

А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Боровлев,
Ю. И. Смушкевич

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

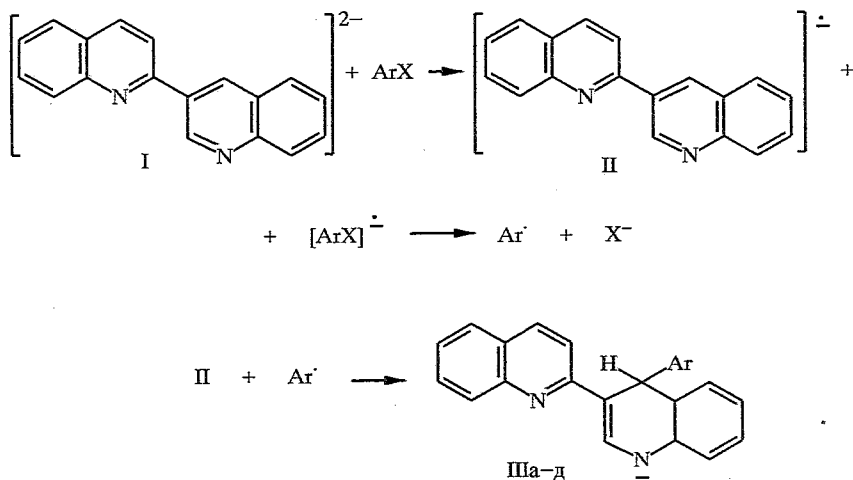
1. АРИЛИРОВАНИЕ И ГЕТАРИЛИРОВАНИЕ ДИАНИОНА 2,3'-БИХИНОЛИЛА

Дианион 2,3'-бихинолила образует с арил- и гетарилгалогенидами продукты арилирования в положении 4', обработка которых алкилгалогенидами или водой дает 1'-алкил-4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы или 4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы соответственно. Окисление последних приводит к 4'-арил-2,3'-бихинолилам. Показана катионезависимость реакции арилирования.

Недавно [1] мы разработали метод генерирования дианиона 2,3'-бихинолила (I), что позволяет изучить его свойства. В настоящей работе сообщается о его арилировании и гетарилировании.

Известные реакции подобных частиц с арилгалогенидами, как правило, включают перенос электронов от дианиона (анион-радикала) к галогенпроизводному [2—4]. Так, дианион дифенила реагирует с галогенбензолами с образованием после обработки реакционной смеси диоксидом углерода бензойной кислоты [2]. Мы предположили, что и дианион I будет донором электронов по отношению к арилгалогенидам, но вследствие большего сродства к электрону 2,3'-бихинолила по сравнению с дифенилом процесс

Схема 1

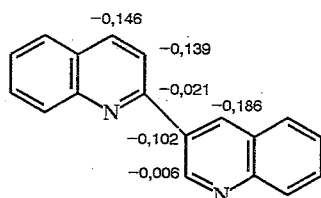


$\text{ArX} = \text{PhBr}$, 1-бромнафталин, 2-фторпиридин,

1-метил-2-хлорбензимидазол, 1-изопропил-2-хлорбензимидазол; III а $\text{Ar} = \text{Ph}$; б $\text{Ar} = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$;

в $\text{Ar} = 2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$; г $\text{Ar} = 1\text{-метил-2-бензимидазол}$; д $\text{Ar} = 1\text{-изопропил-2-бензимидазол}$

может ограничиться передачей только одного электрона. Это приведет к образованию анион-радикала (II), в котором максимальная спиновая плотность, по данным квантово-механических расчетов, локализована в положении 4' (рисунок).



Распределение спиновой плотности в анион-радикале II (метод MNDO)

В таком случае образующийся после отщепления галогенид-иона арильный радикал будет реагировать с анион-радикалом (II) с образованием аниона (III) (схема 1).

Действительно, при постепенном добавлении арил- или гетарилгалогенидов к дианиону I, полученному реакцией 2,3'-бихинолила с металлическим литием в ТГФ [1], и последующей обработке реакционной смеси водой образуются 4'-арил(гетарил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы (IVa—д) с выходом 64...78%. Использование на заключительной стадии реакции алкилгалогенидов вместо воды приводит к образованию продуктов N-алкилирования — 1'-алкил-4'-арил(гетарил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов (IVe—з) с выходом 72...75% (схема 2).

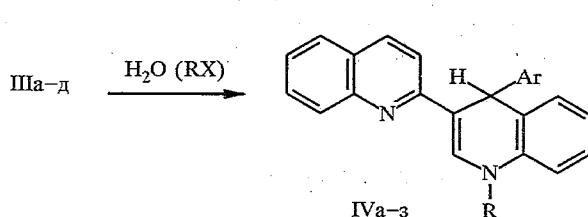


Схема 2

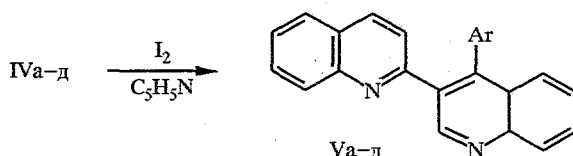
IV a Ar = Ph, R = H; б Ar = 1-C₁₀H₇, R = H; в Ar = 2-C₅H₄N, R = H; г Ar = 1-метил-2-бензимидазолил, R = H; д Ar = 1-изопропил-2-бензимидазолил, R = H; е Ar = Ph, R = Me; ж Ar = 1-C₁₀H₇, R = Me; з Ar = 1-C₁₀H₇, R = CH₂Ph; RX = MeI, PhCH₂Cl

Аналогичные результаты были получены для дианиона I, генерируемого с помощью металлического калия или калийнафталена. Использование последних оказалось менее удобным, чем лития, однако изучение роли катиона металла в реакции калийнафталена с 2,3'-бихинолилом позволило показать, что он может играть важную роль в процессе переноса электрона. Так, 2,3'-бихинолил не реагирует с раствором калийнафталена в абсолютном ТГФ в присутствии 1,2-кратного молярного избытка по отношению к калию эфира 18-краун-6 даже при длительном перемешивании. Реакция начинается при добавлении к реакционной смеси сухого йодида калия.

Подобные результаты были получены нами при изучении реакции арилирования. Например, дианион I, полученный из 1,25 ммоль 2,3'-бихинолила и 2,7 ммоль металлического калия, в присутствии 3 ммоль 18-краун-6 не реагирует с бромбензолом даже при кипячении в течение двух часов. При добавлении к данной реакционной смеси 1,5 ммоль KI реакция начинает протекать обычным путем и завершается образованием IVa.

Соединения IVa—д легко окисляются йодом в пиридине в 4'-арил-2,3'-бихинолилы (Va—д). Выход близкий к количественному (схема 3).

Строение полученных соединений подтверждено данными ПМР спектроскопии. Особенностью спектров соединений Va—д является смещение сигнала протона в положении 3 в сильное поле (Va 6,97, Vб 6,83, Vв 7,08, Vг 7,32, Vд 7,43 по сравнению с 8,04 м. д. для 2,3'-бихинолила). Это объясняется, на наш взгляд, расположением арильного заместителя в



V a Ar = Ph; б Ar = 1-C₁₀H₇; в Ar = 2-C₅H₄N; г Ar = 1-метил-2-бензимидазолил;
д Ar = 1-изопропил-2-бензимидазолил

перпендикулярной плоскости и экранированием ароматическим кольцом протона в положении 3.

Представляет интерес неэквивалентность протонов двух метильных групп в соединениях IVд и Vд (IVд: 1,73 (1H, д), 1,85 (1H, д), Vд: 0,75 м. д. (1H, д), 1,24 м. д. (1H, д)). Причина этого — в их диастереотопности. Но если диастереотопность метильных групп IVд обусловлена наличием асимметрического атома углерода в положении 4' то в соединении Vд такового нет. Однако молекула Vд содержит асимметрический центр вследствие затруднения вращения относительно связи C(4')—C(2'') (бензимидазольного кольца), из-за наличия объемных заместителей как в хинолиновом, так и в бензимидазольном фрагменте.

Направление арилирования подтверждено экспериментами с 4'-D-2,3'-бихинолилом. В спектрах ПМР соединений IVa—д наблюдается снижение интенсивности сигнала протона в положении 4', соответствующее степени дейтериеобмена в исходном бихинолиле. В соединениях Va—д «метка» исчезает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры были записаны на приборе Varian MAT-331A, спектры ПМР — на приборе Bruker WP-200. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат—гексан, 2 : 1. Тетрагидрофуран был очищен перегонкой над LiAlH₄ и, далее, над кетильным радикалом, 2,3'-бихинолил — перекристаллизацией из бензола с последующей возгонкой.

4'-Фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVa). Смесь 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила и 0,05 г (7 ммоль) измельченного металлического лития в 10 мл ТГФ перемешивают в атмосфере аргона 3 ч при комнатной температуре. Далее по каплям добавляют раствор 0,71 г (4,5 ммоль) бромбензола в 4 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят еще 1 ч, после чего добавляют 40 мл воды и экстрагируют бензолом (3×30 мл). Органический слой упаривают. Получают желтое масло, кристаллизующееся при добавлении бензола. Выход 0,65 г (78%). *T*_{пл} 212...213 °С (из бензола). Спектр ПМР (CDCl₃): 5,73 (1H, с, 4'-H); 6,36 (1H, д, *J*_{NH-2'H} = 5,5 Гц, NH); 6,70 (1H, д, *J*_{7'8'} = 8,10 Гц, 8'-H); 6,88 (1H, д, д, *J*_{5'6'} = 7,64, *J*_{6'7'} = 7,82 Гц, 6'-H); 7,04 (1H, д, д, *J*_{6'7'} = 7,82, *J*_{7'8'} = 8,12 Гц, 7'-H); 7,2 (3H, м, 3''-H, 4''-H, 5''-H); 7,23 (1H, д, *J*_{5'6'} = 7,64 Гц, 5'-H); 7,34 (1H, д, д, *J*₅₆ = 8,02, *J*₆₇ = 7,51 Гц, 6-H); 7,38 (1H, д, *J*₃₄ = 8,91 Гц, 3-H); 7,46 (2H, д, *J* = 7,1 Гц, 2''-H, 6''-H); 7,61 (1H, д, д, *J*₆₇ = 7,51, *J*₇₈ = 8,61 Гц, 7-H); 7,62 (1H, д, *J*₅₆ = 8,02 Гц, 5-H); 7,77 (1H, д, *J*_{NH-2'H} = 5,5 Гц, 2'-H); 7,86 (1H, д, *J*₃₄ = 8,91 Гц, 4-H); 7,98 м. д. (1H, д, *J*₇₈ = 8,61 Гц, 8-H). Найдено, %: C 86,28; H 5,29; N 8,43. C₂₄H₁₈N₂. Вычислено, %: C 86,19; H 5,43; N 8,38.

4'-(1-Нафтил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVб) получают аналогично 4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,72 г (3,5 ммоль) 1-бромнафталина. Выход 0,7 г (73%). *T*_{пл} 196...197 °С (из бензола). Спектр ПМР (CDCl₃): 6,38 (1H, д, *J*_{NH-2'H} = 5,7 Гц, NH); 6,64 (1H, с, 4'-H); 6,72 (1H, д, д, *J*_{5'6'} = 7,72, *J*_{6'7'} = 7,92 Гц, 6'-H); 6,74 (1H, д, *J*_{7'8'} = 8,06 Гц, 8'-H); 7,01 (1H, д, д, *J*_{6'7'} = 7,92, *J*_{7'8'} = 8,06 Гц, 7'-H); 7,23 (1H, д, *J*_{5'6'} = 7,72 Гц, 5'-H); 7,27...7,33 (3H, м, 6'-H, 3''-H, 6''-H); 7,49 (1H, д, *J*₃₄ = 8,83 Гц, 3-H); 7,51...7,8 (7H, м, аром.); 7,81 (1H, д, *J*₃₄ = 8,83 Гц, 4-H); 7,86 (1H, д, *J*_{NH-2'H} = 5,7 Гц, 2'-H); 9,01 м. д. (1H, д, *J* = 8,54 Гц, 8''-H или 8-H). Найдено, %: C 87,71; H 5,12; N 7,17. C₂₈H₂₀N₂. Вычислено, %: C 87,46; H 5,25; N 7,29.

4'-(2-Пиридил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVв) получают аналогично 4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,34 г (3,5 ммоль) 2-фторпиридина. Выход 0,56 г (67%). $T_{пл}$ 219...220 °C (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 5,88 (1H, с, 4'-H); 6,60 (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,3$ Гц, NH); 6,72 (1H, д, $J_{7'8'}=7,94$ Гц, 8'-H); 6,88 (1H, д, д, $J_{5'6'}=7,68$, $J_{6'7'}=7,79$ Гц, 6'-H); 6,98 (1H, м, 5'-H); 7,07 (1H, д, д, $J_{6'7'}=7,79$, $J_{7'8'}=7,94$ Гц, 7'-H); 7,34 (1H, д, $J_{5'6'}=7,68$, 1,63 Гц, 5'-H); 7,38 (1H, д, д, $J_{56}=7,98$, $J_{67}=7,62$ Гц, 6-H); 7,46 (1H, д, $J_{34}=8,96$ Гц, 3-H); 7,5 (2H, м, 3'-H, 4'-H); 7,57 (1H, д, д, $J_{67}=7,62$, $J_{78}=8,46$ Гц, 7-H); 7,62 (1H, д, $J_{56}=7,98$ Гц, 5-H); 7,88 (1H, д, $J_{34}=8,96$ Гц, 4-H); 7,90 (1H, д, $J_{78}=8,46$, $J_{68}=1,1$ Гц, 8-H); 7,92 (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,3$ Гц, 2'-H); 8,51 м. д. (1H, д, д, $J_{5''6''}=4,7$, $J_{4''6''}=1,7$ Гц, 6''-H). Найдено, %: C 82,64; H 4,98; N 12,38. $C_{23}H_{17}N_3$. Вычислено, %: C 82,36; H 5,11; N 12,53.

4'-(1-Метил-2-бензимидазол)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVг) получают аналогично 4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,58 г (3,5 ммоль) 1-метил-2-хлорбензимидазола. Выход 0,66 г (68%). $T_{пл}$ 266...267 °C (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 4,44 (3H, с, Me); 6,36 (1H, с, 4'-H); 6,70 (1H, д, $J_{7'8'}=8,05$ Гц, 8'-H); 6,81 (1H, д, д, $J_{5'6'}=7,68$, $J_{6'7'}=7,34$ Гц, 6'-H); 6,92 (1H, д, д, $J_{6'7'}=7,34$, $J_{7'8'}=8,05$ Гц, 7'-H); 7,09 (1H, д, $J_{5'6'}=7,68$ Гц, 5'-H); 7,13 (1H, д, т, $J_{4''5''}=8,55$, $J_{5''6''}=7,38$, $J_{5''7''}=1,63$ Гц, 5''-H); 7,21 (1H, д, т, $J_{5''6''}=7,38$, $J_{6''7''}=7,67$, $J_{4''6''}=2,35$ Гц, 6''-H); 7,29 (1H, д, д, $J_{56}=8,04$, $J_{67}=7,31$ Гц, 6-H); 7,38 (1H, д, д, $J_{6''7''}=7,67$, $J_{5''7''}=1,63$ Гц, 7''-H); 7,41 (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,49$ Гц, 2'-H); 7,43 (1H, д, $J_{34}=9,14$ Гц, 3-H); 7,53 (1H, д, д, $J_{67}=7,31$, $J_{78}=8,04$ Гц, 7-H); 7,59 (1H, д, д, $J_{4''5''}=8,55$, $J_{4''6''}=2,35$ Гц, 4''-H); 7,6 (1H, д, $J_{56}=8,04$ Гц, 5-H); 7,78 (1H, д, $J_{78}=8,04$ Гц, 8-H); 7,80 (1H, д, $J_{34}=9,14$ Гц, 4-H); 10,39 м. д. (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,49$ Гц, NH). Найдено, %: C 80,63; H 5,11; N 14,26. $C_{26}H_{20}N_4$. Вычислено, %: C 80,39; H 5,19; N 14,42.

4'-(1-Изопропил-2-бензимидазол)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVд) получают аналогично 4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,68 г (3,5 ммоль) 1-изопропил-2-хлорбензимидазола. Выход 0,67 г (64%). $T_{пл}$ 206...208 °C (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,73 (3H, д, $J=6,95$ Гц, Me); 1,85 (3H, д, $J=6,95$ Гц, Me); 5,86 (1H, м, CH); 6,58 (1H, с, 4'-H); 6,81 (1H, д, $J_{7'8'}=7,98$ Гц, 8'-H); 6,85 (1H, д, д, $J_{5'6'}=7,58$, $J_{6'7'}=7,42$ Гц, 6'-H); 7,0 (1H, д, д, $J_{6'7'}=7,42$, $J_{7'8'}=7,98$ Гц, 7'-H); 7,1 (2H, м, 5''-H, 6''-H); 7,2 (1H, д, $J_{5'6'}=7,58$ Гц, 5'-H); 7,30 (1H, д, д, $J_{56}=8,08$, $J_{67}=7,41$ Гц, 6-H); 7,48 (1H, д, $J_{34}=9,05$ Гц, 3-H); 7,5 (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,49$ Гц, 2'-H); 7,54...7,61 (4H, м, 5-H, 7-H, 4'-H, 7''-H); 7,79 (1H, д, $J_{34}=9,05$ Гц, 4-H); 7,88 (1H, д, $J_{78}=8,34$ Гц, 8-H); 10,33 м. д. (1H, д, $J_{NH-2'H}=5,49$ Гц, NH). Найдено, %: C 80,95; H 5,68; N 13,37. $C_{28}H_{24}N_4$. Вычислено, %: C 80,74; H 5,81; N 13,45.

1'-Метил-4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVе). Смесь 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила и 0,05 г (7 ммоль) измельченного металлического лития в 10 мл ТГФ перемешивают в атмосфере аргона 3 ч при комнатной температуре. Далее по каплям добавляют раствор 0,71 г (4,5 ммоль) бромбензола в 4 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят еще 1 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,71 г (5 ммоль) йодистого метила в 2 мл ТГФ и перемешивают 1 ч. Далее выливают в 50 мл воды, экстрагируют бензолом (3×30 мл). Органический слой упаривают. Получают желтое масло, кристаллизующееся при добавлении гексана. Выход 0,65 г (75%). $T_{пл}$ 173...174 °C (из спирта). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,38 (3H, с, Me); 5,68 (1H, с, 4'-H); 6,84 (1H, д, $J_{7'8'}=8,12$ Гц, 8'-H); 6,89 (1H, д, д, $J_{5'6'}=7,61$, $J_{6'7'}=7,76$ Гц, 6'-H); 7,12 (1H, д, д, $J_{6'7'}=7,76$, $J_{7'8'}=8,12$ Гц, 7'-H); 7,19 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5''-H); 7,27 (1H, д, $J_{5'6'}=7,61$ Гц, 5'-H); 7,35 (1H, д, д, $J_{56}=7,99$, $J_{67}=7,56$ Гц, 6-H); 7,42 (1H, д, $J_{34}=9,01$ Гц, 3-H); 7,48 (2H, д, $J=7,13$ Гц, 2'-H, 6''-H); 7,64 (1H, д, д, $J_{67}=7,56$, $J_{78}=8,53$ Гц, 7-H); 7,67 (1H, д, $J_{56}=7,99$ Гц, 5-H); 7,81 (1H, с, 2'-H); 7,91 (1H, д, $J_{34}=9,01$ Гц, 4-H); 7,99 м. д. (1H, д, $J_{78}=8,53$ Гц, 8-H). Найдено, %: C 86,44; H 5,67; N 7,89. $C_{25}H_{20}N_2$. Вычислено, %: C 86,18; H 5,79; N 8,03.

1'-Метил-4'-(1-нафтил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVж) получают аналогично 1'-метил-4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития, 0,72 г (3,5 ммоль) 1-бромнафталина и 0,71 г (5 ммоль) йодистого метила. Выход 0,73 г (73%). $T_{пл}$ 151...153 °C (из бензола с гексаном). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,51 (3H, с, Me); 6,59 (1H, с, 4'-H); 6,77 (1H, д, д, $J_{5'6'}=7,78$, $J_{6'7'}=7,62$ Гц, 6'-H); 6,88 (1H, д, $J_{7'8'}=8,04$ Гц, 8'-H); 7,1 (1H, д, д, $J_{6'7'}=7,62$, $J_{7'8'}=8,04$ Гц, 7'-H); 7,23...7,28 (4H, м, 5'-H, 6'-H, 3''-H, 6''-H); 7,49 (1H, д, $J_{34}=8,79$ Гц, 3-H); 7,51...7,8 (7H, м, аром.); 7,81 (1H, д, $J_{34}=8,88$ Гц, 4-H); 7,83 (1H, с, 2'-H); 8,99 м. д. (1H, д, $J=8,54$ Гц, 8''-H или 8-H). Найдено, %: C 87,64; H 5,47; N 6,89. $C_{29}H_{22}N_2$. Вычислено, %: C 87,41; H 5,56; N 7,03.

1'-Бензил-4'-(1-нафтил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVз) получают аналогично 1'-метил-4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития, 0,72 г (3,5 ммоль) 1-бромнафталина и 0,44 г (3,5 ммоль) хлористого бензила. Выход 0,85 г (72%). $T_{пл}$ 143...144 °C (из спирта). Спектр ПМР (CDCl₃): 5,1 (2H, д, $J = 4,38$ Гц, CH₂); 6,69 (1H, с, 4'-H); 6,77 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,58$, $J_{6'7'} = 7,36$ Гц, 6'-H); 6,78 (1H, д, $J_{7'8'} = 7,82$ Гц, 8'-H); 6,95 (1H, д, $J_{6'7'} = 7,36$, $J_{7'8'} = 7,82$ Гц, 7'-H); 7,04 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,58$ Гц, 5'-H); 7,29...7,59 (8H, м, аром.); 7,41 (1H, д, $J_{34} = 8,91$ Гц, 3-H); 7,42...7,8 (7H, м, аром.); 7,81 (1H, д, $J_{34} = 8,91$ Гц, 4-H); 7,93 (1H, с, 2'-H); 9,03 м. д. (1H, д, $J = 8,56$ Гц, 8''-H или 8-H). Найдено, %: C 88,75; H 5,44; N 5,81. C₃₅H₂₆N₂. Вычислено, %: C 88,58; H 5,52; N 5,90.

4'-Фенил-2,3'-бихинолил (Va). Смесь 0,42 г (1,25 ммоль) 4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила и 0,33 г (1,3 ммоль) йода в 5 мл пиридина кипятят 10 мин с обратным холодильником. Далее реакционную смесь выливают в 100 мл воды, содержащей 1 г тиосульфата натрия и 0,5 г гидроксида натрия, выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой (3×30 мл). Выход 0,4 г (95%). $T_{пл}$ 133...134 °C (из бензола). Спектр ПМР (CDCl₃): 6,97 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 3-H); 7,35 (5H, м, Ph); 7,52 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,11$, $J_{6'7'} = 6,95$ Гц, 6'-H); 7,56 (1H, д, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,01$ Гц, 6-H); 7,72 (1H, д, $J_{6'7'} = 6,95$, $J_{7'8'} = 8,38$ Гц, 7'-H); 7,74 (1H, д, $J_{67} = 7,01$, $J_{78} = 8,31$ Гц, 7-H); 7,76 (1H, д, $J_{56} = 8,04$ Гц, 5-H); 7,79 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,11$ Гц, 5'-H); 7,84 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 4-H); 8,19 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,38$ Гц, 8'-H); 8,25 (1H, д, $J_{78} = 8,31$ Гц, 8-H); 9,40 м. д. (1H, с, 2'-H). M^+ 332. Найдено, %: C 86,92; H 4,75; N 8,33. C₂₄H₁₆N₂. Вычислено, %: C 86,71; H 4,86; N 8,43.

4'-(1-Нафтил)-2,3'-бихинолил (Vб) получают аналогично 4'-фенил-2,3'-бихинолилу из 0,48 г (1,25 ммоль) 4'-(1-нафтил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила и 0,33 г (1,3 ммоль) йода. Выход 0,44 г (92%). $T_{пл}$ 158...159 °C (из бензола с гексаном). Спектр ПМР (CDCl₃): 6,83 (1H, д, $J_{34} = 8,55$ Гц, 3-H); 7,31 (3H, м, 2''-H, 3''-H, 6''-H); 7,39 (1H, д, $J_{34} = 8,55$ Гц, 4-H); 7,43...7,48 (3H, м, 7''-H, 8''-H, 6'-H); 7,63 (2H, д, $J = 8,04$ Гц, 4''-H, 5''-H); 7,68 (1H, д, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,03$ Гц, 6-H); 7,71 (1H, д, $J_{6'7'} = 6,95$, $J_{7'8'} = 8,34$ Гц, 7'-H); 7,73 (1H, д, $J_{67} = 7,03$, $J_{78} = 8,28$ Гц, 7-H); 7,89 (1H, д, $J_{56} = 8,04$ Гц, 5-H); 7,92 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,11$ Гц, 5'-H); 8,10 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,34$ Гц, 8'-H); 8,28 (1H, д, $J_{78} = 8,28$ Гц, 8-H); 9,55 м. д. (1H, с, 2'-H). M^+ 382. Найдено, %: C 88,17; H 4,53; N 7,3. C₂₈H₁₈N₂. Вычислено, %: C 87,92; H 4,75; N 7,33.

4'-(2-Пиридил)-2,3'-бихинолил (Vв) получают аналогично 4'-фенил-2,3'-бихинолилу из 0,42 г (1,25 ммоль) 4'-(2-пиридил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила и 0,33 г (1,3 ммоль) йода. Выход 0,4 г (94%). $T_{пл}$ 93...94 °C (из бензола). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,08 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 3-H); 7,18 (1H, д, $J_{3'4'} = 7,69$, $J_{3''5''} = 1,28$ Гц, 3''-H); 7,31 (1H, д, $J_{4''5''} = 7,54$, $J_{5''6''} = 4,7$, $J_{3''5''} = 1,28$ Гц, 5''-H); 7,55 (1H, д, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,01$ Гц, 6-H); 7,59 (1H, д, $J_{3'4'} = 7,69$, $J_{4''5''} = 7,54$, $J_{4''6''} = 1,7$ Гц, 4''-H); 7,71 (1H, д, $J_{6'7'} = 6,95$, $J_{7'8'} = 8,34$ Гц, 7'-H); 7,73 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,11$, $J_{6'7'} = 6,95$ Гц, 6'-H); 7,74 (1H, д, $J_{67} = 7,01$, $J_{78} = 8,32$ Гц, 7-H); 7,76 (1H, д, $J_{56} = 8,04$ Гц, 5-H); 7,79 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,11$ Гц, 5'-H); 7,91 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 4-H); 8,11 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,34$ Гц, 8'-H); 8,26 (1H, д, $J_{78} = 8,32$ Гц, 8-H); 8,81 (1H, д, $J_{5''6''} = 4,7$, $J_{4''6''} = 1,7$ Гц, 6''-H); 9,43 м. д. (1H, с, 2'-H). M^+ 333. Найдено, %: C 82,89; H 4,47; N 12,64. C₂₃H₁₅N₃. Вычислено, %: C 82,85; H 4,54; N 12,61.

4'-(1-Метил-2-бензимидазолил)-2,3'-бихинолил (Vг) получают аналогично 4'-фенил-2,3'-бихинолилу из 0,48 г (1,25 ммоль) 4'-(1-метил-2-бензимидазолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила и 0,33 г (1,3 ммоль) йода. Выход 0,46 г (95%). $T_{пл}$ 338...340 °C (из спирта). Спектр ПМР (CDCl₃): 3,25 (1H, с, Me); 7,31 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,1$ Гц, 5'-H); 7,32 (1H, д, $J_{34} = 8,4$ Гц, 3-H); 7,38 (1H, д, $J_{4''5''} = 8,52$, $J_{5''6''} = 7,41$, $J_{5''7''} = 1,61$ Гц, 5''-H); 7,51 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,1$, $J_{6'7'} = 6,94$ Гц, 6'-H); 7,53 (1H, д, $J_{6'7'} = 7,65$, $J_{5''7''} = 1,61$ Гц, 7''-H); 7,55 (1H, д, $J_{56} = 8,06$, $J_{67} = 7,14$ Гц, 6-H); 7,58 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,41$, $J_{6''7''} = 7,61$, $J_{4''6''} = 2,23$ Гц, 6''-H); 7,68 (1H, д, $J_{6'7'} = 6,94$, $J_{7'8'} = 8,32$ Гц, 7'-H); 7,73 (1H, д, $J_{56} = 8,06$ Гц, 5-H); 7,82 (1H, д, $J_{67} = 7,14$, $J_{78} = 8,21$ Гц, 7-H); 7,87 (1H, д, $J_{4''5''} = 8,52$, $J_{4''6''} = 2,23$ Гц, 4''-H); 7,93 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,32$ Гц, 8'-H); 7,94 (1H, д, $J_{34} = 8,4$ Гц, 4-H); 8,29 (1H, д, $J_{78} = 8,21$ Гц, 8-H); 9,61 м. д. (1H, с, 2'-H). M^+ 386. Найдено, %: C 80,94; H 4,59; N 14,47. C₂₆H₁₈N₄. Вычислено, %: C 80,81; H 4,69; N 14,5.

4'-(1-Изопропил-2-бензимидазолил)-2,3'-бихинолил (Vд) получают аналогично 4'-фенил-2,3'-бихинолилу из 0,52 г (1,25 ммоль) 4'-(1-изопропил-2-бензимидазолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила и 0,33 г (1,3 ммоль) йода. Выход 0,47 г (91%). $T_{пл}$ 221...222 °C (из бензола). Спектр ПМР (CDCl₃): 0,72 (3H, д, $J = 6,83$ Гц, Me); 1,24 (3H, д, $J = 6,83$ Гц, Me); 4,16 (1H, м, CH); 7,31 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,14$ Гц, 5'-H); 7,36 (1H, д, $J_{4''5''} = 8,55$, $J_{5''6''} = 7,38$, $J_{5''7''} = 1,63$ Гц, 5''-H); 7,43 (1H, д, $J_{34} = 8,78$ Гц, 3-H); 7,5 (1H, д, $J_{6''7''} = 7,67$, $J_{5''7''} = 1,63$ Гц, 7''-H); 7,52 (1H, д, $J_{5'6'} =$

=8,14, $J_{6'7'}=6,97$ Гц, 6'-H); 7,55 (1H, д. д, $J_{56}=8,04$, $J_{67}=7,11$ Гц, 6-H); 7,59 (1H, д. т, $J_{5''6''}=7,38$, $J_{6''7''}=7,67$, $J_{4''6''}=2,25$ Гц, 6''-H); 7,7 (1H, д. д, $J_{6'7'}=6,97$, $J_{7'8'}=8,31$ Гц, 7'-H); 7,74 (1H, д, $J_{56}=8,04$ Гц, 5-H); 7,81 (1H, д. д, $J_{67}=7,11$, $J_{78}=8,21$ Гц, 7-H); 7,92 (1H, д. д, $J_{4''5''}=8,55$, $J_{4''6''}=2,25$ Гц, 4''-H); 7,93 (1H, д, $J_{34}=8,78$ Гц, 4-H); 8,06 (1H, д, $J_{7'8'}=8,31$ Гц, 8'-H); 8,28 (1H, д, $J_{78}=8,21$ Гц, 8-H); 9,57 м. д. (1H, с, 2'-H). M^+ 414. Найдено, %: С 81,24; Н 5,27; N 13,49. $C_{28}H_{22}N_4$. Вычислено, %: С 81,13; Н 5,35; N 13,52.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32036а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов А. В., Аксенова И. В., Боровлев И. В., Бумбер А. А., Пожарский А. Ф., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1391.
2. Eisch J. J. // J. Org. Chem. — 1963. — N 28. — P. 707.
3. Banerji A., Maiti S. // Tetrahedron. — 1994. — N 30. — P. 9079.
4. Holy N. L. // Chem. Rev. — 1974. — N 2. — P. 243.

Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009

Поступило в редакцию 29.04.97

Российский химико-технологический университет,
Москва 125190