

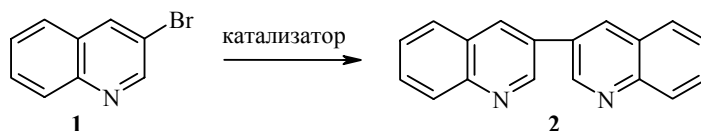
А. В. Аксенов, В. И. Гончаров^а

ГЕТЕРОГЕННОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА
БИХИНОЛИНОВ И БИПИРИДИНОВ

Разработан метод синтеза 2,2'- и 3,3'-бихинолина, 4,4'-бипиридина, включающий сочетание 2- и 3-бромхинолина, 4-бромпиридина с использованием каталитической системы Pd/C–гидразин–KOH.

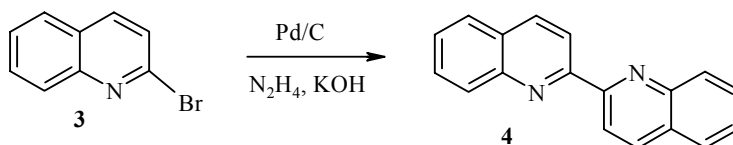
Ключевые слова: 2,2'-бихинолин, 3,3'-бихинолин, 4,4'-бипиридин, 4-бромпиридин, 2-бромхинолин, 3-бромхинолин, палладий на угле, сочетание.

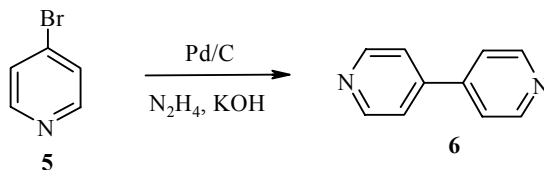
Известен ряд методов синтеза 3,3'-бихинолина (**2**) [1–4]. Эти методы, основанные на кросс-сочетании 3-бромхинолина (**1**) под действием различных металлов, имеют ряд недостатков. В методе [1] используется эквимольное с 3-бромхинолином количество дорогостоящего металлического палладия. Несмотря на то, что в методе [2] используются каталитические количества металлического палладия, его нельзя использовать многократно. Недостатком методов [3] и [4], в которых используются каталитические системы на основе Ni(0), является необходимость хроматографического разделения реакционной смеси, что затрудняет наработку больших количеств 3,3'-бихинолина. Поэтому мы решили разработать более эффективные методы синтеза соединения **2**.



Мы попытались разработать метод, позволяющий многократно использовать палладиевый катализатор. За основу была взята работа [1]. Было показано, что вместо палладиевой черни можно использовать 10% Pd/C. Последний можно регенерировать, используя систему гидразин–KOH. При этом выход практически не изменился и составил 46%.

Далее выяснилось, что катализатор можно регенерировать в ходе реакции, постепенно добавляя к реакционной смеси раствор щелочи в гидразингидрате. Это позволило использовать каталитические количества палладия и многократно использовать катализатор. Однако выход в этом случае уменьшается до 28%.





Этот метод можно использовать для синтеза других бихинолинов и бипиридинов, например, 2,2'-бихинолина (4) и 4,4'-бипиридина (6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, растворитель этилацетат.

Общая методика. К смеси 10 ммоль соответствующего галогенпроизводного и 0.51 г (0.5 ммоль) Pd/C в 10 мл кипящего этанола в течение 2 ч добавляют по каплям раствор 0.67 г (12 ммоль) KOH и 1.14 г (20 ммоль) 88% гидразингидрата в 3 мл этилового спирта. Далее растворитель упаривают, остаток перекристаллизуют из ДМФА, отделяя на складчатом фильтре катализатор и KBr. Катали-затор промывают водой, сушат, после чего повторно используют.

3,3'-Бихинолин (2). Выход 0.72 г (28%). Т. пл. 269–271 °С (из спирта) (т. пл. 271 °С [1]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.63 (2H, д. д. д, $J_{5,6} = 8.1$, $J_{6,7} = 6.9$, $J_{6,8} = 1.2$, H-6,6'); 7.77 (2H, д. д. д, $J_{6,7} = 6.9$, $J_{7,8} = 8.4$, $J_{5,7} = 1.5$, H-7,7'); 7.94 (2H, д. д, $J_{5,6} = 8.1$, $J_{5,7} = 1.5$, H-5,5'); 8.18 (2H, д. д, $J_{7,8} = 8.4$, $J_{6,8} = 1.2$, H-8,8'); 8.46 (2H, д, $J_{2,4} = 2.4$, H-4,4'); 9.29 (2H, д, $J_{2,4} = 2.4$, H-2,2'). Найдено, %: С 84.71; Н 4.58; N 10.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 84.37; Н 4.69; N 10.94.

2,2'-Бихинолин (4, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$). Выход 1 г (39%). Т. пл. 197–198 °С (из спирта) (т. пл. 196–198 °С [5]). Проба смешения с заведомо известным (коммерчески доступным) образцом не дает депрессии температуры плавления. Спектр ЯМР ^1H идентичен приведенному в работе [5].

4,4'-Бипиридин (6, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$). Выход 0.53 г (34%). Т. пл. 112–114 °С (из воды) (т. пл. 112–114 °С [5]). Проба смешения с заведомо известным (коммерчески доступным) образцом не дает депрессии температуры плавления. Спектр ЯМР ^1H идентичен приведенному в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Ueda, *Yakugaku Zashi*, **51**, 495 (1931).
2. J. Hassan, V. Penalva, L. Laveton, Ch. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron*, **54**, 13793 (1998).
3. Yv. Fort, S. Becker, P. Caubère, *Tetrahedron*, **50**, 11893 (1994).
4. M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 80 (1990).
5. M. Tieco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis*, 736 (1984).

Ставропольский государственный
университет, Ставрополь 355009
e-mail: k-biochem-org@stavsru

Поступило 09.10.2007

^aСтавропольская государственная
медицинская академия, Ставрополь 355017
e-mail: sgma@statel.stavropol.ru