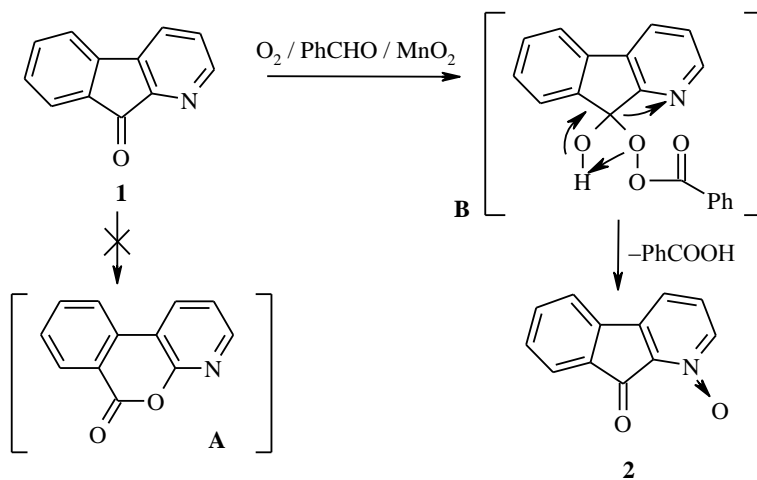


## НЕОБЫЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗАФЛУОРЕН-9-ОНОВ В УСЛОВИЯХ МЕТОДА БАЙЕРА–ВИЛЛИГЕРА

**Ключевые слова:** азафлуорен-9-оны, бензальдегид, диоксид марганца, N-оксиды азафлуорен-9-онов, реакция Байера–Виллигера, окисление.

Окислительная перегруппировка алициклических кетонов в лактоны (реакция Байера–Виллигера) происходит под действием пероксида водорода, надкислот [1–4], а также менее опасных модифицированных окислительных систем, таких, как, например, кислород–бензальдегид–диоксид марганца [5]. В настоящей работе нами при использовании этой модифицированной системы для окисления 9-оксо-1-азафлуорена (**1**) неожиданно вместо лактона типа **A** был выделен с хорошим выходом N-оксид 1-азафлуорен-9-она (**2**).



Аналогичное мягкое окисление другого изомера – 9-оксо-4-азафлуорена (**3**), а также его окисление в классических условиях реакции Байера–Виллигера (35% раствор  $H_2O_2$  при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты [4]) привело в обоих случаях лишь к его N-оксиду (**4**). В то же время окисление 1- или 4-азафлуоренов, не имеющих при атоме С-9 оксогрупп, не происходило вовсе в тех же модифицированных условиях реакции Байера–Виллигера. Таким образом, только наличие 9-оксогруппы в субстратах **1** и **3** обеспечивает образование N-оксидов **2** и **4**. Этот факт свидетельствует, во-первых, о возможности протекания первой стадии реакции Байера–Виллигера, и, во-вторых, о невозможности перегруппировки аддукта **B** в лактон **A** из-за того, что пиридиновый атом азота играет роль эффективной ловушки активного атома кислорода. Следует также отметить, что в отдельном аналогичном эксперименте N-оксид **2** также не вступает в реакцию Байера–Виллигера.

В этой связи становится понятным, почему в работе [5] окисление циклоалканов не имело места при использовании вместо бензальдегида 2-формилпиридина (авторы не комментировали причину этого факта).

Мягкие и безопасные условия окисления, а также препаративность найденного метода превращения азафлуоренонов в их N-оксиды могут оказаться решающими факторами при выборе химиками способа окисления азотистых гетероароматических соединений, имеющих карбонильную группу, в соответствующие N-оксиды.

**Окисление 1-азафлуорен-9-она (1).** Смесь 0.28 г (1.4 ммоль) субстрата **1**, 0.28 г  $MnO_2$ , 1.5 мл (9 ммоль) бензальдегида в 15 мл 1,2-дихлорэтана перемешивают при  $35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$  в слабом токе кислорода до исчезновения (по данным ТСХ) исходного азафлуоренона (4 ч). Реакционную смесь отделяют от  $MnO_2$  и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент ацетон–хлороформ, 1 : 1). Получают 0.21 г (75%) N-оксида 1-азафлуорен-9-она (**2**), т. пл.  $218\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$  (т. пл.  $221\text{--}223\text{ }^\circ\text{C}$  [6]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1726 (C=O), 1286 (NO). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.43 (1H, уш. с,  $J_{1/2} = 7.6$ , H-3); 7.53 (1H, уш. с,  $J_{1/2} = 7.5$ , H-7); 7.65 (2H, уш. с, H-6,8); 7.83 (1H, уш. с, H-5); 8.24 (1H, уш. с, H-4); 8.56 (1H, уш. с,  $J_{1/2} = 7.5$ , H-2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 197 [ $M$ ] $^+$ .

**Окисление 4-азафлуорен-9-она (3).** А. Окисление 0.65 г (3.6 ммоль) соединения **3** в смеси с 0.65 г (7.4 ммоль)  $\text{MnO}_2$ , 1.2 мл (7.4 ммоль) бензальдегида и 15 мл 1,2-дихлорэтана (40 °С, 4 ч, в слабом токе кислорода) проводят аналогично окислению соединения **1** и получают 0.5 г (70%) N-оксида 4-азафлуорен-9-она (**4**), т. пл. 253–255 °С (т. пл. 257–259 °С [6]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1717 (C=O), 1270 (NO). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.24 (1H, т,  $J = 7.4$  и  $J = 6.7$ , H-2); 7.51 (1H, д, т,  $J = 7.6$  и  $J = 0.8$ , H-7); 7.55 (1H, уш. д,  $J = 7.41$ , H-8); 7.66 (1H, д, т,  $J = 7.5$  и  $J = 1.2$ , H-6); 7.78 (1H, уш. д,  $J = 7.2$ , H-1); 8.24 (1H, д,  $J = 6.7$ , H-3); 8.60 (1H, д,  $J = 7.5$ , H-5). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197  $[\text{M}]^+$  (100), 181  $[\text{M}-\text{O}]^+$  (30), 180 (7), 179 (8), 170  $[\text{M}-\text{HCN}]^+$  (14), 169  $[\text{M}-\text{CO}]^+$  (14), 153  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$  (33), 140 (20), 127 (21), 126 (27), 114 (25), 113 (16).

Б. При окислении раствора 0.18 г (1 ммоль) кетона **3** и 10 мг TsOH в 10 мл ацетонитрила пероксидом водорода (его 35% водным раствором, прибавленным по каплям за 30 мин) и при дальнейшем перемешивании смеси при 40 °С в течение 15 ч получают 0.13 г (66%) N-оксида **4**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, с. 29.
2. M. Hudlicky, *Oxydation in Organic Chemistry. ACS Monograph 186*, Am. Chem. Soc., Washington, 1990, p. 186.
3. П. Ласло, *Логика органического синтеза*, Мир, Москва, 1998, **1**, с. 185.
4. В. З. Ширинян, М. М. Краюшкин, Л. И. Беленький, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *ХГС*, 86 (2001).
5. T. Inokuchi, M. Kanazaki, T. Sugimoto, S. Torii, *Synlett.*, 1037 (1994).
6. K. Kloc, J. Mlochowski, Z. Szulc, *Can. J. Chem.*, **57**, 1506 (1979).
7. J. N. Chatterjee, K. Prasad, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 371 (1955).

Ле Туан Ань, С. В. Волков, К. Б. Полянский,  
А. Т. Солдатенков

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198  
e-mail: asoldatenkov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 12.07.2004