

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

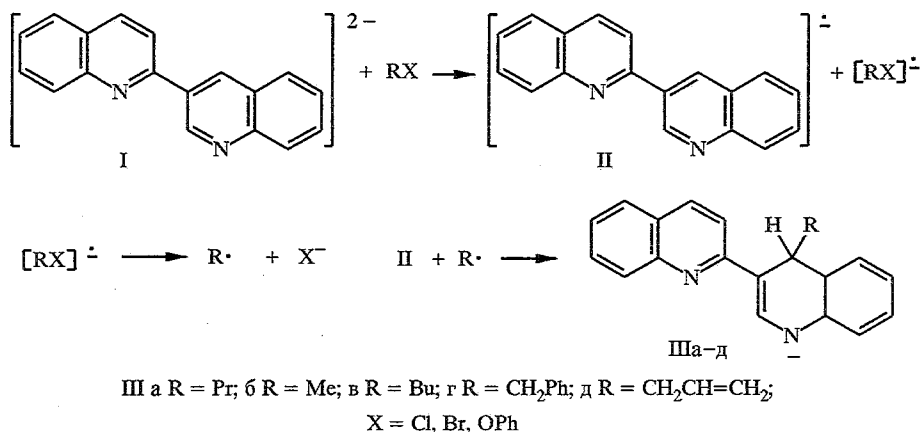
## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

### 4\*. АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИАНИОНА 2,3'-БИХИНОЛИЛА

Дианион 2,3'-бихинолила образует с алкилхлоридами и алкилфениловыми эфирами продукты алкилирования в положении 4', обработка которых алкилгалогенидами или водой дает 1',4'-диалкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы или 4'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы соответственно.

Продолжая исследования свойств дианиона 2,3'-бихинолила (I), удобный метод генерирования которого был предложен ранее [2], мы изучили его алкилирование галогенопроизводными и эфирами фенола.

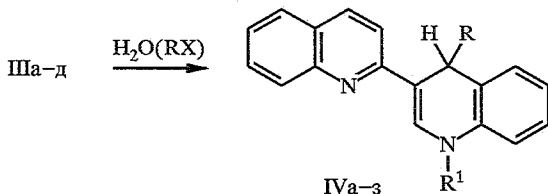
Как нами сообщалось в работе [3], дианион I может выступать в качестве донора электронов по отношению к арилгалогенидам. В результате ряда последовательных превращений это приводит к образованию продуктов арилирования по положению 4', отвечающему максимальной спиновой плотности в анион-радикале II. Мы предположили, что дианион I может выступать донором электронов по отношению не только к арилгалогенидам, но и к алкилгалогенидам и эфирам фенолов, что в дальнейшем приведет к образованию аниона III.



Действительно, при постепенном прибавлении алкилхлоридов к дианиону I, полученному реакцией 2,3'-бихинолила с металлическим литием или калием, и последующей обработке реакционной смеси водой образуются 4'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилы IVa—д с выходом 78...86%.

Аналогичные результаты были достигнуты при использовании вместо соответствующих галогенопроизводных аллилфенилового и бензилфенилового эфиров. Однако с анизолом продукты алкилирования не образуются.

\* Сообщение 3 см. [1].



IV а R = Pr, R<sup>1</sup> = H; б R = Me, R<sup>1</sup> = H; в R = Bu, R<sup>1</sup> = H;  
 г R = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>1</sup> = H; д R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H;  
 е R = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>1</sup> = Me; ж R = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph; з R = Pr, R<sup>1</sup> = Pr

Использование вместо алкилхлоридов алкилбромидов приводит к снижению выхода соединений IVа—д на 5...7%, а в случае алкилиодидов, например иодистого метила, образуется сложная смесь веществ. Об аналогичном влиянии природы галогенопроизводного на реакцию алкилирования дианионов (анион-радикалов) сообщалось в работе [4].

Можно было ожидать, что в отличие от арилирования алкилирование не будет ограничиваться стадией моноалкилирования. Действительно, при кипячении в течение полутора часов дианиона I, полученного с использованием металлического лития и эквимолярного (по отношению к последнему) количества хлористого бензила, образуется продукт диалкилирования IVж с выходом 78%. Однако с другими алкилхлоридами стадия диалкилирования протекает очень медленно. Так, при шестичасовом кипячении I с пятикратным избытком хлористого пропила выход соединения IVз не превышает 15%.

Проблему удалось решить, используя дианион, генерируемый с помощью металлического калия (в данном случае соединение IVз образуется за 3 ч с выходом 81%), или применяя на заключительной стадии алкилирования. Последнее позволяет получать продукты диалкилирования с различными R и R<sup>1</sup>. Например, последовательная обработка дианиона I хлористым бензолом и иодистым метилом приводит к образованию продукта диалкилирования IVе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-200 для растворов в CDCl<sub>3</sub> 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. Колончатая хроматография проводилась на силикагеле L 40/100. ТГФ был очищен перегонкой над LiAlH<sub>4</sub>, далее над бензофенонкетилем, 2,3'-бихинолил — перекристаллизацией из бензола с последующей возгонкой. Галогенопроизводные перегоняли, после чего сушили над молекулярными ситами с диаметром пор 3Å.

4'-Пропил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVа). 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 0,35 г (4,5 ммоль) 1-хлорпропана в 4 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение часа при комнатной температуре, затем кипятят еще час, после чего добавляют 40 мл воды и экстрагируют 3×30 мл бензола. Органический слой упаривают. Получают желтое масло, кристаллизующееся при добавлении гексана. Выход 0,61 г (81%). T<sub>пл</sub> 127...129 °С (из бензола с гексаном). По данным [5], T<sub>пл</sub> 127...129 °С. Проба смешения с заведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавления. Спектр ПМР идентичен приведенному в работе [5].

Аналогично получены следующие соединения.

4'-Метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVб) из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,36 г (7 ммоль) хлористого метила. Выход 0,57 г (84%). T<sub>пл</sub> 148...149 °С (из бензола). По данным [5], T<sub>пл</sub> 148...149 °С. Проба смешения с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления. Спектр ПМР идентичен приведенному в работе [5].

4'-Бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVв) из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,42 г (4,5 ммоль) хлористого бутила, за исключением того, что полученный продукт очищают с помощью хроматографии на колонке. Система растворителей бензол—этилацетат, 1 : 1, собирают фракцию с  $R_f$  0,62 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 1). Растворитель упаривают. Получают желтое масло. Выход 0,61 г (78%). По данным [1], желтое масло. Спектр ПМР идентичен приведенному в работе [1].

4'-Бензил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVг) из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,57 г (4,5 ммоль) хлористого бензила или 0,83 г (4,5 ммоль) бензилфенилового эфира. Выход 0,75 г (86%) при использовании хлористого бензила и 0,72 г (83%) при использовании бензилфенилового эфира.  $T_{пл}$  161...163 °С (из бензола). По данным [5],  $T_{пл}$  161...163 °С. Проба смешения с заводским образцом не дает депрессии температуры плавления. Спектры ПМР идентичны.

4'-Аллил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVд) из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития и 0,34 г (4,5 ммоль) хлористого аллила или 0,6 г (4,5 ммоль) аллилфенилового эфира. Выход 0,6 г (81%) при использовании хлористого аллила и 0,57 г (77%) при использовании аллилфенилового эфира.  $T_{пл}$  107...109 °С (из бензола с гексаном). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>): 2,46 (2H, м,  $CH_2CH=CH_2$ ); 4,7 (2H, м, 4'-H,  $CH_2CH=CH^A H^B$ ); 4,86 (1H, д. д,  $J_{AB} = 2,13$ ,  $J_{B-C} = 10,24$  Гц,  $CH_2CH=CH^A H^B$ ); 5,80 (1H, м,  $CH_2CH=CH_2$ ); 6,17 (1H, д,  $J_{NH-2'H} = 5,97$  Гц, NH); 6,69 (1H, д,  $J_{7'8'} = 7,92$  Гц, 8'-H); 6,95 (1H, д. д,  $J_{5'6'} = 7,61$ ,  $J_{6'7'} = 7,32$  Гц, 6'-H); 7,09 (1H, д. д,  $J_{6'7'} = 7,32$ ,  $J_{7'8'} = 7,92$  Гц, 7'-H); 7,22 (1H, д,  $J_{5'6'} = 7,61$  Гц, 5'-H); 7,38 (1H, д. д,  $J_{56} = 8,15$ ,  $J_{67} = 7,44$  Гц, 6-H); 7,48 (1H, д,  $J_{NH-2'H} = 5,97$  Гц, 2'-H); 7,52 (1H, д,  $J_{34} = 8,54$  Гц, 3-H); 7,64 (1H, д. д,  $J_{67} = 7,44$ ,  $J_{78} = 8,42$  Гц, 7-H); 7,70 (1H, д,  $J_{56} = 8,15$  Гц, 5-H); 7,96 (1H, д,  $J_{34} = 8,54$  Гц, 4-H); 7,98 м. д. (1H, д,  $J_{78} = 8,42$  Гц, 8-H). Найдено, %: C 84,81; H 5,91; N 9,28. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 84,53; H 6,08; N 9,39.

1'-Метил-4'-бензил-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 в течение 3 ч при комнатной температуре. Далее по каплям добавляют раствор 0,38 г (3 ммоль) хлористого бензила в 4 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение часа при комнатной температуре, затем кипятят еще час. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,71 г (5 ммоль) иодистого метила в 2 мл ТГФ, перемешивают 1 ч, выливают в 50 мл воды, экстрагируют 3×30 мл бензола. Бензольные вытяжки объединяют, сушат над сульфатом натрия, упаривают. Остаток растворяют в 10 мл бензола и хроматографируют на колонке. Используя систему растворителей бензол—этилацетат, 1 : 2, собирают фракцию с  $R_f$  0,68 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 2). Выход 0,7 г (77%).  $T_{пл}$  136...137 °С (из спирта). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,83 (1H, д. д,  $J_{AB} = 12,82$ ,  $J_{A4'} = 7,63$  Гц, 4'- $CH^A H^B Ph$ ); 3,00 (1H, д. д,  $J_{BA} = 12,82$ ,  $J_{B4'} = 4,28$  Гц, 4'- $CH^A H^B Ph$ ); 3,16 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 4,79 (1H, д. д,  $J_{4'A} = 7,63$ ,  $J_{4'B} = 4,28$  Гц, 4'-H); 6,74 (1H, д,  $J_{8'7'} = 7,74$  Гц, 8'-H); 6,81 (1H, д. д,  $J_{6'5'} = 7,61$ ,  $J_{6'7'} = 7,53$  Гц, 6'-H); 6,86 (3H, м, 5'-H, 2'-H, 6'-H); 7,10 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 7,16 (1H, д. д,  $J_{7'6'} = 7,53$ ,  $J_{7'8'} = 7,74$  Гц, 7'-H); 7,28 (1H, с, 2'-H); 7,38 (1H, д. д,  $J_{65} = 8,18$ ,  $J_{67} = 7,52$  Гц, 6-H); 7,54 (1H, д,  $J_{34} = 8,85$  Гц, 3-H); 7,65 (1H, д. д,  $J_{76} = 7,52$ ,  $J_{78} = 8,24$  Гц, 7-H); 7,71 (1H, д,  $J_{56} = 8,18$  Гц, 5-H); 7,96 (1H, д,  $J_{43} = 8,85$  Гц, 4-H); 8,03 м. д. (1H, д,  $J_{87} = 8,24$  Гц, 8-H). Найдено, %: C 86,41; H 6,01; N 7,58. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 86,20; H 6,07; N 7,73.

1',4'-Дибензил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVж). Смесь 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила и 0,27 г (7 ммоль) металлического калия в 12 мл ТГФ перемешивают в атмосфере аргона 1 ч при комнатной температуре, затем 4 ч при кипении. Далее по каплям добавляют раствор 0,9 г (7,1 ммоль) хлористого бензила в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение часа при комнатной температуре, затем кипятят еще час, после чего охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 мл *трет*-бутанола, выливают в 50 мл воды, экстрагируют 3×30 мл бензола. Бензольные вытяжки объединяют, сушат над сульфатом натрия, упаривают. Остаток растворяют в 10 мл бензола и хроматографируют на колонке. Используя систему растворителей бензол—этилацетат, 1 : 2, собирают фракцию с  $R_f$  0,5 (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1 : 4). Растворитель упаривают, получают желтые кристаллы. Выход 0,9 г (82%).  $T_{пл}$  133...134 °С (из гексана). Спектр ПМР: 3,00 (1H, д. д,  $J_{AB} = 12,38$ ,  $J_{A4'} = 7,48$  Гц, 4'- $CH^A H^B Ph$ ); 3,06 (1H, д. д,  $J_{BA} = 12,82$ ,  $J_{B4'} = 4,27$  Гц, 4'- $CH^A H^B Ph$ ); 4,68 (1H, д,  $J_{AB} = 17,07$  Гц, 1'- $CH^A H^B Ph$ ); 4,76 (1H, д,  $J_{BA} = 17,07$  Гц, 1'- $CH^A H^B Ph$ ); 4,96 (1H, д. д,  $J_{4'A} = 7,48$ ,  $J_{4'B} = 4,27$  Гц, 4'-H); 6,57 (1H, д,  $J_{8'7'} = 7,84$  Гц, 8'-H); 6,85 (3H, м, 5'-H, 4'-CH<sub>2</sub>Ph (2'-H, 6'-H)); 6,91 (1H, д. д,  $J_{6'5'} = 7,71$ ,  $J_{6'7'} = 7,54$  Гц, 6'-H); 7,01 (1H, д. д,  $J_{7'6'} = 7,54$ ,  $J_{7'8'} = 7,84$  Гц, 7'-H); 7,05 (2H, д,  $J = 7,12$  Гц, 1'-CH<sub>2</sub>Ph (2''-H,

6''-H); 7,12 (3H, м, 4'-CH<sub>2</sub>Ph (3''-H, 4''-H, 5''-H)); 7,28 (3H, м, 1'-CH<sub>2</sub>Ph (3'''-H, 4'''-H, 5'''-H)); 7,34 (1H, с, 2'-H); 7,40 (1H, д, д,  $J_{65}=8,15, J_{67}=7,49$  Гц, 6-H); 7,54 (1H, д,  $J_{34}=8,96$  Гц, 3-H); 7,66 (1H, д, д,  $J_{76}=7,49, J_{78}=8,29$  Гц, 7-H); 7,77 (1H, д,  $J_{56}=8,15$  Гц, 5-H); 7,98 (1H, д,  $J_{43}=8,96$  Гц, 4-H); 8,05 м. д. (1H, д,  $J_{87}=8,29$  Гц, 8-H). Найдено, %: С 87,82; Н 5,86; N 6,32. С<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 87,68; Н 5,93; N 6,39.

1',4'-Дипропил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IVз). Метод А. Аналогично 1'-метил-4'-бензил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,05 г (7 ммоль) лития, 0,35 г (4,5 ммоль) 1-хлорпропана и 0,68 г (4 ммоль) 1-йодпропана. Выход 0,74 г (87%).

Метод Б. Аналогично 1',4'-дибензил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилу из 0,64 г (2,5 ммоль) 2,3'-бихинолила, 0,27 г (7 ммоль) калия, 0,7 г (9 ммоль) 1-хлорпропана, за исключением того, что после добавления галогенопроизводного реакционную смесь кипятят 3 ч. Выход 0,69 г (81%). Желтое масло.  $R_f$  0,6 (Silufol UV-254, эфир—гексан, 1:1). Спектр ПМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,8 (3H, т,  $J=7,08$  Гц, 4'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,01 (3H, т,  $J=6,88$  Гц, 4'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,25 (2H, м, 4'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,61 (2H, м, 1'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,82 (2H, м, 4'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,5 (2H, м, 1'-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,47 (1H, д, д,  $J_{4'H-B}=4,78, J_{4'-A}=6,39$  Гц, 4'-H); 6,84 (1H, д,  $J_{7'8'}=7,84$  Гц, 8'-H); 6,98 (1H, д, д,  $J_{5'6'}=7,58, J_{6'7'}=7,36$  Гц, 6'-H); 7,14 (1H, д, д,  $J_{6'7'}=7,36, J_{7'8'}=7,84$  Гц, 7'-H); 7,21 (1H, д,  $J_{5'6'}=7,58$  Гц, 5'-H); 7,35 (1H, д, д,  $J_{56}=7,88, J_{67}=7,12$  Гц, 6-H); 7,45 (1H, с, 2'-H); 7,53 (1H, д,  $J_{34}=8,91$  Гц, 3-H); 7,60 (1H, д, д,  $J_{67}=7,12, J_{78}=8,51$  Гц, 7-H); 7,67 (1H, д,  $J_{56}=7,88$  Гц, 5-H); 7,94 (1H, д,  $J_{78}=8,51$  Гц, 8-H); 7,95 м. д. (1H, д,  $J_{34}=8,91$  Гц, 4-H). Найдено, %: С 84,32; Н 7,51; N 8,17. С<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 84,22; Н 7,60; N 8,18.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов А. В., Надеин О. Н., Боровлев И. В., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 350.
2. Аксенов А. В., Аксенова И. В., Боровлев И. В., Бумбер А. А., Пожарский А. Ф., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1391.
3. Аксенов А. В., Аксенова И. В., Боровлев И. В., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1094.
4. Holy N. L. // Chem. Rev. — 1974. — N 2. — P. 243.
5. Аксенов А. В., Надеин О. Н., Боровлев И. В., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1998. — № 2. — С. 232.

Ставропольский государственный  
университет, Ставрополь 355009, Россия

Поступило в редакцию 03.09.97

Российский химико-технологический  
университет, Москва 125190  
e-mail: sgpi.stvpl@resc.iasnet.ru