

А. В. Варламов, А. Н. Левов, Ф. Тозе, А. И. Чернышев,
В. В. Давыдов, М. А. Рябов, О. А. Егорова

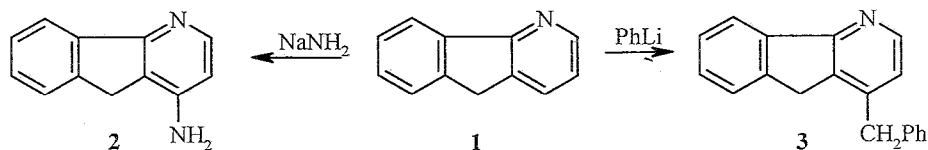
АМИНИРОВАНИЕ 4-АЗАФЛУОРЕНА
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ЧИЧИБАБИНА.
НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
1-АМИНО-4-АЗАФЛУОРЕНА

Установлено, что 4-азафлуорен аминируется амидом натрия в диметиланилине в положении 1. Изучены окисление 1-амино-4-азафлуорена, его конденсация с уксусным ангидридом и диазотирование.

Ключевые слова: 1-амино-4-азафлуорен, диазотирование, нуклеофильное замещение.

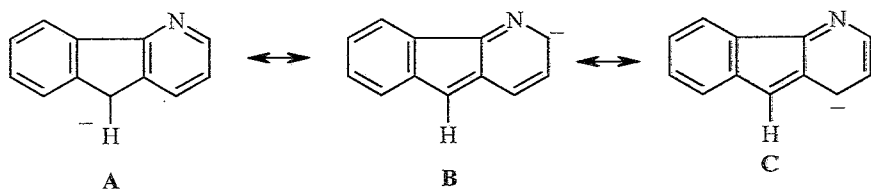
В ряду изомерных по расположению атома азота азафлуоренов достаточно хорошо изучены реакции электрофильного замещения и превращения по метиленовой группе при C₉ [1]. Реакции же нуклеофильного замещения в пиридиновый фрагмент молекулы практически не изучались. Имеется лишь сообщение [2], что фенилирование 3-метил-2-азафлуорена фениллитием в эфире протекает по свободному α-положению, давая 3-метил-1-фенил-2-азафлуорен.

Нами впервые начато систематическое исследование реакций нуклеофильного замещения в ряду азафлуорена 1. В настоящей работе в качестве нуклеофилов изучены амид натрия, бутил-, фенил- и трифенилсилиллитий. При аминировании 4-азафлуорена (1) по Чичибабину в качестве растворителей использовали толуол и диметиланилин. Аминирование амидом натрия протекает с заметной скоростью лишь в кипящем диметиланилине в γ-положение пиридинового фрагмента молекулы. 1-Амино-4-азафлуорен (2) получен с выходом 62%.



Показать образование второго ожидаемого продукта аминирования по Чичибабину 3-амино-4-азафлуорена ни с помощью ЯМР ¹N и ни с помощью хромато-масс-спектрометрии не удалось.

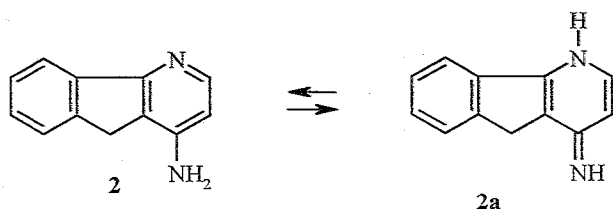
Азафлуорен **1** не реагирует с бутил-, фенил- и силллитием в эфире или ТГФ. Лишь при действии фениллития в кипящем толуоле с выходом около 10% получен 1-бензил-4-азафлуорен (**3**), образование которого обусловлено возникновением сильно нуклеофильного бензиллития, в результате металлирования толуола фениллитием [3]. Низкую реакционную способность соединения **1** в реакциях с нуклеофильными реагентами и образование продуктов замещения по положению $C_{(1)}$ (γ -замещение) можно объяснить, предположив, что в качестве промежуточного соединения в этой реакции образуется 4-азафлуорениланион (**A**) с анионным центром на $C_{(9)}$. Это хорошо согласуется с данными работ о взаимодействии азафлуоренов с нуклеофилами [4–6].



В результате делокализации пиридиновый фрагмент в этом анионе (приведены только две резонансные формулы **B** и **C**) будет дезактивироваться к действию нуклеофилов. Наибольший вклад в распределение электронной плотности должна вносить, по-видимому, резонансная структура **B**, имеющая *n*-хиноидный фрагмент. Таким образом положение $C_{(3)}$ должно дезактивироваться сильнее, чем положение $C_{(1)}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Азафлуорен **2** окислен кислородом воздуха в условиях межфазного катализа в 1-амино-4-азафлуоренон-9 (**4**).

Известно, что 4-аминопиридин существует в основном в аминной форме и протонируется по кольцевому атому азота [7, 8]. При этом в его УФ спектре наблюдается bathochromный сдвиг длинноволновой полосы по сравнению со спектром незамещенного пиридина. Можно было ожидать, что наличие в азафлуорене **2** и азафлуореноне **4** инденового фрагмента, конденсированного с 4-аминопиридиновым, будет влиять на положение амино-иминного равновесия и на направление протонирования.



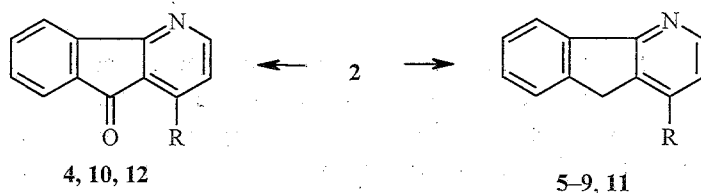
Методом ППП был выполнен квантово-химический расчет модельных молекул азафлуорена **2**, его иминной формы **2a**, азафлуорена **4** и их протонированных форм (табл. 1). Структура модельных молекул принималась плоской. Результаты расчета показывают, что и в случае 1-амино-4-азафлуорена аминная форма более устойчива, чем иминная. Энергия атомизации ΔH для аминной формы на 0.274 эВ больше, чем для

Энергии атомизации ΔH , коэффициенты сольватации M и энергии π -электронов E_π для **2**, **2a**, **4** и их протонированных форм, рассчитанные методом ППП

	2	2 ($\text{N}^+\cdot\text{H}$)	2 ($\text{NH}_2; \text{H}^+$)	2a	2a ($=\text{NH}\cdot\text{H}^+$)	4	4 ($\text{N}^+\cdot\text{H}$)
ΔH , эВ	120.025	124.782	122.995	119.751	124.695	121.917	126.681
M , эВ	0.981	1.915	0.533	2.515	4.200	2.417	3.354
E_π , эВ	25.111	25.727	24.269	24.727	25.760	25.160	25.786

иминоформы. Сравнение расчетного и экспериментального электронных спектров поглощения для соединения **2** (табл. 2) также указывает на то, что в растворе оно существует в аминной форме. Результаты расчетов свидетельствуют о предпочтительности протонирования соединений **2** и **4** по пиридиновому атому азота, а хорошая корреляция расчетных и экспериментальных электронных спектров поглощения подтверждает эти данные. Следует отметить, что расчетные характеристики для аминноформы **2**, протонированной по пиридиновому атому азота, близки к таковым для иминоформы **2a**, протонированной по экзоциклическому иминому атому азота. Длинноволновая полоса поглощения в УФ спектрах соединений **2** и **4**, обусловленная $\pi_0-\pi^*$ -электронными переходами в азафлуореновой системе, при протонировании претерпевает батохромный сдвиг на 14 и 16 нм, соответственно, что хорошо согласуется с результатами для 4-аминопиридина [9]. В то же время при протонировании в спектре азафлуоренона **4** полоса 378 нм, обусловленная электронными переходами с участием карбонильной группы, сдвигается гипсохромно на 26 нм, что может свидетельствовать и о ее протонировании.

Были изучены некоторые химические превращения аминоксафлуорена **2**. Его диазотирование в условиях реакции Шимана приводит к 1-фтор-4-азафлуорену (**5**). Диазотирование в концентрированной соляной кислоте или в смеси брома с бромистоводородной кислотой приводит к образованию, соответственно, 1-хлор- и 1-бром-4-азафлуоренов (**6** и **7**) в смеси с 1-гидрокси-4-азафлуореном (**8**).



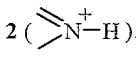
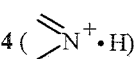
4 R = NH₂, 5 R = F; 6 R = Cl; 7, 10 R = Br; 8 R = OH; 9 R = OAc; 11, 12 R = NHAc

Соединения 5–8 выделены хроматографически в индивидуальном виде. Соединение 8 действием уксусного ангидрида было превращено в О-ацетилпроизводное 9. При окислении 1-бромзамещенного 7 перманганатом калия с высоким выходом получен 1-бром-4-азафлуорен-9-он (10). Аминоазафлуорен 2 и аминоазафлуоренон 4 действием уксусного ангидрида превращены в соответствующие ацетиламинопроизводные 11 и 12.

Строение соединений 2–12 подтверждено комплексом спектральных данных. В ИК спектрах аминзамещенных 2 и 4 наблюдается по две полосы валентных колебаний ассоциированной группы NH₂ в области 3460, 3300 см⁻¹. В ИК спектре соединения 2, снятом в растворе CCl₄, полосы ассиметричных и симметричных колебаний свободной группы NH₂ наблюдаются, соответственно, при 3500 и 3420 см⁻¹. Полоса валентных колебаний группы NH в соединении 12 наблюдается при 3343 см⁻¹, полоса деформационных колебаний NH – при 1535–1580 см⁻¹. В ИК спектрах азафлуоренонов 4, 10 и 12 валентные колебания C=O проявляются в виде интенсивных полос при 1785, 1712 и 1695 см⁻¹ соответственно. В спектрах ЯМР ¹H 1-замещенных 4-азафлуоренов и азафлуоренонов (табл. 3)

Таблица 2

Электронные спектры поглощения соединений 2 и 4*

Соединение	λ , нм (<i>f</i>)	λ , нм (lg ϵ)	Соединение	λ , нм (<i>f</i>)	λ , нм (lg ϵ)
2	311 (0.06)	301 (3.86)	2 ()	306 (0.21)	315 (4.05)
	280 (0.16)	285 (3.86)		281 (0.13)	305 (4.15)
	264 (9.45)	270 (3.88)		267 (0.62)	293 (4.11)
	245 (0.86)	249 (4.29)		244 (0.65)	279 (4.04)
	238 (0.24)			234 (0.28)	251 (4.13)
	213 (0.33)	212 (4.20)		218 (0.05)	
	208 (0.21)			206 (0.31)	208 (4.08)
	207 (0.44)			203 (0.64)	
4	443 (0.09)		4 ()	442 (0.03)	
	386 (0.09)	378 (3.38)		355 (0.13)	352 (3.08)
	307 (0.06)			311 (0.07)	
	264 (0.20)	268 (4.28)		268 (0.54)	284 (4.44)
	258 (0.21)	259 (4.31)		261 (0.28)	
	239 (0.55)			240 (0.67)	234 (3.68)
	238 (0.97)	239 (4.10)		231 (0.49)	
	227 (0.01)			226 (0.05)	216 (3.93)
	203 (0.69)	209 (3.92)		212 (0.12)	203 (3.64)

* λ (ϵ) – экспериментальные данные, λ (*f*) – рассчитанные методом ППП, *f* – сила асцилятора.

Спектры ЯМР ^1H 1-замещенных 4-азафлуоренов и азафлуоренов 2-12

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)							
	2-Н	3-Н, д	5-Н	6-Н	7-Н	8-Н	9-Н, с	1-R
2	6.18 (д, $J = 5.5$)	8.05 ($J = 5.5$)	7.05 (м)	7.30-7.40 (м)		7.6 (м)	3.65	6.10 (уш. с, NH_2)
3	7.13 (д, $J = 5.5$)	8.47 ($J = 5.5$)	8.44 (м)	7.27-7.67 (м)			3.83	4.19 (с, CH_2Ph)
4	6.50 (д, $J = 6.10$)	8.01 ($J = 6.10$)	7.57 (д, $J = 7.3; J = 1.2$)	7.45 (т. д, $J = 7.3; J = 7.3;$ $J = 0.9$)	7.59 (т. д, $J = 7.3; J = 7.3;$ $J = 1.2$)	7.69 (д. д, $J = 7.3; J = 1.1$)	—	8.24 (с, NH_2)
5	6.93 (д. д, $J = 5.8; J = 8.9$)	8.57 ($J = 5.8; J = 7.9$)	8.10 (м)	7.40-7.55 (м)		7.6 (м)	3.93	—
6	7.19 (д, $J = 5.5$)	8.48 ($J = 5.5$)	8.07 (м)	7.40-7.55 (м)			3.92	—
7	7.36 (д, $J = 5.2$)	8.40 ($J = 5.2$)	8.08 (м)	7.40-7.50 (м)		7.6 (м)	3.88	—
9	7.03 (д)	8.60	8.10 (м)	7.40 (м)	7.50 (м)	7.55 (м)	3.82	2.39 (с, CH_3CO)
10	7.35 (д, $J = 5.2$)	8.38 ($J = 5.2$)	7.87 (д. т, $J = 7.3; J = 0.9;$ $J = 0.9$)	7.63 (д. т, $J = 7.3; J = 7.3;$ $J = 0.9$)	7.48 (д. т, $J = 7.3; J = 0.9;$ $J = 0.9$)	7.27 (д. т, $J = 7.3; J = 0.9;$ $J = 0.9$)	—	—
11	8.01 (д, $J = 5.5$)	8.55 ($J = 5.5$)	8.09 (м)	7.35-7.45			3.78	2.29 (с, CH_3)
12	8.21 (д, $J = 6.10$)	8.47 ($J = 6.10$)	7.68 (д. т, $J = 7.6; J = 1.2;$ $J = 1.2$)	7.68 (т. д, $J = 7.6; J = 1.2;$ $J = 1.2$)	7.60 (т. д, $J = 7.6; J = 1.2;$ $J = 1.2$)	7.83 (т. д, $J = 7.6; J = 1.2;$ $J = 1.2$)	—	2.30 (с, CH_3); 9.74 (уш. с, NH)

наблюдаются сигналы от всех протонов, имеющих в их молекулах с соответствующими химическими сдвигами и КССВ. В спектре ЯМР ^1H фторзамещенного **5** для протонов 2- и 3- H наблюдается КССВ с фтором ($J_{2\text{F}}$ и $J_{3\text{F}}$).

Таким образом, разработаны методы синтеза функционально замещенных по пиридиновому фрагменту 4-азафлуоренов и азафлуоренонов, которые могут служить синтонами для построения полициклических соединений, интересных для биологического скрининга. Таутомерные и химические превращения 1-аминоазафлуорена и 4-аминопиридина аналогичны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетке КВг. Спектры ЯМР ^1H ~2% растворов в CDCl_3 зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-200 (200 МГц) при 30 °С. Химические сдвиги измерены относительно внутреннего эталона ТМС. Масс-спектры регистрировали на приборе Varian MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. Для ТСХ использовали пластины Silufol UV-254, для колоночной хроматографии – оксид алюминия 2 ст. акт. по Брокману (Ls 5/40) или силикагель Silica Woelm 32–63 μm . Проявление парами иода.

1-Амино-4-азафлуорен (2). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и воздушным холодильником, со счетчиком пузырьков, помещают 5 г (30 ммоль) 4-азафлуорена, 4.68 г (120 ммоль) амида натрия и 100 мл диметиланилина. Смесь нагревают 5 ч при 190–195 °С (наблюдается выделение водорода). На дне колбы образуется черный нерастворимый осадок. Диметиланилин декантируют, а осадок осторожно разлагают при охлаждении 50 мл 96% спирта. К раствору добавляют 20 г Al_2O_3 и спирт отгоняют досуха. Остаток помещают на колонку (40 × 4 см) с Al_2O_3 и элюируют этилацетатом. Выделяют 3.2 г (62%) соединения **2**, бледно-желтые кристаллы, т. пл. 204–206 °С (из смеси этилацетат–спирт), R_f 0.52 (этилацетат–спирт, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3460, 3300 (NH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 182 (M^+ , 100), 181 (29), 155 (6), 154 (6), 144 (7), 127 (7), 115 (9), 108 (9), 106 (9), 105 (29), 104 (18), 91 (30), 78 (31). Найдено, %: С 79.12; Н 5.42; N 15.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 79.09; Н 5.45; N 15.38. М 182.

1-Бензил-4-азафлуорен (3). К фениллитию, полученному из 0.84 г (120 ммоль) лития и 9.34 г (59.5 ммоль) бромбензола в 50 мл абсолютного эфира, прибавляют раствор 2 г (11.9 ммоль) азафлуорена **1** в 70 мл абсолютного толуола. Эфир отгоняют. Реакционную массу кипятят 8 ч. Охлаждают, прибавляют 20 мл воды. Толуольный слой отделяют, водный экстрагируют толуолом (2 × 30 мл). Объединенный экстракт сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки толуола хроматографируют на колонке с силикагелем (70 × 2 см), элюируя гексаном, а затем смесью гептан–этилацетат 1:10, 1:5, 1:2. Выделяют 1.1 г соединения **1**, т. пл. 93–94 °С (гептан). В пробе смешения с эталонным образцом плавится без депрессии температуры. Затем элюируют 0.3 г (10%) соединения **3**, бесцветные кристаллы, т. пл. 80–82 °С (этилацетат–гексан), R_f 0.64 (этилацетат–спирт, 1 : 2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 257 (M^+ , 100), 256 (15), 254 (16), 227 (10), 180 (26), 179 (65), 178 (23), 167 (14), 166 (66), 152 (23), 151 (12), 150 (11), 139 (30), 138 (14), 127 (20), 125 (12), 113 (17), 91 (83), 89 (16), 87 (17), 78 (40), 65 (30), 51 (82), 43 (16). Найдено, %: С 88.61; Н 5.62; N 5.70. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: С 88.70; Н 5.83; N 5.45. М 257.

1-Амино-4-азафлуоренон-9 (4). Смесь 2 г (11 ммоль) азафлуорена **2**, 0.15 г ТБАИ, 15 мл 50% NaOH и 100 мл бензола нагревают до 60 °С и 15 ч барботируют воздух (контроль по ТСХ). Добавляют 30 мл воды. Бензольный слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (3 × 100 мл). Объединенный экстракт сушат MgSO_4 . Растворители отгоняют. Остаток хроматографируют на колонке (70 × 2 см) с силикагелем, элюент этилацетат. Выделяют 1.1 г (51%) аминоазафлуоренона **4**, желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 205–207 °С (этилацетат), R_f 0.58 (этилацетат–спирт, 10 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400, 3300, 3200 (NH_2); 1695, 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 196 (M^+ , 100), 195 (93), 170 (45), 169 (53), 168 (20), 167 (7), 142 (5), 141 (18), 140 (26), 116 (3), 115 (8), 114 (12), 113 (7), 98 (7), 91 (5). Найдено, %: С 73.32; Н 3.95; N 14.18. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 73.47; Н 4.08; N 14.19. М 196.

1-Фтор-4-азафлуорен (5). К раствору 1.2 г (7 ммоль) амина **2** в 10 мл HBF_4 при 0 °С порциями в течение 1 ч прибавляют 0.5 г (7.2 ммоль) нитрита натрия. Перемешивают 1 ч при 0 °С и нагревают постепенно до 50 °С. Выдерживают при этой температуре 20 мин. Охлаждают, прибавляют 10 мл воды. Экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл). Экстракт сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки хлороформа хроматографируют на колонке с силикагелем (70 × 2 см), элюент этилацетат-гексан, 1 : 10. Выделяют 0.2 г (18%) соединения **5**, бесцветные кристаллы, т. пл. 94–96 °С (из смеси этилацетат-гексан), R_f 0.83 (этилацетат-этанол, 1 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1266 (Ar-F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 187 (M^+ , 60), 185 (65), 166 (100). Найдено, %: С 77.92; Н 4.55; N 7.40. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FN}$. Вычислено, %: С 77.83; Н 4.32; N 7.56. М 187.

1-Хлор- и 1-гидрокси-4-азафлуорены (6) и (8). Раствор 0.5 г (2.7 ммоль) аминоксафлуорена **2** в 2 мл конц. HCl охлаждают до 0 °С и в течение 30 мин прибавляют по каплям раствор 0.29 г (4 ммоль) NaNO_2 в 1 мл воды. Скорость прибавления регулируют так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 5 °С. Перемешивают 1 ч при 0–5 °С. Затем доводят температуру до 90 °С. Охлаждают, прибавляют поташ до pH 8. Осадок (60 мг) соединения **8** отфильтровывают, промывают и сушат. Фильтрат экстрагируют хлороформом, сушат MgSO_4 . Хлороформ отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с SiO_2 , элюент этилацетат-гексан, 1:10. Выделяют 0.21 г (42%) соединения **6**, белые кристаллы, т. пл. 86–88 °С (гексан), R_f 0.79 (этилацетат). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1127 (Ar-Cl). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 203 (M^+ , 14), 201 (M^+ , 42), 166 (100), 151 (35), 141 (27), 140 (15). Найдено, %: С 70.90; Н 4.90; N 6.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}$. Вычислено, %: С 70.93; Н 4.93; N 6.94. М 201.5.

1-Бром-4-азафлуорен (7). К 10 мл концентрированной бромистоводородной кислоты при –10 °С прибавляют 2 г (10.1 ммоль) соединения **2**. Поддерживая температуру ниже 0 °С, последовательно прибавляют по каплям 6.28 г (39 ммоль) брома и раствор 2.56 г (37.1 ммоль) нитрита натрия в 5 мл воды. Выдерживают 30 мин при 0 °С, нейтрализуют 10% раствором гидроксида натрия и экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки хлороформа хроматографируют на колонке с силикагелем (70 × 1.5 см), элюент этилацетат-гексан, 1 : 10. Выделяют 1.46 г (54%) бромзамещенного азафлуорена **7**, бледно-желтые кристаллы, т. пл. 120–122 °С (этилацетат-гексан), R_f 0.59 (этилацетат-гексан, 1 : 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 761 (Ar-Br). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 247 (M^+ , 40), 245 (M^+ , 40), 244 (6), 166 (100), 165 (12), 164 (8), 139 (20), 138 (12), 137 (6), 131 (5), 114 (4), 113 (6), 112 (5), 111 (5). Найдено, %: С 58.41; Н 5.10; N 5.63. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrN}$. Вычислено, %: С 58.78; Н 4.90; N 5.71. М 246.

1-Ацетокси-4-азафлуорен (9). Суспензию 0.2 г (12 ммоль) гидроксиазафлуорена **8** в 1 мл уксусного ангидрида кипятят 15 мин. Нейтрализуют содой. Экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки хлороформа кристаллизируют из гексана, выделяют 60 мг (24%) соединения **9**, белые кристаллы, т. пл. 110–112 °С (гексан), R_f 0.48 (этилацетат-гексан, 1 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1741 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 225 (M^+ , 67), 183 (100), 154 (18), 127 (13). Найдено, %: С 74.6; Н 4.88; N 6.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 74.67; Н 4.90; N 6.23. М 225.

1-Бром-4-азафлуорен-9-он (10). Смесь 1 г (40 ммоль) соединения **6**, 15 мл 50% водного NaOH и 30 мл бензола нагревают до 60 °С и в течение 5 ч пропускают ток воздуха (контроль по ТСХ). Прибавляют 50 мл воды, бензольный слой отделяют и сушат MgSO_4 , бензол отгоняют. Остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (7 × 4 см), элюент эфир. Выделяют 0.82 г (82%) кетона **10**, желтые кристаллы, т. пл. 162–164 °С (этилацетат-гексан), R_f 0.5 (этилацетат-гексан, 2 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 261 (M^+ , 100), 259 (M^+ , 100), 230 (28), 226 (54), 202 (60), 201 (62), 195 (20), 190 (30), 180 (30). Найдено, %: С 55.62; Н 3.08; N 5.40. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNO}$. Вычислено, %: С 55.38; Н 3.07; N 5.38. М 260.

1-Ацетиламино-4-азафлуорен (11). В течение 2 ч кипятят 1 г (5.5 ммоль) аминоксафлуорена **2** в 5 мл уксусного ангидрида (контроль по ТСХ). Избыток ангидрида отгоняют в вакууме. Остаток подщелачивают насыщенным водным раствором соды и экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Экстракт сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки эфира хроматографируют на колонке с силикагелем (40 × 2 см), элюент этилацетат-гексан, 1 : 1. Получают 0.61 г (49.6%) соединения **11**, белые кристаллы, т. пл. 224–225 °С (этилацетат-гексан), R_f 0.19 (этилацетат). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3343 (NH), 1687 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 224 (M^+ , 96), 202 (12), 200 (44), 195 (54), 186 (60), 182 (100), 181 (11), 145 (70),

115 (64), 105 (40), 100 (20), 92 (30). Найдено, %: С 74.81; Н 5.28; N 12.40. $C_{14}H_{12}N_2O$. Вычислено, %: С 75.00; Н 5.36; N 12.50. М 224.

1-Ацетиламино-4-азафлуорен-9-он (12). Кипятят 2 ч 0.5 г (2.55 ммоль) аминоксафлуоренона **4** в 5 мл уксусного ангидрида. Избыток уксусного ангидрида отгоняют. Остаток подщелачивают насыщенным раствором соды и экстрагируют эфиром (3 × 30 мл). Экстракт сушат $MgSO_4$. Остаток после отгонки эфира хроматографируют на колонке (20 × 1.5 см) с Al_2O_3 , элюент этилацетат–гексан, 1 : 1. Выделяют 0.41 г (82%) соединения **12**, светло-желтые кристаллы, т. пл. 195–196 °С (из смеси этилацетат–гексан), R_f 0.14 (этилацетат–гексан, 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (C=O), 3343 (NH) и 1619 (C=O амид). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 238 (M^+ , 83), 207 (95), 201 (62), 200 (10), 197 (86), 196 (100), 182 (56). Найдено, %: С 70.61; Н 5.12; N 11.62. $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.04; N 11.66. М 238.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Простаков, А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. А. Обыкновенный, *Успехи химии*, **66**, 140 (1997).
2. Н. С. Простаков, А. В. Варламов, Г. А. Васильев, О. Г. Кесарев, Г. А. Урбина, *ХТС*, **124** (1977).
3. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1984, **7**, **7**.
4. Н. М. Колядина, А. Т. Солдатенков, Л. А. Муругова, А. А. Устенко, Е. А. Агеев, Н. С. Простаков, *ХТС*, **1513** (1992).
5. Г. В. Павель, И. А. Мельник, М. Н. Тиличенко, *ХТС*, **950** (1990).
6. Н. С. Простаков, В. П. Шалимов, С. И. Манрикес, А. А. Савина, В. П. Зволинский, *ХТС*, **215** (1976).
7. Дж. Джоуль, Г. Смит, *Основы химии гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1975.
8. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 415 (1976).
9. E. A. Steck, G. W. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3397 (1948).

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

e-mail: avarlamov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 25.01.2001