

В. П. Андреев, А. В. Рыжаков, С. В. Теканова

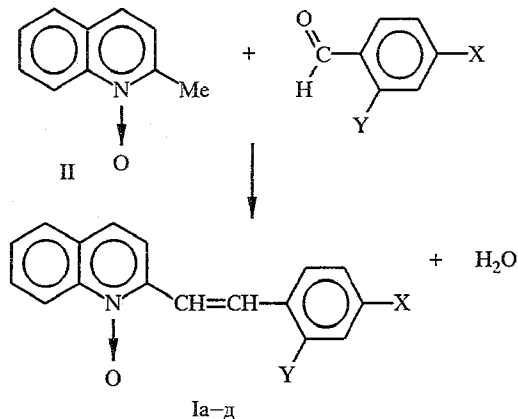
## СТИРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-ОКСИДА ХИНОЛИНА

Разработан новый метод синтеза не известных ранее стирильных производных N-оксида хинолина. Методом электронной спектроскопии показано существование процессов внутримолекулярного переноса заряда в этих соединениях.

Как известно, пиколины, содержащие в ароматическом кольце метильную группу в положениях 2 или 4, конденсируются с ароматическими альдегидами, образуя стирильные производные. Наличие в гетероцикле N-оксидной группы и, особенно, положительно заряженного атома азота, обладающих акцепторными свойствами, облегчает протекание реакции [1].

Интерес к стирильным производным N-оксида хинолина вызван несколькими причинами: отсутствием литературных данных о них, возможностью исследования процессов внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) в соединениях с длинной цепью сопряжения и их потенциальной биологической активностью (многие аналоги пиридинового ряда ею обладают, например [2, 3]).

Мы получили ряд ранее не известных соединений, содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы, по методике, описанной для N-оксидов 2- и 4-пиколинов [4] (табл. 1, метод А):



Описанный в литературе синтез включает кипячение N-оксидов с ароматическими альдегидами в 10% растворе метилата калия в абсолютном метаноле в атмосфере азота в течение 3 ч.

Следует отметить, что реакция ароматических альдегидов с N-оксидом 2-метилхинолина (II) в указанных выше условиях протекает немного быстрее (1,5...2 ч) и дает более высокие выходы, чем в случае N-оксидов 2- и 4-метилпиридинов [4]. Низкий выход N-оксида Id (14%), по-видимому, обусловлен протеканием побочных реакций с участием бензальдегида (например, реакция диспропорционирования). Данный способ не может быть использован для получения N-оксида Ia (X = NO<sub>2</sub>, Y = H), так как в указанных условиях он подвергается дальнейшим превращениям. Этот факт подтверждается тем, что соединение Ia, полученное методом Б (см. экспериментальную часть), разрушается при кипячении в 10% метаноле.

Стирильные производные N-оксидов хинолина

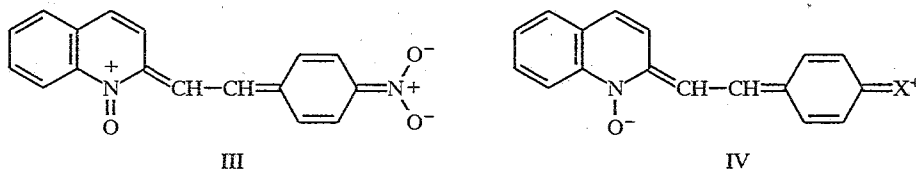
Соединение	X	Y	Т <sub>пл.</sub> , °С	Выход, %	
				метод А	метод Б
Ia	NO <sub>2</sub>	H	231...232	—	67
Iб	OCH <sub>3</sub>	H	142...143	78	62
Iв*	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	112...113	88	68
Iг	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	218...219	83	68
Ид	H	H	116...118	14	60

\* Состав соединения Iв описывается формулой C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> × H<sub>2</sub>O, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и ИК спектроскопии (табл. 2).

Нам удалось существенно упростить метод получения стирильных производных N-оксидов хинолина (метод Б), используя в качестве катализатора KOH (60 °С, 0,5...3 ч, абсолютный этанол) (табл. 1). Этим способом можно синтезировать стирильные производные только N-оксидов хинолина (менее реакционноспособный N-оксид 4-метилпиридина дает продукты конденсации с низкими выходами).

Соединения Ia—д окрашены в желто-оранжевый цвет. В их электронных спектрах в области 2 (табл. 2, λ >300 нм) наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос поглощения и усложнение спектров по сравнению с N-оксидом 2-метилхинолина (II) как в этаноле, так и в хлороформе. В последнем случае красное смещение несколько сильнее, что согласуется с литературными данными о его зависимости от полярности растворителя [5].

Как известно, N-оксидная группа может являться как донором, так и акцептором электронов в зависимости от природы заместителей, находящихся с ней в прямом резонансном сопряжении. Ранее мы показали [6, 7], что в этих случаях происходит длинноволновое смещение в электронных спектрах N-оксидов, обусловленное процессами ВПЗ благодаря возможности существования полярных «хиноидных» резонансных структур типа III для соединения Ia (N-оксидная группа — электронодонор) и IV для соединений Iб,г (N-оксидная группа — электроноакцептор) с длинной цепью сопряжения:



IV X = OMe, NMe<sub>2</sub>

Несомненно, в случае N-оксидов Ia—г на положении и интенсивности максимумов полос поглощения при сравнении с N-оксидом 2-метилхинолина (II) сказывается и удлинение цепи сопряжения за счет стирильного фрагмента. Однако сопоставление электронных спектров замещенных в положении 4 бензольного кольца соединений Ia—г с незамещенным аналогом Id позволяет, на наш взгляд, однозначно отделить эту составляющую от тех, которые вызваны процессами ВПЗ за счет прямого резонансного сопряжения заместителей с группой N—O.

## Инфракрасные и электронные спектры N-оксидов 2-метилхинолина и стирильных производных хинолина

Соединение	Полосы поглощения в ИК спектрах, см <sup>-1</sup>	Растворитель	Электронные спектры, $\lambda_{\max}$ (нм), lg $\epsilon$	
			область 1	область 2
Ia*	1700, 1650, 1600, 1560, 1518, 1345, 1275, 1245, 1200, 1175	Этанол	202, 235, 270	315 пл., 330, 390
		Хлороформ	248, 268, 282	329, 343, 400
Iб	1600, 1560, 1510, 1360, 1290, 1260, 1240, 1200, 1175	Этанол	202(4,09), 222(4,04), 247(4,14)	311 пл.(4,31), 320(4,34), 377(4,35)
		Хлороформ	242(4,27), 248 пл.	316 пл., 326(4,56), 379(4,41)
Iв	3400, 1610, 1570, 1510, 1345, 1305, 1280, 1210, 1170	Этанол	203(4,29), 238(4,18), 262 пл.(4,01)	306(4,14), 322(4,14), 391(4,26)
Iг	1700, 1590, 1570, 1560, 1540, 1520, 1345, 1295, 1240, 1190, 1170	Этанол	198(4,47), 228(4,22), 268(4,18)	308 пл., 338(4,06), 420(4,41)
		Хлороформ	240 пл., 272(4,30)	309пл., 346(4,36), 430(4,59)
Iд	1650, 1635, 1560, 1520, 1360, 1280, 1245, 1210, 1130, 1095	Этанол	202(4,26), 208 пл., 237(4,23), 247 пл.	300(4,54), 308(4,55), 350 пл.(4,35), 360(4,16)
		Хлороформ	243(4,26)	302 пл., 311(4,62), 352 пл.(4,28), 365(4,32)
II	—	Этанол	213 пл., 230 пл., 237(4,60)	319(3,79), 328 пл.
		Хлороформ	—	330(3,83), 341(3,82)

\* Из-за малой растворимости соединения Ia во всех доступных органических растворителях lg  $\epsilon$  определить не удалось.

Следует отметить, что у всех синтезированных нами стирильных производных в электронных спектрах наблюдается красный сдвиг полос с наибольшей длиной волны в сравнении с соответствующей полосой соединения Iд при одновременном увеличении коэффициентов экстинкции. Усиление батохромного сдвига в ряду соединений Iб—г, очевидно, соответствует увеличению электронодонорных свойств заместителей, находящихся в бензольном кольце.

В ИК спектрах стирильных производных N-оксида хинолина Ia—г присутствуют полосы поглощения в области 1295...1275 см<sup>-1</sup>, характерные для группы N → O. Сильные полосы поглощения для N-оксида Ia при 1518 и 1345 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей N—O нитрогруппы, что находится в согласии с данными для большинства ароматических нитросоединений [8] (табл. 2).

Результаты данной работы свидетельствуют, что конденсация N-оксида 2-метилхинолина с ароматическими альдегидами протекает легче, чем с N-оксидами 2- и 4-пиколинов, что позволило разработать простую методику ее проведения. В дальнейшем в продолжение наших работ по изучению донорно-акцепторного взаимодействия в ряду ароматических N-оксидов мы предполагаем исследовать комплексобразование стирильных производных N-оксидов хинолина с различными типами электроноакцепторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ в вазелиновом масле записаны на приборе UR-20, а электронные — на спектрофотометре Spccord UV-vis в 96% этаноле или в  $\text{CHCl}_3$ . Хлороформ промывали водой, сушили безводным  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перегоняли. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей хлороформ—этанол, 10 : 1, проявление в УФ свете и парами йода.

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

**N-Оксид 2-(4-диметиламиностирил)хинолина (Iг).** А. Смесь 0,318 г (2 ммоль) N-оксида 2-метилхинолина и 0,418 г (2,8 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида в 1,5 мл 10% раствора метилата калия в абсолютном метаноле кипятят 2,5 ч в атмосфере азота. Спирт удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром (3 × 2 мл), водой (3 × 2 мл) и сушат на воздухе. Получают 0,51 г (83%) соединения Iг.  $T_{\text{пл}}$  218...219 °C (из водного этанола).

N-Оксиды Iб, в, д по методу А получают аналогично (табл. 1).

**N-Оксид 2-(4-нитростирил)хинолина (Iа).** Б. Смесь 0,159 г (1 ммоль) N-оксида 2-метилхинолина и 0,224 г (1,4 ммоль) 4-нитробензальдегида в 1,5 мл 10% раствора КОН в абсолютном этаноле нагревают 2 ч при 60 °C. Спирт удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром (3 × 3 мл), водой (3 × 3 мл), кипятят 1...2 мин в 2 мл ацетонитрила, осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 0,39 г (67%) соединения Iа.  $T_{\text{пл}}$  231...232 °C.

N-Оксиды Iб—д по методу Б получают аналогично.

*Авторы выражают признательность научному фонду Сороса International Science Foundation за финансовую поддержку работы (грант N XF000).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А. Н., Мушкало Л. К. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 2087.
2. Taylor E. S., Croveti A. J. // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 850.
3. Пат. 41386 Яп. / Симоги Э., Кавадзаки Т., Инмару Д., Осака Й. // РЖХ. — 1972. — 11Н253П.
4. Brink S. v. d. M., Jager P. I. // Tydskr. natuurwet. — 1963. — Vol. 3. — P. 74.
5. Свердлов О. В. // Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — С. 37, 224.
6. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1652.
7. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1087.
8. Bellami L. J. // The Infrared Spectra of Complex Molecules. — Chaptman and Hall, London, 1975. — Vol. 1. — P. 335.