

УДК 547.269:547.831.6

## ОБРАЗОВАНИЕ АНИОННЫХ СПИРО- $\sigma$ -КОМПЛЕКСОВ МЕЙЗЕНГЕЙМЕРА В СИСТЕМЕ 5,7-ДИНИТРОХИНОЛИНА

Н. Л. ХИЛКОВА, В. Н. КНЯЗЕВ, Н. С. ПАТАЛАХА, В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Впервые в ряду 5,7-динитрохинолина получены анионные спиро- $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера с 1,3-диоксолановым, 1,3-дитиолановым и 1,3-оксатиолановым спироциклами. Приведены их ПМР, ИК- и электронные спектры, определены константы устойчивости первых двух.

Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера [6, 7, 13, 14] часто используются как адекватные модели элементарных стадий реакций активированного ароматического нуклеофильного замещения, протекающих по механизму  $S_NAg$ . Из  $\sigma$ -комплексов спироциклического типа (схема 1) наиболее широко известны комплексы, электронодефицитным фрагментом которых является система 2,4,6-тринитробензола (А), значительно менее изучены комплексы 2,4-динитронафталина (Б), в ряду гетероциклических соединений известны лишь отдельные представители спиро- $\sigma$ -комплексов [5—7, 13, 14]. В то же время варьирование заместителей, а в общем случае и структуры электронодефицитного фрагмента позволяет лучше понять факторы, влияющие на образование и разложение комп-

лексов Мейзенгеймера и, следовательно, механизм  $S_NAg$  реакций.

Известно, что замена одной из орто-нитрогрупп в комплексах типа (А) на аннелированное бензольное кольцо — комплексы типа (Б) — приводит к снижению стабильности последних [9, 14]. Однако электронодефицитный характер динитронафталиновой системы, очевидно, можно изменить, например, вводя в аннелированное бензольное кольцо азагруппу. Такой подход был реализован в настоящей работе, в которой на примере системы 5,7-динитрохинолина были изучены принципиальная возможность образования анионных спирокомплексов типа (В), их стабильность и реакционная способность в сравнении с соответствующими характеристиками у аналогичных комплексов типа (А) и (Б).

Синтез исходных модельных со-

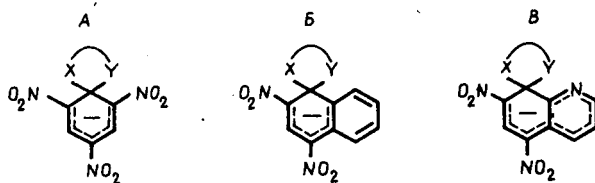


Схема 1.

единений (Ia—в) осуществлен путем взаимодействия 5,7-динитро-8-хлорхинолина с соответственно этиленгликолем, 1,2-этандитиолом и 2-меркаптоэтанолом в присутствии основания (схема 2).

Строение полученных соединений (I a—в) подтверждено их ПМР, ИК- и электронными спектрами, а также результатами элементного анализа. Во всех случаях при добавлении к исходным соединениям (I a—в) основания (:B) появляется интенсивное красное окрашивание, а в спектрах происходят резкие изменения, свидетельствующие об образовании соответствующих анионных спиро-σ-комплексов Мейзенгеймера (схема 3, II a—в).

Так, в ПМР-спектре соединения (I a) (ацетон-d<sub>6</sub>) наблюдается уширенный сигнал в области 4,5 м. д. протона гидроксильной группы, а протоны этиленового фрагмента дают 2 триплета — при 4,92 м. д. (AgOCH<sub>2</sub>) и 3,96 м. д. (CH<sub>2</sub>OH). При добавлении в ампулу ЯМР триэтиламина в спектре исчезает сигнал протона группы OH,

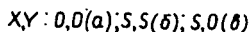
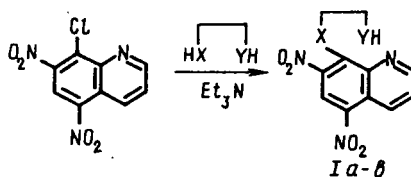


Схема 2.

этиленовые протоны образуют типичный симметричный мультиплет системы AA'BB' с центром при 4,46 м. д. Для протонов нитроароматического ядра характерны следующие изменения значений химических сдвигов: синглет протона H<sup>6</sup> смещается в слабые поля на 0,27 м. д., положение сигнала протона H<sup>4</sup> остается практически прежним и в сильные поля значительно смещаются сигналы протонов H<sup>2</sup> и H<sup>3</sup> (на 0,72 м. д. каждый). Аналогичные изменения происходят в спектрах соединения (I a) и выделенного в виде K<sup>+</sup>-соли спирокомплекса (II a), снятых в ДМСО-d<sub>6</sub>.

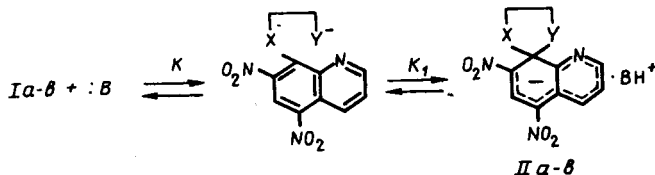


Схема 3.

В ИК-спектре этой соли в отличие от спектра исходного соединения (I а) наблюдается значительный сдвиг в область низких частот антисимметричных (с 1526 до 1420  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричных (с 1338 до 1160  $\text{см}^{-1}$ ) валентных колебаний нитрогрупп, причем последняя полоса поглощения очень широкая ( $\Delta_{\nu 1/2}$  100  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивная. Такой сдвиг характерен для нитрогрупп, несущих частичный отрицательный заряд аниона [1, 2].

В электронном спектре комплекса (II а) по сравнению со спектром исходного соединения (I а) появляются 2 интенсивные полосы поглощения — в области 350 и 490 нм (ацетонитрил), причем первая из них расщеплена на 2 составляющие.

Аналогично изменяются спектральные характеристики в системах (I б) — (II б), (I в) — (II в), и в целом они близки изменениям в спектрах производных 2, 4-динитронафталина при образовании анионных  $\sigma$ -комплексов [6, 8].

Можно было ожидать, что влияние активирующей азагруппы в большей степени скажется на относительной стабильности спирокомплексов типа (В) по сравнению с аналогичными комплексами типа (А) и (Б). Чтобы убедиться в этом, мы измерили равновесную константу  $KK_1$  (схема 3) образования спирокомплексов (II а, б) спектрофотометрически в воде при  $t=25^\circ\text{C}$ , используя известное уравнение  $KK_1 = (D_i - D_o) a_{\text{H}^+} / (D_\infty - D_i) K_w$ , где  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов водорода;  $D_i$ ,  $D_\infty$  и  $D_o$  — оптическая плотность раствора соответственно при  $i$ -значении  $a_{\text{H}^+}$ , в условиях полного превращения исходного субстрата в спирокомплекс, исходного соединения;  $K_w$  — ионное произведение воды (равное  $2 \cdot 10^{-14}$  при ионной силе 0,5 моль).

Полученные нами значения  $KK_1$  для спирокомплексов (II а, б) равны соответственно  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$  и  $(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^9$  л·моль $^{-1}$ . Интересно сопоставить эти значения с известными для аналогичных спирокомплексов в ряду 2, 4, 6-тринитробензола (А) и 2, 4-динитронафталина (Б). Для спирокомплексов с 1, 3-диоксолановым кольцом соответствующие значения  $KK_1$  равны  $3,6 \cdot 10^7$  и  $3 \cdot 10^4$  л·моль $^{-1}$  [9], т. е. замена орто-нитрогруппы на аннелированное бензольное кольцо снижает стабильность комплекса в 1000 раз, тогда как стабильность комплекса (II а) по сравнению с таковой комплекса (А) снижается всего в 20 раз. Из комплексов с 1,3-дителиановым кольцом известны только комплекс типа (А) [4, 10, 12], и значение его константы  $KK_1$  равно  $2 \cdot 10^9$  л·моль $^{-1}$  [10], что в 2,3 раза меньше полученного нами значения  $KK_1$  для комплекса (II б). Следовательно, для комплексов типа (В) стабилизирующее влияние указанным образом аннелированного пиридинового цикла приблизительно такое же, как орто-нитрогруппы в комплексах типа (А).

Образование спирокомплекса (II в) зафиксировано в растворе методами ПМР и электронной спектроскопии при добавлении к исходному соединению (I в) основания. По данным электронной спектроскопии, комплекс (II в) практически количественно образуется в ДМСО при использовании в качестве основания трет-бутилата калия, но в ацетонитриле при добавлении более слабого основания триэтиламина только около 30 % исходного соединения (I в) сразу превращается в спирокомплекс (II в). Аналогичная картина наблюдается и в системе (I а) — (II а), тогда как комплекс (II б) в последнем случае образуется коли-

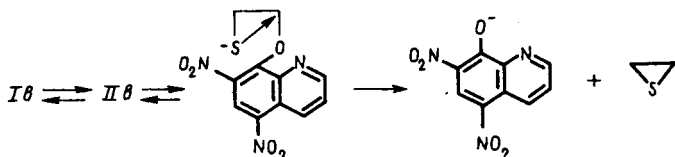


Схема 4.

чественно. Очевидной причиной этого являются более низкая кислотность спиртов (I а, в), нежели меркаптана (I б), и, по-видимому, меньшая стабильность комплекса (II в) по сравнению со стабильностью комплексов (II а, б). Такие данные, например, были получены при изучении аналогичных спирокомплексов в ряду 2,4,6-тринитробензола [3, 4, 10, 12].

Для комплекса (II в) характерна, кроме того, достаточно быстро протекающая известная реакция [3, 4, 10—12] (схема 4) внутримолекулярного нуклеофильного вытеснения высокостабилизированных полинитроарилокси-ионов нуклеофильной серой, включающая предварительную перегруппировку Смайлса [15].

Образование в продуктах разложения спирокомплекса (II в) 5,7-динитро-8-оксихинолина доказано методами ПМР, ИК- и электронной спектроскопии идентификацией с заведомым образцом. Методом ПМР также зафиксировано образование тирана.

#### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе Bruker WM-250, электронные спектры — на спектрофотометре Spesord M40, ИК-спектры в таблетках KBr — на спектрофотометре Perkin-Elmer 577.

Спектрофотометрические измерения равновесных констант образо-

вания спирокомплексов (II а, б) проводили на приборе Spesord M40 с термостазируемой ячейкой при толщине слоя 1 см, активность ионов водорода измеряли на универсальном ионметре ЭВ-74 при температуре  $25 \pm 0,5$  °С. Растворы готовили по следующей методике: навеску исходного соединения (I а, б) растворяли в 10 мл ацетонитрила и 0,5 мл этого раствора разбавляли 30 мл 0,5 М водного раствора KCl; определенное значение  $p_{H+}$  получали при добавлении концентрированных водных растворов KOH или HCl. Концентрация рабочих растворов соединений (I а, б) составляла соответственно 4,35 и  $4,60 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Оптическую плотность растворов измеряли по длинноволновому максимуму. Доверительный интервал среднего значения  $KK_1$  вычисляли при вероятности  $P=0,95$ . Ниже приводятся значения  $D_i$  при соответствующих значениях  $p_{H+}$  (в скобках): II а — 0,001 ( $D_0$ ) (3,64); 0,104 (6,48); 0,118 (6,57); 0,424 (7,36); 0,513 (7,51); 0,710 (7,96); 0,771 (8,26); 0,931 ( $D_\infty$ ) (10,29). II б — 0,090 ( $D_0$ ) (2,01); 0,245 (3,95); 0,269 (4,02); 0,301 (4,15); 0,338 (4,31); 0,386 (4,49); 0,439 (4,75); 0,527 ( $D_\infty$ ) (5,43).

8 - (2-гидроксиэтокси) - 5, 7-динитрохинолин (I а). К раствору 4,4 ммольа этиленгликоля натрия в 7 мл свежеперегнанного этиленгликоля в токе аргона при перемешивании добавляли рас-

твор 2 ммоль 5,7-динитро-8-хлорхинолина в 10 мл ДМСО и нагревали 1 ч при 100 °С. После охлаждения реакционную смесь выливали при перемешивании в 50 мл подкисленной (0,5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$ . Бензолом элюировали хроматографически подвижные примеси, смесью бензол — ацетон (8:1) — продукт реакции. После удаления растворителей получили 0,4 г (73 %) соединения (I а), т. пл. 89—90 °С (этилацетат — гексан, 2:1). ПМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д., КССВ, Гц): 9,17 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 7,97 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 8,99 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,91 с (1H, H<sup>6</sup>); 4,83 т (2H,  $\text{ArSCH}_2$ ); 3,77 т (2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4,4 уш. с (1H, OH);  $j_{2,3}$  4,3;  $j_{3,4}$  9,0;  $j_{2,4}$  1,5;  $j_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  5,0. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3450 (OH); 1526 и 1338 ( $\text{NO}_2$ ). Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg  $\epsilon$ ): 227 (4,32), 253 пл. (4,09), 313 пл. (3,90). Найдено, %: С 47,57; Н 3,42; N 15,79.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 47,32; Н 3,25; N 15,05.

8 - (2-меркаптоэтилтио) - 5, 7-динитрохинолин (I б). К раствору смеси 2 ммоль этандитиола и 4 ммоль триэтиламина в 30 мл абсолютного эфира при перемешивании постепенно добавляли раствор 1 ммоль 5, 7-динитро-8-хлорхинолина в 10 мл абсолютно-го бензола. Через 15 мин образовавшийся осадок темно-красного цвета отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром и высушивали. Осадок порциями при перемешивании вносили в смесь 20 мл воды и 1 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и через 10 мин продукт в виде осадка желтого цвета отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Получено 0,26 г (84 %) соединения (I б), т. пл. 93 °С с разложением. Получен-

ное соединение (I б) хроматографически чистое, при перекристаллизации из кипящей смеси этилацетата с гексаном разлагается. ПМР-спектр (ац- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д., КССВ, Гц): 9,29 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 8,02 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 9,06 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,81 с (1H, H<sup>6</sup>); 3,68 т (2H,  $\text{ArSCH}_2$ ); 2,69 д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{SH}$ ); 1,99 т (1H, SH);  $j_{2,3}$  4,1;  $j_{3,4}$  8,8;  $j_{2,4}$  1,4;  $j_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  7,3;  $j_{\text{CH}_2\text{SH}}$  8,5. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1513 и 1333 ( $\text{NO}_2$ ). Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg  $\epsilon$ ): 237 пл. (4,08); 292 (3,80); 336 (3,72); 402 (3,75). Найдено, %: С 43,09; Н 2,90; N 14,09.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 42,44; Н 2,91; N 13,50.

8 - (2-гидроксиэтилтио) - 5, 7-динитрохинолин (I в). К раствору 2 ммоль 5,7-динитро-8-хлорхинолина в 20 мл бензола при перемешивании постепенно добавляли раствор смеси 2 ммоль 2-меркаптоэтанола и 2 ммоль триэтиламина в 5 мл бензола. Через 1 ч осадок хлоргидрата триэтиламина отфильтровывали, растворитель удаляли и остаток хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$ . Бензолом элюировали хроматографически подвижные примеси, смесью бензол — ацетон (15:1) — продукт реакции. После удаления растворителей получили 0,49 г (85 %) соединения (I в), т. пл. 104—105 °С (этилацетат — гексан, 4:3). ПМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д., КССВ, Гц): 9,29 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 8,03 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 9,00 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,90 с (1H, H<sup>6</sup>); 4,87 уш. с (1H, OH); 3,48 т (2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3,44 т (2H,  $\text{ArSCH}_2$ );  $j_{2,3}$  4,2;  $j_{3,4}$  9,0;  $j_{2,4}$  1,5;  $j_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  3,2. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3400 (OH); 1515 и 1333 ( $\text{NO}_2$ ). Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg  $\epsilon$ ): 240 (4,16); 291 (3,89); 389 (3,80). Найдено, %: С 44,47; Н 3,07; N 14,32.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 44,74; Н 3,07; N 14,23.

Калиевая соль спирокомплекса (II а). К теплому раствору 1 ммоль соединения (I а) в 15 мл *t*-BuOH в атмосфере аргона постепенно при перемешивании добавляли раствор эквимольного количества *t*-BuOK в 5 мл *t*-BuOH. Через 30 мин образовавшийся осадок темно-красного цвета отфильтровывали, промывали *t*-BuOH, гексаном, высушивали в вакууме над КОН. Получили 0,29 г (95 %) спирокомплекса (II а), при нагревании разлагается без плавления. ПМР-спектр (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м. д., КССВ, Гц): 8,38 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 7,32 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 9,02 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,97 с (1H, H<sup>6</sup>); 4,36 симм. м (4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); j<sub>2,3</sub> 4,3; j<sub>3,4</sub> 8,4; j<sub>2,4</sub> 1,7. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1420 и 1160 (NO<sub>2</sub>). Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg ε): 262 (3,78); 346 (4,22); 356 (4,24); 488 (4,49). Найдено, %: С 42,21; Н 3,11; N 13,17. С<sub>11</sub>H<sub>8</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 41,64; Н 2,54; N 13,24.

Триэтиламмониевая соль спирокомплекса (II б). К суспензии 1,5 ммоль соединения (I б) в 25 мл абсолютного эфира постепенно при перемешивании добавляли раствор 2 ммоль триэтиламина в 5 мл абсолютного эфира. Через 30 мин образовавшийся осадок темно-красного цвета отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром, высушивали в вакууме над КОН. Получили 0,56 г (95 %) спирокомплекса (II б), при нагревании разлагается без плавления. ПМР-спектр (ац-d<sub>6</sub>, δ, м. д., КССВ, Гц): 8,36 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 7,12 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 9,08 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,98 с (1H, H<sup>6</sup>); 3,89 симм. м (4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); j<sub>2,3</sub> 4,4; j<sub>3,4</sub> 8,3; j<sub>2,4</sub> 1,5. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1415 и 1125 (NO<sub>2</sub>). Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg ε): 263 (3,83); 364 (4,18); 372 (4,17); 521 (4,37). Найдено, %: С 49,85; Н 5,85; N 13,49.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 49,49; Н 5,82; N 13,57.

Триэтиламмониевая соль спирокомплекса (II в). Вследствие быстро протекающего процесса разложения выделить спирокомплекс (II в) в чистом виде не удалось. Его образование зафиксировано в растворе. ПМР-спектр (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м. д., КССВ, Гц): 8,35 д. д (1H, H<sup>2</sup>); 7,22 д. д (1H, H<sup>3</sup>); 8,94 д. д (1H, H<sup>4</sup>); 8,84 с (1H, H<sup>6</sup>); 4,84 м и 4,59 м (2H, CH<sub>2</sub>O); сигналы протонов группы СН<sub>2</sub>S закрыты сигналом триэтиламмониевого иона; j<sub>2,3</sub> 4,3; j<sub>3,4</sub> 8,6; j<sub>2,4</sub> 1,7. Электронный спектр (ацетонитрил, нм, lg ε): 274 пл. (3,83); 357 пл. (4,11); 366 (4,12); 505 (4,28).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каминская Э. Г., Гитис С. С., Каминский А. Я. Колебательные спектры σ-комплексов полинитросоединений.— Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 617—620.— 2. Каминская Э. Г., Гитис С. С., Каминский А. Я. ИК-спектры σ-комплексов полинитросоединений.— Журн. прикл. спектроскопии, 1975, т. 23, вып. 2, с. 243—250.— 3. Князев В. Н., Климов А. А., Дрозд В. Н. Спироциклические комплексы Мейзенгеймера. IV. Образование спирокомплексов Мейзенгеймера из 1-(о-оксифенилтио)- и 1-(о-меркаптофенилтио)-2, 4, 6-тринитробензолов.— ЖОРХ, 1975, т. 11, вып. 7, с. 1440—1447.— 4. Князев В. Н., Климов А. А., Ярышев Н. Г., Дрозд В. Н. Образование спирокомплексов Мейзенгеймера из 1-(β-меркаптоэтилтио)- и 1-(β-оксисетилтио)-2, 4, 6-тринитробензолов.— ЖОРХ, 1974, т. 10, вып. 12, с. 2587—2594.— 5. Никитин Н. Р., Каминский А. Я., Гитис С. С. Анионные спирициклические σ-комплексы.— В сб.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула, 1979, вып. 9, с. 62—107.— 6. Штраус М. Методы и достижения в физико-органической химии.— М.: Мир, 1973, с. 422—544.— 7. Buncel E., Crampton M. R., Strauss M. J., Terrier F. Electron-Deficient Aromatic-

and Heteroaromatic—Base Interactions.— Elsevier.: Amsterdam, 1984.— 8. *Crampton M. R.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1973, N 20, p. 2157—2162.— 9. *Crampton M. R., Willison M. J.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1974, N 14, p. 1681—1686.— 10. *Crampton M. R., Willison M. J.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1976, N 8, p. 901—909.— 11. *Culvenor C. C., Davies W., Savige W. E.*—J. Chem. Soc., 1952, p. 4480—4486.—

12. *Farina E., Veracini C. A., Pietra F.*—J. Chem. Soc. Chem. commun., 1974, N 16, p. 672—673.— 13. *Illuminati G., Stegel F.*—Adv. Heterocycl. Chem., 1983, vol. 34, p. 305—444.— 14. *Terrier F.*—Chem. Rev., 1982, vol. 82, N 2, p. 77—152.— 15. *Truce W. E., Kreider E. M., Brand W. W.*—Org. Reactions, 1970, N 18, p. 99—215.

Статья поступила 2 января 1991 г.

## SUMMARY

Meisenheimer spiro- $\sigma$ -complexes with 1,3-dioxolane, 1,3-dithiolane and 1,3-oxathiolane rings in the 5,7-dinitroquinoline set have been obtained for the first time. Their  $^1\text{H}$  NMR, IR and electron spectra have been given, stability constants of the first two of them have been determined.