

Н. М. Колядина, А. Т. Солдатенков, Г. В. Гридунова,
Н. С. Простаков

**СТРОЕНИЕ 9-(4-ПИРИДИЛМЕТИЛЕН)ФЛУОРЕНА
И 9-(E)-БЕНЗИЛИДЕН-1-АЗАФЛУОРЕНА. ОКИСЛЕНИЕ
9-(4-ПИРИДИЛМЕТИЛЕН)ФЛУОРЕНА И ЕГО КОНДЕНСАЦИЯ
С ДИЭФИРОМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что у исследованных фульвенов ароматические циклы конденсированного трехядерного фрагмента не находятся в одной плоскости. Угол между ними составляет примерно 4° . Экзоциклический атом углерода расположен под таким же углом относительно плоскости пятичленного цикла. На основе 9-(4-пиридилметилен)флуорена получен 3-(4-пиридил)спирооксиран[2,9']флуорен и 1,2,3,4-триметоксикарбонил-8-(флуорилиден-9-метил)-9а-Н-хинолизин.

Синтезированный [1] конденсацией 4-формилпиридина с флуореном I 9-(4-пиридилметилен)флуорен (IIIа) является объектом изучения его реакций по трем сопряженным фрагментам: пиридилному радикалу, фенильному циклам и экзоциклической двойной связи.

Мы предприняли попытку синтезировать аналогичное соединение конденсацией в щелочной среде флуоренона II с N-оксидом γ -пиколина, в котором нуклеофильность метильной группы становится достаточной для атаки по связи $C(9) = O$ полицикла II. Выход N-оксида пиридилметиленфлуорена IV в этой реакции — 33% на прореагировавший флуоренон — не позволяет считать метод препаративным. Исходный гетарилиден IIIа был получен по методу, предложенному в работе [1]. Выращенные монокристаллы этого соединения позволили определить его молекулярную структуру методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 и 2 представлены молекулы соединения IIIа, а также подобного ему соединения 9-(E)-бензилиден-1-азафлуорена (IIIб), полученного ранее в нашей лаборатории [2], с указанием длин связей и валентных углов*. Из результатов рентгеноструктурного изучения этих соединений следует, что в кристаллическом состоянии в их молекулах угол между плоскостями шестичленных колец А и В составляет $3,6^\circ$ и $4,1^\circ$ соответственно, т. е. бензольные циклы соединения IIIа и бензольный и пиридиновый циклы соединения IIIб не находятся в одной плоскости. Экзоциклический атом углерода $C(14)$ на 4° выше плоскости пятичленного цикла в обеих молекулах, а атом $C(15)$ выходит из плоскости этого цикла на угол 5° в молекуле IIIа и на $8,5^\circ$ в молекуле IIIб. Пиридилный фрагмент С выходит из усредненной плоскости флуоренового полицикла IIIа на угол 47° , а фенильный соединения IIIб — на угол 65° . Эти данные, а также значения длин связей $C(9) = C(14)$ и $C(14) - C(15)$ указывают на уменьшение степени сопряжения между фульвеновым фрагментом и (гет)арилиденовой частью в молекулах IIIа,б.

При изучении превращений пиридилметиленфлуорена IIIа установлено, что оно образует координационное соединение по атому азота с ионом $Cu(II)$ в соотношении лиганд— $CuCl_2$ 1 : 1. Полученный комплекс V является объектом изучения его фунгицидного и антибактериального действия.

* Подробные данные рентгеноструктурного исследования этих соединений будут опубликованы отдельно.

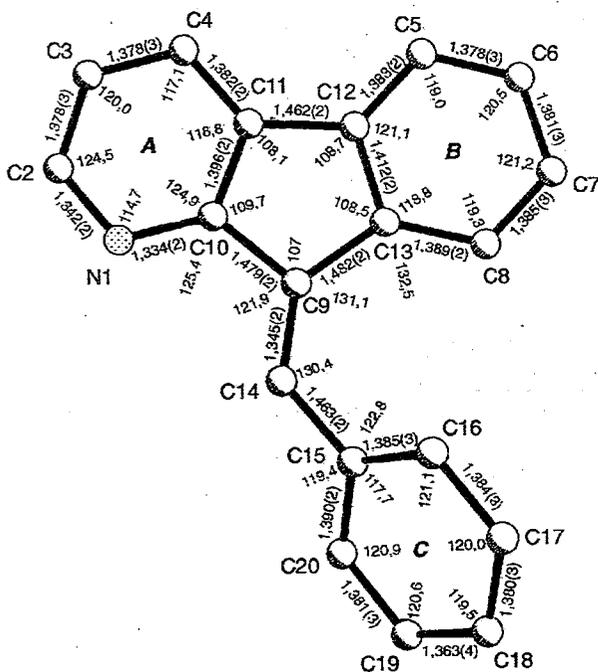


Рис. 1. Общий вид молекулы 9-(4-пиридилметилен) флуорена IIIa с указанием длин связей (Å) и валентных углов (град.)

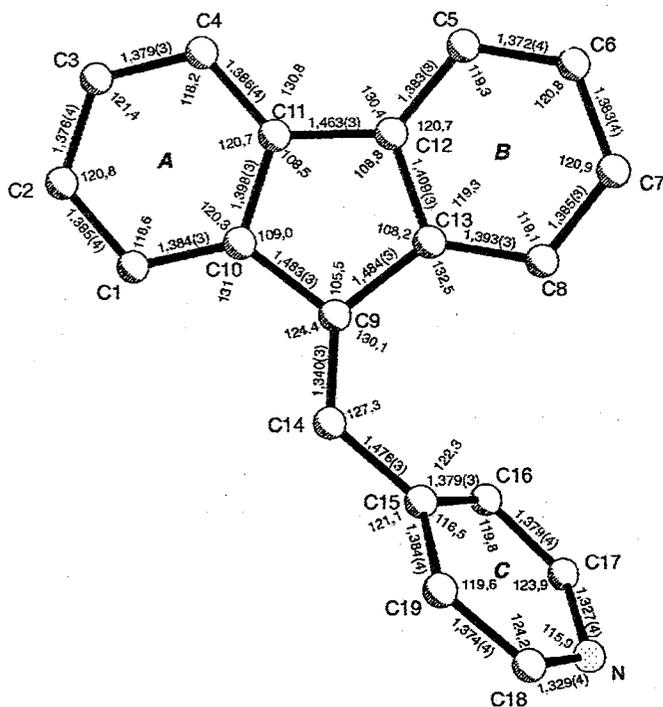


Рис. 2. Общий вид молекулы E-изомера 9-бензилиден-1-азафлуорена IIIb с указанием длин связей (Å) и валентных углов (град.)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографическое выделение и очистку полученных соединений проводили на колонках с силикагелем L40/100, контролируя с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Масс-спектры получены на спектрометре МХ-1303 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-80 в CDCl_3 с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Рентгеноструктурный анализ соединений Ша и Шб проведен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 с использованием MoK α -излучения, графитовый монохроматор. Измерены 2383 независимых отражения. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов.

9-(4-Пиридилметилен)флуорен (Ша) получен по методу, описанному в работе [1]; $T_{\text{пл}}$ 136 °С (по данным [1], $T_{\text{пл}}$ 136 °С); гидроклорид — $T_{\text{пл}}$ 217...219 °С (разл.) (по данным [1], $T_{\text{пл}}$ 202 °С).

N-Оксид 9-(4-пиридилметилен)флуорена (IV). К раствору 1,7 г (9,4 ммоль) флуоренона в 75 мл абсолютного ТГФ добавляют при перемешивании в токе азота при -20 °С 0,4 г (0,01 моль) калия и затем раствор 1,09 г (10 ммоль) N-оксида 4-метилпиридина в 50 мл ТГФ. Смесь выдерживают 24 ч, охлаждают до 0 °С, приливают 30 мл воды, подкисляют 18% раствором HCl до pH 3...4 и экстрагируют эфиром. Из эфирного экстракта выделяют 1,26 г флуоренона. Из водного слоя после подщелачивания и экстракции эфиром получают 0,22 г (33% на прореагировавший флуоренон) желтых кристаллов N-оксида IV, $T_{\text{пл}}$ 211...212 °С, R_f 0,34 (гексан—эфир, 1 : 10). Найдено, %: C 84,5; H 5,0; N 5,0. M^+ 271. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: C 84,2; H 4,8; N 5,2. M 271. Спектр ПМР: 8,30 (2H, д, д, $J = 4,1$ и $0,9$ Гц, протоны пиридинового фрагмента); 7,86 (1H, уш. с, 10-H); 7,40...7,80 м. д. (10H, м, аром. протоны).

Комплекс Ша с CuCl_2 (V). К раствору 0,26 г (1 ммоль) фульвена Ша в 10 мл ацетона добавляют раствор 0,67 г (5 ммоль) CuCl_2 в 10 мл ацетона, смесь кипятят 1 ч и выдерживают 24 ч при 20 °С. Осадок отделяют, промывают 50 мл ацетона. Получают 0,26 г (59%) координационного соединения V, кристаллы зеленого цвета, $T_{\text{пл}}$ 192 °С (разл.). Найдено, %: C 51,3; H 4,0; N 3,5; Cl 16,2. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 51,4; H 4,3; N 3,2; Cl 16,0. ИК спектр: 1610 ($\text{C}=\text{N}$), 1450 и 1430 cm^{-1} ($\text{C}_{(9)}=\text{C}_{(10)}$). УФ спектр, λ_{max} : 327 нм. Спектр ПМР: 8,2 (1H, с); 7,7...8,03 (4H, шир. м); 7,0...7,55 м. д. (8H, шир. м).

1,2,3,4-Тетраметоксикарбонил-8-(флуорилиден-9-метилен)-9а-N-хинолизин (VI). К раствору 1,23 г (5 ммоль) пиридилметиленфлуорена Ша в 15 мл абсолютного бензола добавляют 0,71 г (5 ммоль) ацетилендикарбонового эфира. Смесь перемешивают 24 ч при 20 °С, затем 4 ч при 50...60 °С. Бензол отгоняют, остаток хроматографируют на колонке (элюент гексан—этил-ацетат, 10 : 1). Получают 0,14 г (39% на вступивший в реакцию Ша) темно-красных кристаллов соединения VI, $T_{\text{пл}}$ 194...195 °С (разл.). Найдено, %: C 69,0; H 4,6; N 2,6. M^+ 539. $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_8$. Вычислено, %: C 69,0; H 4,6; N 2,6. M 539. Спектр ПМР: 9,4 (1H, д, $J = 7,2$ Гц, 6'-H); 8,95 (1H, уш. с, $J_{1/2} = 4$ Гц, 9'-H); 7,75 (1H, уш. с, 9'-H); 7,7 (1H, д, 7'-H); 7,45 (1H, с, 10-H); 4,0 (9H, с, $3 \times \text{CH}_3$); 3,83 м. д. (3H, с, 4'- CH_3).

3-(4-Пиридил)спирооксирин[2,9']флуорен (VII). К раствору 1,5 г (5 ммоль) пиридилметиленфлуорена Ша в 20 мл смеси абсолютного бензола и ГМФТА, 1 : 1, добавляют заранее приготовленную смесь 0,06 г (2,61 ммоль) гидрида натрия (в порошке) с 0,5 мл абсолютного этанола и 0,5 мл абсолютного бензола. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре, барботируя осушенный воздух в течение 1,5 ч. Добавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира хроматографируют на колонке (элюент гексан—этилацетат, 1 : 1). Элюируют 0,25 г (~28%) флуоренона II и затем 0,97 г (72%) оксирана VII. Бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 105...106 °С. Найдено, %: C 84,1; H 5,0; N 5,0. M^+ 271. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: C 84,1; H 4,8; N 5,16. M 271. Спектр ПМР: 8,68 (2H, д, д, $J = 6,0$ и $1,6$ Гц, 2'-, 6'-H); 7,73 (2H, м, 4-, 5-H); 7,5...7,3 (6H, м, аром. H); 7,28 (1H, д, д, 3-H); 6,93 (1H, т, т, $J = 7,2$ и $1,2$ Гц, 2-H); 6,5 (1H, д, д, $J = 7,2$; 1,0 и $1,9$ Гц, 1-H); 4,85 м. д. (1H, с, 10-H). При проведении аналогичного опыта с заменой ГМФТА на ДМСО из соединения Ша получают 0,8 г (90%) флуоренона и 0,14 г (~10%) оксирана VII.

Работа выполнена при поддержке ГКРФ по ВО НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vuu-Hoi N. P., Delbarre F., Jacquignon P., Brouilhet H., Rose A., Sabathier J. F., Sinh M. P.* // *Rec. Trav. Chim.* — 1963. — Vol. 82. — P. 1047.
2. *Простаков Н. С., Федоров В. О., Солдатенков А. Т.* // *ЖОрХ.* — 1980. — Т. 16. — С. 2373.
3. *Muckensturm B.* // *Bull. Soc. chim. Fr.* — 1973. — N 5. — P. 1770.
4. *Зарецкий М. И.* // *ХГС.* — 1994. — № 9. — С. 1163.
5. *Котельников Г. Р., Струнников Л. В., Патанов В. А., Арапова И. Г.* // *Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов.* — М., 1978. — С. 44.

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117923
e-mail: nvenskovski@mx.pfu.edu.ru*

Поступило в редакцию 31.10.97