

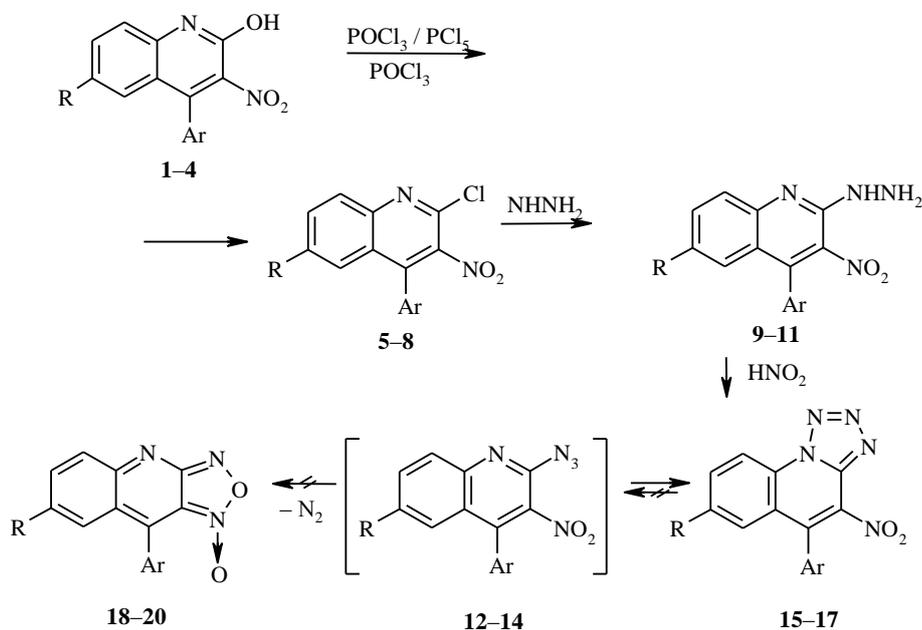
Л. В. Гришук, Э. И. Иванов, В. Е. Кузьмин, А. М. Турянская,
Р. Ю. Иванова

О РЕАКЦИИ
4-АРИЛ-2-ГИДРАЗИНО-3-НИТРО-6-R-ХИНОЛИНОВ С HNO_2

Реакцией 4-арил-2-гидразино-3-нитро-6-R-хинолинов с NaNO_2 в AcOH получены соответствующие тетразола[1,5-*a*]хинолины, которые в отличие от тетразола[1,5-*c*]пиримидинов не удается превратить при нагревании в ТГФ, толуоле или AcOH в 6-R-4-фенил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хинолин-3-оксиды. Квантово-химические расчеты полных энергий методами MINDO/3 и MNDO позволили установить, что [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хинолин-3-оксиды значительно (230–280 ккал/моль) выше по энергии указанных тетразола[1,5-*a*]хинолинов, в связи с чем их образование мало вероятно.

Ключевые слова: гидразинохинолины, оксадиазолохинолины, тетразолахинолины, хинолины, кольчато-цепная (азидотетразольная) таутомерия.

Ранее мы сообщали о синтезе 4-арил-2-гидрокси-3-нитро-6-R-хинолинов **1**, **2** (Соединения **3**, **4** были получены в аналогичных условиях в ходе настоящей работы.) [1]. Целью настоящей работы являются получение



1, **5**, **9**, **15** R = Cl, Ar = Ph; **2**, **6**, **10**, **16** R = Br, Ar = Ph; **3**, **7** R = Br, Ar = 2-ClC₆H₄;
4, **8**, **11**, **17** R = NO₂, Ar = Ph

Рассчитанные значения полных энергий (ккал/моль) для соединений **12–20**

R	Метод расчета	$-E_1$ (азиды)	$-E_2$ (тетразолы)	$-E_3$ (фуроксаны)	$\Delta E = E_1 - E_2$	$\Delta E' = E_2 - E_3$
H	MINDO/3	3686	3692	3407	6	285
	MNDO	3561	3580	3347	19	233
Cl	MINDO/3	3670	3676	3391	6	285
	MNDO	3545	3563	3330	18	233
Br*	MNDO	3523	3541	3308	18	233
NO ₂	MINDO/3	3886	3891	3606	5	285
	MNDO	3725	3742	3510	17	232

* Расчет по методу MINDO/3 не проводился из-за отсутствия параметров для атома Br.

2-хлорпроизводных **5–8** описанных ранее соединений, 2-гидразинозамещенных хинолинов **9–11** на их основе и изучение продуктов реакции соединений **9–11** с азотистой кислотой. Наличие азидной группы и нитрогруппы в азидах типа **12–14** может обуславливать образование не только соответствующих тетразоло[1,5-*a*]хинолинов **15–17** [2], но и производных [1,2,5]оксадиазоло-[3,4-*b*]хинолинов **18–20** [3].

Превращение соединений **1–4** в продукты галогенирования **5–8** достигалось кипячением исходных производных либо в избытке POCl₃, либо в смеси PCl₅/POCl₃. Гидразинолиз 2-хлорзамещенных хинолинов осуществлялся действием избытка гидразингидрата в кипящем этаноле или в ДМСО при комнатной температуре.

Установлено, что реакция гидразинов **9–11** с HNO₂ практически мгновенно завершается образованием тетразолохинолинов **15–17**, длительное кипячение которых в ледяной уксусной кислоте, толуоле или ТГФ, в отличие от данных [3], не привело к получению соединений **18–20**. Образование структур, родственных **18–20**, возможно лишь при продолжительном нагревании *o*-нитроарил(гетерил)азидов в среде подходящих органических растворителей либо напрямую [4], либо посредством реализации кольчато-цепной таутомерии типа **15–17** \rightleftharpoons **12–14** [5].

Тот факт, что ожидаемые фуроксаны **18–20** при этом не образуются, указывает на отсутствие такого таутомерного равновесия при комнатной температуре. Об этом свидетельствует и отсутствие в ИК спектрах соединений **15–17** как в кристаллическом состоянии, так и в растворе в CHCl₃ и CCl₄ полосы колебаний азидной группы при 2120 см⁻¹ [6].

С целью объяснить наблюдаемые факты проведены квантово-химические расчеты полных энергий соединений **12–20**, продуктов взаимодействия гидразинов **9–11** с азотистой кислотой. Были использованы полуэмпирические методы MINDO/3 и MNDO, так как известно, что они вполне пригодны для оценок геометрии и энергий органических молекул, содержащих полярные группы (в частности NO₂). Расчеты полных

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	ИК спектр, ν , см ⁻¹ , КВг**	M ⁺	Выход, %
		C	H	Hal	N				
3	C ₁₅ H ₈ BrClN ₂ O ₃	47.50	2.18	30.34	7.33	320–322	1380, 1520, 1610, 1660, 2900–3550	378	21
4	C ₁₅ H ₈ N ₃ O ₅	47.46	2.12	30.39	7.38	357–359	1325, 1515, 1600, 1660, 2800–3200	311	30.7
5	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	57.84	2.96		13.55				
		57.88	2.91		13.50				
6	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	56.40	2.48	22.27	8.82	171–172	1380, 1515, 1640, 1670, 2800–3080	318	65
		56.45	2.53	22.22	8.78				
		49.59	2.25	31.68	7.75	149–150	1370, 1520, 1640, 1660, 2800–3000	362	68
		49.55	2.22	31.73	7.70				
7	C ₁₅ H ₇ BrCl ₂ N ₂ O ₂	45.31	1.81	37.93	7.00	185–186	1380, 1520, 1640, 1650, 2860–3075	396	96
		45.26	1.77	37.88	7.04				
8	C ₁₅ H ₈ ClN ₃ O ₄	54.70	2.50	10.80	12.77	219–221	1330, 1515, 1600, 1645, 2780–3050	329	50
		54.65	2.45	10.75	12.74				
9	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₄ O ₂	57.28	3.56	11.21	17.22	202–204	1375, 1520, 1580, 1620, 2800–3200, 3320	314	51
		57.24	3.52	11.26	17.18				
10	C ₁₅ H ₁₁ BrN ₄ O ₂	50.11	3.13	22.30	15.55	205–207	1340, 1520, 1590, 1620, 3050–3280, 3400	358	88
		50.16	3.09	22.25	15.60				
11	C ₁₅ H ₁₁ N ₅ O ₄	55.44	3.46		21.49	208–210	1320, 1520, 1560, 1590, 3000–3290, 3300	325	96
		55.39	3.41		21.53				
15	C ₁₅ H ₈ ClN ₃ O ₂	55.36	2.43	10.93	21.46	239–241	1040, 1060, 1360, 1520, 1610, 1640, 3050 (1020, 1080, 1355, 1540, 1610, 1680, 3080)	325	46.3
		55.31	2.48	10.92	21.50				
16	C ₁₅ H ₈ BrN ₃ O ₂	48.62	2.22	21.54	18.87	239–241	1040, 1070, 1365, 1520, 1590, 1640, 3055 (1020, 1080, 1355, 1540, 1610, 1680, 3080)	369	97.6
		48.67	2.18	21.59	18.92				
17	C ₁₅ H ₈ N ₆ O ₄	53.52	2.44		24.95	239–241	1020, 1080, 1320, 1530, 1600, 1680, 3055	336	45.2
		53.58	2.40		24.99				

* Растворитель: этанол (соединения 3–6, 15), бензол–гептан (соединение 8).

** Для соединений 15, 16 в скобках приведены значения, полученные в СНС₁₃.

энергий с оптимизацией геометрии были выполнены с помощью программы "HyperChem 6.0"*. Как оказалось, энергии фуросано[3,4-*b*]-хинолинов **18–20** значительно (230–280 ккал/моль) выше, чем всех остальных продуктов, поэтому образование соединений **18–20** мало вероятно. Результаты расчетов (табл. 1) свидетельствуют, что энергии тетразолов ниже, чем соответствующих азидов. Особенно это заметно в расчетах по методу MNDO. Интересно отметить, что природа заместителя R практически не влияет на разность энергий (ΔE). Таким образом, по всей вероятности, термодинамические причины являются решающим фактором в пользу образования тетразолов **15–17** как единственных продуктов реакции гидразинов с азотистой кислотой.

Данные квантово-химические расчеты отражают энергию молекул в вакууме и не учитывают влияние среды. На наш взгляд, вряд ли эффекты сольватации имеют решающее значение в рассматриваемой реакции и поэтому качественные выводы, сделанные из квантово-химических расчетов, представляются вполне правдоподобными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord M-80. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:2, 1:3, 1:4, проявление в УФ свете. Масс-спектры соединений сняты на масс-спектрометре MX-1321 с использованием системы прямого ввода образца с энергией ионизирующего излучения 70 эВ.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 2.

6-Бром-2-гидрокси-3-нитро-4-(2-хлорфенил)хинолин (3) и **2-гидрокси-3,6-динитро-4-фенилхинолин (4)** получают по методике [1].

2,6-Дихлор-3-нитро-4-фенилхинолин (5), **6-бром-3-нитро-4-фенил-2-хлорхинолин (6)**, **6-бром-3-нитро-2-хлор-4-(2-хлорфенил)хинолин (7)**, **3,6-динитро-4-фенил-2-хлорхинолин (8)** (общая методика). Смесь 8.5 ммоль соответствующего хинолина **1–4** с эквивалентным количеством PCl_5 кипятят в 30 мл $POCl_3$ до полного исчезновения на хроматограмме пятна исходного хинолина (28–50 ч). После окончания реакции реакционную смесь выливают на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой. После высушивания осадок кристаллизуют.

2-Гидразино-3-нитро-4-фенил-6-хлорхинолин (9), **6-бром-2-гидразино-3-нитро-4-фенилхинолин (10)**, **2-гидразино-3,6-динитро-4-фенилхинолин (11)** (общая методика). А. Смесь 3.1 ммоль соответствующего 2-хлорхинолина **5–8** и 2 мл 95% гидразингидрата кипятят 2 ч в 50 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, сушат.

Б. К раствору 3.1 ммоль соответствующего хлорида **5–8** в 40 мл ДМСО прибавляют 2 мл 95% $N_2H_4 \cdot H_2O$. Смесь выдерживают 3 ч при комнатной температуре, после чего выливают в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают подкисленной водой, сушат.

Смешанная проба образцов, полученных методами А и Б, не дает депрессии температуры плавления.

6-Нитро-7-фенил-9-хлортетразоло[1,5-*a*]хинолин (15), **9-бром-6-нитро-7-фенилтетразоло[1,5-*a*]хинолин (16)**, **6,9-динитро-7-фенилтетразоло[1,5-*a*]хинолин (17)** (общая методика). К раствору 1.3 ммоль соответствующего 2-гидразинхинолина в 20 мл $AcOH$

* Полнофункциональная "trial" версия "HyperChem 6.0" доступна в сети ИНТЕРНЕТ на сайте компании HyperCube: www.hypercube.com.

приливают насыщенный водный раствор 6.8 ммоль NaNO_2 . Реакционную смесь перемешивают 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают подкисленной водой, сушат, кристаллизуют из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. И. Иванов, Л. В. Грищук, Р. Ю. Иванова, А. В. Мазепа, *ЖОрХ*, **35**, 1877 (1999).
2. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, **8**, 487.
3. С. Temple, Jr., С. L. Kussner, J. A. Montgomery, *J. Org. Chem.*, **33**, 2086 (1968).
4. Х.-Ю. Ферстер, Дис. канд. хим. наук, Одесса, 1985.
5. В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, Т. Ф. Григоренко, В. Н. Скопенко, *Успехи химии*, **44**, 1028 (1975).
6. А. В. Богатский, С. А. Андронати, З. И. Жилина, Н. И. Данилина, *ЖОрХ*, **13**, 1773 (1977).

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65080
e-mail: grishchuk@ukr.net

Поступило в редакцию 20.02.2001