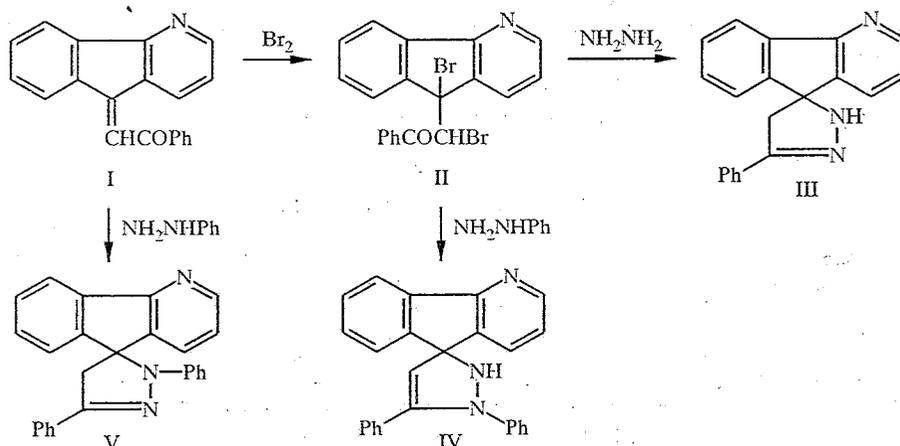


Аммар Мустафа, Н. М. Михайлова, Н. С. Простаков

СПИРОСОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ  
4-АЗАФЛУОРЕНА [ИНДЕНО (2,3-*e*)-1,2-ДИГИДРОПИРИДИНА]  
И ПИРАЗОЛИНА

9-Фенацилиден-4-азафлуорен и 9-бром-9-( $\alpha$ -бромфенацил)-4-азафлуорен использованы в синтезах спиросоединений с фрагментами замещенных пиразолинов. Из 1-метил-2-оксо-5-фенацилидениндено [2,3-*e*]-1,2-дигидропиридина и гидразина получен 1-метил-2-оксо-3'-фенилспиро [индено (2,3-*e*)-1,2-дигидропиридин-5,5'-пиразолин-2'].

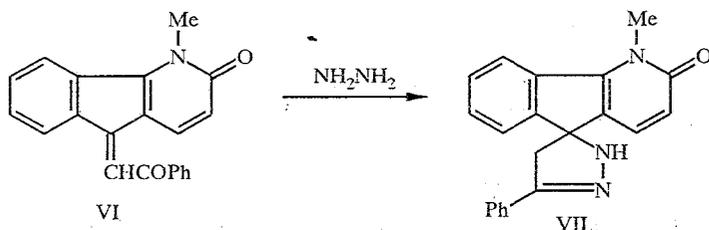
Ранее сообщалось [1] об использовании 9-фенацилиден-4-азафлуорена (I) в синтезах спиросоединений с фрагментами индена, индана и пиразолина. С целью дальнейшей разработки методов синтеза аналогичных спиросоединений из соединения I бромированием в хлороформе нами получен 9-бром-( $\alpha$ -бромфенацил)-4-азафлуорен (II). При его конденсации с гидразином в этаноле образуется 2-фенилспиро [4-азафлуорен-9,5'-пиразолин-2'] (III). По температуре плавления и спектральным характеристикам он идентичен образцу этого соединения, полученного ранее иным путем [1]. В аналогичных условиях проводилась реакция дибромиды II с фенилгидразином. Выделенное вещество, по данным элементного анализа и масс-спектра (пик молекулярного иона с  $m/z$  373), соответствует дифенилзамещенному в пиразолиновом цикле спиро [4-азафлуоренпиразолину]. При этом возможно образование спиранов с фенильными заместителями при атомах N(1) и C(3), N(2) и C(3). В ИК спектре полученного соединения присутствует полоса  $\nu_{\text{NH}}$  3100...3270  $\text{cm}^{-1}$ , что дает основание приписать рассматриваемому соединению строение 2',3'-дифенилспиро [4-азафлуорен-9,5'-пиразолина-3'] (IV).



Вероятно, эта реакция протекает через стадию образования 9-фенилгидразил-9-( $\alpha$ -бромфенацил)-4-азафлуорена и обусловлена активностью брома при атоме C(9), дальнейшая циклизация приводит к соединению IV. Изомер спиросоединения IV — 1,3-дифенилспиро [4-азафлуорен-9,5'-пиразолин-2'] (V) — получен при конденсации фенацилиденового производного I с фенилгидразином при нагревании в метаноле. В спектре ПМР этого соединения протоны  $\text{CH}_2$  пиразолинового цикла проявляются в виде

синглетного сигнала при 3,80 м. д. В ИК спектре спирана V отсутствует полоса валентных колебаний связи NH.

При конденсации 1-метил-2-оксо-5-фенацилидениндо [2,3-*e*]-1,2-дигидропиридина (VI) [2] с выходом 40% получен 1-метил-2-оксо-3'-фенилспиро [индено(2,3-*e*)-1,2-дигидропиридин-5,5'-пиразолин-2'] (VII).



Строение соединения VII согласуется с данными спектра ПМР, в котором мультиплетность и положение сигналов протонов пиридинового цикла аналогичны полученным для соединений, содержащих индено- $\alpha$ -пиридино-вый фрагмент [3]. Протоны метиленовой группы пиразолинового кольца проявляются в виде синглетного сигнала при 3,50 м. д.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе UR-20 (KBr). Спектры ПМР растворов в  $CDCl_3$  (внутренний стандарт ТМС) получены на спектрометре Bruker WP-80 при 80 МГц. Масс-спектры получены на приборе MX-1303, снабженном системой прямого ввода образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ и различных температурах напуска. Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гептан—этилацетат, 1 : 2, проявление парами йода.

Данные элементного анализа на С, Н и N соответствуют вычисленным.

**9-Бром-9-( $\alpha$ -бромфенил)-4-азафлуорен (II).** К раствору 1 г (3,53 ммоль) соединения I в 20 мл хлороформа добавляют 5 мл хлороформа, содержащего 0,56 г (3,53 ммоль) брома. Смесь кипятят 6 ч. Хлороформ отгоняют до 1/4 объема, добавляют 10 мл абсолютного эфира, выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром. Получают 0,9 г (57,7%) дибромиды II.  $T_{пл}$  124...126 °С. Спектр ПМР: 6,17 (1H, с, СНBr); 8,86 (1H, д, д, 3-Н); 7,29...8,75 м. д. (12H, м,  $N_{аром}$ ). Найдено, %: С 54,5, Н 2,8, N 3,2, Br 36,4.  $C_{20}H_{13}NOBr_2$ . Вычислено, %: С 54,2, Н 2,9, N 3,2, Br 36,1.

**3'-Фенилспиро[4-азафлуорен-9,5'-пиразолин-2'] (III).** Раствор 0,4 г (0,9 ммоль) дибромиды III и 6 мл гидразина в 20 мл этанола кипятят 6 ч. Затем в вакууме упаривают досуха, приливают 60 мл воды, экстрагируют эфиром. После отгонки эфира выделяют 0,12 г (40%) светло-желтых кристаллов соединения III.  $T_{пл}$  145...148 °С (разл.).  $M^+$ : 297. Спектр ПМР идентичен спектру известного образца. Лит.  $T_{пл}$  149...152 °С (с разл.) [1]. Найдено, %: С 80,7, Н 5,1, N 12,7.  $C_{20}H_{19}N_3$ . Вычислено, %: С 80,8, Н 5,1, N 12,8.

**2',3'-Дифенилспиро[4-азафлуорен-9,5'-пиразолин-3'] (IV).** Раствор 0,4 г (0,9 ммоль) дибромиды II и 0,4 г (3,7 ммоль) фенилгидразина в 20 мл этанола кипятят 2 ч. Приливают 50 мл воды, экстрагируют эфиром. Отгоняют эфир. К остатку добавляют 10 мл этилацетата, а затем гептан до прекращения выпадения осадка. Получают 0,12 г (35,3%) спиросоединения IV в виде оранжевых кристаллов.  $T_{пл}$  210...212 °С (из этанола).  $M^+$ : 373. Спектр ПМР: 5,63 (1H, с, NH), 8,25 (1H, д, д, 3-Н), 6,50...8,10 (17H, м,  $N_{аром}$ ). ИК спектр: 3180...3400  $cm^{-1}$  (NH). Найдено, %: С 83,9, Н 4,9, N 11,1.  $C_{26}H_{19}N_3$ . Вычислено, %: С 83,6, Н 5,1, N 11,3.

**1',3'-Дифенилспиро[4-азафлуорен-9,5'-пиразолин-2'] (V).** Раствор 0,5 г (1,8 ммоль) соединения I, 1 г (9,26 ммоль) фенилгидразина в 20 мл метанола кипятят 2,5 ч. После охлаждения к реакционной массе добавляют 10 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,12 г (18,2%) спиросоединения V.  $T_{пл}$  171...175 °С.  $M^+$ : 373. Спектр ПМР: 3,80 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>), 7,10 (1H, д, д, 2'-Н), 8,08 (1H, д, д, 1'-Н), 8,58 (1H, д, д, 3'-Н), 6,60...7,80 м. д. (14H, м,  $N_{аром}$ ). Найдено, %: С 83,5, Н 5,1, N 11,3.  $C_{26}H_{19}N_3$ . Вычислено, %: С 83,6, Н 5,1, N 11,3.

**1-Метил-2-оксо-3'-фенилспиро [индено(2,3-*e*)-1,2-дигидропиридин-5,5'-пиразолин-2'] (VII).** Раствор 0,17 г (0,543 ммоль) соединения VI и 4 мл (0,125 моль) гидразина в 50 мл этанола

кипятят 4 ч. Спирт отгоняют, добавляют 30 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до pH 7. Сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Получают 0,07 г (40%) спирана VII, темно-фиолетовые кристаллы (почти черные) с T<sub>пл</sub> 119...124 °С. Спектр ПМР: 3,50 (2H, с, СН<sub>2</sub>), 4,01 (3H, с, NCH<sub>3</sub>), 5,87 (1H, с, NH), 6,50 (1H, д, J = 9,0 Гц, 3-H), 7,45 (д, J = 9,0 Гц, 4-H), 7,00...8,25 м. д. (9H, м, 5,6, 7,8-H и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр: 1662 (C=O), 3200...3400 см<sup>-1</sup> (NH). Найдено, %: С 77,1, Н 5,2, N 12,7. С<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 77,1, Н 5,2, N 12,8

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКРФ по ВО НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-15).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Простаков Н. С., Макули Михалис, Михайлова Н. М., Сергеева Н. Д. // ХГС. — 1984. — № 4. — С. 510.
2. Аммар Мустафа, Михайлова Н. М., Простаков Н. С. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1508.
3. Простаков Н. С., Саха Шибу Рани, Михайлова Н. М., Шевцов В. К., Сергеева Н. Д. // ХГС. — 1986. — № 7. — С. 939.

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117923

Поступило в редакцию 13.07.95