

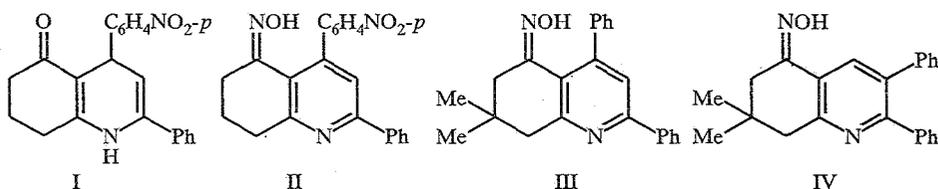
Л. А. Сафронова, Т. Д. Казаринова, А. Д. Шебалдова,  
В. Г. Харченко

### СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОХИНОЛИНОВ

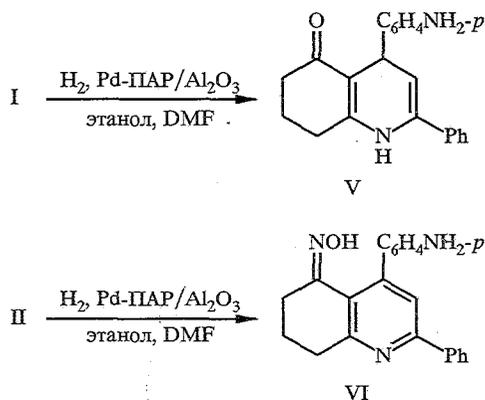
Каталитическим гидрированием *n*-нитрофенилгидрохинолинов с 5-оксо- и 5-оксимной функциями в присутствии гетерогенизированных комплексов палладия получены соответствующие аминопроизводные.

Применение металлокомплексных катализаторов в органической химии позволило разработать оригинальные и перспективные методы синтеза различных производных азотсодержащих [1, 2], в том числе, имеющих аминогруппу [3].

Ранее нами [4, 5] описаны соединения ряда тетрагидро- и гексагидрохинолина с оксо-, нитро- и оксимными группами, селективное восстановление которых открывает путь получения соответствующих аминопроизводных. В связи с этим в настоящей работе осуществлено гидрирование 5-оксо-2-фенил-4-(4-нитрофенил)-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолина (I), оксимов 2-фенил-4-(4-нитрофенил)- (II), 7,7-диметил-2,4-дифенил- (III) и 7,7-диметил-2,3-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов (IV):



В качестве катализаторов использовали комплексы палладия (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином (Pd-ПАР) и с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 (Pd-ПИР), нанесенные на оксид алюминия, которые проявили эффективность при восстановлении группы NO<sub>2</sub> в ароматических и некоторых гетероциклических соединениях [3, 6]. Гидрирование производных гидрохинолинов I—IV проводили при атмосферном давлении и температуре 25...50 °С.



Несмотря на наличие в субстратах I и II нескольких потенциально возможных центров восстановления: нитро-, оксо- и оксимной функциональных групп, а также кратных связей C=C и C=N фенильного и гидрохинолинового циклов, в выбранных нами условиях, независимо от катализатора, происходит только селективное восстановление нитрогруппы до аминогруппы с образованием соответственно 5-оксо-2-фенил-4-(4-аминофенил)-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолина (V) и 5-оксо-2-фенил-4-(4-аминофенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (VI). Следует отметить, что реакция гидрирования субстратов I, II прекращается после поглощения 3 молей водорода, необходимых для восстановления нитрогруппы до аминогруппы.

В ИК спектрах продуктов V, VI появляются полосы валентных колебаний группы NH<sub>2</sub> при 3360 и 3450 (для V) или 3380 и 3460 см<sup>-1</sup> (для VI); вторичная аминогруппа в соединении V проявляется в виде полосы при 3225 см<sup>-1</sup>. Отметим также наличие полос поглощения валентных колебаний группы C=O в спектре оксохинолина V (1680 см<sup>-1</sup>) и оксимной функции в спектре оксима VI (3150 см<sup>-1</sup>), а также отсутствие в обоих спектрах характерных полос валентных колебаний группы NO<sub>2</sub> в области 1240...1360 и 1500...1550 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ПМР соединений V и VI имеются синглетные сигналы протонов аминогруппы при 4,52 и 4,41 м. д., которые исчезают при дейтерировании.

Попытки восстановить оксимную группу в субстратах III, IV в присутствии комплексных катализаторов не увенчались успехом — во всех случаях были выделены исходные соединения.

Таким образом, применение металлокомплексных катализаторов позволяет осуществить селективное восстановление нитропроизводных гетероциклов до соответствующих аминов — потенциально биологически активных соединений и синтонов в органическом синтезе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Specord IR-75 (в вазелиновом масле или гексахлорбутадиене), спектры ПМР — на приборе Varian-80A (в ДМСО-d<sub>6</sub>), внутренний стандарт ТМС.

Исходные гидрохинолины I, II синтезированы по известным методикам [4, 5], металлокомплексные катализаторы — по методикам работ [6, 7].

Идентификацию соединений V и VI проводили по ИК спектрам и температурам плавления, контроль за ходом гидрирования осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—хлороформ—эфир, 3 : 1 : 1 с проявлением в УФ свете или парами йода.

Данные элементного анализа на С, Н, N продуктов гидрирования соответствуют вычисленным.

**Гидрирование 5-оксо-2-фенил-4-(4-нитрофенил)-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолина (I).** В термостатированный стеклянный сосуд типа «сутка» помещают 0,3 г катализатора Pd-ПАР/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Pd-ПИР/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 г катализатора содержит 6×10<sup>-2</sup> ммоль палладия) в 10 мл этанола и в токе водорода добавляют 0,003 г (7×10<sup>-2</sup> ммоль) борогидрида натрия. После двадцатиминутной активации каталитической системы водородом добавляют 0,35 г (1,0 ммоль) соединения I в 10 мл ДМФА. Гидрирование проводят при температуре 25...50 °С, атмосферном давлении и интенсивном перемешивании на лабораторном вибраторе до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровывают, растворитель частично упаривают при пониженном давлении, осадок продукта отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,27 г (85%). T<sub>пл</sub> 232...235 °С (разл.). Спектр ПМР: 7,03...7,52 (8H, м, H<sub>аром</sub>); 6,60 (1H, д, 3-H); 6,23 (1H, д, 4-H); 4,52 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 2,03 м. д. (6H, с, 3CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 79,31, Н 6,74, N 8,95. С<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 79,71, Н 6,37, N 8,86.

**Гидрирование оксима 5-оксо-2-фенил-4-(4-нитрофенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (II).** Гидрирование проводят как описано для соединения I. Выход продукта VI 0,3 г (90%). T<sub>пл</sub> 260...266 °С. Спектр ПМР: 10,93 (1H, с, OH); 7,66...8,20 (9H, м, H<sub>аром</sub>); 7,43 (1H, д, 3-H); 5,15 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 2,75, 2,09 м. д. (6H, с, с, 3CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 76,70, Н 5,81, N 12,45. С<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 76,10, Н 6,39, N 12,68.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У. М. // Башк. хим. журн. — 1994. — Т. 1. — С. 3.
2. Калинин В. Н. // Успехи химии. — 1991. — Т. 60. — С. 339.
3. Шебалдова А. Д., Сафронова Л. А., Губина Т. И., Горбунова С. В. // Коорд. химия. — 1994. — Т. 20. — С. 527.
4. Маркова Л. И., Казаринова Т. Д., Юдович Л. М., Харченко В. Г. // ХГС. — 1990. — № 2. — С. 209.
5. Казаринова Т. Д., Маркова Л. И., Харченко В. Г. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 511.
6. Сафронова Л. А., Шебалдова А. Д., Хидекель М. Л. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 385.
7. Сафронова Л. А., Шебалдова А. Д. // XIII Всесоюзн. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. — Свердловск, 1986. — Т. 3. — С. 302.

*Научно-исследовательский институт химии  
при Саратовском государственном  
университете, Саратов 410026*

*Поступило в редакцию 08.06.95*