

А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Боровлев,
А. А. Бумбер, А. Ф. Пожарский, Ю. И. Смушкевич

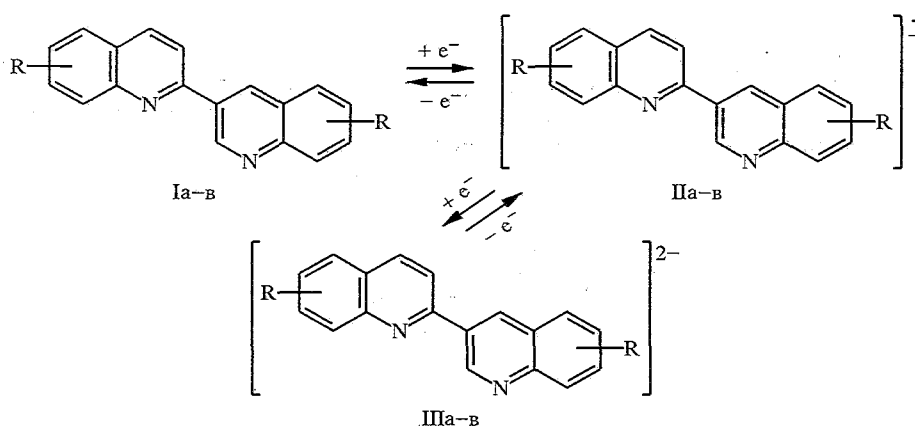
СИНТЕЗ И ПРОТОНИРОВАНИЕ ДИАНИОНОВ 2,3'-БИХИНОЛИЛОВ

Показано, что реакция 2,3'-бихиноллилов с избытком лития в тетрагидрофуране приводит к образованию дианионов, обработка которых водой или D₂O дает с хорошим выходом 1',4'-дигидро-2,3'-бихиноллилы или их 4'-D-производные, окисление последних приводит к 4'-D-2,3'-бихиноллиям. Изучено полярографическое восстановление 2,3'-бихиноллия.

Недавно нами был разработан удобный метод получения ранее весьма труднодоступных 2,3'-бихинолилов Ia—в [1]. Это позволяет исследовать их реакционную способность. В настоящей работе сообщается о генерировании и последующем протонировании их дианионов.

Подобные частицы в ряду аренов и гетероаренов хорошо известны [1—3]. Так, хинолин при взаимодействии с металлическим натрием образует дианион, который превращается в 3',4'-дигидро-2,3'-бихинолил [1]. Мы предположили, что 2,3'-бихинолил (Ia) также должен реагировать со щелочными металлами, причем его дианион IIIa окажется более стабильным как вследствие стерических факторов, так и по причине большей делокализации отрицательного заряда (схема 1).

Схема 1



I-III a R = H, б R = 6(6')-Me, в R = 7(7')-Me

Восстановление 2,3'-бихинолила Ia на платиновом электроде в сухом ДМФА протекает в две одноэлектронные стадии (схема 1) (определено сравнением с величинами токов одноэлектронного окисления ферроцена в тех же условиях), причем на 0,2 В легче хинолина [4] ($E_{1/2} = -2,1$ и $-2,6$), что объясняется более низкой энергией его НСМО.

Для обоих катодных пиков наблюдаются соответствующие им анодные пики, что указывает на стабильность образующихся продуктов реакции в условиях эксперимента и на образование устойчивых частиц: анион-радикала и дианиона (рис. 1).

Пик А на анодной ветви вольтамперограммы появляется только после второй ступени восстановления. Судя по величинам потенциалов, он может

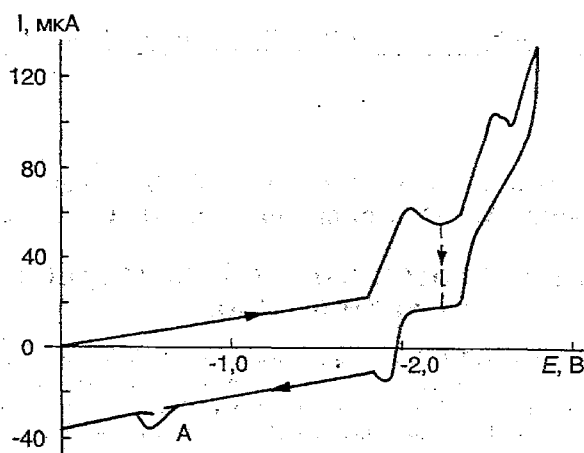
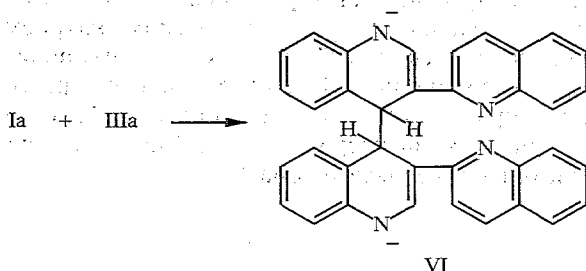


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма
0,005 моль/л бихинолила в 0,05 моль/л LiBF₄ в диметилформамиде

соответствовать окислению неустойчивого продукта димеризации VI, образующегося при взаимодействии дианиона IIIa с исходным бихинолином Ia (схема 2).

Схема 2



Расчеты дианиона IIIa методом MNDO показали, что помимо атомов азота наибольший отрицательный заряд локализован в положении 4' (рис. 2). Логично поэтому ожидать, что его протонирование приведет к образованию 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила (IVг).

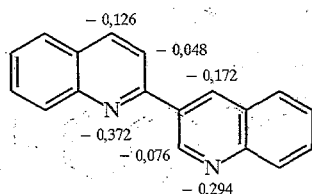
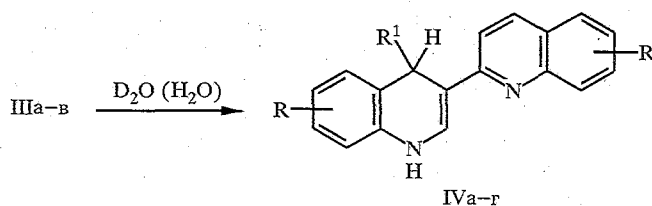


Рис. 2. Распределение зарядов в дианионе IIIa (метод MNDO)

Реакцию бихинолилов Ia—в с литием проводили при комнатной температуре в абсолютном ТГФ при мольном соотношении Ia—в—металл 1 : 3. Процесс сопровождается быстрым появлением красного окрашивания, углубляющегося до красно-фиолетового. При последующей обработке реакционной смеси водой было выделено практически с количественным выходом соединение IVг (схема 3) [5]. На наш взгляд, это свидетельствует в пользу образования дианиона IIIa, поскольку известно, что анион-радикалы в этих условиях образуют смесь исходного соединения и дигидропроизводного в соотношении 1 : 1 [2, 3]. Использование тяжелой воды приводит к образованию 4'-D-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила (IVa).



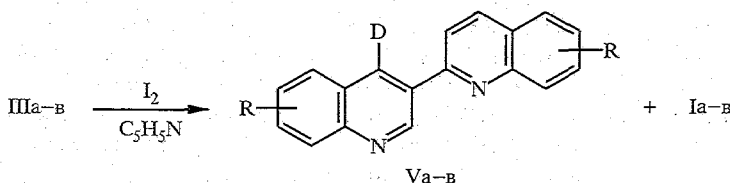
IV а R = H, R¹ = D; б R = 6-Me, R¹ = D; в R = 7-Me, R¹ = D; г R = R¹ = H

Спектры ЯМР ¹H соединений IVг [5] и IVа идентичны, за исключением сигналов протонов в положении 4' [IVг: 4,19 м. д. (2H, с), IVа: 4,16 м. д. (1H, с)].

Соединения IVб,в не удалось выделить в чистом виде, поскольку они постепенно окисляются с образованием бихинолилов. В спектре ЯМР ¹H полученной смеси веществ присутствуют сигналы как дейтеродигидробихинолилов IVб,в (IVб: 2,28 (3H, с, 6'-CH₃); 2,50 (3H, с, 6-CH₃); 4,12 (1H, с, 4'-H); 5,84 (1H, д, J = 5,5, NH); 6,53 (1H, д, J = 7,94, 8'-H) и т.д., IVв: 2,26 (3H, с, 7'-CH₃); 2,53 (3H, с, 7-CH₃); 4,10 (1H, с, 4'-H); 5,84 (1H, д, J = 5,6, NH); 6,41 (1H, с, 8'-H) и т.д.), так и соответствующих дейтеробихинолилов (см. ниже).

При окислении соединений IV йодом в пиридине легко получают 4'-D-2,3'-бихинолилы Va—в (схема 4).

Схема 4



V а R = H, б R = 6-Me, в R = 7-Me

Спектры ЯМР ¹H данных соединений и Ia—в [1] идентичны за исключением сигнала протона в положении 4' (8,93, 8,99, 8,86 соответственно). В спектре соединений Va—в он отсутствует.

Степень дейтерообмена определяли с помощью спектроскопии ЯМР ¹H по уменьшению интенсивности сигналов протонов в положении 4', а также масс-спектрометрически. Степень дейтерообмена в дигидробихинолилах IVа—в составляла 92%, в 2,3'-бихинолилах — 67%. Повторив три раза приведенную выше последовательность операций, можно достичь степени дейтерообмена более 95%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры записаны на приборе Varian MAT-331A, спектры ЯМР — на приборе Bruker WP-200. Вольтамперограммы снимали на потенциостате ПИ 50-1 при скорости развертки потенциала 0,5 В/с. Рабочий электрод — платиновый диск диаметром 2 мм, вспомогательный — платиновая проволока. Электрод сравнения — насыщенный каломельный. Фоновый электролит — 0,05 моль/л LiBF₄ (для литиевых источников тока) в ДМФА (очищен по стандартным методикам). ТГФ очищен перегонкой над LiAlH₄, 2,3'-бихинолил — перекристаллизацией из бензола с последующей возгонкой.

1',4'-Дигидро-2,3'-бихинолил (IVг, C₁₈H₁₄N₂). 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 в течение 3 ч при комнатной температуре. Далее по каплям добавляют 4 мл воды. Нижний водно-солевой слой отделяют, а органический упаривают. Получают желтые кристаллы. Выход

0,58 г (90%). $T_{пл}$ 209...211 °C (из бензола). По данным [5], $T_{пл}$ 209...211 °C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 4,19 (2H, с, 4'-H); 5,92 (1H, д, $J_{NH-2'H} = 6,0$ Гц, NH); 6,62 (1H, д. д, $J_{7'8'} = 7,68$, $J_{6'8'} = 1,1$ Гц, 8'-H); 6,91 (1H, д. т, $J_{5'6'} = 7,67$, $J_{6'7'} = 7,31$, $J_{6'8'} = 1,1$ Гц, 6'-H); 7,07 (1H, д. т, $J_{6'7'} = 7,31$, $J_{7'8'} = 7,68$, $J_{5'7'} = 1,46$ Гц, 7'-H); 7,2 (1H, д. д, $J_{5'6'} = 7,67$, $J_{5'7'} = 1,46$ Гц, 5'-H); 7,37 (1H, д. т, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,31$, $J_{68} = 1,1$ Гц, 6-H); 7,41 (1H, д, $J_{NH-2'H} = 6,0$ Гц, 2'-H); 7,47 (1H, д, $J_{34} = 8,8$ Гц, 3-H); 7,63 (1H, д. т, $J_{78} = 8,55$, $J_{67} = 7,31$, $J_{57} = 1,46$ Гц, 7-H); 7,71 (1H, д. д, $J_{56} = 8,04$, $J_{57} = 1,46$ Гц, 5-H); 7,98 (1H, д, $J_{34} = 8,8$ Гц, 4-H); 7,99 м. д. (1H, д. д, $J_{78} = 8,55$, $J_{68} = 1,1$ Гц, 8-H). Масс-спектр: (m/z 70 эВ) 258 (M^+ , 72%).

4'-D-1',4'-Дигидро-2,3'-бихинолил (IVa, $C_{18}H_{13}DN_2$). Получают аналогично 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу, но вместо обычной воды реакционную смесь обрабатывают сначала 0,5 мл D_2O и перемешивают 30 мин, а затем 4 мл воды. Выход 0,58 г (90%). $T_{пл}$ 209...211 °C (из бензола). Степень дейтериеобмена 98%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 4,16 (1H, с, 4'-H); 5,92 (1H, д, $J_{NH-2'H} = 6,0$ Гц, NH); 6,62 (1H, д. д, $J_{7'8'} = 7,68$, $J_{6'8'} = 1,1$ Гц, 8'-H); 6,91 (1H, д. т, $J_{5'6'} = 7,67$, $J_{6'7'} = 7,31$, $J_{6'8'} = 1,1$ Гц, 6'-H); 7,07 (1H, д. т, $J_{6'7'} = 7,31$, $J_{7'8'} = 7,68$, $J_{5'7'} = 1,46$ Гц, 7'-H); 7,2 (1H, д. д, $J_{5'6'} = 7,67$, $J_{5'7'} = 1,46$ Гц, 5'-H); 7,37 (1H, д. т, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,31$, $J_{68} = 1,1$ Гц, 6-H); 7,41 (1H, д, $J_{NH-2'H} = 6,0$ Гц, 2'-H); 7,47 (1H, д, $J_{34} = 8,8$ Гц, 3-H); 7,63 (1H, д. т, $J_{78} = 8,55$, $J_{67} = 7,31$, $J_{57} = 1,46$ Гц, 7-H); 7,71 (1H, д. д, $J_{56} = 8,04$, $J_{57} = 1,46$ Гц, 5-H); 7,98 (1H, д, $J_{34} = 8,8$ Гц, 4-H); 7,99 (1H, д. д, $J_{78} = 8,55$, $J_{68} = 1,1$ Гц, 8-H); Масс-спектр: (m/z 70 эВ) 259 (M^+ , 74%).

4'-D-2,3'-Бихинолил (Va, $C_{18}H_{11}DN_2$). Смесь 0,33 г (1,25 ммоль) 4'-D-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 3×30 мл воды. Выход 0,29 г (90%). Степень дейтериеобмена 67%. $T_{пл}$ 175...176 °C (из бензола) По данным [1], $T_{пл}$ 175...176 °C. Масс-спектр: (m/z 70 эВ) 257 (M^+ , 100%).

4'-D-6,6'-Диметил-2,3'-бихинолил (Vb, $C_{20}H_{15}DN_2$). Смесь 0,71 г (2,5 ммоль) 6,6'-диметил-2,3'-бихинолила и 0,05 г (7 ммоль) измельченного металлического лития в 10 мл ТГФ перемешивают в атмосфере аргона в течение 3 ч при комнатной температуре. Далее по каплям добавляют 0,5 мл тяжелой воды и перемешивают в течение 30 мин и затем добавляют 4 мл воды. Нижний водно-солевой слой отделяют, а органический упаривают. Получают желтые кристаллы, которые смешивают с 0,65 г (2,6 ммоль) йода в 5 мл пиридина и кипятят 10 мин. Далее, реакционную смесь выливают в 100 мл воды, содержащей 1 г тиосульфата натрия и 0,5 г гидроксида натрия. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают 3×30 мл воды. Выход 0,61 г (86%). Степень дейтериеобмена 65%. $T_{пл}$ 206...207 °C (из бензола) По данным [1], $T_{пл}$ 206...207 °C. Масс-спектр: (m/z 70 эВ) 285 (M^+ , 100%).

4'-D-7,7'-Диметил-2,3'-бихинолил (Vv, $C_{20}H_{15}DN_2$). Получают аналогично 4'-D-6,6'-диметил-2,3'-бихинолилу из 0,71 г (2,5 ммоль) 7,7'-диметил-2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) металлического лития и 0,65 г (2,6 ммоль) йода. Выход 0,62 г (88%). Степень дейтериеобмена 68%. $T_{пл}$ 215...217 °C (из бензола) По данным [1], $T_{пл}$ 215...217 °C. Масс-спектр: (m/z 70 эВ) 285 (M^+ , 100%).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aksenov A. V., Magedov I. V., Smushkevich Yu. I. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1992. — N 7. — P. 759.
2. Охлобыстин О. Ю. // Перенос электрона в органических реакциях. — Ростов-на-Дону: Издат. Ростовского университета, 1974.
3. Holy N. L. // Chem. Rev. — 1974. — N 2. — P. 243.
4. Манн Ч., Банес К. // Электрохимические реакции в неводных средах. — М.: Химия, 1974. — С. 277.
5. Aksenov A. V., Magedov I. V., Smushkevich Yu. I. // J. Chem. Res (S). — 1994. — N 10. — P. 402.

Ставропольский государственный университет, Ставрополь 355009

Поступило в редакцию 10.09.96

Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344090

Российский химико-технологический университет, Москва 125190