

Б. Туровска, Д. Муценице, В. Лусис, И. Туровскис,
Э. Лиепиньш, Я. Страдынъ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ
5-ОКСОИНДЕНО[1,2-*b*]ПИРИДИНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Установлено, что при препаративном электрохимическом восстановлении перхлоратов 5-оксоиндено[1,2-*b*]пиридиния на ртутном электроде в ацетонитриле в присутствии алкилирующих агентов кроме продуктов восстановления образуются 9*b*-замещенные 5,9*b*-дигидроинденопиридины.

Ключевые слова: 5,9*b*-дигидро-5-оксоиндено[1,2-*b*]пиридин, перхлораты инденопиридиния, электрохимическое восстановление.

В конце 70-х гг. Х. Лунд показал [1], что некоторые легко окисляемые анионы, генерируемые в процессе электрохимического восстановления, являются электронодонорами, способными реагировать с алкилгалогенидами по схеме:

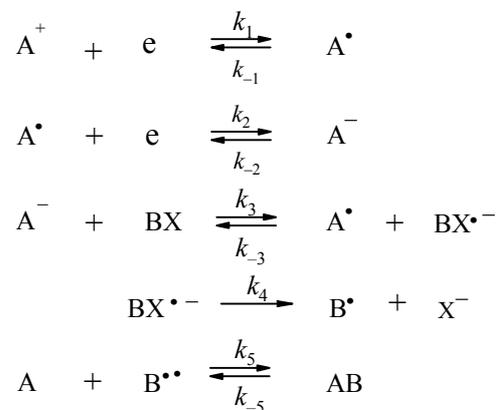
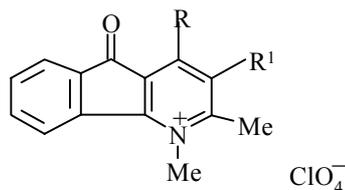


Схема была использована [1, 2] на примере иодида 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиния, который восстанавливается в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии. Продуктами препаративного восстановления в присутствии разных алкилгалогенидов являются 4-алкил-4-метоксикарбонил-1-этил-1,4-дигидропиридины.

В данной работе определены значения потенциалов полуволн электрохимического восстановления некоторых перхлоратов 5-оксоиндено[1,2-*b*]пиридиния **1a–f** и изучено восстановление наиболее доступной соли **1c** в присутствии алкилирующих реагентов.

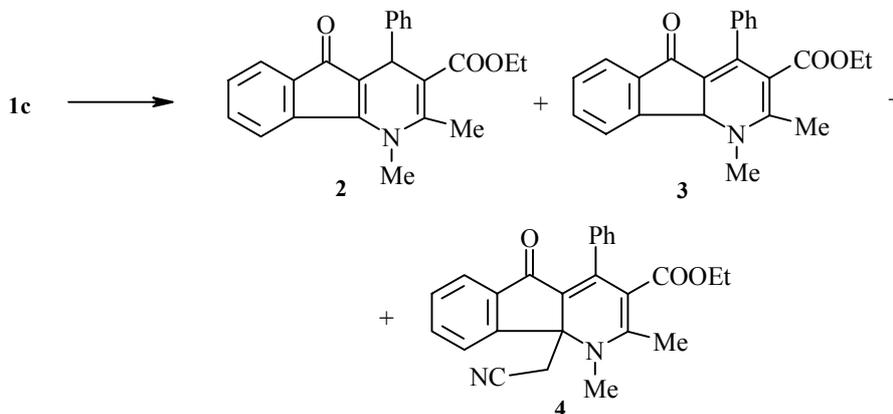


1a-f

1a, c, f R = Ph, b R = H, d R = C₆H₄OMe-*p*, e R = C₆H₄OMe-*p*; a R¹ = H, b-e R¹ = COOEt, f R¹ = CN

В ацетонитриле восстановление исследуемых соединений протекает в две последовательные одноэлектронные квазиобратимые стадии (табл. 1). Природа волн восстановления и продукты, образующиеся при потенциалах за второй полярографической волной, в этой работе не исследованы.

В качестве продуктов препаративного электролиза при потенциале второй стадии восстановления соединения **1c** в ацетонитриле выделены и идентифицированы дигидропиридины **2** и **3** и 9*b*-цианометилпроизводное инденопиридина **4**. Выход каждого из продуктов ~ 20%.



Появление соединения **4** при восстановлении соли **1c** можно представить как следствие взаимодействия свободных радикалов, генерируемых из инденопиридина и MeCN. Образование инденопиридильного радикала обусловлено процессом одноэлектронного электровосстановления, а возникновение радикала •CH₂CN из ацетонитрила в электрохимических реакциях также известно [3].

В присутствии алкилирующих реагентов электрохимические характеристики исследованных соединений меняются. Установленный потенциал электровосстановления этилового эфира хлоруксусной кислоты (-1.5 В) свидетельствует о том, что необратимый процесс прямого восстановления этого соединения более трудный, чем обеих стадий всех исследованных соединений **1a-f** (табл. 1). Тем не менее, добавление по 20 мкл CICH₂COOEt к 10 мл раствора соединения **1a** (*c* = 2.5·10⁻⁴ М) приводило к каталитическому возрастанию высоты второй волны восстановления перхлората инденопиридиния **1a** (рис. 1). При этом потенциалы обеих стадий восстановления соединения **1a** практически не меняются, но вторая стадия становится менее обратимой.

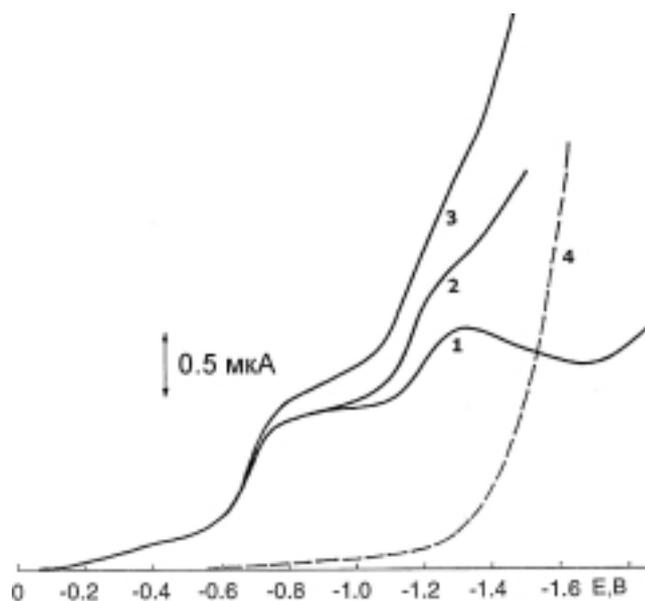


Рис. 1. Электрохимическое восстановление соли **1a** ($c = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М) на ркэ в MeCN–TBABF₄ (1) и в присутствии 20 (2) и 40 мкл (3) ClCH₂COOEt. Электрохимическое восстановление ClCH₂COOEt ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ М) в MeCN–TBABF₄ (4)

Сходный эффект наблюдается и в случае изученного методом циклической вольтамперометрии электрохимического восстановления соли пиридиния **1c** в присутствии этилового эфира хлоруксусной кислоты (рис. 2). После электролиза при контролируемом потенциале

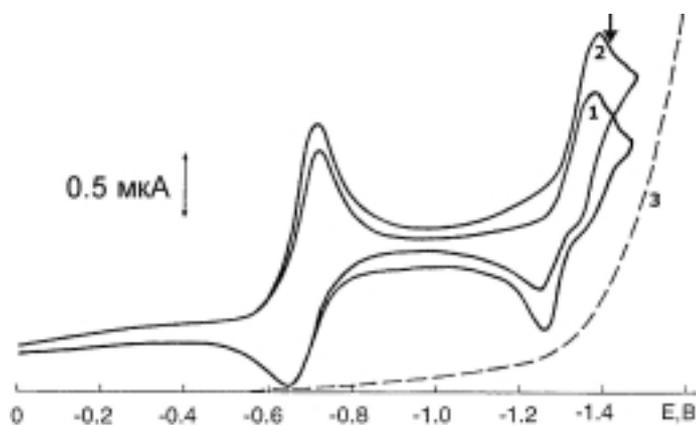


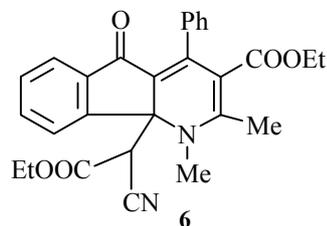
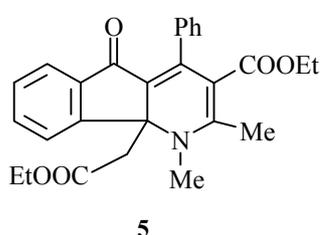
Рис. 2. Циклическая вольтамперная кривая на стационарном Pt электроде соли **1c** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ М) в MeCN–TBABF₄ (1) и в присутствии 20 мкл (2) ClCH₂COOEt. Электрохимическое восстановление ClCH₂COOEt ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ М) в MeCN–TBABF₄ (3). Стрелкой указан потенциал препаративного электролиза

Значения потенциалов пика (E_p) электрохимического восстановления солей **1a–f** на стационарном Pt электроде в ацетонитриле*

Соединение	E_p , В		Соединение	E_p , В	
	1-я стадия	2-я стадия		1-я стадия	2-я стадия
1a	-0.64	-1.35	1d	-0.60	-1.32
1b	-0.60	-1.32	1e	-0.52	-1.25
1c	-0.61	-1.33	1f	-0.40	-1.18

* Фон – 0.1 М ТВАВF₄, концентрация деполяризатора $c = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

(–1.4 В) соединения **1c** в присутствии ClCH₂COOEt при израсходовании 4.16 Ф/моль из реакционной смеси кроме продуктов восстановления **2–4**, образующихся и в отсутствие ClCH₂COOEt, были выделены и идентифицированы инденопиридины **5** (выход 21%) и **6** (выход <5%).



Каталитическое возрастание второй волны исследуемых соединений в присутствии ClCH₂COOEt говорит о том, что анион инденодигидропиридина (продукт второй стадии восстановления) способен восстанавливать этиловый эфир хлоруксусной кислоты несмотря на то, что потенциал прямого катодного восстановления последнего сдвинут к более отрицательным потенциалам на ~0.4 В. При этом анион дигидропиридина обратимо окисляется до свободного радикала, что вызывает рост высоты второй волны. В восстанавливаемой молекуле алкилирующего агента происходит расщепление связи C–Cl и образование реакционноспособного радикала. По данным [1, 4, 5], механизм взаимодействия электрохимически генерированного нуклеофила с электрофилом определяется разностью потенциалов окисления аниона и восстановления выбранного алкилгалогенида. Если разность потенциалов меньше 0.5 В, то нуклеофильное замещение протекает по механизму одноэлектронного переноса SET:



При разности потенциалов больше 0.5 В механизм замещения ближе к типу S_N2:



В некотором интервале разности потенциалов оба механизма могут действовать одновременно.

Поскольку разность потенциалов исследованной пары **1c**–ClCH₂COOEt меньше 0.5 В и в ходе реакции наблюдается регенерация пиридинных радикалов, можно предположить, что продукт замещения **5** образуется по варианту SET нуклеофильного замещения. В пользу этого предположения свидетельствует факт, что электролиз при потенциале первой стадии восстановления соли инденопиридиния в присутствии этилхлорацетата не приводит к образованию производного **5**. Следовательно, соединение **5** без участия инденопиридинного аниона не образуется.

Случаю, когда механизм замещения сдвинут в область S_N2, соответствует электролиз соли инденопиридиния **1c** в присутствии хлорацетонитрила. Разность потенциалов пары **1c**–ClCH₂CN 0.5 В находится в смежной области механизмов. Высота второй волны восстановления при добавлении хлорацетонитрила возрастает незначительно, что указывает на отсутствие регенерации возникших пиридинных радикалов. Кроме того, из циклической вольтамперограммы видно снижение обратимости данной стадии восстановления (рис. 3). В этом случае на вольтамперной кривой появляется также третья необратимая волна восстановления, свидетельствующая о появлении нового продукта. Однако при препаративном электролизе, проведенном при потенциале этой третьей волны (–1.58 В), были выделены только известные инденопиридины **2–4**. Выявить механизм образования соединения **4** на основе одних электрохимических данных невозможно [1].

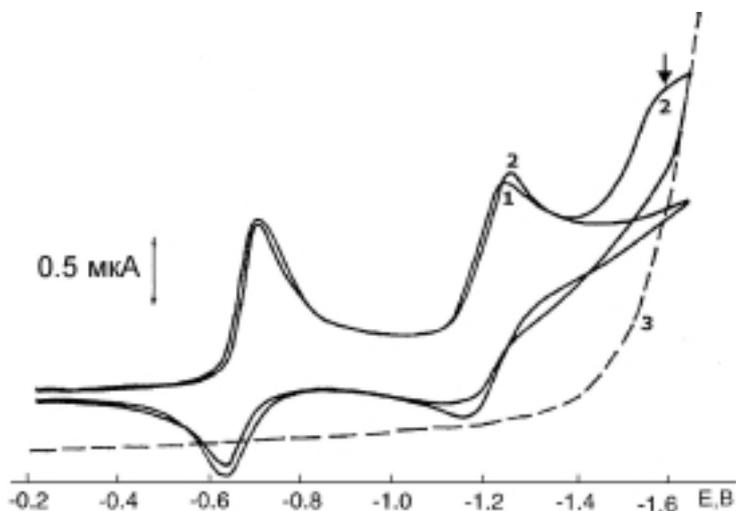


Рис. 3. Циклическая вольтамперная кривая на стационарном Pt электроде соли **1c** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ М) в MeCN–TBAPF₄ (1) и в присутствии 20 мкл (2) ClCH₂CN. Электрохимическое восстановление ClCH₂CN ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ М) в MeCN–TBAPF₄ (3). Стрелкой указан потенциал препаративного электролиза

Следует также отметить, что производное **4**, как уже обсуждалось выше, образуется и в результате параллельно протекающего радикального процесса. В пользу образования инденопиридина **4** в результате замещения хлора в молекуле ClCH_2CN электрохимически генерированным нуклеофилом свидетельствует увеличение выхода продукта (35%) по сравнению с выходом, полученным при электролизе в отсутствие хлорацетонитрила.

Продукты присоединения галогенпроизводных метана к атому $9b\text{-C}$ инденопиридинового цикла выделены также при проведении препаративного электрохимического восстановления в присутствии хлороформа и четыреххлористого углерода. Так как CHCl_3 и CCl_4 восстанавливаются при более низких потенциалах (-0.80 и -0.65 В соответственно), чем инденопиридинильный радикал, то выявить каталитическое возрастание второй волны восстановления невозможно (рис. 4). Образование $9b$ -замещенных инденопиридинов **7** (выход 23%) и **8** возможно как в результате рекомбинации радикалов, генерированных электрохимическим путем, так и при участии пиридиланиона, подобно реакции с эфиром хлоруксусной кислоты.

При проведении восстановления в присутствии CCl_4 , помимо присоединения $\cdot\text{CCl}_3$ к атому $9b\text{-C}$ инденопиридина, происходят также замещение атома водорода в 2-метильной группе фрагментом CCl_3 и образование малостабильного соединения **8**, что указывает на присутствие значительного количества трихлорметильных радикалов в реакционной среде.

Химические сдвиги групп N-CH_3 , 2-CH_3 и ароматических протонов в спектрах ЯМР ^1H соединений **4-8** мало отличаются от таковых для инденондигидропиридина **3** [6], что позволило установить строение полученных $9b$ -замещенных инденондигидропиридинов. В спектрах соединений **4** и **5** протоны метиленовых групп проявляются в виде двух дублетов (система АВ) в отличие от соединения **3**, в спектре которого имеется синглет,

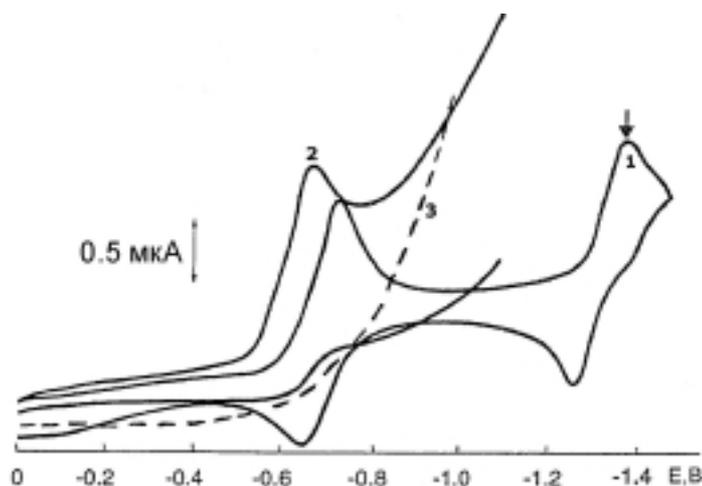
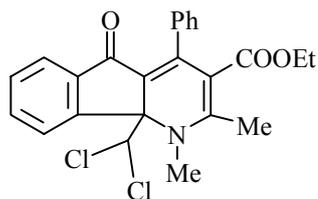
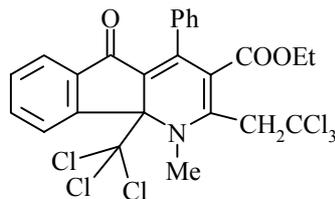


Рис. 4. Циклическая вольт-амперная кривая на стационарном Pt электроде соли **1c** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ М) в MeCN-TBAPF_4 (1) и в присутствии 20 мкл CHCl_3 (2). Электрохимическое восстановление CHCl_3 ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ М) в MeCN-TBAPF_4 (3). Стрелкой указан потенциал препаративного электролиза



7



8

соответствующий протону при атоме $9b$ -C. Структура инденопиридина **8** подтверждается отсутствием синглетов, соответствующих сигналам протонов при $9b$ -C и 2 -C, и появлением дублетов при 4.11 и 5.44 м. д. Спектры ЯМР ^1H соединений **4** и **6** также свидетельствуют о наличии в молекулах двух сложноэфирных групп. Кроме того, спектр НМВС для продукта **6** свидетельствует, что метиновый углерод связан с атомом $9b$ -C (69.5 м. д.), с углеродом сложноэфирной группы (168.4 м. д.), а также с нитрильным ($\text{C}\equiv\text{N}$) углеродом (113.1 м. д.), и, таким образом, подтверждает наличие двух функциональных групп в заместителе у атома $9b$ -C в молекуле дигидропиридина **6**.

Следовательно, в результате электрохимического восстановления солей оксоинденопиридиния в присутствии алкилирующих агентов образуются $9b$ -замещенные $5,9b$ -дигидроиндено[1,2-*b*]пиридины, которые классическим органическим синтезом до сих пор получить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы электровосстановления изучали при помощи электрохимической системы PAR-170 по трехэлектродной схеме с использованием: классической полярографии на ртутном каплюющем электроде (ркэ); циклической вольтамперометрии на стационарном Pt электроде, а также препаративного электролиза на перемешиваемой донной ртути при постоянном потенциале. Растворенный кислород из растворов удаляли продувкой аргоном.

Полярограмму снимали на ркэ, в качестве анода использовали Pt проволоку. В циклической вольтамперометрии в качестве катода использовали Pt диск ($d = 2$ мм). При препаративном электролизе в H-образной ячейке катодом служила перемешиваемая донная ртуть, анодом – графитовый стержень. Во всех случаях потенциалы измеряли относительно водного насыщенного каломельного электрода, снабженного соевым мостиком. Использовали свежеперегнанный (CaH_2) ацетонитрил, фоновым электролитом служил тетрафторборат тетрабутиламмония (TBAF_4). Хроматографию проводили на силикагеле 0.035–0.070 мм (Acros).

Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker WH-90 (90 МГц), спектр продукта **6** снимали на Bruker WH-600 (600 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры получали на приборе MS-50.

Перхлораты инденопиридиния 1с–f получали по методике [7].

Общая методика препаративного электролиза соли инденопиридиния 1с. Электролиз осуществляют в 100 мл 0.1 М раствора TBAF_4 в ацетонитриле при потенциале второй волны восстановления соединения **1с** (–1.3 В) в токе аргона. H-Образную ячейку наполняют раствором фонового электролита; в катодное отделение вносят 1.0 г (2.2 ммоль) соли пиридиния. После окончания электролиза реакционную смесь упаривают и для отделения электролита остаток, растворенный в 10 мл хлороформа, наносят на колонку (4 × 50 см) с силикагелем и элюируют хлороформом. Затем хлороформ (0.7–1.0 л) упаривают и остаток подвергают колоночной хроматографии (колонка: 2 × 70 см,

элюент: хлороформ–гексан–ацетон, 9:7:1). Из первой фракции выделяют инденопиридин **2** красного цвета, а из второй фракции – инденопиридин **3** желтого цвета. Далее собирают фракцию, содержащую продукт присоединения **4**.

В случае восстановления в присутствии алкилирующего реагента, его избыток (10 мл) добавляют к раствору соли пиридиния **1с** в катодное отделение. Обрабатывают реакционную смесь и выделяют продукты аналогично предыдущему эксперименту. При хроматографии продукты алкилирования выделяют из фракций, следующих за фракцией инденопиридина **3**. Спектры ЯМР ^1H выделенных инденопиридинов **2** и **3** идентичны ранее опубликованным [6, 8].

Этиловый эфир 1,2-диметил-4-фенил-9b-цианометил-5-оксо-5,9b-дигидро-1H-индено[1,2-b]пиридин-3-карбоновой кислоты (4). Т. пл. 197–199 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.62 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 2.22 (1H, д, $J = 17.0$, CH_2); 2.68 (3H, с, CH_3); 3.33 (3H, с, NCH_3); 3.37 (1H, д, $J = 17.0$, CH_2); 3.73 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 7.20–7.80 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1690, 1670 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 74.98; Н 5.44; N 6.79; m/z 398 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 75.36; Н 5.57; N 7.03; M = 398.

Этиловый эфир 1,2-диметил-4-фенил-9b-этоксикарбонилметил-5-оксо-5,9b-дигидро-1H-индено[1,2-b]пиридин-3-карбоновой кислоты (5). Т. пл. 140–141 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.57 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 1.11 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 2.51 (1H, д, $J = 15.0$, CH_2); 2.64 (3H, с, CH_3); 3.17 (1H, д, $J = 15.0$, CH_2); 3.22 (3H, с, NCH_3); 3.70 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 4.00 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 7.30–7.90 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740, 1690, 1670 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 72.55; Н 6.21; N 3.11; m/z 445 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 72.79; Н 6.11; N 3.14; M = 445.

Этиловый эфир 1,2-диметил-4-фенил-9b-цианоэтоксикарбонилметил-5-оксо-5,9b-дигидро-1H-индено[1,2-b]пиридин-3-карбоновой кислоты (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.62 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 1.43 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 2.67 (3H, с, CH_3); 3.24 (3H, с, NCH_3); 3.73 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 4.37 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 5.00 (1H, с, CH); 7.40–7.86 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1745, 1695, 1680 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир 1,2-диметил-4-фенил-9b-дихлорметил-5-оксо-5,9b-дигидро-1H-индено[1,2-b]пиридин-3-карбоновой кислоты (7). Т. пл. 187–189 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.65 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 2.64 (3H, с, CH_3); 3.37 (3H, с, NCH_3); 3.76 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 6.24 (1H, с, CH); 7.20–8.20 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено: m/z 405 $[\text{M}-\text{HCl}]^+$. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_3$. Вычислено: M = 441.

Этиловый эфир 1-метил-4-фенил-9b-трихлорметил-2-(2,2,2-трихлорэтил)-5-оксо-5,9b-дигидро-1H-индено[1,2-b]пиридин-3-карбоновой кислоты (8). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.55 (3H, т, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 3.55 (3H, с, NCH_3); 3.55 (2H, к, $J = 7.5$, OCH_2CH_3); 4.11 (1H, д, $J = 16.0$, CH_2); 5.44 (1H, д, $J = 17.0$, CH_2); 7.10–8.20 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено: m/z 520 $[\text{M}-\text{HCl}-\text{Cl}]^+$. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Cl}_6\text{NO}_3$. Вычислено: M = 591.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Lund, L. H. Kristensen, *Acta Chem. Scand.*, **V33**, 495 (1979).
2. H. Lund, K. Daasbjerg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 313 (1995).
3. W. Schmidt, E. Steckhan, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 215 (1978).
4. T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **V40**, 470 (1986).
5. K. Daasbjerg, T. Lund, H. Lund, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 493 (1989).
6. Д. Х. Муценице, А. З. Зандерсонс, В. К. Лусис, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 86 (1987).
7. А. З. Зандерсонс, В. К. Лусис, Д. Х. Муценице, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 88 (1986).
8. В. К. Лусис, Д. Х. Муценице, А. З. Зандерсонс, И. Б. Мажейка, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 393 (1984).

Латвийский институт органического
синтеза, Пуга LV-1006
e-mail: turovska@osi.lv

Поступило в редакцию 22. 09. 2003