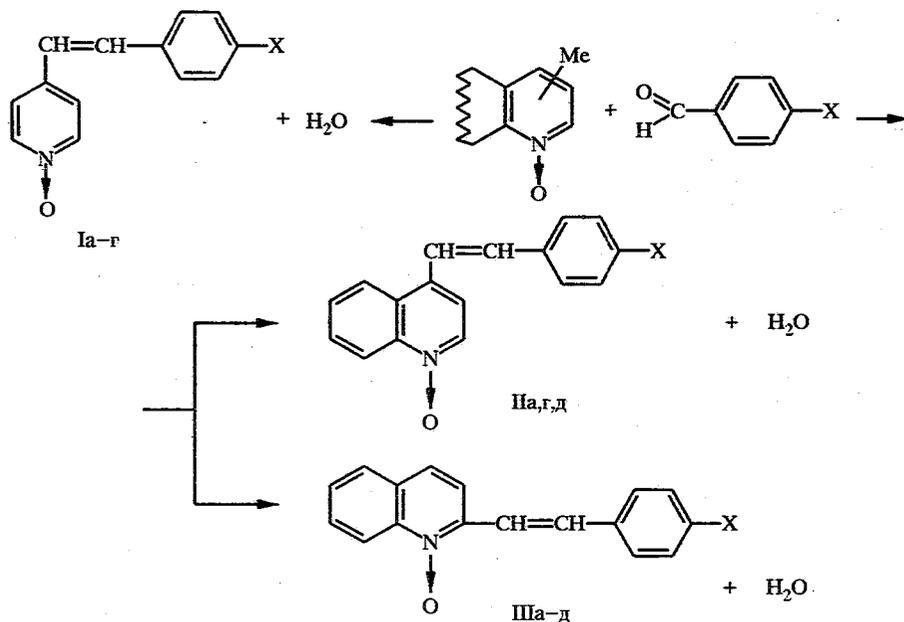


В. П. Андреев, Е. Г. Батоцыренова, А. В. Рыжаков,
Л. Л. Родина

ПРОЦЕССЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В РЯДУ СТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДОВ
ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Методом электронной и ИК спектроскопии исследованы процессы внутримолекулярного переноса заряда в ряду *транс*-изомеров стирильных производных N-оксидов пиридинов и хинолинов, а также их гидрохлоридов и молекулярных комплексов с BF_3 . Показано, что электронодонорные группы, находящиеся в прямом резонансном сопряжении с N-оксидной функцией, усиливают эти процессы, а электроноакцепторная нитрогруппа несколько ослабляет. Координация с протоном и BF_3 осуществляется по атому кислорода группы N—O с образованием устойчивых комплексов состава 1 : 1, за исключением N-оксидов 4-(4-диметиламиностирил)хинолина и пиридина, в которых вторая молекула акцептора присоединяется к аминогруппе.

Уникальность гетероароматических N-оксидов определяется способностью N-оксидной группы выступать в роли как донора, так и акцептора электронной плотности в зависимости от их структуры. Ранее нами методами электронной и ИК спектроскопии подробно изучены процессы внутримолекулярного переноса заряда в молекулах функционально замещенных N-оксидов пиридинов и хинолинов, где заместители находятся в прямом резонансном сопряжении с N-оксидной группой [1]. Показано [2, 3], что связывание этих соединений в комплексы с типичным ν -акцептором BF_3 , а также солеобразование с HCl существенно влияют на перераспределение электронной плотности в молекулах N-оксидов.



I, III a X = H, б OMe, в 2,4-OMe, г NMe_2 , д NO_2

В продолжение этих исследований в данной работе изучены процессы внутримолекулярного переноса заряда в стирильных производных N-оксидов пиридинов Ia—г и хинолинов IIa,г,д, IIIa—д, обладающих более протяженной и соответственно более чувствительной как к внутренним, так и внешним воздействиям системой сопряжения. Особое внимание уделено влиянию комплексообразования этих N-оксидов с BF_3 и HCl на способность заместителей различной природы в бензольном кольце стирильного фрагмента к внутримолекулярному сопряжению с группой $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

Стирильные производные Ia—г, IIa,г,д, IIIa—д получали по разработанной нами методике, включающей конденсацию N-оксидов 4-метилпиридина, 2- и 4-метилхинолина с ароматическими альдегидами в присутствии KOH в этаноле [4].

Как и ожидалось в соответствии с механизмом реакции нуклеофильного присоединения [5], превращение идет легче с альдегидами, содержащими электроноакцепторные группы. Например, с 4-нитробензальдегидом конденсация происходит при комнатной температуре, в то время как в других случаях требуется нагревание до 60°C . Характеристики синтезированных стирильных производных N-оксидов приведены в табл. 1 и 2.

В электронных спектрах всех стирильных производных наблюдается батохромный сдвиг максимумов длинноволновых полос поглощения и их усложнение по сравнению со спектрами соответствующих исходных N-оксидов, содержащих группу CH_3 в гетероцикле. При этом у соединений с донорными группами, находящимися в прямом резонансном сопряжении с N-оксидной группой, происходит батохромный сдвиг и по сравнению с незамещенными аналогами при одновременном увеличении коэффициентов экстинкции. Длинноволновое смещение в электронных спектрах обусловлено процессами внутримолекулярного переноса заряда [1], степень которого зависит от электронодонорной способности заместителей и является максимальным в случае диметиламиногруппы.

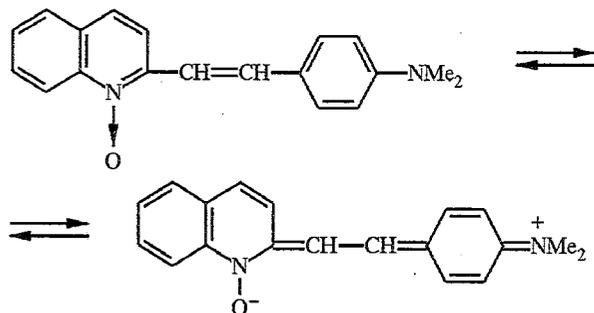
В ИК спектрах стирильных производных N-оксидов хинолина и пиридина присутствуют полосы поглощения в области $1310\text{--}1255\text{ см}^{-1}$, характерные для группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$. Сильные полосы поглощения для N-оксидов IIд, IIIд при 1520 и 1340 см^{-1} , согласно литературным данным [6], могут быть отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\text{N}—\text{O}$ нитрогруппы.

Спектры ПМР также подтверждают строение полученных соединений. Наличие сигналов протонов, находящихся при двойной связи углерод—углерод в области $7,72\text{--}7,86$ и $7,02\text{--}7,39$ м. д. (два дублета, $J = 16$ Гц) в стирильных производных N-оксидов хинолинов и пиридинов, соответственно, свидетельствует о том, что они являются *транс*-изомерами [7, 8].

Комплексы N-оксидов с BF_3 получали их взаимодействием с эфиром трифторида бора в хлороформе, а гидрохлориды — реакцией с концентрированной соляной кислотой или газообразным HCl . Их свойства приведены в табл. 1 и 2.

Мы обнаружили, что образование молекулярных комплексов с BF_3 и HCl приводит к усложнению электронных спектров по сравнению со спектрами исходных N-оксидов и дальнейшему батохромному сдвигу, зависящему от природы функциональных групп в стирильном фрагменте. Как и для N-оксидов, длинноволновый сдвиг максимален в случае диметиламиногруппы, являющейся сильным электронодонором и находящейся в прямом резонансном сопряжении с группой $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

Для N-оксида IIIг, например, возможны следующие резонансные структуры, образующиеся за счет процессов внутримолекулярного переноса зарядов:



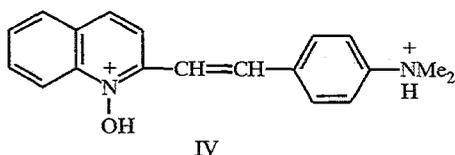
Именно подобные «хиноидные» структуры должны дополнительно стабилизироваться при образовании ковалентной связи с участием группы $N \rightarrow O$, что и объясняет усиление bathochромного сдвига длинноволновых полос поглощения в комплексах соединений Ia—в, II, IIIa—г с BF_3 и HCl . Электронные спектры их гидрохлоридов, в которых протонирование происходит по атому кислорода группы $N \rightarrow O$, подобны спектрам комплексов с BF_3 , что свидетельствует в пользу координации молекулы BF_3 также по этому донорному центру.

Интересно, что в электронных спектрах N-оксида IIIг и его гидрохлорида в концентрированной HCl наблюдается очень сильный коротковолновый сдвиг (λ 384 нм), но разбавление солянокислых растворов этанолом приводит к появлению полосы поглощения при 518 нм, которая присутствует в электронном спектре гидрохлорида IIIг $\cdot HCl$. Этот факт можно объяснить тем, что в концентрированной HCl соединение IIIг, по-видимому, существует в виде дикатиона IV, в котором отсутствует прямое резонансное сопряжение:

Т а б л и ц а 1

Характеристики стирильных производных N-оксидов, их молекулярных комплексов с BF_3 и гидрохлоридов

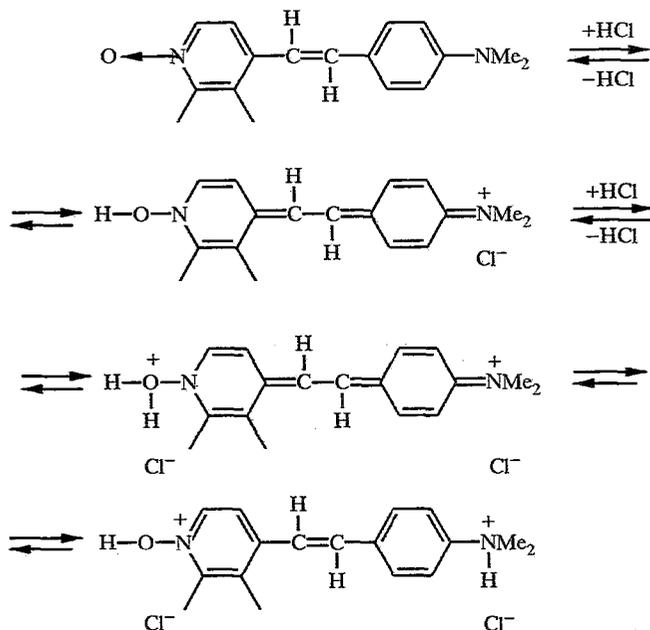
N-Оксид	Заместители	Акцептор	Цвет	$T_{пл}$, °C	Выход, %
Ia	H	BF_3	Бежевый	75...77	83
Iб	OCH_3	BF_3	Желтый	216...217	75
Iв	2,4- OCH_3	—	Желтый	129...131	70
Iв	2,4- OCH_3	BF_3	Горчичный	145...147	83
Iв	2,4- OCH_3	HCl	Кирпичный	182...184	94
Iг	$N(CH_3)_2$	$2BF_3$	Темно-желтое Маслообразное вещество	—	90
IIa	H	BF_3	Бледно-желтый	201...203	65
IIг	$N(CH_3)_2$	—	Красно-оранжевый	182...183	55
IIг	$N(CH_3)_2$	$2BF_3$	Желто-коричневое Маслообразное вещество	—	92
IIд	NO_2	—	Горчичный	200...202	58
IIд	NO_2	BF_3	Желто-оранжевый	188...190	60
IIд	NO_2	HCl	Ярко-желтый	220...221	90
IIIa	H	BF_3	Ярко-желтый	192...194	78
IIIa	H	HCl	Желтый	184...186	93
IIIб	OCH_3	BF_3	Светло-оранжевый	210...211	85
IIIб	OCH_3	HCl	Оранжевый	206...208	92
IIIв	2,4- OCH_3	BF_3	Оранжевый	203...205	58
IIIг	$N(CH_3)_2$	BF_3	Темно-фиолетовый	199...200	98
IIIг	$N(CH_3)_2$	HCl	Черно-фиолетовый	198...200	96
IIIд	NO_2	BF_3	Оранжевый	195...196	52



Разбавление раствора этанолом вызывает отщепление протона от атома азота, смещение электронной плотности в π -систему за счет сопряжения с ней диметиламиногруппы и появление длинноволновой полосы поглощения, обусловленной процессом внутримолекулярного переноса заряда. Подобное явление известно в ряду N-оксидов. Так, N-оксид 4-аминопиридина даже в 62% H_2SO_4 протонируется по атому кислорода группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$, а не по атому азота аминогруппы, и только в 95% H_2SO_4 существует в виде дикатиона [9].

Реакция в хлороформе комплекса $\text{IIIг} \cdot \text{BF}_3$ с избытком трифторида бора также приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения от 508 до 359 нм и обесцвечиванию раствора, а последующее постепенное добавление 20% раствора триметиламина вновь вызывает появление полос поглощения, характерных для комплекса $\text{IIIг} \cdot \text{BF}_3$, а затем и N-оксида IIIг.

N-Оксиды Iг, IIг, в отличие от других стирильных производных, в избытке BF_3 или HCl чрезвычайно легко образуют устойчивые комплексы состава 1 : 2. По-видимому, такое поведение этих *транс*-изомеров вызвано довольно симметричным распределением электронной плотности в аддуктах при комплексообразовании с одновременным участием двух диаметрально противоположных и близких по основности центров — групп $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Для них процесс взаимодействия с HCl можно описать следующим образом:



Другие стирильные производные N-оксидов без второго донорного центра со значительной основностью ($\text{X} = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$) образуют аддукты только с одной молекулой HCl или BF_3 , и электронные спектры этих комплексов слабо изменяются или не изменяются вовсе при многократном увеличении концентрации акцептора (табл. 2).

Данные ИК спектров также подтверждают вывод об образовании *n,v*-комплексов N-оксидов Ia—г, IIa,г,д, IIIa—д с BF_3 . В этих спектрах исчезают или уменьшают интенсивность полосы поглощения около 1300 см^{-1} , характерные для группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$, и появляются новые в области $1160 \dots 900 \text{ см}^{-1}$. Именно в этой области, согласно литературным данным, должны располагаться полосы поглощения связей $\text{N} \rightarrow \text{O}$ (в алифатических N-оксидах), $\text{B}-\text{F}$ и $\text{O}-\text{B}$ [10, 11].

Особое место занимают N-оксиды IIд, IIIд и их комплексы с BF_3 , в которых присутствует электроноакцепторная нитрогруппа. В электронных спектрах этих соединений длинноволновая полоса поглощения лежит в более высокочастотной области, чем в спектрах N-оксида 4-нитрохинолина (λ 383 нм) и незамещенных стирильных аналогов IIa, IIIa (табл. 2), что, по-видимому, свидетельствует о более равномерном распределении электронной плотности в N-оксидах IIд, IIIд.

В отличие от других N-оксидов при комплексообразовании с HCl и BF_3 нитропроизводных значительных изменений в электронных спектрах не наблюдается. На наш взгляд, подобный факт можно интерпретировать следующим образом.

Обе группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и NO_2 обычно обладают электроноакцепторным действием, но первая в некоторых случаях может проявлять себя и в роли донора электронов. При наличии короткой π -системы между ними конкуренция за электроны является достаточно жесткой и сравнительно легко поляризуемая группа $\text{N} \rightarrow \text{O}$ проявляет донорные свойства [9]. При этом дипольный момент молекулы направлен в сторону нитрогруппы [12] и за счет наличия хиноидной формы появляется более длинноволновая полоса поглощения в электронных спектрах N-оксида 4-нитропиридина в этаноле (λ 330 нм, μ 0,62 D) по сравнению с полосой поглощения N-оксида пиридина (λ 263 нм, μ 3,35 D). В концентрированной HCl эта полоса претерпевает гипсохромный сдвиг (λ 247, 290 нм, плечо) вследствие протонирования кислорода группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и выведения неподеленной пары электронов из прямого резонансного сопряжения с нитрогруппой [1].

В соединениях с достаточно длинной цепью сопряжения, в которую включены группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и NO_2 , они обе в полной мере могут проявить свои электроноакцепторные свойства за счет легко поляризуемых π -связей между атомами углерода. Например, введение нитрогруппы в положение 4 N-оксида хинолина приводит уже к значительно меньшему bathochromному сдвигу в электронных спектрах в 96% этаноле (от 340 до 375 нм), а в стирильных производных IIд, IIIд — даже к обратному эффекту — коротковолновому смещению на 22 и 30 нм соответственно. В подобных соединениях даже комплексообразование с акцепторами может не вызывать значительных изменений в электронном спектре соединения и в дипольном моменте молекулы в целом.

Действительно, взаимодействие с BF_3 и HCl N-оксида 4-нитрохинолина [2], N-оксида 4-(4-нитростирил)пиридина [13] и стирильных производных N-оксидов IIд, IIIд, содержащих нитрогруппу, не приводит к значительному смещению положения полос поглощения в длинноволновой области электронных спектров. Кроме того, в этой области их спектры мало отличаются от спектра N-оксида 4-нитрохинолина в концентрированной HCl (λ 333 нм), где невозможно сопряжение между $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и группами NO_2 .

На основании сравнения интенсивностей полос поглощения $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связей в ИК спектрах стирил- и фенилэтинилпиридин-N-оксидов сделан вывод [14], что 2- и 4-(пиридил)-N-оксидные группы ведут себя как электроноакцепторы даже в присутствии других электроноакцепторных групп.

Сравнение pK_a значений нитропроизводных 4-*транс*-стирил- и 4-фенилэтинилпиридинов и их N-оксидов подтверждает слабое взаимодействие нитрогруппы с центром основности гетероцикла — азотом или кислородом соответственно [15].

Электронные и ИК спектры N-оксидов и продуктов их взаимодействия с BF₃ и HCl

Соединение	X	Акцептор	Растворитель	Электронные спектры, λ_{\max} (нм), lgE		ИК спектры	
				область 1	область 2	N = O ⁺ N ⁺ — O ⁻	O—B; B—F
1	2	3	4	5	6	7	8
Іа	H	—	Этанол—хлороформ	200(4,05); 205 пл; 230(4,08); 281(3,73)	337(4,52); 349(4,72); 364 пл	1265 с	
Іб	OCH ₃	BF ₃	Хлороформ	243(2,69); 348(3,12)		—	1110 шир. с; 940
		—	Этанол—хлороформ	211(3,92); 227(3,95); 237(3,92)	356(4,52); 363(4,81); 380 пл	1310 сл.; 1260 с	
Ів	2,4-OCH ₃	BF ₃	Хлороформ	256(3,15)	382(3,40)	1295 сл.; 1260 с	1155; 955 ср.; 1095 с; 935 ср.
		—	Хлороформ	265 плато (3,70)	370(4,22)	1320 ср.; 1285	
Іг	N(CH ₃) ₂	BF ₃	Хлороформ	260(3,84)	402(4,21)	1310 ср.	1140 шир. с; 970 ср.; 1040 с; 940 ср.
		HCl	Хлороформ	261(3,80)	403(4,13)	1300 ср.	
І		—	Этанол—хлороформ	207(4,28); 223 пл; 243 пл; 272 пл; 247(3,89)	303 пл; 346(4,16); 420(4,37); 340(4,22); 408(4,31)	1240 ср.	
		2BF ₃	Хлороформ	244(3,93)	338(4,13)		1240...1030 шир. с
		BF ₃	Хлороформ	244	340; 480		
Іа	H	—	Хлороформ	279(4,31)		1255 ср.	
		BF ₃	Хлороформ	262(3,31); 268(3,24)		1280	1160; 970 шир. с
Іа	H	—	Хлороформ	258(3,99); 292(3,80)	362(3,96); 385(3,99)		
		BF ₃	Хлороформ	243(3,13)	335 пл; 380(2,97)	1290	1130; 925; 1080
Іг	N(CH ₃) ₂	—	Хлороформ	252(4,28); 270 пл	342(4,05); 442(4,25)		
		2BF ₃	Хлороформ	247(4,45)	330(4,06)		1210...1020 шир. с
		BF ₃	Хлороформ	247	335; 518		

Ид	NO ₂	—	Хлороформ	252	325 пл; 345; 355	1520 с; 1340 сл.		
		BF ₃	Хлороформ	252; 266	308; 319; 335 пл; 361 пл	1520 с; 1345 с	1145; 900 с; 1095 ср.	
И		HCl	Хлороформ	252; 270 пл	325 пл; 342; 355 пл			
		—	Хлороформ		328 пл; 342(3,88); 355 пл	1300 сл.	1155; 920 с	
		BF ₃	Хлороформ		309 пл; 320(3,76); 333 пл; 360 пл		1100 с	
Ща	H	—	HCl (конц.)	212; 239	306; 322; 382	1360 с; 1280 ср.		
			HCl (конц.)—этанол (1 : 20)	218; 238 пл	306; 322; 390			
			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)		1360 ср.; 1300 ср.	1150 с; 940 с; 1090 с; 920 о. с	
Шб	OCH ₃	BF ₃	Хлороформ	244(4,30); 293 пл; 302(4,28) 330 пл (4,62); 375 шир. с (4,46)				
		HCl	Хлороформ	255 пл	309(4,38); 348 пл; 377(4,31); 394 пл			
		—	HCl (конц.)	213; 244; 259 пл	316; 415	1360 с; 1290 ср.		
			HCl (конц.)—этанол (1 : 20)	218; 242 пл; 260	317; 420			
Шв	2,4-OCH ₃		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)			
		BF ₃	Хлороформ	257(4,31); 292 пл	314(4,06); 326 пл; 408(4,53)	1355 сл.	1160; 920; 1140; 1100	
		HCl	Хлороформ	256(4,18)	325(4,34); 417(4,42)			
Шв	2,4-OCH ₃	—	Этанол	203(4,29); 238(4,18); 262 пл (4,01); 306(4,14); 322(4,14); 391(4,26)		1305 с; 1280 с; 1250 ср.		
			Хлороформ					
		BF ₃	Хлороформ	258(4,14)	312(3,99); 428(4,42)	1300 с	1160с; 920; 1130 с	
		HCl	Хлороформ	253(4,15)	312(3,80); 432(4,23)			

1	2	3	4	5	6	7	8
IIIг	N(CH ₃) ₂	—	НСI (конц.)	247 298 пл	370; 384 пл	1345 сл.	1070 с; 920 ср.
			НСI (конц.)—этанол (1 : 20)	240(4,42); 295(4,42)	366(4,42); 518(4,29)	1295 с	
			Этанол	198(4,47); 268(4,18)	228(4,22); 308 пл; 338(4,06); 420(4,41)		
		BF ₃ 2BF ₃ НСI	Хлороформ	240 пл; 272(4,30)	309 пл; 346(4,36); 430(4,59)		
			Хлороформ	243(4,24); 273(4,11)	332(4,01); 508(4,37)	1360 ср.	
			Хлороформ	243(4,14); 290 пл; 298(4,16)	359(4,30); 377 пл		
			Хлороформ	240 пл; 242 пл; 273(4,17); 435(4,10); 520(4,30)	309(4,15); 340(4,10); 363 пл;	1350 ср.; 1300 ср.	
IIIд	NO ₂	—	НСI (конц.)	211; 237; 280	312; 321	1520 с; 1340 с	1120 шир. с
			НСI (конц.)—этанол (1 : 20)	216; 236; 273	310; 321	1235	
			Этанол	202; 235; 270	315 пл; 330		
		BF ₃ НСI	Хлороформ	248; 272	329; 343		
			Хлороформ	252 272	312; 324; 343 пл	1520 с	
			Хлороформ	250 268	312 пл; 325; 343 пл	1340 ср.; 1315 сл.	
			Этанол	213 пл; 230 пл; 237(4,60)	319(3,79); 328 пл	1345; 1320 ср.	
III	—	Хлороформ		330(3,83); 341(3,82)			
		Хлороформ		310(3,81); 321(3,85); 343 пл (3,13)	1330 ср.	1145 о. с, 940 ср.; 1110 с; 915 о. с; 1010 сл.	

* Вследствие плохой растворимости в хлороформе и в водных растворах соединений IIIд, IIIд и их гидрохлоридов и комплексов с BF₃ снимали электронные спектры насыщенных растворов и коэффициенты экстинкции в этих случаях не определяли.

*2 Соединения Iг · BF₃, IIг · BF₃, IIIг · 2BF₃ в индивидуальном состоянии не выделяли; электронные спектры IIIг · 2BF₃ снимали после добавления к раствору IIIг в хлороформе многократного избытка эфирата BF₃, а Iг · BF₃ и IIг · BF₃ — после постепенного добавления к раствору Iг или IIг в хлороформе очень разбавленного хлороформом раствора эфирата BF₃.

N-Оксиды Пд, Шд, в отличие от N-оксидов 4-нитрохинолина и пиридина, при взаимодействии с газообразным хлористым водородом в хлороформе образуют стабильные соли, что также свидетельствует о значительно более слабом взаимодействии между группами N—O и NO₂.

Таким образом, мы показали, что направление комплексобразования гетероароматических N-оксидов зависит от структуры N-оксида (наличия донорных или акцепторных групп, длины сопряженной системы, симметрии молекулы) и ν -акцептора (например, [2]). Образующиеся аддукты обычно стабильны и имеют состав N-оксид—акцептор, 1 : 1 или 1 : 2, но в некоторых случаях быстро претерпевают дальнейшие превращения. Например, ранее нами было показано, что взаимодействие N-оксида 4-нитрохинолина с сухим HCl в апротонных растворителях приводит к замещению нитрогруппы на хлор [16, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ в вазелиновом масле записаны на приборе UR-20, электронные спектры растворов в хлороформе, 96% этаноле и концентрированной HCl — на спектрофотометре Spesord UV-vis. Спектры ПМР зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-500, растворитель ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС.

Стирильные производные N-оксидов хинолинов и пиридинов. N-Оксид 2-(4-нитростирил)хинолина (Шд). Смесь 1,59 г (10 ммоль) N-оксида 2-метилхинолина и 1,81 г (12 ммоль) 4-нитробензальдегида в 10 мл 10% раствора KOH в абсолютном этаноле выдерживают 3 ч при ~20 °C. Выпавший осадок промывают водой (3 × 15 мл), спиртом (2 × 5 мл) и хлороформом (2 × 5 мл). После высушивания на воздухе получают 2,34 г (80%) соединения Шд. *T*_{пл} 213...215 °C.

N-Оксид 4-(4-нитростирил)хинолина (Пд) получают аналогично. Найдено, %: C 69,90; H 4,24; N 9,70. C₁₇H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: C 69,85; H 4,14; N 9,59.

N-Оксид 4-(4-диметиламиностирил)хинолина (Пг). Смесь 0,80 г (5 ммоль) N-оксида 4-метилхинолина и 0,90 г (6 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида в 5 мл 10% раствора KOH в абсолютном этаноле нагревают 3 ч при 60 °C. Реакционную смесь высушивают в вакууме, обрабатывают водой (3 × 15 мл), растирая красно-коричневую массу стеклянной палочкой. Осадок центрифугируют, высушивают на воздухе и промывают эфиром (2 × 5 мл). Получают 0,80 г (55%) соединения Пг. *T*_{пл} 182...183 °C. Найдено, %: C 78,60; H 6,30; N 9,80. C₁₉H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 78,59; H 6,25; N 9,65.

Остальные стирильные производные получают аналогично соединению Пг. Температуры плавления соединений Ia—г, Па, Пб—д совпадают с приводимыми в литературе [4, 15, 18].

Молекулярные комплексы N-оксидов хинолинов и пиридинов с BF₃. К растворам 0,5 ммоль N-оксидов в 1,5 мл хлороформа добавляют 0,08 мл эфира трифторида бора. Через 2 ч выпавший осадок (в некоторых случаях для облегчения кристаллизации добавляют небольшое количество эфира) центрифугируют, промывают хлороформом (2 × 0,5 мл), эфиром (2 × 1 мл) и высушивают на воздухе (наименее устойчивые комплексы N-оксидов Пд и Шд эфиром не промывают).

Гидрохлориды N-оксидов хинолинов и пиридинов. К насыщенному раствору 0,25 ммоль N-оксида в этаноле добавляют 0,1 мл конц. HCl. Через несколько минут гидрохлорид осаждают добавлением эфира. Осадок центрифугируют, промывают эфиром (2 × 1 мл) и высушивают на воздухе.

Гидрохлорид Пд • HCl получают пропусканием сухого HCl через взвесь N-оксида Пд в хлороформе. Найдено, %: C 62,33; H 4,12; N 8,55. C₁₇H₁₃ClN₂O₃. Вычислено, %: C 61,10; H 3,99; N 8,52.

Соотношение N-оксид—HCl в гидрохлоридах определяют титрованием их водных растворов 0,1 н. водным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Гидрохлорид N-оксида Пд нерастворим в воде, поэтому для него проведен элементный анализ.

Определение в молекулярных комплексах соотношения N-оксид/BF₃ проводят по методике, предложенной в работе [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1662.
2. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1087.
3. Андреев В. П., Рыжаков А. В., Морозов А. К., Алексеева О. О., Родина Л. Л. // ХГС. — 1995. — № 6. — С. 760.
4. Андреев В. П., Рыжаков А. В., Теканов С. В. // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 518.
5. Ивановский В. И. // Химия гетероциклических соединений. — М.: Высшая школа, 1978. — С. 254.
6. Bellami L. I. // The Infrared Spectra of Complex Molecules. — London: Chaptman and Hall, 1975. — Vol. 1. — P. 335.
7. Daly J. W., Witkop B. // J. Org. Chem. — 1962. — Vol. 27. — P. 4104.
8. Сильверстейн Г., Басслер Г., Моррил Т. // Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — С. 326, 405, 493, 539.
9. Ochiai E. // Aromatic Amino Oxides. — Amsterdam: Elsevier, 1967. — P. 89, 139.
10. Katritzky A. R. // J. Chem. Soc. — 1959. — N 6. — P. 2049.
11. Gates P. N., Mooney E. F. // J. Nucl. Chem. — 1968. — Vol. 30. — P. 839.
12. Пономаренко С. П., Боровиков Ю. А., Боровикова Г. С., Николаенко Т. К., Маковецкий В. П. // Укр. хим. журн. — 1993. — Т. 59. — С. 883.
13. Katritzky A. R., Boulton A. J., Short D. J. // J. Chem. Soc. — 1960. — N 8. — P. 2954.
14. Katritzky A. R., Boulton A. J., Short D. J. // J. Chem. Soc. — 1960. — N 4. — P. 1519.
15. Katritzky A. R., Short D. J., Boulton A. J. // J. Chem. Soc. — 1960. — N 4. — P. 1516.
16. Andreev V. P., Korvachyova E. G., Rodina L. L. // 11th International conference of organic synthesis (ICOS-11). Book of abstracts. — Amsterdam. The Netherlands, 1996. — P. 452.
17. Андреев В. П., Калистратова Е. Г., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 516.
18. Parker E. D., Furst A. // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 23. — P. 201.
19. Burs V. A., Bickerton J. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1945. — Vol. 67. — P. 2261.

Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск 185640, Россия
e-mail: root@andreev.pgv.karelia.ru

Поступило в редакцию 10.09.97