

А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев,
Ю. И. Смушкевич

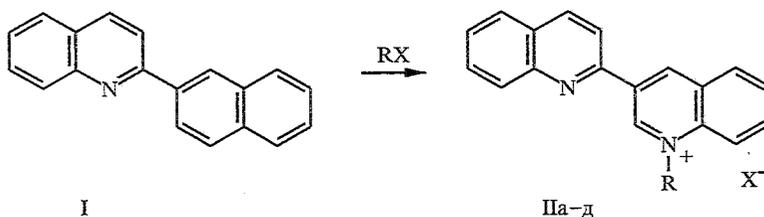
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

5*. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ С-НУКЛЕОФИЛОВ С 1-АЛКИЛ-3-(2-ХИНОЛИЛ)ХИНОЛИНИЙ ГАЛОГЕНИДАМИ

Исследована региоселективность нуклеофильного присоединения стабилизированных С-нуклеофилов к 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогенидам. Реакция последних с енолятами, индолнатрием и цианид-ионом приводит к продуктам присоединения по положению 4 — соответствующим 4'-замещенным 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилам.

В продолжение работ по исследованию нуклеофильного присоединения в ряду 2,3'-бихинолила (I) мы изучили региоселективность реакции продуктов его кватернизации II с «мягкими» нуклеофилами: енолятами, индолнатрием и цианид-ионом.

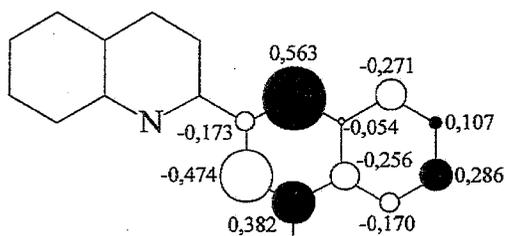
2,3'-Бихинолил, являющийся амбидентным нуклеофилом, образует с избытком алкилирующих реагентов исключительно продукты моноалкилирования по положению 1' — 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогениды IIa,б [2, 3]. Мы установили, что методика синтеза солей II с использованием в качестве растворителя ДМФА оказалась малоэффективной для получения солей IIв—д вследствие уменьшения выхода и образования побочных продуктов. При кипячении соединения I с алкилгалогенидами в ацетонитриле соединения IIв—д образуются с выходом, близким к количественному.



II a R = Me, б R = Et, в R = Bu, г R = CH₂Ph, д R = CH₂COPh;
IIa-г X = I, д X = Br

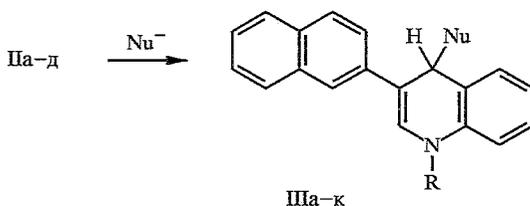
Известно [4], что реакции солей пиридиния и хинолиния с относительно «мягкими» нуклеофилами подчиняются орбитальному контролю, что приводит к продуктам присоединения по положению с максимальной граничной плотностью. В соединениях IIa—д, по данным квантово-химических расчетов, таким является положение 4 (рисунок).

* Сообщение 4 см. [1].



Коэффициенты НСМО соединения Ia по данным расчета методом MNDO

Можно было ожидать, что используемые нами «мягкие» стабилизированные С-нуклеофилы будут присоединяться по положению 4.



III a Nu = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, б Nu = CH_2COPh , в-е Nu = 3-индолил, ж-к Nu = CN;

IIIa-в, ж R = Me, г,з R = Et, д R = Bu, е,и R = CH_2Ph , к R = CH_2COPh

Действительно, при реакции соединений II с енолятами малонового эфира и ацетофенона, индолнатрием и цианидом натрия в ТГФ образуются исключительно аддукты III по положению 4. Выходы 4'-дикарбоэтоксиметил- (IIIa) и 4'-фенацил-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолила (IIIб) составляют 78 и 81% соответственно. Индольные производные IIIв-е образуются с выходом 65...82%, а цианопроизводные IIIж-к — с выходом, близким к количественному.

Таким образом, с учетом амбидентности как электрофила, так и нуклеофилов в данных реакциях, реализуется вариант взаимодействия реакционных центров по принципу «мягкий» — «мягкий».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборах Bruker WP-200 и Bruker AM-300 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. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L 40/100. ТГФ был очищен перегонкой над LiAlH_4 .

Общая методика синтеза 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогенидов (IIв-д). Смесь 2,56 г (10 ммоль) 2,3'-бихинолила и 12 ммоль соответствующего галогенпроизводного* в 20 мл ацетонитрила кипятят в течение 5 ч. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом (3 × 10 мл), водой (3 × 30 мл), сушат.

1-Бутил-3-(2-хинолил)хинолиний иодид (IIв). Выход 4,08 г (93%). $T_{\text{пл}}$ 233...234 °С. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,03 (3H, т, $J = 7,20$ Гц, 1'- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,64 (2H, м, 1'- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,13 (2H, м, 1'- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5,53 (2H, т, $J = 7,90$ Гц, 1'-

* Для получения соединения IIг используется смесь 1,52 г (12 ммоль) хлористого бензила и 2 г (12 ммоль) KI.

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,59 (1H, д, д, $J_{56} = 8,06$, $J_{67} = 7,06$ Гц, 6-Н); 7,77 (1H, д, д, $J_{67} = 7,06$, $J_{78} = 8,33$ Гц, 7-Н); 7,82 (1H, д, $J_{56} = 8,06$ Гц, 5-Н); 7,91 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,21$, $J_{7'8'} = 8,62$ Гц, 7'-Н); 8,13 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 8,45$, $J_{6'7'} = 7,21$ Гц, 6'-Н); 8,22 (1H, д, $J_{78} = 8,33$ Гц, 8-Н); 8,27 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,45$ Гц, 5'-Н); 8,36 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 4-Н); 8,60 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,62$ Гц, 8'-Н); 8,95 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 3-Н); 10,17 (1H, д, $J_{2'4'} = 1,70$ Гц, 4'-Н); 10,88 м. д. (1H, д, $J_{2'4'} = 1,70$ Гц, 2'-Н). Найдено, %: С 60,05; Н 4,69; N 6,41. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 59,99; Н 4,81; N 6,36.

1-Бензил-3-(2-хинолил)хинолиний иодид (ПГ). Выход 4,16 г (88%). $T_{\text{пл}} 248...249^\circ\text{C}$. Спектр ПМР (CDCl_3): 6,82 (2H, с, 1'- CH_2Ph); 6,82 (5H, с, 1'- CH_2Ph); 7,63 (1H, д, д, $J_{56} = 8,08$, $J_{67} = 7,02$ Гц, 6-Н); 7,80 (1H, д, д, $J_{67} = 7,02$, $J_{78} = 8,31$ Гц, 7-Н); 7,85 (1H, д, $J_{56} = 8,08$ Гц, 5-Н); 7,91 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,23$, $J_{7'8'} = 8,60$ Гц, 7'-Н); 8,08 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 8,43$, $J_{6'7'} = 7,23$ Гц, 6'-Н); 8,19 (1H, д, $J_{78} = 8,31$ Гц, 8-Н); 8,34 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,43$ Гц, 5'-Н); 8,46 (1H, д, $J_{34} = 8,53$ Гц, 4-Н); 8,55 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,60$ Гц, 8'-Н); 8,99 (1H, д, $J_{34} = 8,53$ Гц, 3-Н); 10,14 (1H, д, $J_{2'4'} = 1,72$ Гц, 4'-Н); 10,97 м. д. (1H, д, $J_{2'4'} = 1,72$ Гц, 2'-Н). Найдено, %: С 63,35; Н 3,94; N 5,95. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 63,28; Н 4,04; N 5,91.

1-Фенацил-3-(2-хинолил)хинолиний бромид (Пд). Выход 4,30 г (95%). $T_{\text{пл}} 260...262^\circ\text{C}$. Спектр ПМР (DMCO-D_6): 7,18 (2H, с, 1'- CH_2COPh); 7,73 (1H, д, д, $J_{56} = 8,06$, $J_{67} = 7,10$ Гц, 6-Н); 7,75 (3H, м, 3-Н, 4-Н, 5-Н (Ph)); 7,86 (1H, д, д, $J_{67} = 7,10$, $J_{78} = 8,32$ Гц, 7-Н); 7,95 (1H, д, $J_{56} = 8,06$ Гц, 5-Н); 8,18 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,25$, $J_{7'8'} = 8,67$ Гц, 7'-Н); 8,19 (1H, д, $J_{78} = 8,32$ Гц, 8-Н); 8,21 (2H, д, $J = 7,13$ Гц, 2-Н, 6-Н (Ph)); 8,28 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 8,49$, $J_{6'7'} = 7,25$ Гц, 6'-Н); 8,52 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 4-Н); 8,55 (1H, д, $J_{5'6'} = 8,49$ Гц, 5'-Н); 8,69 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,67$ Гц, 8'-Н); 8,77 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 3-Н); 10,28 (1H, д, $J_{2'4'} = 1,83$ Гц, 4'-Н); 10,51 м. д. (1H, д, $J_{2'4'} = 1,83$ Гц, 2'-Н). Найдено, %: С 68,78; Н 4,11; N 6,21. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 68,71; Н 4,22; N 6,17.

4'-Дикарбозтоксиметил-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (Ша). К раствору 0,48 г (3 ммоль) малонового эфира в 10 мл абсолютного ТГФ добавляют 0,17 г (7 ммоль) гидрида натрия и перемешивают в течение 5 мин. Далее к реакционной смеси добавляют 1 г (2,5 ммоль) 1-метил-3-(2-хинолил)хинолиний иодида и кипятят 1,5 ч при перемешивании в атмосфере азота. После этого реакционную смесь обрабатывают 2 мл спирта и выливают в 50 мл воды, экстрагируют бензолом (3 × 30 мл). Органический слой отделяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают, получают желтое масло, кристаллизующееся при добавлении эфира. Выход 0,84 г (78%). $T_{\text{пл}} 128...129^\circ\text{C}$ (из эфира). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,00 (3H, т, $J = 5,65$ Гц, А- CH_2CH_3); 1,08 (3H, т, $J = 5,65$ Гц, В- CH_2CH_3); 3,42 (3H, с, 1'- CH_3); 3,77 (1H, д, $J = 5,80$ Гц, 4'- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$); 3,84 (2H, к, $J = 5,65$ Гц, А- CH_2CH_3); 3,96 (2H, к, $J = 5,65$ Гц, В- CH_2CH_3); 5,54 (1H, д, $J = 5,80$ Гц, 4'-Н); 6,89 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,04$ Гц, 8'-Н); 7,01 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,62$, $J_{6'7'} = 7,79$ Гц, 6'-Н); 7,24 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,79$, $J_{7'8'} = 8,04$ Гц, 7'-Н); 7,37 (1H, д, д, $J_{56} = 7,98$, $J_{67} = 7,46$ Гц, 6-Н); 7,45 (1H, с, 2'-Н); 7,53 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,62$ Гц, 5'-Н); 7,59 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 3-Н); 7,60 (1H, д, д, $J_{67} = 7,46$, $J_{78} = 8,55$ Гц, 7-Н); 7,69 (1H, д, $J_{56} = 7,98$ Гц, 5-Н); 7,92 (1H, д, $J_{34} = 8,54$ Гц, 4-Н); 7,96 м. д. (1H, д, $J_{78} = 8,55$ Гц, 8-Н). Найдено, %: С 72,59; Н 5,93; N 6,57. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 72,52; Н 6,09; N 6,53.

1'-Метил-4'-фенацил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (ПБ). Смесь 1 г (2,5 ммоль) 1-метил-3-(2-хинолил)хинолиний иодида, 0,36 г (3 ммоль) ацетофенона и 0,17 г (7 ммоль) гидрида натрия в 10 мл абсолютного ТГФ перемешивают в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 2 ч. После этого реакционную смесь обрабатывают 2 мл спирта и выливают в 50 мл воды, экстрагируют бензолом (3 × 30 мл). Органический слой отделяют, сушат над сульфатом натрия, упаривают. Остаток хроматографируют с использованием в качестве элюента бензола, собирают первую окрашенную фракцию, растворитель упаривают. Выход 0,97 г (81%). $T_{\text{пл}} 138...139^\circ\text{C}$ (из бензола с гексаном). $R_f 0,56$ (Silufol UV-254, этилацетат—гексан, 1:1). Спектр ПМР (ацетон- D_6): 2,96 (1H, д, д, $J_{\text{AB}} = 13,15$, $J_{4'\text{A}} = 9,39$ Гц, 4'- $\text{CH}^{\text{A}}\text{N}^{\text{B}}\text{COPh}$); 3,47 (3H, с, 1'- CH_3); 3,52 (1H, д, д, $J_{\text{AB}} = 13,15$, $J_{4'\text{B}} = 3,84$ Гц, 4'- $\text{CH}^{\text{A}}\text{N}^{\text{B}}\text{COPh}$); 5,36 (1H, д, д, $J_{4'\text{A}} = 9,39$, $J_{4'\text{B}} = 3,84$ Гц, 4'-Н); 6,87 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,64$, $J_{6'7'} = 7,79$ Гц, 6'-Н); 6,98 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,03$ Гц, 8'-Н); 7,02 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,64$ Гц, 5'-Н); 7,18 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,79$, $J_{7'8'} = 8,03$ Гц, 7'-Н); 7,42 (1H, д, д, $J_{56} = 7,98$, $J_{67} = 7,37$ Гц, 6-Н); 7,58 (3H, м, 3-Н, 4-Н, 5-Н (Ph)); 7,65 (1H, д, д, $J_{67} = 7,37$, $J_{78} = 8,57$ Гц, 7-Н); 7,68 (1H, с, 2'-Н); 7,80 (1H, д, $J_{56} = 7,98$ Гц, 5-Н); 7,83 (1H, д, $J_{34} = 8,97$ Гц, 3-Н); 7,94 (1H, д, $J_{78} = 8,57$ Гц, 8-Н); 8,09 (1H, д, $J_{34} = 8,97$ Гц, 4-Н); 8,26 м. д. (2H, д, $J = 7,26$ Гц, 2-Н, 6-Н (Ph)). Найдено, %: С 83,13; Н 5,54; N 7,21. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 83,05; Н 5,68; N 7,17.

Общая методика синтеза 1'-алкил-4'-индолил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов (ПШв—е). К раствору 0,32 г (2,75 ммоль) индола в 10 мл сухого ТГФ добавляют 0,13 г (5,5 ммоль) гидрида натрия и перемешивают в течение 5 мин. Далее к реакционной смеси добавляют 2,5 ммоль

1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогенида и перемешивают в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 3 ч. После этого реакционную смесь обрабатывают 2 мл спирта и выливают в 50 мл воды, экстрагируют этилацетатом (3 × 30 мл). Органический слой отделяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают, остаток перекристаллизовывают из бензола или бензола с гексаном.

4'-(3-Индолил)-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IIIв). Выход 0,89 г (92%). $T_{пл}$ 132...133 °C (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,52 (3H, с, 1'-CH₃); 5,87 (1H, с, 4'-H); 6,88 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,65$, $J_{6'7'} = 7,77$ Гц, 6'-H); 6,90 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,02$ Гц, 8'-H); 7,11 (3H, м, 7'-H, 5''-H, 6''-H); 7,13 (1H, д, $J_{NH-2''H} = 2,31$ Гц, 2''-H); 7,21 (1H, д, $J_{6''7''} = 7,56$ Гц, 7''-H); 7,35 (1H, д, д, $J_{56} = 8,04$, $J_{67} = 7,42$ Гц, 6-H); 7,43 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,65$ Гц, 5'-H); 7,58 (1H, д, д, $J_{67} = 7,42$, $J_{78} = 8,60$ Гц, 7-H); 7,67 (1H, д, $J_{56} = 8,04$ Гц, 5-H); 7,70 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 3-H); 7,81 (1H, д, $J_{78} = 8,60$ Гц, 8-H); 7,90 (1H, д, $J_{4''5''} = 7,96$ Гц, 4''-H); 7,92 (1H, с, 2'-H); 7,93 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 4-H); 9,83 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 83,77; H 5,32; N 10,91. $C_{27}H_{21}N_3$. Вычислено, %: C 83,68; H 5,47; N 10,85.

4'-(3-Индолил)-1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IIIг). Выход 0,75 г (75%). $T_{пл}$ 121...123 °C (из бензола). Спектр ПМР (ацетон-D₆): 1,47 (3H, т, $J = 6,95$ Гц, 1'-CH₂CH₃); 4,06 (3H, м, $J_{gem} = 14,99$, $J_{вин} = 6,95$ Гц, 1'-CH₂CH₃); 6,10 (1H, с, 4'-H); 6,84 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,63$, $J_{6'7'} = 7,77$ Гц, 6'-H); 6,96 (2H, м, 5''-H, 6''-H); 7,08 (1H, д, $J_{NH-2''} = 2,19$ Гц, 2''-H); 7,11 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,77$, $J_{7'8'}$ 8,06 Гц, 7'-H); 7,21 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,06$ Гц, 8'-H); 7,26 (1H, д, $J_{6''7''} = 7,58$ Гц, 7''-H); 7,32 (1H, д, д, $J_{56} = 8,02$, $J_{67} = 7,49$ Гц, 6-H); 7,41 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,63$ Гц, 5'-H); 7,58 (1H, д, д, $J_{67} = 7,49$, $J_{78} = 8,59$ Гц, 7-H); 7,68 (1H, д, $J_{56} = 8,02$ Гц, 5-H); 7,70 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 3-H); 7,88 (1H, д, $J_{78} = 8,59$ Гц, 8-H); 7,90 (1H, д, $J_{4''5''} = 7,89$ Гц, 4''-H); 7,92 (1H, с, 2'-H); 7,95 (1H, д, $J_{34} = 8,77$ Гц, 4-H); 9,84 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 83,84; H 5,63; N 10,53. $C_{28}H_{23}N_3$. Вычислено, %: C 83,75; H 5,78; N 10,47.

1'-Бутил-4'-(3-индолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IIIд). Выход 0,82 г (76%). $T_{пл}$ 107...108 °C (из бензола с гексаном). Спектр ПМР (ацетон-D₆): 1,04 (3H, т, $J = 7,17$ Гц, 1'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 1,55 (2H, м, 1'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 1,58 (2H, м, 1'-CH₂CH₂CH₂CH₃); 3,89 (1H, м, 1'-CH^AH^BCH₂CH₂CH₃); 4,03 (1H, м, 1'-CH^AH^BCH₂CH₂CH₃); 6,10 (1H, с, 4'-H); 6,83 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,63$, $J_{6'7'} = 7,78$ Гц, 6'-H); 6,96 (2H, м, 5''-H, 6''-H); 7,04 (1H, д, $J_{NH-2''} = 2,20$ Гц, 2''-H); 7,09 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,78$, $J_{7'8'} = 8,06$ Гц, 7'-H); 7,23 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,06$ Гц, 8'-H); 7,25 (1H, д, $J_{6''7''} = 7,61$ Гц, 7''-H); 7,30 (1H, д, д, $J_{56} = 8,01$, $J_{67} = 7,41$ Гц, 6-H); 7,40 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,63$ Гц, 5'-H); 7,57 (1H, д, д, $J_{67} = 7,41$, $J_{78} = 8,56$ Гц, 7-H); 7,68 (1H, д, $J_{56} = 8,01$ Гц, 5-H); 7,69 (1H, д, $J_{34} = 8,78$ Гц, 3-H); 7,87 (1H, д, $J_{78} = 8,56$ Гц, 8-H); 7,90 (1H, с, 2'-H); 7,92 (1H, д, $J_{4''5''} = 7,90$ Гц, 4''-H); 7,94 (1H, д, $J_{34} = 8,78$ Гц, 4-H); 9,82 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 83,97; H 6,18; N 9,85. $C_{30}H_{27}N_3$. Вычислено, %: C 83,87; H 6,34; N 9,79.

1'-Бензил-4'-(3-индолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IIIе). Выход 0,95 г (82%). $T_{пл}$ 134...135 °C (из бензола). Спектр ПМР (DMSO-D₆): 5,16 (1H, д, $J_{AB} = 12,89$ Гц, 1'-CH^AH^BPh); 5,21 (1H, д, $J_{AB} = 12,89$ Гц, 1'-CH^AH^BPh); 6,06 (1H, с, 4'-H); 6,77 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,06$ Гц, 8'-H); 6,86 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,63$, $J_{6'7'} = 7,80$ Гц, 6'-H); 6,95 (3H, м, 7'-H, 5''-H, 6''-H); 7,11 (1H, с, 2'-H); 7,21 (1H, д, $J_{6''7''} = 7,57$ Гц, 7''-H); 7,32 (1H, д, д, $J_{56} = 8,01$, $J_{67} = 7,51$ Гц, 6-H); 7,38 (3H, м, 3-H, 4-H, 5-H (Ph)); 7,41 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,63$ Гц, 5'-H); 7,44 (2H, м, 2-H, 6-H (Ph)); 7,59 (1H, д, д, $J_{67} = 7,51$, $J_{78} = 8,54$ Гц, 7-H); 7,70 (1H, д, $J_{56} = 8,01$ Гц, 5-H); 7,73 (1H, д, $J_{34} = 8,79$ Гц, 3-H); 7,80 (1H, д, $J_{78} = 8,54$ Гц, 8-H); 7,83 (1H, д, $J_{4''5''} = 7,88$ Гц, 4''-H); 8,01 (1H, д, $J_{34} = 8,79$ Гц, 4-H); 8,03 (1H, с, 2'-H); 10,52 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 85,67; H 5,16; N 9,17. $C_{33}H_{25}N_3$. Вычислено, %: C 85,58; H 5,30; N 9,12.

Общая методика синтеза 1'-алкил-4'-циано-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов (IIIж—к). Смесь 2,5 ммоль 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогенида и 0,17 г (3,5 ммоль) цианида натрия в 10 мл ТГФ кипятят при перемешивании в течение 3 ч. Реакционную смесь выливают в 200 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из бензола или бензола с гексаном. Выход до перекристаллизации — близкий к количественному.

1'-Метил-4'-циано-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (IIIж). Выход 0,62 г (84%). $T_{пл}$ 195...196 °C (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,42 (3H, с, 1'-CH₃); 5,88 (1H, с, 4'-H); 6,93 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,07$ Гц, 8'-H); 7,12 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,62$, $J_{6'7'} = 7,78$ Гц, 6'-H); 7,33 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,78$, $J_{7'8'} = 8,07$ Гц, 7'-H); 7,35 (1H, с, 2'-H); 7,43 (1H, д, д, $J_{56} = 8,01$, $J_{67} = 7,36$ Гц, 6-H); 7,48 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,62$ Гц, 5'-H); 7,54 (1H, д, $J_{34} = 8,85$ Гц, 3-H); 7,66 (1H, д, д, $J_{67} = 7,36$, $J_{78} = 8,24$ Гц, 7-H); 7,72 (1H, д, $J_{56} = 8,01$ Гц, 5-H); 8,00 (1H, д, $J_{34} = 8,85$ Гц, 4-H); 8,05 м. д. (1H, д, $J_{78} = 8,24$ Гц, 8-H). Найдено, %: C 80,85; H 4,93; N 14,22. $C_{20}H_{15}N_3$. Вычислено, %: C 80,77; H 5,09; N 14,14.

4'-Циано-1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (Шз). Выход 0,64 г (82%). $T_{пл}$ 158...159 °С (из бензола с гексаном). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,45 (3H, т, $J = 6,93$ Гц, 1'-CH₂CH₃); 3,40 (2H, м, 1'-CH₂CH₃); 5,87 (1H, с, 4'-H); 6,92 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,02$ Гц, 8'-H); 7,10 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,67$, $J_{6'7'} = 7,81$ Гц, 6'-H); 7,32 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,81$, $J_{7'8'} = 8,02$ Гц, 7'-H); 7,33 (1H, с, 2'-H); 7,43 (1H, д, д, $J_{56} = 8,02$, $J_{67} = 7,55$ Гц, 6-H); 7,47 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,67$ Гц, 5'-H); 7,54 (1H, д, $J_{34} = 8,84$ Гц, 3-H); 7,66 (1H, д, д, $J_{67} = 7,55$, $J_{78} = 8,25$ Гц, 7-H); 7,72 (1H, д, $J_{56} = 8,02$ Гц, 5-H); 8,00 (1H, д, $J_{34} = 8,84$ Гц, 4-H); 8,05 м. д. (1H, д, $J_{78} = 8,25$ Гц, 8-H). Найдено, %: С 81,07; Н 5,35; N 13,58. С₂₁H₁₇N₃. Вычислено, %: С 80,99; Н 5,51; N 13,50.

1'-Бензил-4'-циано-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (Ши). Выход 0,76 г (82%). $T_{пл}$ 156...157 °С (из бензола). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 5,15 (1H, д, $J_{AB} = 12,91$ Гц, 1'-CH^AH^BPh); 5,21 (1H, д, $J_{AB} = 12,91$ Гц, 1'-CH^AH^BPh); 5,93 (1H, с, 4'-H); 7,02 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,08$ Гц, 8'-H); 7,08 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,61$, $J_{6'7'} = 7,80$ Гц, 6'-H); 7,25 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,80$, $J_{7'8'} = 8,08$ Гц, 7'-H); 7,38 (5H, м, 1'-CH₂Ph); 7,48 (1H, д, д, $J_{56} = 8,02$, $J_{67} = 7,35$ Гц, 6-H); 7,58 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,61$ Гц, 5'-H); 7,72 (1H, д, д, $J_{67} = 7,35$, $J_{78} = 8,26$ Гц, 7-H); 7,87 (1H, д, $J_{56} = 8,02$ Гц, 5-H); 7,94 (1H, д, $J_{34} = 8,86$ Гц, 3-H); 7,96 (1H, д, $J_{78} = 8,26$ Гц, 8-H); 8,13 (1H, с, 2'-H); 8,21 м. д. (1H, д, $J_{34} = 8,86$ Гц, 4-H). Найдено, %: С 83,70; Н 4,97; N 11,33. С₂₆H₁₉N₃. Вычислено, %: С 83,61; Н 5,13; N 11,26.

1'-Фенацил-4'-циано-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил (Шк). Выход 0,76 г (76%). $T_{пл}$ 194...195 °С (из бензола). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 5,53 (1H, д, $J_{AB} = 13,21$ Гц, 1'-CH^AH^BCOPh); 5,69 (1H, д, $J_{AB} = 13,21$ Гц, 1'-CH^AH^BCOPh); 5,92 (1H, с, 4'-H); 6,93 (1H, д, $J_{7'8'} = 8,09$ Гц, 8'-H); 7,13 (1H, д, д, $J_{5'6'} = 7,64$, $J_{6'7'} = 7,81$ Гц, 6'-H); 7,26 (1H, д, д, $J_{6'7'} = 7,81$, $J_{7'8'} = 8,09$ Гц, 7'-H); 7,48 (1H, д, д, $J_{56} = 8,03$, $J_{67} = 7,55$ Гц, 6-H); 7,58 (1H, д, $J_{5'6'} = 7,64$ Гц, 5'-H); 7,65 (2H, м, 3-H, 5-H (Ph)); 7,71 (1H, д, д, $J_{67} = 7,55$, $J_{78} = 8,24$ Гц, 7-H); 7,74 (1H, м, 4-H (Ph)); 7,84 (1H, д, $J_{56} = 8,03$ Гц, 5-H); 7,87 (1H, д, $J_{34} = 8,85$ Гц, 3-H); 7,95 (1H, с, 2'-H); 7,97 (1H, д, $J_{78} = 8,24$ Гц, 8-H); 8,12 (2H, д, $J = 7,15$ Гц, 2-H, 6-H (Ph)); 8,22 м. д. (1H, д, $J_{34} = 8,85$ Гц, 4-H). Найдено, %: С 80,85; Н 4,65; N 10,53. С₂₇H₁₉N₃O. Вычислено, %: С 80,77; Н 4,77; N 10,47.

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., Смушкевич Ю. И. // ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1214.
2. Романенко И. В., Клюев Н. А., Шейкман А. К. // Вопросы химии и химической технологии. — 1979. — № 57. — С. 78.
3. Kröhnke F., Dickhäuser H., Vogt I. // Lieb. Ann. Chem. — 1961. — Bd 644. — S. 93.
4. Поддубный И. С. // ХГС. — 1995. — № 6. — С. 774.

Ставропольский государственный
университет, Ставрополь 355009, Россия

Поступило в редакцию 15.01.98

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