

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДНОГО  $\Sigma$ -КОМПЛЕКСА 5,7-ДИНИТРО-8-ОКСИХИНОЛИНА С СОЛЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ****И.И. Устинов, Н.В. Хлытин, И.В. Блохин, А.Н. Шумский, И.В. Шахкельдян,  
Ю.М. Атрощенко, К.И. Кобраков**

Илья Игоревич Устинов, Николай Викторович Хлытин, Игорь Васильевич Блохин\*, Ирина Владимировна Шахкельдян, Юрий Михайлович Атрощенко

Кафедра химии, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, просп. Ленина, 125, Тула, Российская Федерация, 300026

E-mail: bai2688@yandex.ru, xp221989@yandex.ru, blokhiniv@mail.ru\*, ira.shakhkeldyan@mail.ru, reaktiv@tspu.ru

Алексей Николаевич Шумский

Центр магнитной спектроскопии (ЭПР, ЯМР), Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119334

E-mail: shusk@mail.ru

Константин Иванович Кобраков

Кафедра органической химии, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, ул. Садовническая, 33, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: kobrakovk@mail.ru

*Взаимодействием между гидридным анионным  $\sigma$ -аддуктом 5,7-динитро-8-оксихинолина и хлоридами замещенных арилдиазониев в воде были получены 5-арилазо-7-нитро-8-оксихинолины – продукты замещения нитрогруппы в положении С-5  $\sigma$ -аддукта. Направление реакции согласуется с квантово-химическими расчетами, проведенными ранее, и принципом ЖМКО, который предполагает, что мягкая кислота, которой является диазокатион, будет атаковать тот реакционный центр, которому соответствует наиболее мягкое основание, то есть наименее отрицательно заряженный атом углерода С-5, в отличие от атома С-7. Показано, что выход продукта увеличивается при наличии электроноакцепторного заместителя в диазокомпоненте. Также в данном исследовании оптимизирован синтез гидридного  $\sigma$ -аддукта 5,7-динитро-8-оксихинолина. Установлено, что использование чистого диметилацетамида в качестве растворителя, а также добавление карбоната натрия повышает выход и чистоту синтезируемого  $\sigma$ -аддукта. Методами ЯМР- и ИК спектроскопии доказано строение полученных соединений. В ИК-спектрах всех синтезированных азосоединений слабые полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям азогруппы ( $N=N$ ), фиксируются в диапазоне  $1400-1465\text{ см}^{-1}$ , что также косвенно подтверждает предполагаемое направление реакции. В противном случае полосы колебаний азогруппы были бы смещены в область  $1500-1600\text{ см}^{-1}$  вследствие азо-гидразной таутомерии. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах синтезированных соединений отсутствует сигнал протона внутримолекулярной водородной связи при  $\delta$  14-15 м.д., характерный для гидразной формы. Сигналы протонов арилазогруппы также подтверждают наличие последней. Использование анионных гидридных  $\sigma$ -комплексов производных динитрохинолина в качестве азокомпоненты в реакции с ароматическими диазосоединениями расширяет синтетические возможности реакции азосочетания и позволяет получать новые нитроазохинолины.*

**Ключевые слова:** 5,7-динитро-8-оксихинолин, ароматические диазосоединения, анионные  $\sigma$ -аддукты, замещение нитрогруппы, ароматические азосоединения

**Для цитирования:**

Устинов И.И., Хлытин Н.В., Блохин И.В., Шумский А.Н., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И. Взаимодействие гидридного  $\Sigma$ -комплекса 5,7-динитро-8-оксихинолина с солями ароматических диазосоединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 85–91

**For citation:**

Ustinov I.I., Khlytin N.V., Blokhin I.V., Shumsky A.N., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Kobrakov K.I. Interaction of hydride  $\Sigma$ -complex of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline with salts of aromatic diazo compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 85–91

**INTERACTION OF HYDRIDE  $\Sigma$ -COMPLEX OF 5,7-DINITRO-8-HYDROXYQUINOLINE WITH SALTS OF AROMATIC DIAZO COMPOUNDS**

**I.I. Ustinov, N.V. Khlytin, I.V. Blokhin, A.N. Shumsky, I.V. Shakhkel'dyan, Yu.M. Atroshchenko, K.I. Kobrakov**

Il'ya I. Ustinov, Nikolay V. Khlytin, Igor' V. Blokhin\*, Irina V. Shakhkel'dyan, Yuriy M. Atroshchenko

Department of Chemistry, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Lenin ave., 125, Tula, 300026, Russia  
E-mail: bai2688@yandex.ru, xp221989@yandex.ru, blokhiniv@mail.ru\*, ira.shakhkeldyan@mail.ru, reaktiv@tspu.ru

Alexey N. Shumsky

Center of Magnetic Spectroscopy (EPR, NMR), N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119334, Russia  
E-mail: shumsk@mail.ru

Konstantin I. Kobrakov

Department of Organic Chemistry, Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology, Design, Art), Sadovnicheskaya st., 33, Moscow, 117997, Russia  
E-mail: kobrakovk@mail.ru

*Interaction between 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline hydride anionic  $\sigma$ -adduct and chlorides of substituted aryldiazonium in water yielded 5-arylazo-7-nitro-8-hydroxyquinolines, the substitution products of the nitro group at the C-5  $\sigma$ -adduct position. The direction of the reaction agrees with the quantum-chemical calculations carried out earlier and the GMLA principle, which assumes that the mild acid, which is a diazocathion, will attack the reaction center to which the softest base corresponds, that is, the least negatively charged C-5 carbon atom, in contrast to the C-7 atom. It is shown that the yield of the product increases with the presence of an electron-withdrawing substituent in the diazocomponent. Also in this study, the synthesis of the hydride  $\sigma$ -adduct of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline was optimized. It was found that the use of pure dimethylacetamide as a solvent, as well as the addition of sodium carbonate, increases the yield and purity of the synthesized  $\sigma$ -adduct. The structure of the obtained compounds was proved by the methods of NMR and IR spectroscopy. In the IR spectra of all synthesized azo compounds, weak absorption bands corresponding to the stretching vibrations of the azogroup ( $N=N$ ) are fixed in the range of 1400-1465  $\text{cm}^{-1}$ , which also indirectly confirms the expected direction of the reaction. Otherwise, the bands of the azogroup vibrations would be shifted to the 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  region as a result of azohydrazoic tautomerism. In  $^1\text{H}$  NMR spectra of synthesized compounds, there is no proton signal of intramolecular hydrogen bond at  $\delta$  14-15 ppm, characteristic of the hydrazine form. The proton signals of the arylazo group also confirm the presence of the latter. The use of anionic hydride  $\sigma$ -complexes of dinitroquinoline derivatives as azo-component in the reaction with aromatic diazo compound expands the synthetic possibilities of the azo coupling reaction and allows to obtain new nitroazoquinolines.*

**Key words:** 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline, aromatic diazo compounds, anionic  $\sigma$ -adducts, nitro group substitution, aromatic azo compounds

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря относительной простоте синтеза и разнообразию полезных свойств, ароматические азосоединения по-прежнему привлекают внимание большого числа исследователей. Среди них в последнее время все большую популярность приобретают азосоединения, содержащие гетероциклический фрагмент, и в частности, производные хинолина. Эти соединения обладают различными ви-

дами биологической активности [1-3], применяются в качестве комплексообразователей с различными металлами [4-6], также могут выступать в качестве мономеров в реакциях полимеризации [7-9]. Некоторые представители используются в качестве сенсоров [10].

Основным способом получения ароматических азосоединений по-прежнему остается классическая реакция азосочетания [11]. Однако введение арилазогруппы в электронодефицитные системы,

такие как полинитроарены, невозможно. Эту проблему удается решить повышением реакционной способности последних посредством получения анионных  $\sigma$ -аддуктов за счет присоединения нуклеофила к нитросубстрату [12]. Ранее проведенные нами исследования взаимодействия анионных аддуктов нитроаренов [13, 14] с солями диазония показали, что при этом происходит замещение одной из нитрогрупп с образованием азосоединений.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре Nicolet iS10 в таблетках KBr (1,5:300) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500,13 МГц) в ДМСО- $d_6$  (**4 а-к**), в  $\text{D}_2\text{O}$  (**2**), внутренний стандарт – ГМДС. Температуры плавления полученных соединений измеряли на столике Кофлера фирмы Boetius.

5,7-Динитро-8-оксихинолин синтезировали по методике [15]. Соли диазония были получены диазотированием соответствующих аминов [16].

**Динатриевая соль 5,7-динитро-6,6-дигидрохинолин-8-она (2)**. К охлажденной до  $-5^\circ\text{C}$  смеси 10 мл диметилацетамида (ДМА) и 0,5 г (0,002 моль) 5,7-динитро-8-оксихинолина порциями добавляли 0,4 г (0,01 моль) тетрагидридобората натрия, растворенного в 3 мл холодного 5%-ного раствора карбоната натрия. После прохождения активной фазы реакции смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 30-40 мин. Затем реакционную массу снова охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали последовательно холодным ДМА и этанолом. Сушили на воздухе. Выход 95%, т. пл.  $245-247^\circ\text{C}$  (с разл.). ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3055 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1650-1580 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1470 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1240 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 4,02 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J} = 6,72 \text{ Гц}$ ); 7,50-7,54 п ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8,44-8,46 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 9,27-9,30 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ).

**7-Нитро-5-R-арилазо-8-оксихинолины (4 а-к)**. К охлажденному до  $0^\circ\text{C}$  раствору гидридного  $\sigma$ -аддукта **2** в воде прибавляли охлажденный раствор соответствующей соли диазония в эквимольном соотношении при постоянном перемешивании. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили на воздухе.

**7-Нитро-5-(3'-пирролидин-1-илметилфенилазо)-8-оксихинолин (4а)**. Выход 40%, т. пл.  $260-280^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3423 (ОН); 3006 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1560 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1351 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ); 2923, 2852 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ), 1520 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ); 1428 (N=N). Спектр  $^1\text{H}$

ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 1,92-2,02 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,46-3,24 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,47 уш.с. (2H, N- $\text{CH}_2$ ), 7,49-7,56 м (3H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,67 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ).

**7-Нитро-5-(2'-нитрофенилазо)-8-оксихинолин (4б)**. Выход 49%, т. пл.  $260-280^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3376 (ОН), 3086, 3016 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1518, 1547 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ); 1340 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1583 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1406 (N=N). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 7,68 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,83 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,99 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ), 8,05 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ), 8,16-8,19 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 5,19 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 8,54 \text{ Гц}$ ); 8,68 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,96 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 4,88 \text{ Гц}$ ), 9,67 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 8,55 \text{ Гц}$ ).

**7-Нитро-5-(3',5'-диметоксифенилазо)-8-оксихинолин (4с)**. Выход 62%, т. пл.  $270-280^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3437 (ОН), 3087 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1525 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1311 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 2927, 2852, 2835 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ), 1570 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1419 (N=N), 1244 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 3,85 с (6H,  $2\text{OCH}_3$ ); 6,56 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,07 с (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,63 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 4,27 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ); 8,65 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,71 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93$ ), 9,14 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 5,49$ ).

**7-Нитро-5-(3'-нитрофенилазо)-8-оксихинолин (4д)**. Выход 63%, т. пл.  $270-280^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3380 (ОН), 3081 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1552 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1343 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1572 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1415 (N=N). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 7,87 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 8,18 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 4,88 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ), 8,31 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,32 \text{ Гц}$ ), 8,40 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 1,83 \text{ Гц}$ ), 8,62 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,78 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ), 8,97 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 9,78 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 2,44 \text{ Гц}$ ).

**7-Нитро-5-(4'-карбоксифенилазо)-8-оксихинолин (4е)**. Выход 64%, т. пл.  $280-290^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3450 (ОН), 3006 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1701 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1560 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1335 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1601, 1577 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1465 (N=N). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 8,06 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 8,55 \text{ Гц}$ ), 8,12 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 8,54 \text{ Гц}$ ), 8,15-8,18 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 4,88 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ); 8,77 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,99 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 1,22 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 4,88 \text{ Гц}$ ); 9,76-9,78 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 1,22 \text{ Гц}$ ;  $^3\text{J} = 4,88 \text{ Гц}$ ).

**7-Нитро-5-(3'-метил-4'-нитрофенилазо)-8-оксихинолин (4ф)**. Выход 67%, т. пл.  $290-300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3463 (ОН); 3080 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1520 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1338 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 2933 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ), 1573 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1425 (N=N). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta, \text{м.д.}$ ): 2,66 с (1H,  $\text{CH}_3$ ), 7,96 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ), 8,05 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,17 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 8,54 \text{ Гц}$ ), 8,80 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,97 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 3,05 \text{ Гц}$ ); 9,81 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3\text{J} = 7,93 \text{ Гц}$ ).

**7-Нитро-5-(4'-нитрофенилазо)-8-оксихинолин (4г)**. Выход 70%, т. пл.  $280-290^\circ\text{C}$ . ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3490 (ОН), 3068, 3101 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1512, 1537 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1338 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1567, 1599 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1433 ( $\text{N}=\text{N}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,14-8,19 м (3H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,38 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 9,16$  Гц), 8,82 уш.с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,96 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 4,27$  Гц), 9,78 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 7,93$  Гц).

**7-Нитро-5-(4'-хлорфенилазо)-8-оксихинолин (4h).** Выход 82%, т. пл. 290-300 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3363 (ОН), 3080 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1520 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1338 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1574 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1408 ( $\text{N}=\text{N}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7,62 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 8,54$  Гц), 7,99 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 8,54$  Гц), 8,09-8,12 дд (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 4,88$  Гц;  $^3J = 8,54$  Гц), 8,67 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,96 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 3,66$  Гц), 9,66 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 7,93$  Гц).

**7-Нитро-5-(4'-метилсульфанилфенилазо)-8-оксихиноли (4i).** Выход 83%, т. пл. >300 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3377 (ОН), 3082 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1539 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1345 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 2925 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$ ), 1572 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1427 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1298 ( $\text{S}=\text{O}_{\text{ас}}$ ), 1141 ( $\text{S}=\text{O}_{\text{сы}}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,30 с (3H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 8,10 д (2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 8,54$  Гц), 8,16 д (3H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 7,93$ ), 8,80 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8,98 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 4,88$  Гц), 9,78 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 8,54$  Гц).

**7-Нитро-5-фенилазо-8-оксихинолин (4к).**

Выход 88%, т. пл. 290-300 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3415 (ОН), 3068 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1552 ( $\text{NO}_2_{\text{ас}}$ ), 1322 ( $\text{NO}_2_{\text{сы}}$ ), 1552, 1603 ( $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1429 ( $\text{N}=\text{N}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7,55 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 7,65 м (4H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7,87 т (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 8,66 с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 8,83 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 3,66$  Гц), 9,15 д (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $^3J = 8,55$  Гц).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидридный  $\sigma$ -аддукт **2** был получен из 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** по модифицированной нами методике (схема 1) [17]. В отличие от ранее предложенного способа получения  $\sigma$ -комплекса, где в качестве растворителя использовалась система диметилформаид-этанол в соотношении 1:1, мы проводили реакцию в среде диметилацетамида (ДМА), что позволило выделить из реакционной системы значительно более чистый  $\sigma$ -аддукт **2**. Еще одно отличие заключается в растворении  $\text{NaBH}_4$  в небольшом количестве 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , что, во-первых, позволяет проводить реакцию в гомофазных условиях а во-вторых, снизить скорость гидролиза тетрагидридобората натрия.

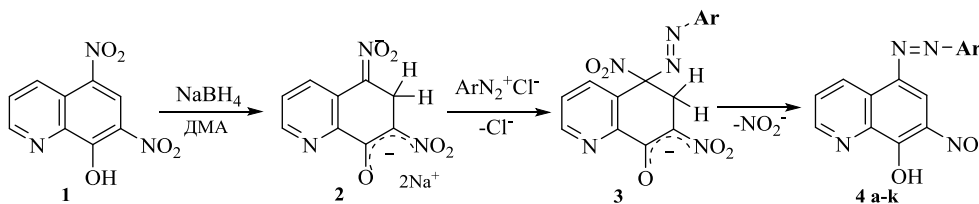


Схема 1  
Scheme 1

Как следует из данных квантово-химических расчетов [18], отрицательный заряд в  $\sigma$ -аддуктах полинитроаренов сосредоточен как на атомах кислорода *аци*-нитрогрупп, так и на атомах углерода, связанных с *аци*-нитрогруппами, что обуславливает возможность их участия в реакциях с электрофилами [17]. Поэтому дальнейший вероятный механизм замещения нитрогруппы представлен на схеме 1. Катион диазония координируется с атомами кислорода нитрогруппы аддукта **2** и, не образуя устойчивой связи, мигрирует к ближайшему электроноизбыточному центру, то есть атому углерода *аци*-нитрогруппы. Образующийся при этом интермедиат **3** отщепляет нитрит-ион и превращается в азосоединение **4**. Таким образом, рассматриваемую реакцию в целом можно назвать восстановительным азосочетанием.

Мы предполагаем, что замещению подвергается нитрогруппа при атоме углерода С-5. Это

следует из анализа результатов квантово-химических расчетов [18], которые свидетельствуют о том, что из двух атомов углерода С-5 и С-7 наименьший отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода С-5. Данное утверждение основано на принципе жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), которое предполагает, что мягкая кислота, которой является диазокатион, будет атаковать тот реакционный центр, которому соответствует наиболее мягкое основание, то есть атом углерода С-5. Кроме того, в пользу указанного направления протекания реакции работает стерический фактор, что согласуется с классическими представлениями о механизме реакции азосочетания [11].

Реакцию проводили путем смешения водных растворов  $\sigma$ -комплекса **2** и соответствующих солей диазония. Во избежание побочной реакции окисления  $\sigma$ -аддукта, которая может быть обусловлена избытком азотистой кислоты, к раствору соли

диазония добавляли расчетное количество мочевины. По окончании реакции целевые продукты образуются в виде окрашенных осадков **4 a-k** (схема 2). С использованием данной методики было получено 10 новых (таблица), не описанных в литературе хинолинсодержащих азосоединений.

Как следует из данных таблицы, в целом наибольший выход азохинолинов **4 a-k** достигается при проведении реакции с солями арилдиазониев, содержащих электронакцепторные группы.

Таблица

Выход синтезированных азохинолинов (4)  
Table. The yield of azoquinolines synthesized (4)

Соединение	Ar	Выход, %	Соединение	Ar	Выход, %
4a		40	4f		67
4b		48	4g		70
4c		62	4h		82
4d		63	4i		83
4e		64	4k		88

Структура полученных азосоединений была доказана методами ИК и ЯМР- спектроскопии.

Так, например, в ИК спектрах всех синтезированных азосоединений **4** слабые полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям азогруппы (N=N), фиксируются в диапазоне 1400-1465 см<sup>-1</sup>. При этом можно отметить, что при замещении нитрогруппы в положение С-7 наличие гидроксильной группы в положение С-8 привело бы к образованию внутримолекулярной водородной связи, что вызвало бы смещение полосы поглощения N=N-группы в область 1500-1600 см<sup>-1</sup> [19, 20]. Отсутствие данного сдвига позволяет сделать вывод о замещении NO<sub>2</sub>-группы именно в положении С-5.

Кроме того, для азосоединений, имеющих в заместителе, сопряженном с азогруппой, подвижный атом водорода, возможна азо-гидразонная таутомерия [20, 21] (схема 2).

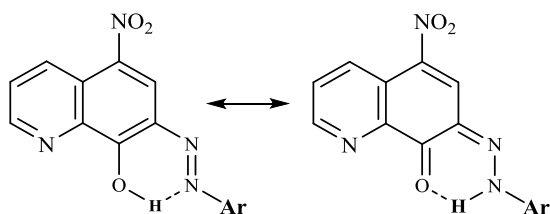


Схема 2  
Scheme 2

При этом в <sup>1</sup>H ЯМР спектре таких изомеров должен фиксироваться протон, образующий внутримолекулярную водородную связь, при δ 14-14,5 м.д. [20], чего не наблюдается в нашем случае, что дополнительно подтверждает замещение нитрогруппы в положении С-5. Так, в спектре <sup>1</sup>H ЯМР соединения **4b** в слабом поле при δ 9,68 м.д. и δ 8,97 м.д. фиксируются сигналы протонов Н<sup>2</sup> и Н<sup>4</sup> пиридинового кольца с константой спин-спиновой взаимодействия <sup>3</sup>J = 4,88 Гц и <sup>3</sup>J = 8,55 Гц, соответственно. Сигнал протона Н<sup>6</sup> обнаруживается при δ 8,68 м.д. (<sup>3</sup>J = 2,14 Гц). В данной области спектра при δ 8,19 м.д. обнаруживается также сигнал протона Н<sup>3</sup> пиридинового кольца в виде характерного дублет дублета с константами спин-спиновой взаимодействия <sup>3</sup>J = 5,19 Гц и <sup>3</sup>J = 8,54 Гц. При δ 8,06 м.д. и δ 8,01 м.д. в виде дублетов фиксируются сигналы протонов Н<sup>3'</sup> и Н<sup>6'</sup> ароматического кольца с константами спин-спиновой взаимодействия <sup>3</sup>J = 7,93 Гц и <sup>3</sup>J = 7,63 Гц. Сигналы Н<sup>4'</sup> и Н<sup>5'</sup> обнаруживаются в виде триплетов при δ 7,84 и δ 7,69 м.д. с константами спин-спиновой взаимодействия <sup>3</sup>J = 7,93 Гц и <sup>3</sup>J = 7,63 Гц, соответственно.

#### ВЫВОДЫ

Последовательным действием NaBH<sub>4</sub> и солей ароматических диазосоединений на 5,7-ди-

нитро-8-оксихинолин осуществлен синтез 7-нитро-5-R-арилазо-8-оксихинолинов через стадию образования анионного  $\sigma$ -аддукта, в результате электрофильного замещения нитрогруппы в положении C-5.

Таким образом, использование анионных гидридных  $\sigma$ -комплексов производных динитрохинолина в качестве азокomпоненты в реакции с ароматическими диазосоединениями расширяет синтетические возможности реакции азосочетания и позволяет получать новые нитроарилазохинолины.

#### ЛИТЕРАТУРА

#### REFERENCES

1. **Thaokar S.F., Patel D.M., Patel M.P., Patel R.G.** Synthesis and antibacterial activity of novel Pyrazolo [3, 4-B] quinoline based heterocyclic azo compounds and their dyeing performance. *Saudi Pharm. J.* 2007. V. 15. N 1. P. 48-54.
2. **Pratibha S., Ashok K., Priti P.** A facile synthesis of N-phenyl-6-hydroxy-3-bromo-4-arylazo quinolin-2-ones under phase transfer catalytic conditions and studies on their antimicrobial activities. *Ind. J. Chem.* 2006. V. 45B. P. 2077-2082.
3. **Shridhar A.H., Keshavayya J., Peethambar S.K., Hoskeri H.J.** Synthesis and biological activities of Bis alkyl 1,3,4-oxadiazole incorporated azo dye derivatives. *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. N 2. P. S1643-S1648. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.04.018.
4. **Diab M.A., El-Sonbati A.Z., El-Bindary A.A., Barakat A.M.** Supramolecular spectral studies on metal–ligand bonding of novel quinoline azodyes. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2013. V. 116. P. 428-439. DOI: 10.1016/j.saa.2013.07.053.
5. **Gup R., Giziroglu E., Kirkan B.** Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 73. N 1. P. 40-46. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.005.
6. **Kaulage M.H., Maji J., Pasadi S., Bhattacharya S., Muniyappa K.** Novel ruthenium azo-quinoline complexes with enhanced photonuclease activity in human cancer cells. *Eur. J. Med. Chem.* 2017. V. 139. P. 1016-1029. DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.08.059.
7. **Yan Z.Q., Chen Y.F., Guang S.Y., Xu H.Y., Li L.F.** Preparation and properties of a functional polyacetylene with quinoline-based heterocyclic azo pendants. *Polymer Sci., Ser. B.* 2011. V. 53. N 9-10. P. 535-539. DOI: 10.1134/S1560090411100058.
8. **Sankar R., Vijayalakshmi S., Subramanian S., Rajagopan S., Kaliyappan T.** Synthesis and chelation properties of new polymeric ligand derived from 8-hydroxy-5-azoquinoline hydroxy benzene. *Eur. Polymer J.* 2007. V. 43. N 11. P. 4639-4646. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.015.
9. **Vijayalakshmi S., Sankar R., Subramanian S., Rajagopan S., Kaliyappan T.** Studies on poly(8-hydroxy-4-azoquinolinephenylacrylate) and its metal complexes. *Designed Monomers and Polymers.* 2006. V. 9. N 5. P. 425-437. DOI: 10.1163/156855506778538074.
10. **Кос О.К., Ozay H.** A simple azoquinoline based highly selective colorimetric sensor for CN<sup>-</sup> anion in aqueous media. *Can. J. Chem.* 2017. V. 95. N 7. P. 771-777. DOI: 10.1139/cjc-2017-0163.
11. **Aljamali N.M.** Review in azo compounds and its biological activity. *Biochem. Anal. Biochem.* 2015. V. 4. N 2. P. 169. DOI: 10.4172/2161-1009.1000169.
12. **Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Рыбакова А.С., Троицкий Н.А., Шувалова Е.В.** Синтез структурных аналогов цитизина конденсацией по Манниху анионного аддукта 5, 7-динитро-8-гидроксихинолина. *ЖОрХ.* 2005. Т. 41. № 8. С. 1259-1260.
1. **Thaokar S.F., Patel D.M., Patel M.P., Patel R.G.** Synthesis and antibacterial activity of novel Pyrazolo [3, 4-B] quinoline based heterocyclic azo compounds and their dyeing performance. *Saudi Pharm. J.* 2007. V. 15. N 1. P. 48-54.
2. **Pratibha S., Ashok K., Priti P.** A facile synthesis of N-phenyl-6-hydroxy-3-bromo-4-arylazo quinolin-2-ones under phase transfer catalytic conditions and studies on their antimicrobial activities. *Ind. J. Chem.* 2006. V. 45B. P. 2077-2082.
3. **Shridhar A.H., Keshavayya J., Peethambar S.K., Hoskeri H.J.** Synthesis and biological activities of Bis alkyl 1,3,4-oxadiazole incorporated azo dye derivatives. *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. N 2. P. S1643-S1648. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.04.018.
4. **Diab M.A., El-Sonbati A.Z., El-Bindary A.A., Barakat A.M.** Supramolecular spectral studies on metal–ligand bonding of novel quinoline azodyes. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2013. V. 116. P. 428-439. DOI: 10.1016/j.saa.2013.07.053.
5. **Gup R., Giziroglu E., Kirkan B.** Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 73. N 1. P. 40-46. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.005.
6. **Kaulage M.H., Maji J., Pasadi S., Bhattacharya S., Muniyappa K.** Novel ruthenium azo-quinoline complexes with enhanced photonuclease activity in human cancer cells. *Eur. J. Med. Chem.* 2017. V. 139. P. 1016-1029. DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.08.059.
7. **Yan Z.Q., Chen Y.F., Guang S.Y., Xu H.Y., Li L.F.** Preparation and properties of a functional polyacetylene with quinoline-based heterocyclic azo pendants. *Polymer Sci., Ser. B.* 2011. V. 53. N 9-10. P. 535-539. DOI: 10.1134/S1560090411100058.
8. **Sankar R., Vijayalakshmi S., Subramanian S., Rajagopan S., Kaliyappan T.** Synthesis and chelation properties of new polymeric ligand derived from 8-hydroxy-5-azoquinoline hydroxy benzene. *Eur. Polymer J.* 2007. V. 43. N 11. P. 4639-4646. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.015.
9. **Vijayalakshmi S., Sankar R., Subramanian S., Rajagopan S., Kaliyappan T.** Studies on poly(8-hydroxy-4-azoquinolinephenylacrylate) and its metal complexes. *Designed Monomers and Polymers.* 2006. V. 9. N 5. P. 425-437. DOI: 10.1163/156855506778538074.
10. **Кос О.К., Ozay H.** A simple azoquinoline based highly selective colorimetric sensor for CN<sup>-</sup> anion in aqueous media. *Can. J. Chem.* 2017. V. 95. N 7. P. 771-777. DOI: 10.1139/cjc-2017-0163.
11. **Aljamali N.M.** Review in azo compounds and its biological activity. *Biochem. Anal. Biochem.* 2015. V. 4. N 2. P. 169. DOI: 10.4172/2161-1009.1000169.
12. **Yakunina I.E., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Y.M., Rybakova A.S., Troitskii N.A., Shuvalova E.V.** Synthesis of cytosine structural analogs by Mannich condensation of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline anionic adduct. *Rus. J. Org. Chem.* 2005. V. 41. N 8. P. 1238-1239. DOI: 10.1007/s11178-005-0327-3.

13. Атрощенко Ю.М., Блохина Н.И., Шахкельдян И.В., Грудцын Ю.Д., Гитис С.С., Борбулевич О.Я., Блохин И.В., Каминский А.Я., Шишкин О.В., Андрианов В.Ф. Реакции ароматических нитросоединений. LXXIII Взаимодействие гидридных  $\sigma$ -комплексов производных м-динитробензола с солями ароматических диазосоединений. *ЖОрХ*. 2000. Т. 36. № 5. С. 712-719.
14. Блохина Н.И., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Алифанова Е.Н., Гитис С.С., Каминский А.Я., Моисеев Д.Н. Реакции ароматических нитросоединений. LXXIV. Азосочетание анионных  $\sigma$ -аддуктов нитроаренов с ароматическими диазосоединениями. Влияние условий проведения реакции на выход нитроазобензолов. *ЖОрХ*. 2001. Т. 37. № 3. С. 426-428.
15. Clavier S., Rist Ø., Hansen S., Gerlach L.-O., Högberg T., Bergman J. Preparation and evaluation of sulfur-containing metal chelators. *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. N 23. P. 4248-4253. DOI: 10.1039/B307399H.
16. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И., Матвеева Е.Д., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. Практикум по органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 571 с.
17. Медведева А.Ю., Якунина И.Е., Атрощенко Ю.М., Шумский А.Н., Блохин И.В. Гидридные аддукты динитрохинолинов в мультикомпонентной реакции Манниха. *ЖОрХ*. 2011. Т. 47. № 11. С. 1696-1699.
18. Устинов И.И., Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Арляпов В.А., Бойкова О.И., Рябов М.А. Молекулярная и электронная структура гидридного  $\sigma$ -аддукта 5,7-динитро-8-оксихинолина по расчетам с помощью метода теории функционала плотности и экспериментальным данным. *Изв. ТулГУ. Естествен. науки*. 2016. № 1. С. 29-36.
19. Dedkov Yu.M., Kotov A.V. Analysis of the vibrational spectra of o, o'-dihydroxyazo compounds (2-naphthol derivatives). *J. App. Spectroscopy*. 1971. V. 14. N 3. P. 322-325. DOI: 10.1007/BF00606036.
20. Yazdanbakhsh M.R., Ghanadzadeh A., Moradi E. Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *J. Mol. Liquids*. 2007. V. 136. N 1. P. 165-168. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.005.
21. Берштейн И.Я., Гинзбург О.Ф. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений. *Усп. химии*. 1972. Т. 41. № 2. С. 177-202.
13. Atroshchenko Y.M., Blokhina N.I., Shakhkel'dyan I.V., Grudtsyn Y.D., Gitis S.S., Borbulevich O.Y., Blokhin I.V., Kaminskii A.Y., Shishkin O.V., Andrianov V.F. Reactions of aromatic nitro compounds: LXXIII. Reaction of anionic m-dinitrobenzene  $\sigma$ -complexes with arenediazonium salts. *Rus. J. Org. Chem.* 2000. V. 36. N 5. P. 684-692.
14. Blokhina N.I., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Alifanova E.N., Gitis S.S., Kaminskii A.Ya., Moiseev D.N. Reactions of Aromatic Nitro Compounds: LXXIV. Azo Coupling of Anionic Nitroarene  $\sigma$ -Complexes with Aromatic Diazo Compounds. Effect of Reaction Conditions on the Yield of Nitroazobenzenes. *Rus. J. Org. Chem.* 2001. V. 37. N 3. P. 401-403. DOI: 10.1023/A:1012440710073.
15. Clavier S., Rist Ø., Hansen S., Gerlach L.-O., Högberg T., Bergman J. Preparation and evaluation of sulfur-containing metal chelators. *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. N 23. P. 4248-4253. DOI: 10.1039/B307399H.
16. Terenin V.I., Livantsov M.V., Livantsova L.I., Matveeva E.D., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. Workshop on organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znanij. 2015. 571 p. (in Russian).
17. Medvedeva A.Yu., Yakulina I.E., Atroshchenko Yu.M., Shumskii A.N., Blokhin I.V. Hydride adducts of dinitroquinolines in multicomponent Mannich reaction. *Rus. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. N 11. P. 1733-1737. DOI: 10.1134/S1070428011110145.
18. Ustinov I.I., Blokhin I.V., Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V., Arlyapov V.A., Boikova O.I., Ryabov M.A. Molecular and electronic structure of the hydride  $\sigma$ -adduct of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline by calculations using the density functional theory method and experimental data. *Izv. Tul'skogo Gos. Un-ta. Estestven. nauki*. 2016. N 1. P. 29-36 (in Russian).
19. Dedkov Yu.M., Kotov A.V. Analysis of the vibrational spectra of o, o'-dihydroxyazo compounds (2-naphthol derivatives). *J. App. Spectroscopy*. 1971. V. 14. N 3. P. 322-325. DOI: 10.1007/BF00606036.
20. Yazdanbakhsh M.R., Ghanadzadeh A., Moradi E. Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *J. Mol. Liquids*. 2007. V. 136. N 1. P. 165-168. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.005.
21. Bershtein I.Ya., Ginzburg O.F. Tautomerism in the series of aromatic azo-compounds. *Usp. Khim.* 1972. V. 41. N 2. P. 177-202 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.10.2018

Принята к опубликованию 23.09.2019

Received 02.10.2018

Accepted 23.09.2019