

УДК 547.831.6

РЕАКЦИЯ ПРОТОНИРОВАНИЯ АНИОННЫХ σ -КОМПЛЕКСОВ 5,7-ДИНИТРО-8-ОКСИХИНОЛИНА

© 2020 г. И. И. Устинов*, Н. В. Хлыгин, И. В. Шахкельдян, Ю. М. Атрощенко

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»,
300026, Россия, г. Тула, пр. Ленина, 125
*e-mail: bai2688@yandex.ru

Поступила в редакцию 16 сентября 2020 г.

После доработки 18 сентября 2020 г.

Принята к публикации 21 сентября 2020 г.

При взаимодействии 5,7-динитро-8-оксихинолина с NaBH_4 образуется реакционноспособный гидридный σ -комплекс, обработка которого раствором уксусной кислоты приводит к получению 5,7-динитро-5,6-дигидрохиолин-8-ола. Протонирование ацетонового σ -комплекса 5,7-динитро-8-оксихинолина идет с образованием таутомеров 5,7-динитро-6-(2-оксопропил)-6,7-дигидрохиолин-8(5H)-она и 5,7-динитро-5,6-дигидро-6-(2-оксопропил)хиолин-8-ола, с преобладанием последнего.

Ключевые слова: 5,7-динитро-8-оксихинолин, анионные σ -комплексы, протонирование, 5,6-дигидрохиолины.

DOI: 10.31857/S0514749220110154

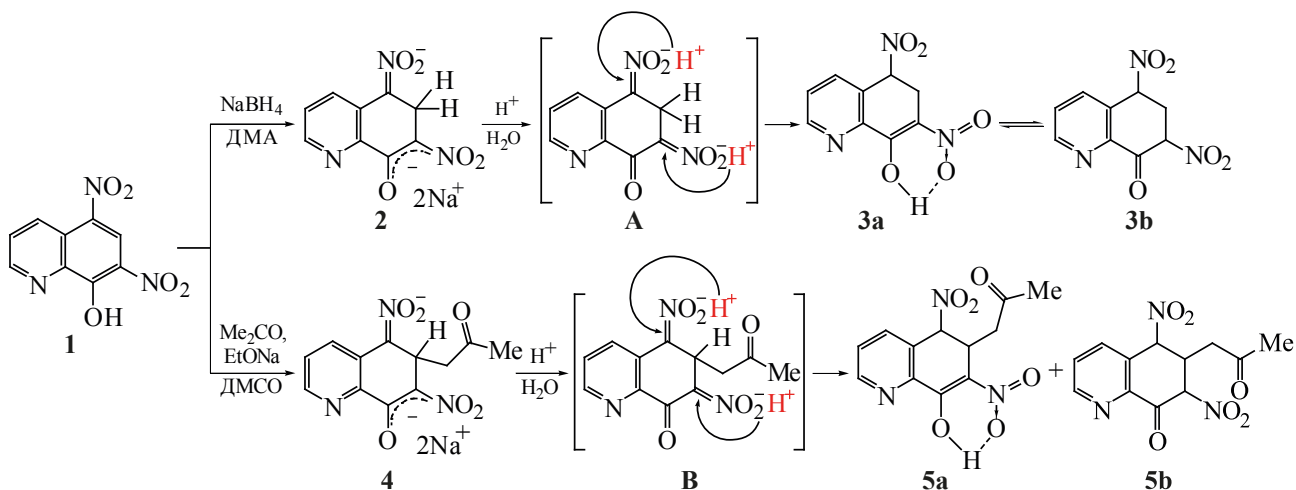
Известно, что анионные σ -комплексы *мета*-динитроаренов легко вступают во взаимодействие с электрофилами, например, с иминиевым катионом в двойной конденсации Манниха с образованием полициклических структур [1–6], с арилдиазокатионами с получением азосоединений [7–8]. Также важной реакцией упомянутых σ -комплексов является протонирование, которое выступает простым и доступным способом получения насыщенных циклических нитросоединений [9–15]. Кроме того в работе [16] показана перегруппировка анионных комплексов динитробензофураксана (DNBF) до биполярных спироциклических σ -комплексов.

Ранее нами было показано взаимодействие анионных σ -комплексов 5,7-динитро-8-оксихинолина с формальдегидом и первичными аминами [2, 5], а также с солями ароматических diazosоединений [8]. Поэтому целью данной работы был синтез продуктов протонирования σ -комплексов 5,7-динитро-8-оксихинолина.

В ходе нашей работы установлено, что протонирование σ^{H} -комплекса **2**, который образуется в реакции 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** с NaBH_4 , раствором уксусной или винной кислоты приводит к образованию 5,7-динитро-5,6-дигидрохиолин-8-ола **3a** (схема 1). Продукт реакции претерпевает кето-енольную таутомерию и может существовать в виде двух форм **3a** и **3b**.

Но поскольку енольная форма **3a** должна быть термодинамически более выгодной за счет образования внутримолекулярной водородной связи [17], то в нашем случае был выделен 5,7-динитро-5,6-дигидрохиолин-8-ол **3a**, строение которого подтверждено методами молекулярной спектроскопии. В спектре ЯМР ^1H полученного соединения **3a** при δ 6.53 м.д. обнаруживается характерный для енольной формы α -нитрокетонов с внутримолекулярной водородной связью сигнал протона ОН-группы в виде уширенного синглета [18]. В ИК спектре динитроенола **3a** полоса валентных

Схема 1.



колебаний карбонильной группы сильно смещена относительно ν 1700 см^{-1} и фиксируется при ν 1654 см^{-1} , что также обусловлено внутримолекулярной водородной связью [19]. Соединение **3a** не вступает в качественную реакцию с (2,4-динитрофенил)гидразином, что дополнительно подтверждает образование енольной формы. Дигидрохинолин **3a** устойчив на воздухе, однако быстро окисляется до 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** в растворе ДМСО.

Ацетоновый σ -комплекс **4**, синтезированный реакцией соединения **1** с карбанионом ацетона в ДМСО, протонировали аналогично соли **2**. В данном случае была получена смесь таутомеров **5a** и **5b** (схема 1), на что указывает двойной набор сигналов в спектре ЯМР ^{13}C . В слабой области спектра фиксируются четыре сигнала атомов углерода карбонильных групп – сигналы при δ 205.03 и 205.80 м.д., по-видимому, соответствуют двум атомам углерода С=О групп кето-формы **5b**, тогда как сигнал карбонильного атома углерода оксопропильного фрагмента енола **5a** находится при δ 201.61 м.д., а сигнал атома углерода С⁸ сильно смещен и фиксируется при δ 178.48 м.д. Важно отметить, что в спектре ЯМР ^1H смеси **5a** и **5b** фиксируется одинарный набор сигналов, соответствующий 5,7-динитро-5,6-дигидро-6-(2-оксопропил)-хинолин-8-олу **5a**. Данный феномен можно объяснить преобладанием более стабильной енольной формы **5a** над кето-таутомером **5b** в смеси, а также высокой скоростью взаимного превращения таутомеров друг в друга, что приводит к эквивалентно-

сти химических сдвигов взаимопревращающихся протонов и получению усредненного спектра [20].

В общем случае реакция, вероятно, протекает через стадию образования бис-нитроновых кислот **A** и **B**, которые изомеризуются в продукты реакции **3** и **5** [15].

Добиться положительного результата в обеих реакциях удалось только при использовании водных растворов органических кислот – уксусной, винной или лимонной. Использование в качестве протонных агентов растворов минеральных кислот (соляная, серная, фосфорная) ведет к разрушению σ -комплексов **2** и **4** до исходного соединения **1**.

5,7-Динитро-8-гидроксихинолин **1** получен из коммерческого 8-гидроксихинолина по литературной методике [21].

5,7-Динитро-5,6-дигидрохинолин-8-ол (3a). К охлажденной до -5°C смеси 10 мл ДМА и 0.5 г (0.002 моль) соединения **1** порциями добавляли 0.4 г (0.01 моль) тетрагидридобората натрия, растворенного в 3 мл холодного 5%-ного раствора карбоната натрия. После смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 30–40 мин. Затем реакционную массу снова охлаждали, выпавший ярко-красный осадок отфильтровывали, промывали последовательно холодным ДМА и ацетоном, сушили на воздухе. Полученное таким образом соединение **2** растворяли в 50 мл холодной воды и подкисляли 30% уксусной кислотой до выпадения осадка. Выпавший осадок филь-

тровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 0.4 г (80%), темно-красный порошок, т.пл. 155–160°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3054 (ОН), 1654 (C–ОН), 1590 (C–C_{аром}), 1504 (NO_{2as}), 1452 (CH₂), 1332 (NO_{2sy}), 1236 (COCNO₂). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м.д.: 3.27 д.д (1H, CH₂, *J* 5.2, 17.4 Гц), 4.12 д.д (1H, CH₂, *J* 2.4, 17.4 Гц), 6.03 д.д (1H, H⁵, *J* 2.4, 5.2 Гц), 6.53 уш.с (1H, ОН), 7.53 д.д (1H, H³, *J* 4.6, 7.6 Гц), 8.00 д (1H, H⁴, *J* 7.6 Гц), 8.73 д (1H, H², *J* 4.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц), δ , м.д.: 27.06, 121.85, 126.58, 127.12, 140.02, 146.33, 150.78, 152.34, 155.36. Масс-спектр (ESI), *m/z*: 238.0458 [M + H]⁺. C₉H₇N₃O₅H⁺. *M* 238.04.

5,7-Динитро-5,6-дигидро-6-(2-оксопропил)-хинолин-8-ол (5a). К смеси 0.5 г (0.002 моль) соединения **1** и 0.5 мл ацетона в 30 мл ДМСО порциями добавляли свежеприготовленный раствор этилата натрия (0.006 моль металлического натрия в 10 мл этанола). Выпавший ярко-оранжевый осадок σ -комплекса **4** фильтровали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Далее комплекс **4** растворяли в 50 мл холодной воды и подкисляли 20% винной кислотой до выпадения осадка. Выход 0.31 г (50%), светло-желтые игольчатые кристаллы, т.пл. 160–162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3450 (ОН), 1710 (C=O), 1589 (C–C_{аром}), 1556 (NO_{2as}), 1400 (CH₂), 1367 (NO_{2sy}), 1236 (COCNO₂). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м.д.: 2.07 с (3H, CH₃); 2.54 д.д (1H, CH₂, *J* 10.4, 18.3 Гц), 2.78 д.д (1H, CH₂, *J* 3.1, 18.3 Гц), 4.68 д (1H, H⁶, *J* 10.4 Гц), 6.06 д (1H, H⁵, *J* 1.8 Гц), 7.80 д.д (1H, H³, *J* 4.9, 7.3 Гц), 8.30 д (1H, H⁴, *J* 7.9 Гц), 8.91 д.д (1H, H², *J* 1.2, 4.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (таутомеры **5a** и **5b**), (126 МГц), δ , м.д.: 5.81, 29.56, 33.49, 41.57, 42.30, 82.64, 84.15, 125.59, 126.17, 126.86, 127.94, 129.16, 134.23, 140.21, 141.98, 148.42, 149.02, 150.39, 151.00, 152.64, 178.48, 201.61, 205.03, 205.80. Масс-спектр (ESI), *m/z*: 294.0721 [M + H]⁺. C₁₂H₁₁N₃O₆H⁺. *M* 294.24.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Nicolet iS10 в таблетках KBr. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance III (500 и 126 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Bruker MicrOTOF II с ионизирующим электрораспылением. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера фирмы Boetius.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асадулина Е.М., Бастраков М.А., Старосотников А.М., Кахала В.В., Шевелев С.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, *2*, 413–417. [Asadulina E.M., Bastrakov M.A., Starosotnikov A.M., Kachala V.V., Shevelev S.A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 421–425.] doi 10.1007/s11172-010-0026-2
2. Медведева А.Ю., Якунина И.Е., Атрошенко Ю.М., Шумский А.Н., Блохин И.В. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 1696–1699. [Medvedeva A.Yu., Yakunina I.E., Atroshchenko Yu.M., Shumskii A.N., Blokhin I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1733–1737.] doi 10.1134/S1070428011110145
3. Пучнин А.В., Бастраков М.А., Старосотников А.М., Попков С.В., Шевелев С.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2012**, *3*, 594–597. [Puchnin A.V., Bastrakov M.A., Starosotnikov A.M., Popkov S.V., Shevelev S.A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 596–599.] doi 10.1007/s11172-012-0086-6
4. Asadulina E.M., Bastrakov M.A., Kachala V.V., Starosotnikov A.M., Shevelev S.A. *Mend. Commun.* **2008**, *18*, 213–214. doi 10.1016/j.mencom.2008.07.016
5. Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрошенко Ю.М., Рыбакова А.С., Троицкий Н.А., Шувалова Е.В. *ЖОрХ.* **2005**, *41*, 1259–1260. [Yakunina I.E., Shakhkeldyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Rybakova A.S., Troitskii N.A., Shuvalova E.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1238–1239.] doi 10.1007/s11178-005-0327-3
6. Ярмухамедов Н.Н., Байбулатова Н.З., Хакимова Т.В., Спирихин Л.В., Докичев В.А., Юнусов М.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **2001**, *50*, 255–257. [Yarmukhamedov N.N., Baibulatova N.Z., Khakimova T.V., Spirikhin L.V., Dokichev V.A., Yunusov M.S. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 265–267.] doi 10.1023/a:1009530318281
7. Блохина Н.И., Шахкельдян И.В., Атрошенко Ю.М., Алифанова Е.Н., Гитис С.С., Каминский А.Я., Моисеев Д.Н. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 426–428. [Blokhina N.I., Shakhkeldyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Alifanova E.N., Gitis S.S., Kaminskii A.Ya., Moiseev D.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 401–403.] doi 10.1023/A:1012440710073
8. Устинов И.И., Хлыгин Н.В., Блохин И.В., Шумский А.Н., Шахкельдян И.В., Атрошенко Ю.М., Кобраков К.И. *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2019**, *62*, 85–91.

9. Зефирова Н.С., Аверина Н.В., Процепко Н.П., Садовая Н.К., Куркутова Е.Н., Ивченко Н. П. *ЖОрХ*. **1982**, *18*, 2104–2108. [Zefirov N.S., Averina N.V., Protsenko N.P., Sadovaya N.K., Kurkutova E.N., Ivchenko N.P. *J. Org. Chem. USSR (Eng. Transl.)*. **1982**, *18*, 1851–1855.]
10. Rieger P.-G., Sinnwell V., Preuß A., Francke W., Knackmuss H.-J. *J. Bacteriol.* **1999**, *181*, 1189–1195. doi 10.1128/JB.181.4.1189-1195.1999
11. Buncel E., Eggimann W. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2436–2444. doi 10.1139/v76-346
12. Manderville R.A., Buncel E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7614–7620. doi 10.1021/jo9707500
13. Wennerström O. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2341–2349. doi 10.3891/acta.chem.scand.25-2341
14. Moberg C., Wennerström O. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2871–2878. doi 10.3891/acta.chem.scand.25-2871
15. Якунина И.Е., Щукин А.Н., Шахкельдян И.В., Шумский А.Н., Бойкова О.И., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И. *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2009**, *52*, 20–23.
16. Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Немтарев А.В., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Мамедов В.А., Захарова Л.Я., Гаврилова Е.Л., Синяшин О.Г., Балова И.А., Васильев А.В., Зенкевич И.Г., Красавин М.Ю., Кузнецов М.А., Молчанов А.П., Новиков М.С., Николаев В.А., Родина Л.Л., Хлебников А.Ф., Белецкая И.П., Вацадзе С.З., Громов С.П., Зык Н.В., Лебедев А.Т., Леменовский Д.А., Петросян В.С., Ненайденко В.Г., Негребетский В.В., Бауков Ю.И., Шмиголь Т.А., Корлюков А.А., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Травень В.Ф., Воскресенский Л.Г., Зубков Ф.И., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Д.Б., Стужин П.А., Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Федоров А.Ю., Нючев А.В., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Русаков А.И., Колобов А.В., Кофанов Е.Р., Федотова О.В., Егорова А.Ю., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климошкин Ю.Н., Осянин В.А., Резников А.Н., Фисюк А.С., Сагитуллина Г.П., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Грачев М.К., Масленникова В.И., Коротеев М.П., Брель А.К., Лисина С.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Субоч Г.А., Товбис М.С., Миронович Л.М., Иванов С.М., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 161–360. [Konovalov A.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Madzhidov T.I., Kurbanalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., Gavriloa E.L., Sinyashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petrosyan V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeykin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyuchev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyenin V.A., Reznikov A.N., Fisyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobracov K.I., Kuznetsov D.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 157–371.] doi 10.1134/S107042801802001X
17. Gasparrini F., Pierini M., Villani C., De Maria P., Fontana A., Ballini R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3173–3177. doi 10.1021/jo0267302
18. Katritzky A.R., Abdel-Fattah A.A.A., Gromova A.V., Witek R., Steel P.J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9211–9214. doi 10.1021/jo051231x
19. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, **2006**. [Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Heidelberg: Springer-Verlag, **2000**.]
20. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2014**. [Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. **2005**.]
21. Clavier S., Rist Ø., Hansen S., Gerlach L.O., Högborg T., Bergman J. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 4248–4253. doi 10.1039/B307399H

Protonation Reaction of Anionic σ -Complexes of 5,7-Dinitro-8-oxyquinoline

I. I. Ustinov*, N. V. Khlytin, I. V. Shahkeldyan, and Yu. M. Atroshchenko

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, 300026, Russia, Tula, pr. Lenina 125

**e-mail: bai2688@yandex.ru*

Received September 16, 2020; revised September 18, 2020; accepted September 21, 2020

In the interaction of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline with NaBH_4 , a reactive hydride σ -complex is formed, the treatment of which with a solution of acetic acid gives 5,7-dinitro-5,6-dihydroquinolin-8-ol. The protonation of the acetone σ -complex of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline leads to the formation of tautomers of 5,7-dinitro-6-(2-oxopropyl)-6,7-dihydroquinoline-8(5H)-one and 5,7-dinitro-5,6-dihydro-6-(2-oxopropyl)quinolin-8-ol, with a predominance of the latter.

Keywords: 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline, anionic σ -complexes, protonation, 5,6-dihydroquinolines