указаны только центры уширенных полос.

Таким образом, ни в одном из полученных нами 2-гидроксиметил- и 2,7-дигидроксипиридилметилпроизводных протонной губки нет хелатирования гидроксильного протона с участием группы NMe_2 . В то же время, в кристаллах двухатомного спирта с 2-пиридилльной группой реализуется ВМВС с участием одного из пиридиновых атомов азота. Получены свидетельства, что в растворе за счет быстрого перехелатирования на азагруппу этот спирт существует как равновесная смесь двух вырожденных $O-H...N$ конформеров.

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (*l*) и углы спиртов 9 и 14

Диол	<i>l</i> , Å				Углы, град.		
	N(1)···N(2)	O(1)...N(3)	O–H	N(3)···H	$\Sigma N(1)^*$	1- NMe_2 –кольцо**	N(3)···H–O
9	2.746	2.600	0.900***	1.941	353.5 (352.7)	69 (70)	129
14 * ⁴	2.747	–	–	–	352.4 (352.9)	72 (72)	–

* Сумма углов CNC при атомах азота. В скобках приведены данные для группы 2- NMe_2 .

** Вычислены по торсионным углам C(2)–C(1)–N(1)–C и C(8)–C(9)–N(2)–C соответственно. В скобках приведены данные для группы 2- NMe_2 .

*** Для хелатированной группы OH.

*⁴ Усредненные данные для двух независимых молекул.

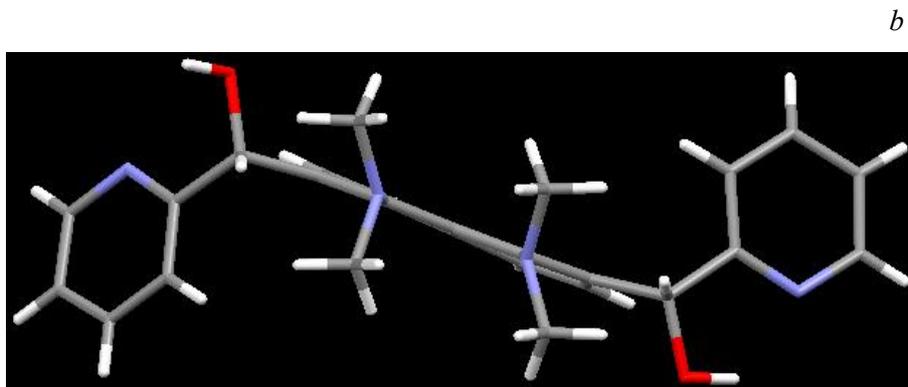
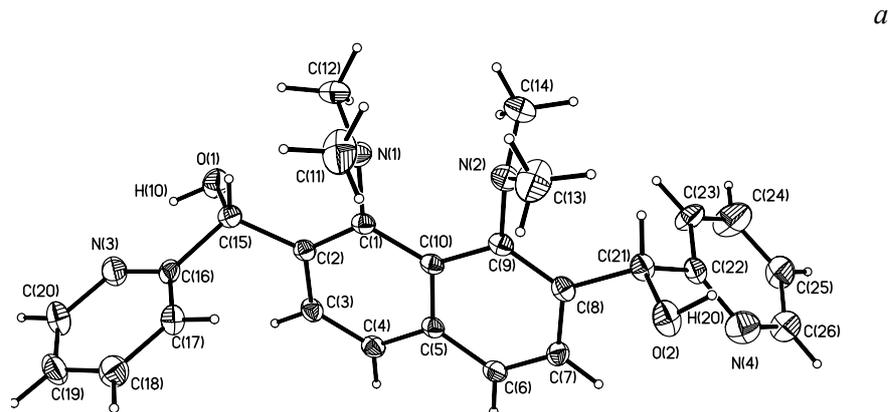


Рис. 1. Молекулярная структура диола **11**: (а) – эллипсоидная модель вместе с кристаллографической нумерацией атомов; (б) – стержневая модель

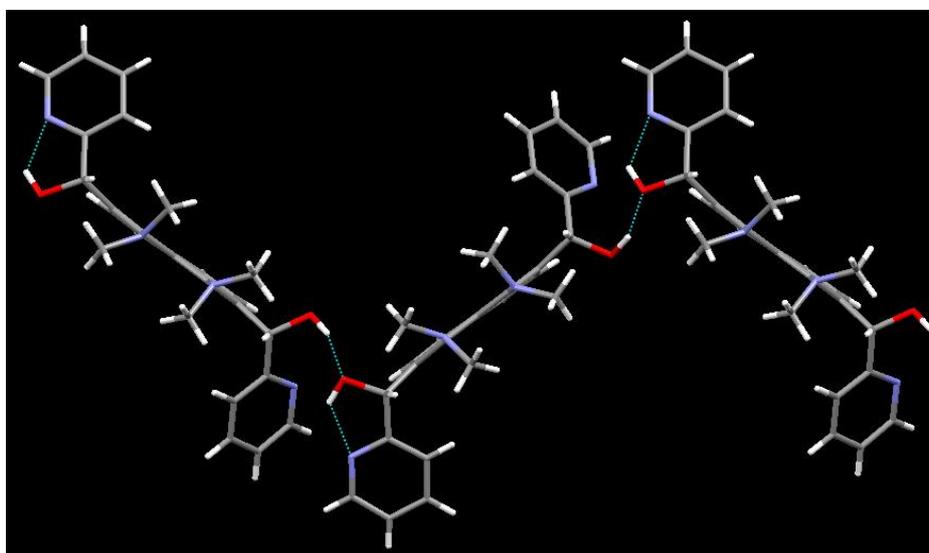


Рис. 2. Кристаллическая структура диола **11**, показывающая внутри- и межмолекулярные водородные связи с участием ОН групп и гетероатомов азота (вид вдоль диагонали между осями *a* и *c* со стороны диметиламиногрупп)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц), внутренний стандарт SiMe_4 . ИК спектры получали на приборе Varian 1000 FT-IR. Температуры плавления определяли в запаянных капиллярах на приборе ПТП и не корректировали. Контроль за ходом реакции и чистотой веществ осуществляли методом ТСХ на Al_2O_3 III ст. акт. (по Брокману), элюент ацетонитрил. Использовали коммерческие препараты: 1,8-бис(диметиламино)нафталин (Aldrich, Merck, Fluka), *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане, Fluka), 4-пиридинкарбальдегид (98%, Acros), 2- и 3-пиридинкарбальдегиды (99%, Lancaster).

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы спирта **9** моноклинные, выращивались медленным выпариванием раствора в ацетонитриле, измерения проводились при $-173\text{ }^\circ\text{C}$: $a = 13.7706(11)$, $b = 8.9181(7)$, $c = 19.0787(15)$ Å, $\beta = 103.889(2)^\circ$, $V = 2274.5(3)$ Å³, $M_r = 428.52$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.25$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.085$ мм⁻¹, $F(000) = 976$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 22886 отражений (4902 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0453$) измерены на дифрактометре Bruker SMART 1000 (MoK α -излучение, CCD детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXL-97 [16]. Положения атомов водорода гидроксильных групп выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.0923$ по 3574 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском центре структурных данных – депонент № CCDC 685190.

2-[Гидрокси(2-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (6). К раствору 0.3 г (1.02 ммоль) бромида **12** в 5 мл сухого эфира при перемешивании и охлаждении прибавляют 0.64 мл (1.02 ммоль) раствора *n*-BuLi (атмосфера аргона). Перемешивают 15 мин при $-20\text{ }^\circ\text{C}$, затем добавляют 0.09 мл (1.02 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида. Полученную реакционную смесь оставляют при охлаждении на 24 ч, после чего убирают охлаждение, доводят температуру до комнатной и разлагают водой (10 мл). Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют хлороформом (5 × 5 мл). Вытяжки объединяют и упаривают. Остаток делят методом ПТСХ, получая спирт **6** в виде светло-коричневого масла с выходом 0.147 г (45%); R_f 0.11 (MeCN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.68 (3H, с, 8-N(CH₃)₂); 2.84 (3H, с, 8-N(CH₃)₂); 3.06 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 6.3 (1H, с, СН(ОН)-2Py); 6.96 (1H, уш. д, $J = 7.9$, H-7); 7.08 (1H, д, $J = 8.53$, H-3); 7.13–7.18 (2H, м, H-5, H_{Py}-4); 7.29 (1H, т, $J = 7.58$, H-6); 7.37–7.43 (2H, м, H-4, H_{Py}-3); 7.53 (1H, т. д, $J = 1.74$, $J = 7.66$, H_{Py}-5); 8.58 (1H, д, $J = 4.9$, H_{Py}-6). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.68 (6H, уш. с, 8-N(CH₃)₂); 2.87 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 5.89 (1H, д, $J = 4.74$, СН(ОН)-2Py); 6.19 (1H, д, $J = 4.74$, СН(ОН)-2Py); 7.11 (1H, д, $J = 1.1$, $J = 7.43$, H-7); 7.16–7.21 (1H, м, H_{Py}-4); 7.28 (1H, т, $J = 7.74$, H-6); 7.37–7.43 (3H, м, H-3,5, H_{Py}-3); 7.48 (1H, д, $J = 8.53$, H-4); 7.74 (1H, т. д, $J = 1.9$, $J = 7.75$, H_{Py}-5); 8.43 (1H, д, $J = 4.74$, H_{Py}-6). Найдено, %: С 74.71; Н 7.2; N 13.09. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: С 74.74; Н 7.21; N 13.07.

2-[Гидрокси(3-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (7) получают аналогично соединению **6** из 0.3 г (1.02 ммоль) бромида **12** и 0.09 мл (1.02 ммоль) 3-пиридинкарбальдегида в виде светло-коричневого масла с выходом 0.095 г (29%); R_f 0.03 (MeCN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.62 (3H, с, 8-N(CH₃)₂); 2.74 (3H, с, 8-N(CH₃)₂); 2.83 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 6.29 (1H, с, СН(ОН)-Py); 7.20–7.71 (7H, м, H-3,4,5,6,7, H_{Py}-4,5); 8.47 (1H, уш. д, $J = 3.47$, H_{Py}-6); 8.62 (1H, уш. с, H_{Py}-2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.59 (6H, с, 8-N(CH₃)₂); 2.78 (6H, с, 1-N(CH₃)₂); 5.95 (1H, д, $J = 3.86$, СН(ОН)-3Py); 6.2

(1H, с, $J = 3.86$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-3Py}$); 7.14–7.75 (7H, м, H-3,4,5,6,7, H_{Py}-4,5); 8.07–8.44 (2H, м, H_{Py}-2,6). Найдено, %: С 74.72; Н 7.19; N 13.1. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: С 74.74; Н 7.21; N 13.07.

2-[Гидрокси(4-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (8) получают аналогично соединению **6** из 0.3 г (1.02 ммоль) бромида **12** и 0.09 мл (1.02 ммоль) 4-пиридинкарбальдегида в виде светло-коричневого масла с выходом 0.085 г (26%); R_f 0.16 (MeCN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.57–2.88 (12H, м, 1,8-N(CH₃)₂); 5.99 (1H, д, $J = 4.54$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-4Py}$); 6.12 (1H, д, $J = 4.54$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-4Py}$); 7.12 (1H, д, д, $J = 1.18$, $J = 7.41$, H-7); 7.17 (2H, д, $J = 5.99$, H_{Py}-3,5); 7.26 (1H, т, $J = 7.89$, H-6); 7.31 (1H, д, $J = 8.59$, H-3); 7.39 (1H, д, д, $J = 0.96$, $J = 8.53$, H-5); 7.47 (1H, д, $J = 8.59$, H-4); 8.38 (1H, д, $J = 5.99$, H_{Py}-2,6). Найдено, %: С 74.72; Н 7.22; N 13.06. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: С 74.74; Н 7.21; N 13.07.

2,7-Ди[гидрокси(2-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (9). К раствору 0.3 г (0.81 ммоль) дибромида **13** в 5 мл сухого эфира при перемешивании и охлаждении прибавляют 1.07 мл (1.6 ммоль) раствора *n*-BuLi (атмосфера аргона). Перемешивают 15 мин при –20 °С, затем добавляют 0.15 мл (1.62 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида. Полученную реакцию смесь оставляют при охлаждении на 24 ч, после чего убирают охлаждение, доводят температуру до комнатной и разлагают водой (10 мл). Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют хлороформом (5 × 5 мл). Вытяжки объединяют и упаривают. Остаток делят методом ПТСХ, получая спирт **9** в виде желтых кристаллов, плавящихся при 235–236 °С (из MeCN), с выходом 0.207 г (60%); R_f 0.01 (MeCN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.18 (12H, уш. с, 1,8-N(CH₃)₂); 5.72 (2H, д, $J = 3.28$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-2Py}$); 6.21 (2H, д, $J = 3.28$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-2Py}$); 6.95 (4H, м, H-3,6, H_{Py}-3,3'); 7.20 (2H, м, H_{Py}-4,4'); 7.41 (2H, д, $J = 8.48$, H-4,5); 7.56 (2H, т, д, $J = 1.54$, $J = 7.14$, H_{Py}-5,5'); 8.66 (2H, д, $J = 4.76$, H_{Py}-6,6'). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.98 (12H, уш. с, 1,8-N(CH₃)₂); 5.95 (2H, уш. с, $\text{CH}(\text{OH})\text{-2Py}$); 6.15 (2H, уш. с, $\text{CH}(\text{OH})\text{-2Py}$); 7.18–7.24 (4H, м, H-3,6, H_{Py}-4,4'); 7.47 (2H, д, $J = 8.42$, H-4,5); 7.57 (2H, д, $J = 7.74$, H_{Py}-3,3'); 7.79 (2H, т, д, $J = 1.85$, $J = 7.48$, H_{Py}-5,5'); 8.42 (2H, д, $J = 3.87$, H_{Py}-6,6'). Найдено, %: С 72.85; Н 6.60; N 13.03. C₂₆H₂₈N₄O₂. Вычислено, %: С 72.87; Н 6.59; N 13.07.

2,7-Ди[гидрокси(3-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (10) получают аналогично соединению **9** из 0.3 г (0.81 ммоль) дибромида **13** и 0.15 мл (1.62 ммоль) 3-пиридинкарбальдегида в виде желтых кристаллов, плавящихся при 140–142 °С (из MeCN), с выходом 0.073 г (21%); R_f 0.01 (MeCN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.93 (12H, с, 1,8-N(CH₃)₂); 6.33 (2H, с, $\text{CH}(\text{OH})\text{-3Py}$); 7.22–7.33 (4H, м, H-3,6, H_{Py}-5,5'); 7.6 (2H, д, $J = 8.49$, H-4,5); 7.71 (2H, д, $J = 8.1$, H_{Py}-4,4'); 8.48 (2H, д, $J = 5.02$, H_{Py}-6,6'); 8.59 (2H, уш. с, H_{Py}-2,2'). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.85 (12H, с, 1,8-N(CH₃)₂); 6.0 (2H, д, $J = 4.63$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-3Py}$); 6.14 (2H, д, $J = 4.63$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-3Py}$); 7.26–7.34 (4H, м, H-3,6, H_{Py}-5,5'); 7.53–7.59 (4H, м, H-4,5, H_{Py}-4,4'); 8.37–8.49 (4H, м, H_{Py}-2,2',6,6'). Найдено, %: С 72.89; Н 6.57; N 13.03. C₂₆H₂₈N₄O₂. Вычислено, %: С 72.87; Н 6.59; N 13.07.

2,7-Ди[гидрокси(4-пиридил)метил]-1,8-бис(диметиламино)нафталин (11) получают аналогично соединению **9** из 0.3 г (0.81 ммоль) дибромида **13** и 0.15 мл (1.62 ммоль) 4-пиридинкарбальдегида в виде желтых кристаллов, плавящихся при 212–215 °С (из MeCN) с выходом 0.121 г (35%); R_f 0.03 (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 3.0 (12H, с, 1,8-N(CH₃)₂); 6.07 (2H, д, $J = 4.6$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-4Py}$); 6.11 (2H, д, $J = 4.6$, $\text{CH}(\text{OH})\text{-4Py}$); 7.16 (2H, д, $J = 8.42$, H-3,6); 7.28 (4H, д, $J = 5.68$, H_{Py}-3,3',5,5'); 7.54 (2H, д, $J = 8.42$, H-4,5); 8.48 (4H, д, $J = 5.68$, H_{Py}-2,2',6,6'). Найдено, %: С 72.84; Н 6.57; N 13.1. C₂₆H₂₈N₄O₂. Вычислено, %: С 72.87; Н 6.59; N 13.07.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда

фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32110а, 08-03-00028-а). Рентгеноструктурное исследование проводилось З. А. Стариковой ИХЭОС РАН, которой авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, *Proton Sponges*, in: *The Chemistry of Anilines*, Z. Rappoport (Ed.), J. Wiley & Sons, Chichester, 2007, Pt 2, Chap. 17.
2. А. Ф. Пожарский, *Успехи химии*, **67**, 3 (1998).
3. H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1611 (1973).
4. P. R. Mallinson, K. Wozniak, C. C. Wilson, K. L. McCormack, D. S. Yufit, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4640 (1999).
5. A. Szemik-Hojniak, J. M. Zwier, W. J. Buma, R. Bursi, J. H. Van der Waals, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4840 (1998).
6. A. F. Pozharskii, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, A. V. Degtyarev, Z. A. Starikova, L. Sobczyk, A. Filarowski, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3973 (2005).
7. A. F. Pozharskii, A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, M. E. Kletskii, Z. A. Starikova, L. Sobczyk, A. Filarowski, *J. Org. Chem.*, **72**, 3006 (2007).
8. A. F. Pozharskii, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, A. V. Degtyarev, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, *J. Org. Chem.*, **68**, 26, 10109 (2003).
9. H. Kotsuki, H. Hayakawa, H. Tateishi, M. Wakao, M. Shiro, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3203 (1998).
10. J. J. Görlitz, P. Nielsen, H. Toftlund, A. D. Bond, *Acta Crystallogr.*, **E60**, 1319 (2004).
11. F. Rahm, A. Fisher, C. Moberg, *Eur. J. Org. Chem.*, 4205 (2003).
12. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, Univ. Sci. Books, Sausalito, California, 2006, p. 97.
13. G. Ferguson, C. D. Carrol, C. Glidewell, C. H. Zakaria, A. J. Lough, *Acta Crystallogr.*, **B51**, 367 (1995).
14. F. R. Keene, M. R. Snow, R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.*, **C44**, 937 (1988).
15. E. Skrzypczak-Jankun, Z. Kaluski, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 768 (1981).
16. G. M. Sheldrick, SHELXTL. *Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. v. 5.10 (1998).

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: apozharskii@rsu.ru

Поступило 29.04.2008