

УДК 547.34

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НЕОЖИДАННОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3- И 6-ГАЛОГЕНХИНОЛИНОВ И 2-БРОМ-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА КРАСНЫМ ФОСФОРОМ В СИСТЕМЕ КОН/ДМСО

© 2023 г. В. А. Куимов¹, С. Ф. Мальшева¹, Н. А. Белогорлова¹, академик РАН Б. А. Трофимов^{1,*}

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принято к публикации 08.12.2022 г.

3-Бром- и 6-хлорхинолины или 2-бром-1-метилбензимидазол реагируют с красным фосфором в системе КОН/ДМСО (H₂O) при нагревании (100–120°C, 3 ч), образуя с высоким выходом продукты селективного восстановления (с сохранением ароматического гетероцикла) – хинолин или 1-метилбензимидазол соответственно.

Ключевые слова: красный фосфор, супероснования, 3-бромхинолин, 6-хлорхинолин, 2-бром-1-метилбензимидазол, восстановление

DOI: 10.31857/S2686953522600416, EDN: OVAIBL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных способов образования связей С–Р является реакция элементного фосфора с электрофилами в сверхосновных средах [1–4]. Разработанные методы синтеза фосфинов на основе элементного фосфора выгодно отличаются, особенно с экологической точки зрения, от ранее известных способов получения фосфинов из токсичных галогенидов фосфора, электрофилов и литий- и магнийорганических соединений [5–8].

Использование суперосновной системы типа КОН/диметилсульфоксид (ДМСО) в сочетании с элементарным фосфором позволяет легко напрямую образовать связи С(sp²)–Р, что успешно продемонстрировано на примере галогенаренов и -пиридинов [9–13]. Разработаны экологически приемлемые способы получения триарилфосфинов и трис(2-пиридил)фосфина [9–13] из галогенбензолов, -нафталинов, -пиридинов и элементного фосфора в суперосновных системах (схема 1).

Известно, что дифенилфосфид-анион в реакции с 2-хлорхинолином в системе амальгама на-

трия/жидкий аммиак дает исключительно продукт замещения (2-хинолилдифенилфосфин, процесс S_{RN}1) [14]. На основании этих результатов можно было предполагать, что 3-бром- и 6-хлорхинолины и 2-бром-1-метилбензимидазол также будут фосфорилироваться элементарным фосфором в суперосновных средах.

Целью настоящей работы являлось проверить это предположение и синтезировать соответствующие фосфорилированные хинолины и 1-метилбензимидазол. Однако проведенные исследования, результаты которых кратко описываются в настоящей работе, позволили впервые установить, что указанные объекты в разработанных ранее условиях не фосфорилируются. Вместо этого образуются продукты их восстановительного дегалогенирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали проведенные эксперименты, взаимодействие 3-бром- и 6-хлорхинолинов с красным фосфором в системе КОН/ДМСО (100–120°C, 3 ч, Ag) приводит к образованию хинолина, т.е. имеет место селективное дегалогенирование/восстановление, а ожидаемые продукты фосфорилирования образуются лишь в следовых количествах (соответствующие фосфины) (схема 2).

Вместе с тем для галогенбензолов и -нафталинов (Hal = F, Cl, Br) фосфинирование красным фосфором с образованием соответствующих три-

¹ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук,
664033 Иркутск, Россия

*E-mail: boris_trofimov@irioc.irk.ru

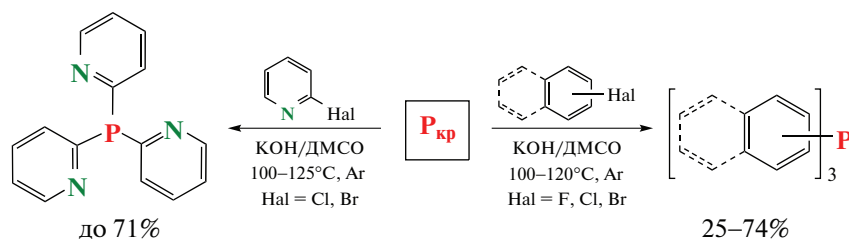


Схема 1. Синтез фосфинов из галогенированных ароматических и гетероароматических соединений и красного фосфора в суперкритической системе КОН/ДМСО. $P_{кр}$ — красный фосфор.

арилфосфинов в суперкритических системах протекает успешно [12, 13] (схема 1). В случае 1-галогеннафталинов ($Hal = Cl, Br$) в системе КОН/ДМСО, кроме фосфорорганических соединений, зафиксировано образование продуктов восстановления (выход нафталина до 25%). Процесс восстановления становится основным для 9-хлоракридина в системе КОН/ДМСО. В этом случае мы наблюдали более полное восстановление его до 9,10-дигидроакридина [15].

Предполагаемая схема восстановления галогенхинолинов в системе $P_{кр}/KOH/DMCO (H_2O)$ до соответствующего хинолина включает несколько стадий (схема 3). Полифосфид-анион **A** и полифосфинит **B** формируются из элементарного фосфора в сверхкритической системе (стадия 1) [1]. Затем, вероятно, реализуется процесс одноэлектронного переноса (ОЭП), что в работе [16] показано на 1-бромнафталине (стадия 2). Такие процессы происходят в конденсированных системах типа антрацены, нафталины: принимая электроны от полифосфид-анионов, они образуют анион-радикалы.

Нестабильный анион-радикал **B**, в случае хинолина, дает галогенид-анион и радикал хинолина **Г**, который, вероятно, отрывает атом водорода от **B** или растворителя, образуя нейтральную молекулу гетероцикла.

Вероятное взаимодействие **Г** с молекулой **A**, приводящее к анион-радикалу **Д**, практически не реализуется в этих условиях (стадия 3). Процесс радикально-нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$) не реализуется в данном случае.

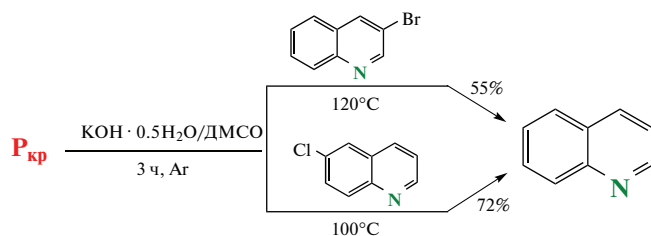


Схема 2. Селективное восстановление галогенхинолинов системой красный фосфор/КОН/ДМСО.

То, что галогенхинолины в условиях реакции $S_{RN}1$ с C-, O-, P-, S-, Se-, Te-нуклеофилами способны давать продукты замещения, описано в литературе [14, 17–19]. Однако их взаимодействие с полифосфид-анионами не было ранее изучено.

Подобное anomalous восстановление мы наблюдали и в случае реакции 2-бром-1-метилбензимидазола с красным фосфором в тех же условиях. Таким образом, можно предполагать, что обнаруженное нами восстановительное дегалогенирование конденсированных ароматических гетероциклических систем, содержащих в своих молекулах галогены, носит общий характер, и при дальнейшей разработке может стать полезным инструментом органического синтеза. Это еще один пример, когда связь углерод–фосфор не образуется, а количественно выделяется продукт восстановления (1-метилбензимидазол). Вероятно, реакция восстановления протекает по той же схеме (схема 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры 1H , ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 [США, 400.13 (1H), 100.61 (^{13}C)] в $CDCl_3$ с использованием ГМДС (1H). Хромато-масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975C (США), колонка HP-5MS (0.25 мм × 30 м × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, ионизация электронным ударом 70 эВ. Элементный анализ выполнен на анализаторе Thermo Flash EA 1112 Series (Thermo Finnigan, Italy). Красный фосфор (KSAN “SIA”, Китай) очищали промыванием 1–2% водным раствором NaOH и водой, сушили в вакууме и хранили под N_2 . Все эксперименты выполняли в атмосфере аргона.

Реакция 6-хлорхинолина с системой красный фосфор/КОН/ДМСО (H_2O). Смесь красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), 6-хлорхинолина (5.726 г, 35 ммоль), $KOH \cdot 0.5H_2O$ (10.01 г, 154 ммоль) в ДМСО (40 мл) перемешивали 3 ч при температуре $100^\circ C$ в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (50 мл), фильтровали на фильтре Шотта, экс-

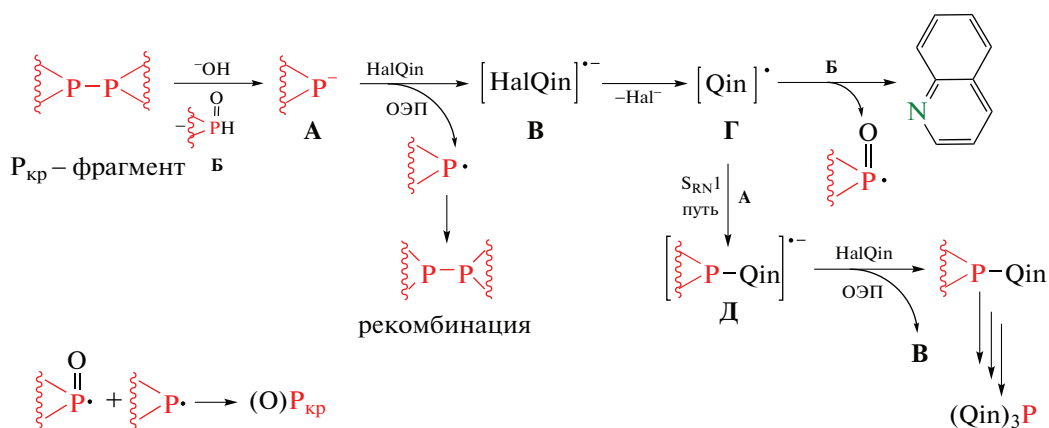


Схема 3. Предполагаемые пути взаимодействия полифосфид-анионов с галогенхинолинами.

трагировали эфиром и дихлорметаном (3 × 20 мл). Органические вытяжки промывали водой (3 × 20 мл), сушили над K_2CO_3 , растворитель удаляли и остаток разгоняли в вакууме. Получили 3.25 г (выход 72%) хинолина, $T_{кип.} = 91^\circ C$ при 6 мм. рт. ст. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 8.88 (д, 3J 2.68 Гц, 1H), 8.11 (дд, 3J 18.4, 8.4 Гц, 2H), 7.79 (д, 3J 7.9 Гц, 1H), 7.70 (т, 3J 7.7 Гц, 1H), 7.52 (т, 3J 7.5 Гц, 1H), 7.38 (дд, 3J 8.3, 4.2 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 151 (C^2), 148.3 (C^9), 135.8 (C^4), 129.3 (C^7), 129.1 (C^8), 128.1 (C^{10}), 127.7 (C^5), 126.3 (C^6), 120.8 (C^3). ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3057, 1620, 1570, 1500, 1392, 1431, 1392, 1033, 802, 784. ESI-MS, m/z : 129.0 (M^+). Найдено, %: C, 83.23; H, 5.41. Вычислено для C_9H_7N , %: C, 83.69; H, 5.46.

Реакция 2-бром-1-метилбензимидазола с красным фосфором проводилась аналогично [15]. 1-Метилбензимидазол получен с выходом 98%. $T_{пл.} = 63-64^\circ C$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 3.76 (с, 3H, Me), 7.23–7.28 (м, 2H, H-5,6), 7.30–7.33 (м, 1H, H-4), 7.76–7.77 (м, 1H, H-7), 7.79–7.80 (м, 1H, H-2). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 30.64 (Me), 109.40 (C^7), 120.36 (C^4), 122.02 (C^6), 122.76 (C^5), 133.24 (C^8), 142.42 (C^9), 143.81 (C^2). ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2915, 2851, 1498, 1459, 1424, 1329, 1284, 1249, 1204, 1054, 1003, 886, 775, 739, 719. Найдено, %: C, 72.52; H, 6.11. Вычислено для $C_8H_8N_2$, %: C, 72.70; H, 6.10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что при взаимодействии 3-бром- и 6-хлорхинолинов, а также 2-бром-1-метилбензимидазола с красным фосфором в системе КОН/ДМСО вместо ожидаемого образования фосфинов, характерного для неконденсированных галогенаренов (галогенбензолов и -пиридинов), происходит селективное дегалогенирование и восстановление указанных гетероциклов до соответ-

ствующих гетероароматических производных. Таким образом, переход от неконденсированных галогенированных моноароматических соединений к их конденсированным аналогам сопровождается качественным изменением их реакционной способности по отношению к системе $P_{кр}/KOH/DMCO$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 121021000199-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 225–249. <https://doi.org/10.1070/RCR4903?locatt=label:RUSSIAN>
2. Милюков В.А., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 9. С. 859–885. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n09ABEN001182>
3. Karasik A.A., Sinyashin O.G. Phosphorus based macrocyclic ligands: synthesis and applications. Ch. 12. In: Catalysis by metal complexes. V. 37. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences. Peruzzini M., Gonsalvi L. (Eds.). Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. P. 375. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3817-3_12
4. Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 9. С. 917–951. <https://doi.org/10.1070/RCR4525>
5. Corbridge D.E.C. Phosphorus. Chemistry, Biochemistry and Technology, 6th edition. NY: CRC Press. 2013. 1473 p.

6. Organic Phosphorus compounds. Kosolapoff G.M., Maier L. (Eds.). NY: Wiley-Interscience. V. 1. 1972.
7. Organic Phosphorus compounds. Kosolapoff G.M., Maier L. (Eds.). NY: Wiley-Interscience. V. 3. 1972.
8. Engel R., Cohen J.I. Synthesis of carbon–phosphorus bonds. 2nd edition. London: CRC Press, 2004. 187 p.
9. Trofimov B.A., Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Korocheva A.O., Gatilov Y.V., Mamatyuk V.I. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 19. P. 2424–2427.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.03.004>
10. Мальшиева С.Ф., Корочева А.О., Белогорлова Н.А., Артемьев А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // ДАН. 2012. Т. 445. № 6. С. 637–638.
<https://doi.org/10.1134/S0012500812080071>
11. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Trofimov A.B., Belogorlova N.A., Litvintsev Y.I., Belogolova A.M., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 472–474.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.006>
12. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // Eur. J. Org. Chem. 2019. № 36. P. 6240–6545.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201901005>
13. Kuimov V.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Trofimov B.A. // Heteroatom Chem. 2011. V. 22. № 2. P. 198–203.
<https://doi.org/10.1002/hc.20671>
14. Austin E., Alonso R.A., Rossi R.A. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 14. P. 4486–4489.
<https://doi.org/10.1021/jo00014a030>
15. Куимов В.А., Гусарова Н.К., Мальшиева С.Ф., Конькова Т.В., Трофимов Б.А. // ДАН. 2019. Т. 487. № 2. С. 151–153.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524872151-153>
16. Kuimov V.A., Matveeva E.A., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // Tetrahedron. 2017. V. 73. № 32. P. 4723–4729.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.06.036>
17. Rossi R.A., Pierini A.B., Santiago A.N. Aromatic substitution by the $S_{RN}1$ reaction. In: Organic Reactions. V. 54. Ch. 1. Paquette L.A. (Ed.). Wiley, 1999. P. 1–271.
<https://doi.org/10.1002/0471264180.or054.01>
18. Todres Z.V. // Phosphorus & Sulfur. 1981. V. 9. № 3. P. 353–368.
<https://doi.org/10.1080/03086648108078262>
19. Rossi R.A., Pierini A.B., Peñeñory A.B. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 1. P. 71–167.
<https://doi.org/10.1021/cr960134o>

UNEXPECTED SELECTIVE REDUCTION OF 3- AND 6-HALOGENQUINOLINES AND 2-BROMO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE WITH RED PHOSPHORUS IN THE KOH/DMSO SYSTEM

V. A. Kuimov^a, S. F. Malysheva^a, N. A. Belogorlova^a, and Academician of the RAS B. A. Trofimov^{a,#}

^a Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russian Federation

[#]E-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

3-Bromo- and 6-chloroquinolines or 2-bromo-1-methylbenzimidazole react with red phosphorus in the KOH/DMSO (H₂O) system upon heating (100–120°C, 3 h), forming selective reduction products in high yield (with preservation of the aromatic heterocycle), forming quinoline and 1-methylbenzimidazole, correspondingly.

Keywords: red phosphorus, superbases, 3-bromoquinoline, 6-chloroquinoline, 2-bromo-1-methylbenzimidazole, reduction