

ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ  
РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ

На правах рукописи

КОЛЯДИНА НАДЕЖДА МИХАЙЛОВНА

9-Пиридилметиленазафлуорены.  
Синтез, конфигурация и превращения

(02.00.03 – органическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 1992

Работа выполнена на кафедре органической химии  
ордена дружбы народов Российского университета дружбы народов

Научный руководитель -  
доктор химических наук, профессор Н.С.Простаков  
Научный консультант -  
доктор химических наук, профессор А.Т.Солдатенков

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук М.А.Кирпиченко  
кандидат химических наук, доцент В.Н.Буянов

Ведущая организация - Московский институт тонкой химической  
технологии им. М.В.Ломоносова.

Защита диссертации состоится *15 декабря* 1992 г. в  
15 час. 30 мин. на заседании специализированного совета  
К 053.22.04 в Российском университете дружбы народов по адре-  
су: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Российского университета дружбы народов по адресу: 117198,  
Москва, ул. Милухо-Маякля, 6.

Автореферат разослан " *6* " *ноября* 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук, доцент *Гайворонская* Л.А. ГАЙВОРОНСКАЯ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производные флуорена и азафлуоренов привлекают внимание исследователей благодаря тому, что соединения этого ряда включают лекарственные препараты (например, антигистаминное средство тефорин) и природные алкалоиды (онихин и др.). К настоящему времени получено большое число замеченных азафлуоренов, среди которых проводится поиск веществ с полезными свойствами. При этом, как показывает анализ научной и патентной литературы, ограничено изучены 9-арилден- и, особенно, 9-гетарилденпроизводные изомерных азафлуоренов. Практически отсутствуют данные по химическим и биологическим свойствам 9-пиридилметиленазафлуоренов.

Исследования по синтезу, определению конфигурации и направлению химических превращений 9-пиридилметиленазафлуоренов и изучение их биологических свойств является актуальной задачей в химии гетероциклических соединений.

Диссертационная работа является частью плановых научно-исследовательских работ кафедры органической химии РУДН, проводимых в соответствии с Постановлением ГКНТ СМ СССР, Госплана СССР и АН СССР от 13.02.81 № 24/25/13 и Координационным планом АН СССР на 1981-1985 гг. по направлению "Синтетическая органическая химия", проблема 2.II, номер государственной регистрации 01819007037.

Цель работы. Для получения информации о стереохимии и химических свойствах 9-пиридилметиленазафлуоренов и синтеза соединений, представляющих интерес в теоретическом и практическом плане, в работе решались следующие задачи:

1. Синтез и изучение стереохимии изомерных по положению атомов азота в азафлуореновом и пиридиновом фрагментах 9-пиридилметиленазафлуоренов.

2. Изучение химических превращений 9-пиридилметиленазафлуоренов: кватернизация, бромирование, циклоприсоединение, окисление.

3. Восстановление и каталитическое гидрирование 9-пиридилметиленазафлуоренов.

Некоторые из этих задач решались на примерах 9-пиридилметиленафлуоренов.

Научная новизна работы. Синтезирован ряд неизвестных ранее 9-пиридилметиленазафлуоренов, изомерных по положению атомов азота в азафлуореновом и пиридиальном фрагментах. Установлены

конфигурация их Z-, E-изомеров и зависимость их количественного соотношения от положения атомов азота в гетероциклических компонентах конденсации.

Синтезированы неизвестные ранее сложные гетероциклические соединения, содержащие фрагменты азафлуорена и хинолизина, флуорена и индолизина, флуорена, пиридина и оксирана. Получена информация о направлениях восстановления пиридилметиленазафлуоренов в различных условиях.

Практическая значимость работы. Разработаны препаративные методы синтеза изомеров 9-пиридилметилен-, 9-пиридилметил-, 9-пиперидилметиленазафлуоренов. Получена неизученная ранее гетероциклическая система флуорено [9,9a,1-a,6] индолизина. Синтезирована серия потенциально биологически активных производных 9-пикололиденазафлуоренов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XI конференции молодых ученых УДН, апр. 1988 г., на II конференции научно-учебного центра физико-химических методов исследования УДН, февр. 1989 г., на Республиканской научной конференции Вильнюсского университета, май 1989 г., на XXVI и XXVII научных конференциях факультета физико-математических и естественных наук УДН, май 1990, 1992 г.г.

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация объемом 146 страниц, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы из 198 названий, содержит 4 таблицы и приложение (26 рис.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### I. Синтез и строение изомерных 9-пиридилметиленазафлуоренов и 9-пиридилметиленафлуоренов

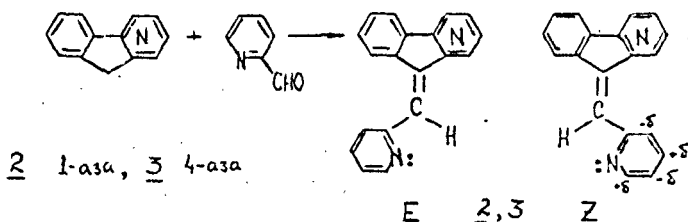
Исследования в области 9-арилзафлуоренов, которые проводятся на кафедре органической химии Российского университета дружбы народов, позволили развить стереохимию бензопиридофульвенов. Установлено, что 9-арилметиленазафлуорены и их флуореновые аналоги обладают свойствами антидепрессантов.

Замещ. в бензопиридофульвенах (дибензофульвенах) арильного радикала на пиридинный представляет интерес для изучения физиологической активности, химических свойств, а также для

установления конфигурации и получения спектральных характеристик изомерных 9-пиридилазафлуоренов (флуоренов). Эти соединения получены нами конденсацией формилпиридинов с флуореном, а также с изомерными азафлуоренами в присутствии метилата натрия.

I. I. 9-( $\alpha$ -пиридилметил)флуорен, I-азафлуорен и 4-азафлуорен

Легко протекает конденсация флуорена с  $\alpha$ -формилпиридином. 9-( $\alpha$ -Пиридилметил)флуорен I получен с количественным выходом. В случае конденсаций того же альдегида с I- и 4-азафлуореном с выходом 72 и 76 % образуется смесь геометрических изомеров 9-гетероарилденных производных этих азафлуоренов, которые незначительно отличаются по хроматографической подвижности ( $\Delta R_f \sim 0,2$ ).



По данным спектра ПМР в реакционной смеси 9-( $\alpha$ -пиридилметил)-I-азафлуорена  $\underline{2}$  соотношение E-: Z-изомеров составляет 4:1. По-видимому, меньшая устойчивость Z-изомера обусловлена электроотталкивающим взаимодействием неподеленных электронных пар атомов азота пиридинового цикла фрагмента азафлуорена и  $\alpha$ -пиридильного заместителя.

Изомеры соединения  $\underline{2}$  удалось разделить колоночной хроматографией и с помощью метода ПМР установить их конфигурацию. Для E-изомера характеристическими протонами являются H-10 (синглет при 8,18 м.д.) и H-8, проявляющийся в виде мультиплета при 9,10 м.д. (слабополюный сдвиг - на  $\Delta\delta$  1,35 м.д. по сравнению с другим изомером - за счет сильного дезэкранирования  $\alpha$ -пиридильным радикалом). При переходе к Z-изомеру протон H-10 резонирует в сильном поле при 5,29 м.д. - с необычно значительным для пар Z- и E-изомеров у подобных соединений  $\Delta\delta \cong 2,9$  м.д. Экранирование такой величины связано с заторможенностью вращения пиридильного радикала вокруг связи C<sub>10</sub>-C<sub>2</sub>'

Параметры спектров ПМР соединений 2,3,5-10

Таблица

	№ соединения	Т.пл. °С	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-8	H-10	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6'
2	E	99-100	-	8,52	7,25	7,94	ж	9,10	8,18	-	7,15-7,45	ж	7,15-7,45	8,86
	Z	144-145	-	8,54	7,04	7,94	7,80	7,75	5,29	-	6,73	7,68	ж	8,58
3	E	102-104	7,98	7,13	8,55	-	8,05	8,48	7,53	-	ж	ж	ж	8,80
	Z	110-112	9,02	7,15	8,54	-	8,03	7,75	7,66	-	ж	ж	ж	8,62
5	E	82	-	8,54	7,30	7,98	7,74	7,64	8,16	8,94	-	7,95	7,31	8,67
	Z	136-138	-	8,50	7,25	7,96	7,67	ж	7,58	9,25	-	9,16	7,39	8,60
6	E**	95-96	ж	7,23	8,59	-	8,04	ж	7,68	8,83	-	ж	ж	8,66
	Z**	95-96	ж	6,96	8,51	-	8,04	ж	7,66	8,83	-	ж	ж	8,66
7	E	216-217	7,94	7,16	8,55	-	8,14	7,74	8,00	9,33	-	8,78	8,31	9,09
	Z	235-237	8,39	7,60	8,63	-	8,03	ж	7,89	9,30	-	8,80	8,30	9,08
8	a	136,5	7,71	7,06	ж	7,71	ж	ж	7,62	8,68	7,42	-	7,42	8,68
	o	211-212	ж	7,40	ж	ж	ж	ж	7,86	8,30	7,75	-	7,75	8,30
9	E	87-88	-	8,52	7,28	7,97	7,67	7,62	8,09	8,74	7,52	-	7,52	8,74
	Z	101-102	-	8,50	7,25	7,96	7,85	7,72	7,50	8,74	8,28	-	8,28	8,74
10	E**	-	7,99	7,23	8,60	-	8,05	8,00	7,45	8,74	7,47	-	7,47	8,74
	Z	175-176	7,66	6,98	8,52	-	8,05	7,85	7,63	8,74	7,44	-	7,44	8,74

Константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ , Гц) пиридиновых фрагментов:  $J_{\alpha-\beta} = 4,8-4,9$ ;  $J_{\alpha-\gamma} = 1,6$ ;  
 \*Химические сдвиги этих протонов, H-6 и H-7 не определены из-за наложения сигналов других протонов.  $J_{\beta-\gamma} = 8,0$ .  
 \*\*Соединения 6, 10 (E) охарактеризованы в виде смесей изомеров.

за счет отталкивающего взаимодействия НЭП двух атомов азота (о максимальным удалением друг от друга). В такой конформации НЭП пиридилметилового остатка становится наиболее близко расположенной к протону Н-10.

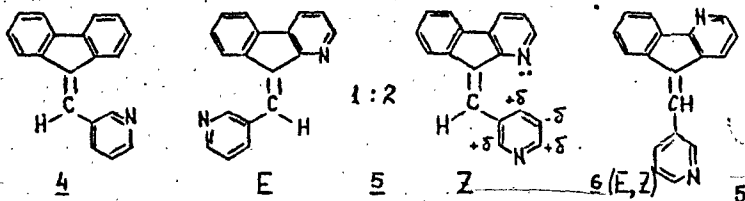
Значительное (на ~ 0,5 м.д.) экранирующее влияние у Z-изомера испытывает также протон Н-3' пиридильного радикала (действие НЭП азота азафлуоренового фрагмента).

Соотношение E-:Z-изомеров 9-( $\alpha$ -пиридилметил)-4-азафлуорена (3) - 1:2, т.е. при переходе к 4-азафлуорену преобладает Z-изомер. В отличие от ПМР спектров пары изомеров с 1-азафлуореновым фрагментом, в случае 4-азафлуорена у E-изомера протон Н-10 дает сигнал в более сильном поле (на  $\Delta\delta$  0,13 м.д.) чем у Z-изомера. Для идентификации изомеров могут быть использованы разности в сдвигах сигналов протонов Н-1 ( $\Delta\delta$  1,04 м.д.) и Н-8 ( $\Delta\delta$  0,73 м.д.) - для Z-изомера сигнал от Н-1 расположен при 9,02 м.д. (в более слабом поле), а сигнал от Н-8 - в более сильном поле (при 7,75 м.д.).

Таким образом, конденсация флуорена и азафлуоренов с 2-пиридинальдегидом протекает с количественным выходом. Соотношение E-:Z-изомеров в значительной степени зависит от положения атома азота в азафлуореновом фрагменте и изменяется от 4:1 в случае 1-азафлуорена до 1:2 в случае 4-азафлуорена. В спектрах ПМР соединений 1-3 химические сдвиги протонов при C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, а также C<sub>3'</sub> в случае 1-азафлуорена и протонов при C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub> и C<sub>3'</sub> для 4-азафлуорена являются характеристичными для установления конфигурации изомерных 9-пиридилметилазафлуоренов.

### 1.2. 9-( $\beta$ -пиридилметил)флуорен, 1-азафлуорен и 4-азафлуорен

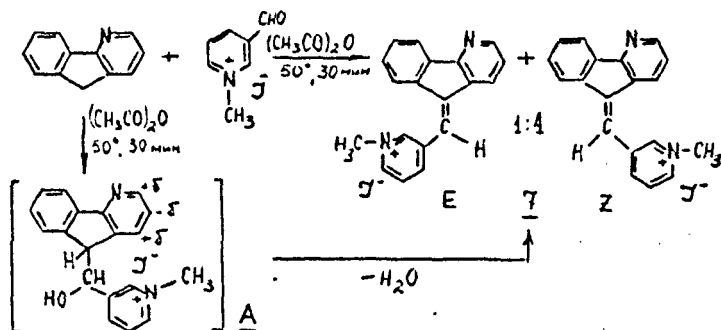
Конденсацией  $\beta$ -пиридинальдегида с флуореном, 1- и 4-азафлуоренами в аналогичных условиях синтезированы 9- $\beta$ -пиридилметилпроизводные (4-6). Соединения 4-5 выделены в индивидуальном виде.



Соотношение E- и Z-изомеров соединения **5** составило 1:2, т.е. при переходе от  $\alpha$ -пиридил- к  $\beta$ -пиридиметилон-I-азафлуоренам становится преобладающим образование Z-изомера, по-видимому, его стабилизация обусловлена взаимодействием НЭП атома азота флуоренового фрагмента с  $\pi$ -дефицитным пиридинильным радикалом, что отражается на слабепольном смещении сигналов Н-4' и Н-2' в область 9,16 м.д. и 9,25 м.д. соответственно (у E-изомера они находятся при 7,95 м.д. и 8,94 м.д.).

Изомеры соединения **6** охарактеризованы в виде смеси, т.к. они не разделены из-за одинаковой хроматографической подвижности. По данным спектра ПМР их соотношение составило 1:1 (установлено по измерениям интегральной интенсивности сигналов протонов 2, 2', 10 (см. таблицу).

В связи с невозможностью разделения Z- и E-изомеров соединения **6** мы провели конденсацию 4-азафлуорена с йодометилатом  $\beta$ -пиридинальдегида (уксусный ангидрид, 30 мин, 50°C), с целью выделения геометрических изомеров методом кристаллизации труднорастворимых четвертичных солей.



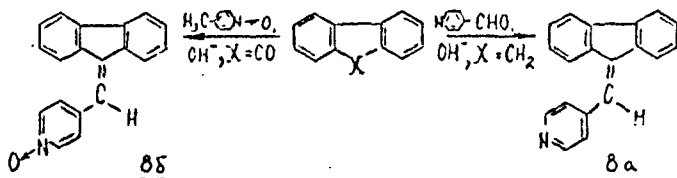
При охлаждении реакционной смеси быстро выпадал осадок индивидуального Z-изомера соединения **7** (выход 57%, желтый аморфный порошок, т.пл. 235–237°C). Затем из маточного раствора выпадала в осадок смесь двух изомеров, из которой механическим отбором был выделен с выходом 3% E-изомер – призматические кристаллы красноватого цвета, т.пл. 216–217°C. Соотношение изомеров E-:Z-изомеров – 1:4 (по данным спектра ПМР реакционной смеси). Стереоселективность этого превращения, по-видимому, связана с возможностью взаимодействия объемного аниона йода с двумя  $\pi$ -дефицитными пиридинильными фрагментами на



стадии промежуточного спирта A, стабилизируя таким образом Z-конфигурацию двух гетероциклов.

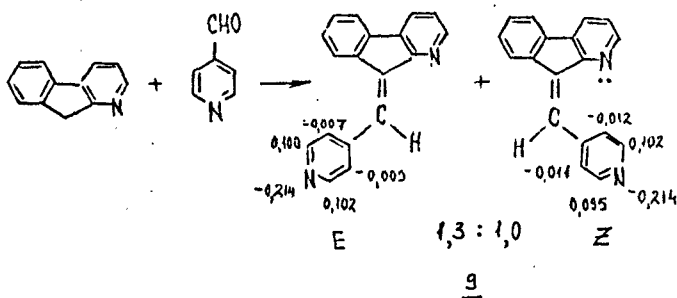
### 1.3. 9-( $\gamma$ -пиридилметил)флуорен, -1-азафлуорен и -4-азафлуорен

Синтез 9-( $\gamma$ -пиридилметил)флуорена (Ba) осуществлен аналогично предыдущим. Кроме того, получен его N-оксид (Bb) конденсацией флуоренона с N-оксидом  $\gamma$ -пиколина в щелочной среде. Их строение подтверждено спектрами ЯМР (см. таблицу). При переходе от свободного основания Ba к оксиду Bb резко сужается область химических сдвигов всех протонов. Сигнал от

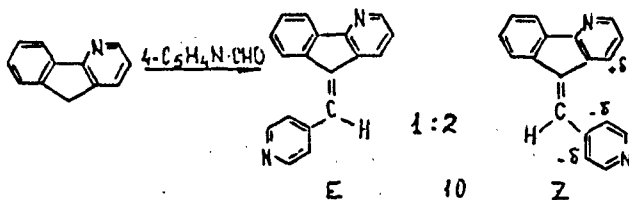


протонов 2' и 6' смещается в сильное поле на 0,38 м.д., а протона 2 - в слабое поле на 0,34 м.д. Протон Н-10 испытывает дезэкранирующее влияние N-оксидированного пиридинового ядра ( $\Delta\delta$  0,24 м.д.).

Конденсация 4-формилпиридина с 1-азафлуореноном происходит с предпочтительным образованием E-изомера - соотношение E:-Z-изомеров соединения 9 составило 1,3:1,0. Эти результаты свидетельствуют о преимущественном влиянии на соотношение изомеров распределения электронной плотности в пиридиновом фрагменте, что коррелирует с квантово-химическими расчетами.



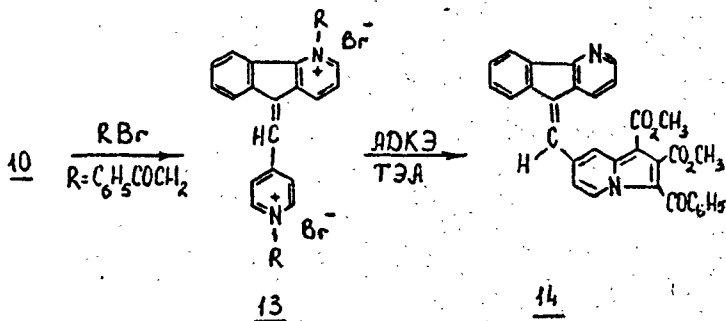
В случае синтеза аналогичного производного из 4-азафлуорена соотношение E-: Z-изомеров (10) составило 1:2, что также находится в соответствии с представлением о взаимодействии пиридинного радикала с атомом C<sub>1</sub> азафлуорена.



2. Кватернизация, окисление и бромирование 9-пиридил-метиленазафлуоренов. Синтез 1,2,3,4-тетраметоксикарбонил-8-(флуорилен-9-метил)-9aH-хинолзина и 1,2-диметоксикарбонил-3-бензоил-7-(4-азафлуорилен-9-метил)индолизина

При взаимодействии смеси изомеров соединения 9 (соотношение E-: Z-изомеров - 1,3:1) с одним эквивалентом CH<sub>3</sub>I кватернизация преимущественно происходит по атому азота пиридинного радикала. По данным спектра ПМР полученного йодометилата (соединение 11) соотношение E-: Z-изомеров - 1,4:1.

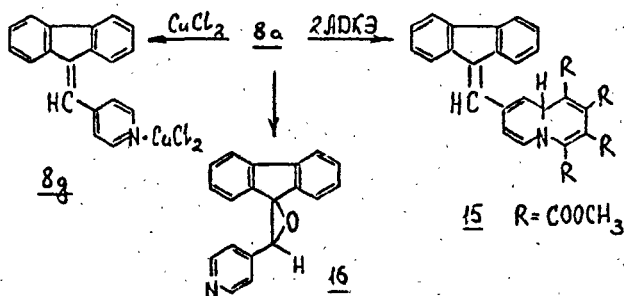
В случае использования двух эквивалентов йодистого метила (кватернизация 9) выделено бикватернизованное производное 12 (соотношение E-: Z-изомеров - 2:1). На основе пиридилметиленазафлуорена 10 получено дибромфенилацетилпроизводное 13, которое представляло интерес для изучения возможных направлений кон-



денсации с АДКЭ. Конденсация, проведенная с двумя эквивалентами АДКЭ, привела к продукту 1,3-циклоприсоединения (I4) одной молекулы АДКЭ по пиридиньному радикалу, выделенному с выходом 42,3%. По данным спектра ПМР он представляет собой смесь E-:Z-изомеров замещенного 9-(индолизин-7-ил)метиленазфлуорена в соотношении 1:2.

Кристаллизацией смеси изомеров с выходом 3,2% был выделен Z-изомер соединения I4.

Свободное основание соединения 8a в аналогичной конденсации с АДКЭ присоединяет две молекулы эфира, образуя замещенный 9-(хинолизин-8-ил)метиленазфлуорен I5 с выходом 39% (на вступивший в реакцию исходный 8a).

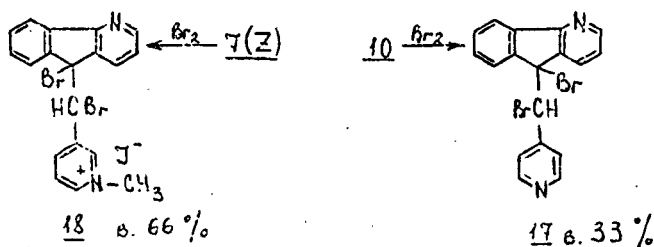


Показано, что  $\beta$ -пиридилметиленазфлуорен 8a легко образует координационное соединение по атому азота с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  в соотношении лиганд:Cu  $\text{Cl}_2$  1:1 с тремя молекулами воды во внешней сфере.

Проведено окисление соединения 8a кислородом воздуха в присутствии гидроксида натрия и гексаметиладифосфотриамида в спирте. Основным продуктом окисления является 3-( $\beta$ -пиридил)спиро[2,9]флуорен (I6), выделенный в кристаллическом виде с выходом 72% (т.пл. 105-106°C). В растворе он неустойчив и легко окисляется до флуоренона уже при кристаллизации из гексана. В его спектре ПМР протон Н-10 дает синглетный сигнал при 4,85 м. д. (в исходном 8a - при 7,62 м. д.).

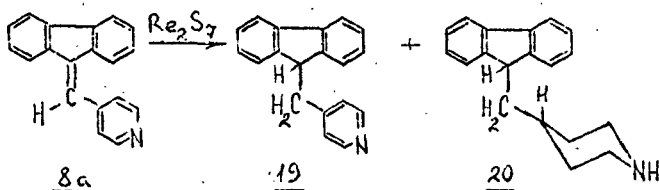
При бромировании смеси E-, E-изомеров 9-( $\beta$ -пиридилметиленазфлуорена (I0) бромом получен продукт присоединения по экзоциклической C=C связи фульвена с низким выходом (33%). В случае йодометилата 7(Z) выход аналогичного дибромпроизводного (I8) в два раза выше, что связано, по-видимому, с наличием

более сильного электроакцепторного заместителя, активирующе-го экзоциклическую С=С связь.



### 3. Синтез частично восстановленных производных 9-пиперидилметил(аза)флуоренов

При изучении гидрирования 9-пиколилиден(аза)флуоренов возможны восстановления пиридиновых фрагментов и экзоциклической С=С связи. Полученные при этом соединения содержали бы так называемую "магическую группу", которая присутствует в соединениях, обладающих психотропной активностью  $[(Ar)_2CH(CH_2)_nNRR']$ . Гидрирование проводили на гектасульфиде рения при  $P=130$  атм,  $T=250^\circ C$ ,  $\tau=4$  часа.

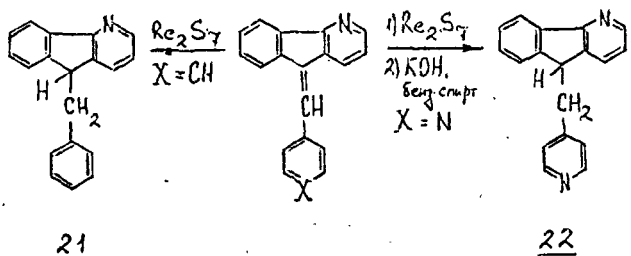


При восстановлении соединения 8a с высоким выходом (90%) получена смесь трех продуктов (по данным ТСХ).

Анализ масс-спектров и спектров ПМР показывает, что реакционная смесь содержит 9-( $\gamma$ -пиперидилметил)флуорен (19) и 9-( $\gamma$ -пиперидилметил)флуорен (20) в соотношении ( $\sim 2:1$ ) и продукт гидролиза - флуорен ( $\sim 10\%$ ). Присутствие в смеси частично гидрированного производного 19 свидетельствует о том, что исходное соединение 8a вначале координируется на активной поверхности катализатора своим фульвенским фрагментом, а не пиридильным радикалом. По-видимому, молекула 8a закрепляется на его кислотных центрах за счет частичных отрицательных зарядов на атомах углерода экзоциклической двойной связи. Расчеты ана-

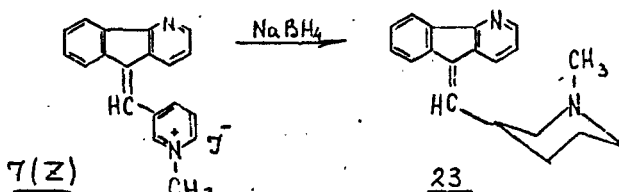
логичных систем подтверждают наведение подобных зарядов в первом возбужденном состоянии ( $\overset{\ominus}{\text{O}} \cdot \overset{\oplus}{\text{I}} - \overset{\ominus}{\text{O}} \cdot \overset{\oplus}{\text{I}} \text{R}$ ). После восстановления  $\text{C}_9=\text{C}_{10}$  связи происходит координация по НЭП атома азота и гидрирование пиридинного ядра.

При переходе к гидрированию аналогичных бензильден- и  $\gamma$ -пиридилметилпроизводных 4-азафлуорена образуются смеси различных веществ, из которых были выделены 9-бензил-4-азафлуорен (21, выход 20%) и 9-( $\gamma$ -пиридилметил)-4-азафлуорен (22, выход 10%). Соединение 22 было получено встречным синтезом - восстановле-



нием соединения 10 бензиловым спиртом в присутствии  $\text{KOH}$  (выход 66%).

О наличии системы  $\text{C}_9\text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_2$  в соединениях 19-22 свидетельствует присутствие в их спектрах ИМР триплетного сигнала при 4,2 м.д. (1H) и двух дуплет-дублетных сигналов в области ~3 м.д. (2H). В их масс-спектрах кроме пиков  $\text{M}^+$  имеются пики фрагмента  $[(\text{Het})\text{Ar} - \text{CH}_2]^+$  высокой интенсивности.



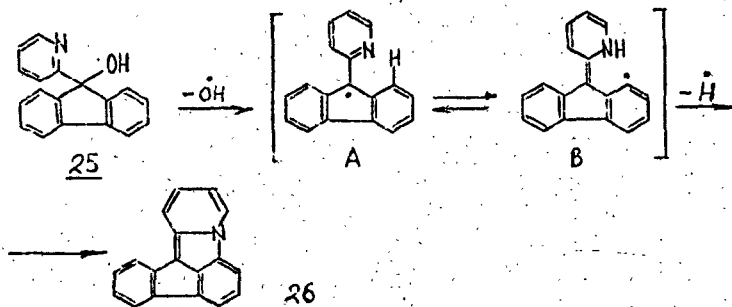
При восстановлении четвертичной соли 7 (Z -изомер натрий-боргидридом с высоким выходом получен 9-(1-метилпиперидинил)-3-метилден)-4-азафлуорен (23).

#### 4. Синтез флуорено [9,9а,1-а,в]индолизина

Учитывая результаты работ нашей лаборатории по синтезу конденсированных гетероциклических соединений путем каталитической дегидроциклизации соответствующим образом замещенных пиримидиновых оснований и других соединений на дегидрирующих катализаторах, нами была предпринята попытка осуществить дегидроциклизацию 9-( $\gamma$ -пириметилен)флуорена (8а) на катализаторе марки К-16 при температуре в зоне катализатора 650°C. Однако, предполагаемая дегидроциклизация не происходит. Из катализатора были выделены: исходное соединение 8а, флуорен (выход 33%) и ди(флуорен)иден-9,9') 24б (выход 5,4%).

В аналогичных условиях на катализаторе марки К-16 происходит дегидратация 9-гидрокси-9-( $\alpha$ -пиридил)флуорена (25). Из катализатора был выделен только флуоренон (выход 80%).

Дегидроциклизацию 9-гидрокси-9-( $\alpha$ -пиридил)флуорена 25 удалось осуществить на катализаторе № 380 ( $Al_2O_3$  - 89%,  $Cr_2O_3$  - 5%,  $K_2O$  - 1%), который разработан в ИОХ АН РФ д.х.н. Рштенцевой М. А. Реакция проводилась при 600°C. В результате были выделены: флуорен (25%), флуоренон (38,4%), флуорено [9,9а,1-а,в]индолизин 26 (выход 12,5%, кристаллы красного цвета с т.пл. 135-136°C).



По-видимому, на первой стадии происходит отщепление гидроксильного радикала с образованием структуры типа фульвена (A  $\rightleftharpoons$  B). Последний циклизуется, затем с элиминированием H.\*

\* Строение индолизина 26 подтверждается элементарным анализом и масс-спектром, в котором имеются пик  $M^+$  241 (1%) и пик иона  $[M-2H]^+$  с  $m/z$  239. В спектре ИМР выделяются уширенные сигналы пиридиновой части молекулы при 6,5, 6,95, 7,08 и 7,95 м.д. (E-3, H-1, H-2 и H-4 соответственно).

## 5. Биологическая активность синтезированных соединений

Из 40 синтезированных в работе веществ 8 изучены на пестицидную активность в НИИХСЭР. Установлено, что они инсектоакарицидной активностью не обладают. Результаты испытаний на фунгицидное действие свидетельствуют о перспективности поиска фунгицидов в ряду 9-пиридилметиленазафлуоренов.

### ВЫВОДЫ

1. Конденсацией азафлуоренов с формилпиридинами синтезирована серия 9-(пиридилметилена)азафлуоренов изомерных по положению атомов азота. На основании анализа спектров ПМР проведено отнесение индивидуальных геометрических изомеров к Z- или E-ряду и установлена зависимость их соотношения в реакционных смесях от положения атомов азота в исходных реагентах. Выявлены характеристические параметры спектров ПМР Z- и E-изомеров пиридилметиленазафлуоренов.

2. Изучен ряд химических превращений 9-пиридилметиленазафлуоренов: кватернизация по атомам азота, бромирование и окисление (по экзоциклической C=C связи), циклоприсоединение АДКЭ (по C=N связи пиридинового фрагмента).

3. Установлено, что при гидрировании над геттасульфидом рения первый моль водорода присоединяется по экзоциклической двойной связи фульбененового фрагмента. Последующему гидрированию подвергается пиридильное ядро. Натрийборгидрид восстанавливает полностью пиридиновое ядро в случае 9-[(N-метилпиридиний-3-ил-йодид)метилена]-4-азафлуорена.

4. Изучены превращения 9-(γ-пиридилметилена)флуорена и 9-(α-пиридил)флуоренола при 600-650°C в присутствии катализаторов скисного типа K-I6 и № 380. При этом получен <sup>флуоренол</sup> 9,9a,1-a,в]-индолизин, относящийся к новой гетероциклической системе.

5. Испытаны 8 соединений на пестицидную активность. Выявлено, что все они обладают средней фунгицидной активностью в опытах *in vitro*.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Н.М.Колядина, П.И.Захаров "Синтез и масс-спектрометрическое изучение I(4)-аза-9-[пиридил-3'(4')-метилден]-флуоренов // В сб.: "Материалы XI конференции молодых ученых УДН". - 11-12 апр. 1988. - М., Изд-во УДН, 1988. - Ч. I. - С. 130-134. Дел. в

ВИАТИ № 5304-588 от 01.07.88.

2. П.И.Захаров, А.А.Устенко, Н.М.Колядина, А.Т.Солдатенков, Н.С.Простаков "Квантово-химическая интерпретация молекулярной перегруппировки при диссоциативной ионизации 9-пиколилиден-1-азафлуоренов". // В сб. материалов "II конференция научно-учебного центра физико-химических методов исследования" 21-24 февр. 1989.-М., УДН, 1989.-С.147.

3. Н.М.Колядина, Л.А.Муругова "Электронные спектры поглощения 9-арилиден(пиколилиден)азафлуоренов". // В сб. Тезисы докладов Республиканской научной конференции "Достижения молодых химиков - народному хозяйству" 24-26 мая 1989.-Вильнюс, 1989.-С.93-94.

4. Н.М.Колядина, А.Т.Солдатенков "Некоторые превращения 9-пиколилиден(азо)флуоренов" // В сб. "Тезисы докладов XXVI научной конференции факультета физико-математических и естественных наук" 14-19 мая 1990.- М., Изд-во УДН, 1990.-С.131.

5. Б.Э.Зайцев, Н.М.Колядина "Синтез, строение и физико-химические свойства координационного соединения 9-( $\chi$ -пиколилиден)флуорена с хлоридом меди (II)". // В сб. "Тезисы докладов XXVI научной конференции факультета физико-математических и естественных наук" 14-19 мая 1990.-М., Изд-во УДН, 1990.-С.142.

6. Н.М.Колядина, С.А.Солдатова, М.А.Ряшенцева "Восстановление и циклизация 9-пиридил(пиколилиден) производных (аза)флуоренов". // В сб. "Тезисы докладов XXVII научной конференции факультета физико-математических и естественных наук" 18-23 мая 1992.-М., Изд-во УДН, 1992.- Ч.III.-С.38.

*JK*