

А. В. Аксенов, А. В. Сарай, Ю. И. Смушкевич^а

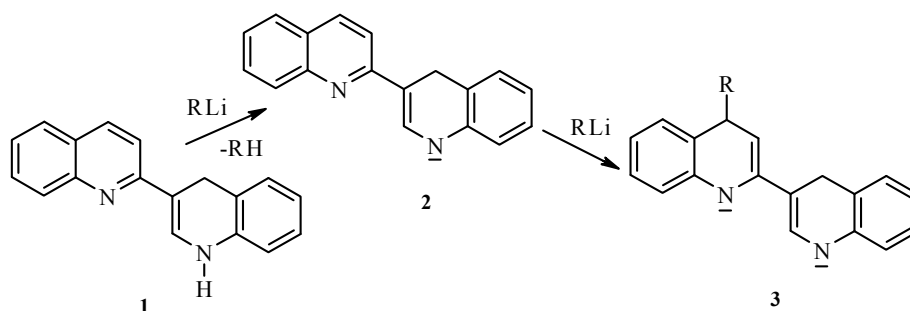
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

9*. РЕАКЦИЯ 1',4'-ДИГИДРО-2,3'БИХИНОЛИЛА
С ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1',4'-Дигидро-2,3'-бихинолил образует с литийорганическими соединениями смесь 4'-R-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов и 2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилов в соотношении, аналогичном превращению в ряду 2,3'-бихинолила. Использование в этом процессе комплекса литийорганическое соединение –ТМЭДА приводит после обработки реакционной смеси водой исключительно к 2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилам, иодистым метилом – 1'-метил-2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилам.

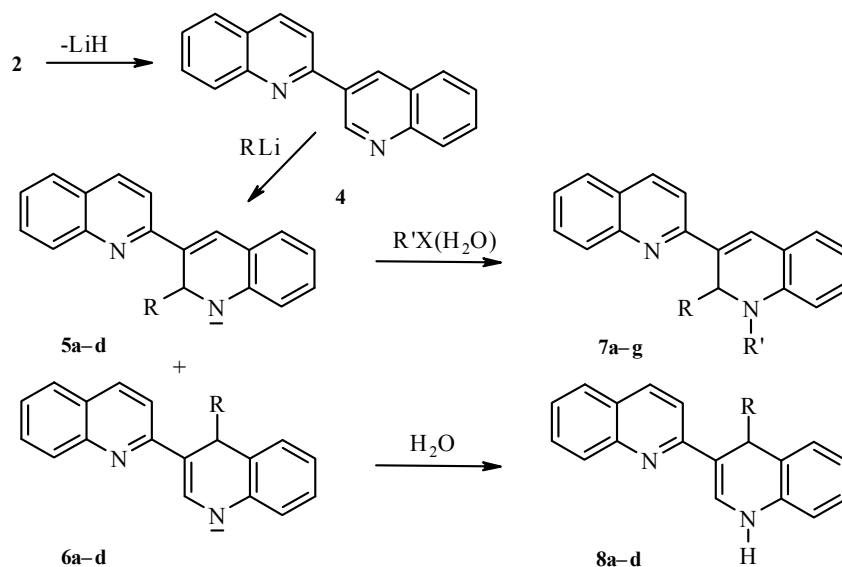
Ключевые слова: 2,3'-бихинолил, 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы, 1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилы, металлоорганические соединения, нуклеофильное замещение, региоселективность.

Ранее [2–4] мы сообщали, что 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (**1**) реагирует с литийорганическими соединениями с образованием аниона **2**. Широкая возможность для делокализации отрицательного заряда и конформационного вращения вокруг связи C₍₂₎–C₍₃₎ дает основание полагать, что анион **2** будет реагировать с избытком металлоорганического соединения с образованием продуктов присоединения по положению 4.



Неожиданно соединение **1** вступало в реакцию с литийорганическими соединениями, приводя (суммарный выход более 90%) к смеси 2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилов (**7**) и 4'-R-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов (**8**) в том же соотношении, что дает в данных условиях 2,3'-бихинолил (**4**) [5]. Использование вместо литийорганических соединений реактивов Гриньяра не приводит к образованию каких-либо продуктов кроме аниона **2**.

Сообщение 8 см. [1].



5-8a R = Me; **b** R = Bu; **c** R = Ph; **d** R = 1-C₁₀H₇; **e** R = Me; **f** R = Ph; **g** R = Bu;
7a-d R' = H; **e-g** R' = Me;

Полученные данные можно объяснить, предположив механизм, включающий стадию потери гидрид-иона анионом **2**, и последующее присоединение литийорганического соединения к бихинолилу **4**. Действительно, при использовании вместо соединения **1** соединения **7** или **8** реакция останавливается на стадии депротонирования, а ТМЭДА в реакции присоединения литийорганических соединений к 2,3'-бихинолилу приводит к увеличению доли продукта **7**, что объяснялось большей жесткостью литийорганического соединения в данных условиях [5]. Мы предположили, что в случае дигидробихинолила **1** использование комплекса литийорганическое соединение – ТМЭДА также приведет к преимущественному образованию анионов **5**. Действительно, при взаимодействии соединения **1** с литийорганическими соединениями в присутствии ТМЭДА получен анион **5**, обработка которого водой дает 2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилы **7a-d**, иодистым метилом — 1'-метил-2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилы **7e-g** с выходом 81–89%. Соединения **8** в заметных количествах выделены не были. Реакция протекает значительно более селективно, чем с соединением **4** [5]. Увеличение доли продуктов **7** при использовании соединений **1** можно объяснить меньшей концентрацией в реакционной смеси (в данном случае) соединения **4**, что снижает вероятность его комплексации с литийорганическим соединением, следовательно SET-процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборах Bruker WP-200 с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат—гексан, 1 : 1; колоночная хроматография на силикагеле L 40/100. ТГФ очищали перегонкой над LiAlH₄, далее над бензофенонкетилем, диэтиловый

эфир — перегонкой над бензофенонкетилем. Концентрацию литийорганических соединений определяли по методу работы [2].

Общая методика алкилирования (арилирования) 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила литийорганическими соединениями. К раствору 3.6 ммоль литийорганического соединения в 10 мл эфира при 0 °С добавляют 0.92 г (8 ммоль) ТМЭДА*, перемешивают 10 мин, после чего осторожно добавляют 0.32 г (1.25 ммоль) кристаллического 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила. Реакционную смесь перемешивают в атмосфере аргона 2 ч при комнатной температуре, затем добавляют 10 мл ТГФ и кипятят еще 30 мин. Далее осторожно добавляют 50 мл воды, экстрагируют (3 × 20 мл) бензолом. Бензолные вытяжки объединяют, сушат над сульфатом натрия, упаривают. Остаток растворяют в 5 мл бензола и хроматографируют на колонке, используя систему растворителей бензол—этилацетат, 10 : 1, собирают первую окрашенную фракцию; растворитель упаривают, получают соединения **7a–d**. Далее элюируют этилацетатом, собирая вторую окрашенную фракцию; после ее упаривания получают соединения **8a–d**. В присутствии ТМЭДА соединения **8** в заметных количествах не образуются и поэтому выделены не были.

2'-Метил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7a, C₁₉H₁₆N₂). Выход 0.048 г (14%), в присутствии ТМЭДА 0.29 г (87%). Т.пл. 138–139 °С (из спирта). По данным [5], т.пл. 138–139 °С. *R_f* 0.44 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [5].

2'-Бутил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7b, C₂₂H₂₂N₂). Выход 0.047 г (12%), в присутствии ТМЭДА 0.33 г (85%). Т.пл. 108–109 °С (из спирта). По данным [5], т.пл. 108–109 °С. *R_f* 0.94 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [5].

2'-Фенил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7c, C₂₄H₁₈N₂). Выход 0.18 г (44%), в присутствии ТМЭДА 0.37 г (89%). Т.пл. 207–209 °С (из спирта). По данным [5], т.пл. 207–209 °С. *R_f* 0.90 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [5].

2'-(1-Нафтил)-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7d, C₂₈H₂₀N₂). Выход 0.055 г (12%), в присутствии ТМЭДА 0.39 г (81%). Т.пл. 166–167 °С (из спирта). По данным [5], т.пл. 166–167 °С. *R_f* 0.86 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [5].

4'-Метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (8a, C₁₉H₁₆N₂). Выход 0.26 г (77%). Т.пл. 148–149 °С (из бензола). По данным [4], т.пл. 148–149 °С. *R_f* 0.44 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [1].

4'-Бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (8b, C₂₂H₂₂N₂). Выход 0.34 г (86%). Желтое масло. По данным [5], желтое масло. *R_f* 0.62 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [5].

4'-Фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (8c, C₂₄H₁₈N₂). Выход 0.2 г (47%). Т.пл. 213–214 °С (из бензола). По данным [6], т.пл. 213–214 °С. *R_f* 0.32 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [6].

4'-(1-Нафтил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (8d, C₂₈H₂₀N₂). Выход 0.4 г (82%). Т.пл. 196–197 °С (из бензола). По данным [6], т.пл. 196–197 °С. *R_f* 0.27 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [6].

Общая методика синтеза 1'-метил-2'-R-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилов. К раствору 3.6 ммоль литийорганического соединения в 10 мл эфира при 0 °С добавляют 0.92 г

* В первой серии экспериментов ТМЭДА не использовался.

(8 ммоль) ТМЭДА и перемешивают в течение 10 мин. после чего к смеси осторожно добавляют 0.32 г (1.25 ммоль) кристаллического 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила. Реакционную смесь перемешивают в атмосфере аргона 2 ч при комнатной температуре, затем добавляют 10 мл ТГФ и кипятят еще 30 мин. Далее осторожно добавляют 0.35 г (2.5 ммоль) иодистого метила и кипятят еще 1 ч, после чего реакционную смесь выливают в 50 мл воды, экстрагируют 3 × 20 мл бензола. Бензольные вытяжки объединяют, сушат над сульфатом натрия, упаривают. Остаток растворяют в 5 мл бензола и хроматографируют на колонке. Используя систему растворителей бензол—этилацетат, 10 : 1, собирают первую окрашенную фракцию. Растворитель упаривают, получают соединения **7e,f**.

1',2'-Диметил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7a, C₂₀H₁₈N₂). Выход 0.29 г (83%). Т.пл. 168–169 °С (из бензола с гексаном). *R_f* 0.88 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 2). По данным [7], т.пл. 168–169 °С. Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [7].

1'-Метил-2'-фенил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7f, C₂₅H₂₀N₂). Выход 0.36 г (84%). Т.пл. 138–139 °С (из спирта). По данным [7], т.пл. 138–139 °С. *R_f* 0.77 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 2). Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления, спектр ЯМР ¹H идентичен приведенному в работе [7].

1'-Метил-2'-бутил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолил (7g, C₂₃H₂₄N₂). Выход 0.34 г (83%). Желтое масло. *R_f* 0.98 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.82 (3H, т, *J* = 7.12 Гц, 2'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.28 (2H, м, 2'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.36 (2H, м, 2'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.64 (2H, м, 2'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 3.12 (3H, с, Me); 5.31 (1H, т, *J* = 7.21 Гц, 2'-H); 6.53 (1H, д, *J*₇₈ = 8.12 Гц, 8'-H); 6.64 (1H, д, д, *J*₅₆ = 7.51, *J*₆₇ = 7.34 Гц, 6'-H); 7.10 (1H, д, *J*₅₆ = 7.51 Гц, 5'-H); 7.15 (1H, д, д, *J*₆₇ = 7.34, *J*₇₈ = 8.12 Гц, 7'-H); 7.28 (1H, с, 4'-H); 7.45 (1H, д, д, *J*₅₆ = 8.11, *J*₆₇ = 6.93 Гц, 6-H); 7.66 (1H, д, д, *J*₆₇ = 6.93, *J*₇₈ = 8.47 Гц, 7-H); 7.74 (1H, д, *J*₅₆ = 8.11 Гц, 5-H); 7.81 (1H, д, *J*₃₄ = 8.71 Гц, 3-H); 8.02 (1H, д, *J*₇₈ = 8.47 Гц, 8-H); 8.07 м.д. (1H, д, *J*₃₄ = 8.71 Гц, 4-H). Найдено, %: С 84.19; Н 7.31; N 8.50. C₂₃H₂₄N₂. Вычислено, %: С 84.11; Н 7.37; N 8.53.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Аксенов, Д. В. Моисеев, И. В. Боровлев, О. Н. Надеин, *ХГС*, № 8, 1084 (2000).
2. A. V. Aksenov, I. V. Magedov, Yu. I. Smushkevich, *J. Chem. Res. (S)*, 402 (1994).
3. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, А. А. Бумбер, А. Ф. Пожарский, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 10, 1391 (1996).
4. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 2, 232 (1998).
5. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 3, 350 (1998).
6. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 8, 1094 (1997).
7. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, Д. В. Моисеев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 9, 1218 (1998).

Ставропольский государственный
университет, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: nauka@stavsru

Поступило в редакцию 03.02.99

^aРоссийский химико-технологический
университет, Москва 125047
e-mail: smi@mhti.msk.ru