

А. В. Рыжаков, Л. Л. Родина<sup>а</sup>**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ОКСИДА 4-АЗИДОХИНОЛИНА  
С ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

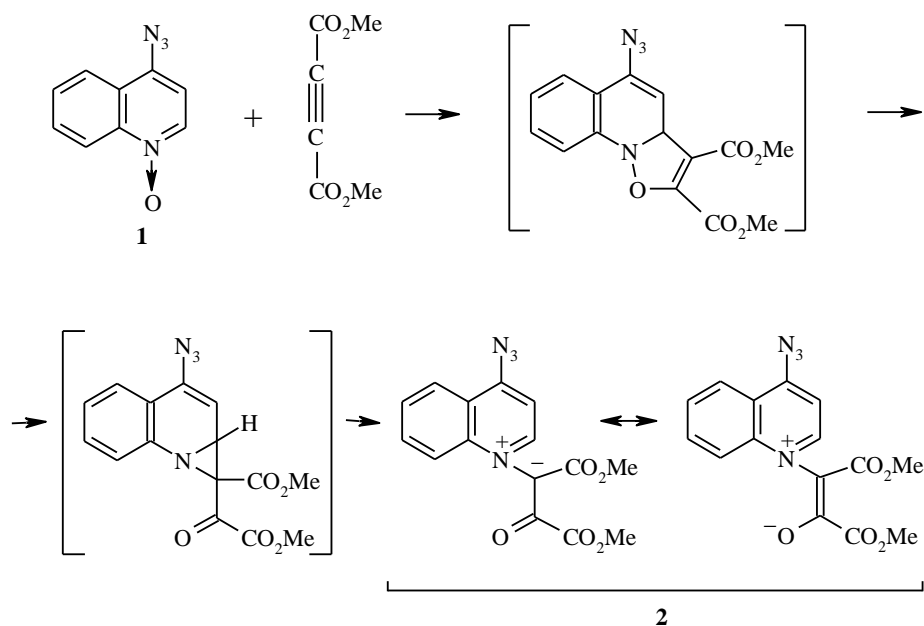
Взаимодействие N-оксида 4-азидохинолина с диметиловым эфиром ацетилендикарбонической кислоты протекает по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения по N-оксидной, а не по азидной группе.

**Ключевые слова:** гетероароматические N-оксиды, N-илиды, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Ароматические N-оксиды являются аналогами 1,3-диполей – нитронов – и способны вступать в реакции циклоприсоединения с непредельными соединениями [1, 2]. Однако поскольку диполь N-оксидов частично включен в ароматическую систему, которая нарушается при образовании новых связей, первичные [3+2]-циклоаддукты самопроизвольно перегруппировываются в более стабильные ароматические соединения. Кроме того, принято считать, что гетероароматические N-оксиды менее активны в рассматриваемых процессах, чем нитроны, а также другие ациклические 1,3-диполи – азиды, алифатические диазосоединения, нитрилоксиды и др. При этом в литературе отсутствуют сведения о реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения гетероароматических N-оксидов, содержащих в своем составе другие 1,3-диполи, кроме N-оксидной группы.

В настоящей работе мы осуществили взаимодействие N-оксида 4-азидохинолина (**1**) с типичным диполярофилом – диметиловым эфиром ацетилендикарбонической кислоты – и при этом получили неожиданный результат: присоединение диэфира происходило по N-оксидной группе азиды **1**, несмотря на наличие в последнем активного ациклического диполя – азидной группы.

Структура образовавшегося  $\alpha$ -[N-(4-азидохинолиний)]- $\alpha,\beta$ -бисметоксикарбонил- $\beta$ -оксоэтилилида (**2**) подтверждена данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. В ИК спектре бетаина **2** присутствует очень сильная полоса асимметрических валентных колебаний азидной группы при 2105 см<sup>-1</sup>, а также более слабая полоса симметричных валентных колебаний этой группы при 1310 см<sup>-1</sup>. В то же время, в спектрах отсутствует сильная полоса поглощения группы N→O при 1292 см<sup>-1</sup>, которая наблюдается у исходного N-оксида **1**. Кроме того, в ИК спектре бетаина **2** обнаруживаются полосы поглощения двойной связи C=C при 1620 и связей C=O при 1723 и 1685 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются сигналы всех 6 ароматических протонов и 6 протонов метильных групп.



Исходный N-оксид **1** синтезирован с выходом около 80% по разработанной нами новой простой методике: 4-нитрохинолин обрабатывался азидом натрия в темноте в течение 2–3 сут при комнатной температуре.

Ранее соединение **1** получали с выходом 45% из N-оксида 4-хлорхинолина и азид натрия при температуре 115–125 °С в запаянной ампуле [3]. Исходный N-оксид 4-хлорхинолина, в свою очередь, синтезировали из N-оксида 4-нитрохинолина и ацетилхлорида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker AM-500 (500 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель – ДМСО- $d_6$ , ИК спектры 1–2% растворов веществ в хлороформе сняты на спектрометре UR-20, а УФ спектры растворов веществ в 96% этаноле – на спектрофотометре Specord UV-vis. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ в системе хлороформ–этанол, 10 : 1.

**N-Оксид 4-азидохинолина (1).** К раствору 0.38 г (2 ммоль) N-оксида 4-нитрохинолина в 3 мл диоксана добавляют раствор 0.14 г (2.2 ммоль) азид натрия в 1 мл воды и несколько капель этанола. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в темноте в течение 2–3 сут (контроль по ТСХ). Растворители упаривают в вакууме, к остатку добавляют 2 мл воды и продукт **1** экстрагируют хлороформом (2 × 5 мл). Экстракт сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , хлороформ упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из ацетона. Получают 0.30 г (80.6%) продукта **1**, т. пл. 140–142 °С (с разл.) (т. пл. 141–142 °С (с разл.) [3]), светочувствителен. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2093 (асим. вал.  $\text{N}_3$ ), 1292 (N→O), 1318 (сим. вал.  $\text{N}_3$ ). Электронный спектр:  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 233 (4.31), 258 (3.96), 355 (3.88).

**$\alpha$ -[N-(4-Азидохинолиний)]- $\alpha,\beta$ -бисметоксикарбонил- $\beta$ -оксоэтилид (2).** К раствору 0.093 г (0.5 ммоль) N-оксида **1** в 2 мл хлороформа добавляют 0.071 г (0.5 ммоль) диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре в темноте 3–5 ч до полного исчезновения N-оксида **1** (по ТСХ). Растворитель отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 0.13 г (79.3%) продукта **2**, светло-желтое порошкообразное вещество, т. пл. 171–172 °С (с разл.). Спектр

ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 9.05 (1H, д,  $J = 7.8$ , 2-H); 8.55 (1H, д,  $J = 7.8$ , 8-H); 8.43 (1H, д,  $J = 7.8$ , 5-H); 8.12 (1H, м, 7-H); 7.92 (1H, м, 2-H); 7.15 (1H, д,  $J = 7.8$ , 3-H); 3.96 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.78 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2105 (асим. вал.  $\text{N}_3$ ), 1723, 1685 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1310 (сим. вал.  $\text{N}_3$ ). Электронный спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 213 (4.20), 241 (4.32), 260 (4.14), 293 (3.93), 330 (3.85), 400 (3.65). Найдено, %: С 54.50; N 17.15.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 54.88; N 17.07.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Рыжаков, Л. Л. Родина, *ХГС*, 579 (1992).
2. M. Yoshida, Y. Ishiguro, T. Yamamori, M. Aoyama, T. Endo, H. Noda, K. Funakoshi, S. Saeki, M. Hamana, *Heterocycles*, **12**, 167 (1979).
3. T. Itai, S. Kamiya, *Chem. Pharm. Bull.*, **9**, 87 (1961).

*Карельский научный центр РАН,  
Петрозаводск 185003, Россия  
e-mail: vinogradova@nwpi.karelia.ru*

*Поступило в редакцию 05.06.2000*

*<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный  
университет, Санкт-Петербург 198902,  
Россия*