

УДК 547.34

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКРИДИНА И 9-ХЛОРАКРИДИНА КРАСНЫМ ФОСФОРОМ В СИСТЕМЕ КОН/ДМСО

В. А. Куимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева,
Т. В. Конькова, академик РАН Б. А. Трофимов*

Поступило 24.12.2018 г.

Акридин реагирует с красным фосфором в системе КОН/ДМСО(H_2O) при нагревании ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч), образуя региоселективно и практически количественно 9,10-дигидроакридин. В аналогичных условиях реакция 9-хлоракридина с системой $P_{кр}/\text{KOH}/\text{DMF}(\text{H}_2\text{O})$ приводит к образованию 9,10-дигидроакридина и акридона, выход которых 51 и 40% соответственно.

Ключевые слова: акридин, 9-хлоракридин, 9,10-дигидроакридин, красный фосфор, суперосновная система.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872151-153>

Ранее на примере 2-бром- и 2-хлорпиридинов [1–3] мы показали, что галогеназины реагируют с элементарным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО при нагревании ($100\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч), образуя трис(2-пиридил)фосфин с выходом 62 и 69% соответственно.

Оказалось, однако, что 9-хлоракридин **1** в аналогичных условиях ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч, КОН/ДМСО) не фосфорилируется красным фосфором, т.е. не образует с ним связи С–Р. В этом случае были получены 9,10-дигидроакридин **2** (продукт восстановительного дегалогенирования 9-хлоракридина) и акридон **3**. Последний является, вероятно, результатом первоначального щелочного гидролиза 9-хлоракридина до 9-гидроксиакридина [4], который легко превращается в акридон. Выход соединений **2** и **3** 51 и 40% соответственно (схема 1).

Общность найденной реакции восстановления 9-хлоракридина до 9,10-дигидроакридина была успешно продемонстрирована на примере незамещённого акридина **4**, нагревание ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч) которого в системе $P_{кр}/\text{KOH}/\text{DMF}$ приводит практически к количественному образованию дигидроакридина **2** (схема 2).

Восстановление 9-хлоракридина **1** и акридина **4** в системе $P_{кр}/\text{KOH}/\text{DMF}(\text{H}_2\text{O})$ до соответствующего 9,10-дигидропроизводного **2** можно объяснить следующей схемой, включающей несколько стадий. На первой стадии из элементарного фосфора под действием сверхоснования генерируются фосфорсодержащие нуклеофилы полифосфид-анион **A**

и полифосфинит **B** [5, 6]. Затем полифосфид-анионы **A** участвуют в процессе одноэлектронного переноса (ОЭП) с образованием нестабильного анион-радикала 9-хлоракридина **B**, который быстро распадается на анион хлора и радикал акридина **Г**. Последний может отрывать атом водорода от полифосфинита **B** или ДМСО, превращаясь в нейтральную молекулу акридина. Перенос электрона на молекулу акридина с аниона **A** или анион-радикала **B** приводит к образованию анион-радикала **Д**, протонирование которого водой формирует радикал дигидроакридина **Е**. Последующий перенос электрона с полифосфид-аниона **A** на **Е** даёт анион **Ж**, протонирование которого водой даёт целевой 9,10-дигидроакридин **2** (схема 3).

Таким образом, на основе оригинальной реакции восстановления акридинов красным фосфором в системе КОН/ДМСО разработан удобный и эффективный метод синтеза 9,10-дигидроакридина, широко используемого в качестве водородо-донорных растворителей или реагентов для гидрокрекинга тяжёлых нефтей и углей [7–10], антиоксидантов полимерных композиций [7, 11, 12] и строительных блоков в синтезе инновационных материалов [13–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H , ^{31}P получены на спектрометре Bruker DPX-400 [400,1 (^1H); 161,98 (^{31}P)] в CDCl_3 с использованием ГМДС (^1H) и 85%-я H_3PO_4 (^{31}P). Хромато-масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975С, колонка HP-5MS (0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм), газ-носитель гелий, ионизация электронным ударом 70 эВ. Элемент-

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск
*E-mail: boris_trofimov@iroch.irk.ru

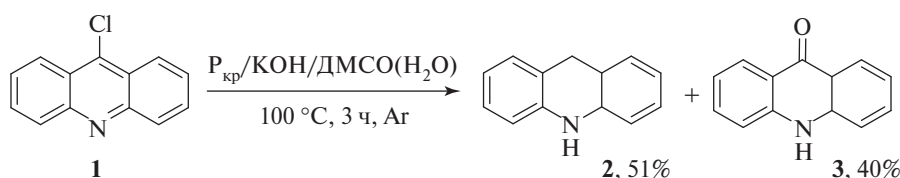


Схема 1

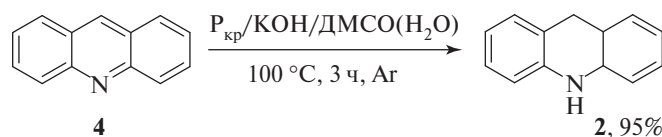


Схема 2

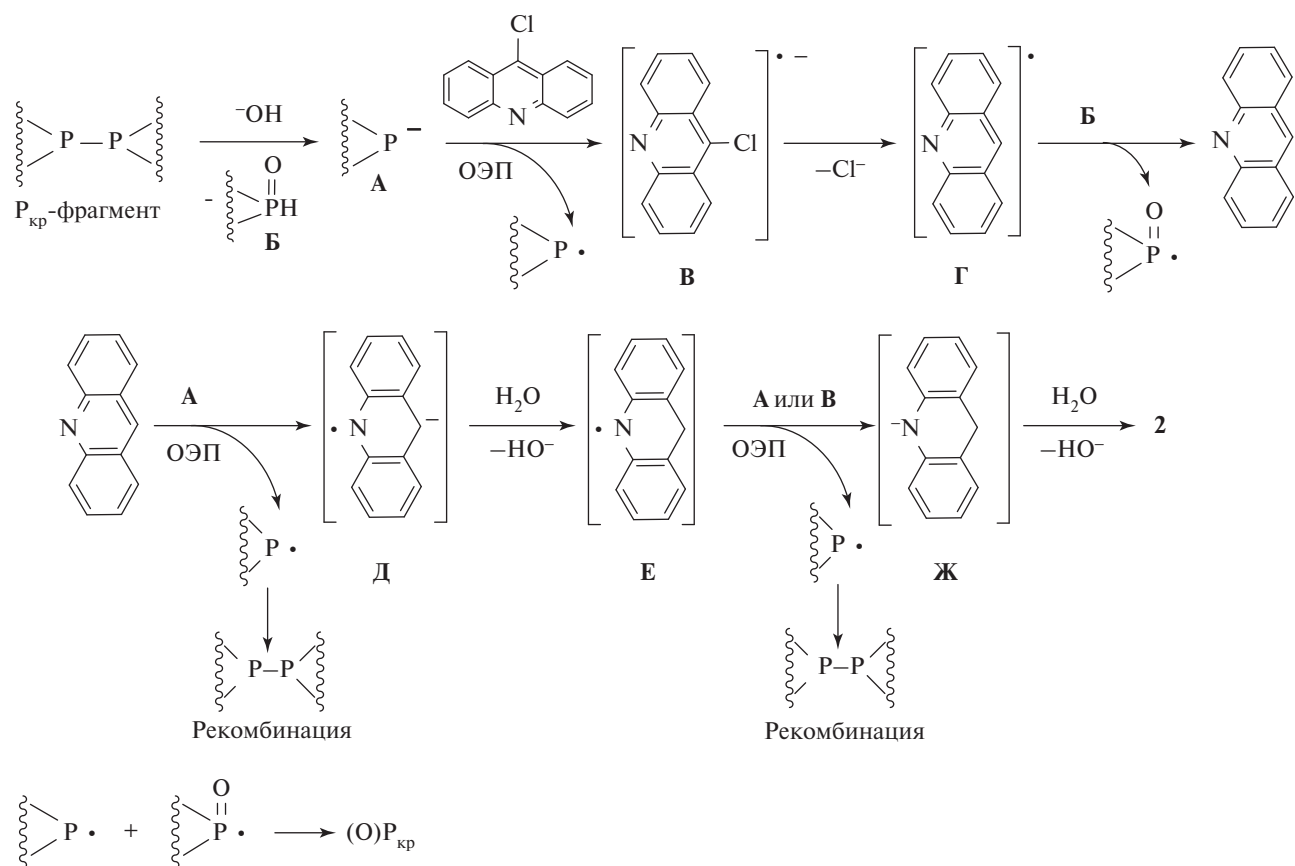


Схема 3

ный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series. Красный фосфор (KSAN “SIA”, Китай) очищали промыванием 1–2%-м водным раствором NaOH и H₂O, сушили в вакууме и хранили под N₂. Все эксперименты выполняли в атмосфере аргона.

Реакция 9-хлоракридина с системой красный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О). Смесь красного фосфора (0,65 г; 20,97 ммоль), 9-хлоракридина (0,744 г; 3,49 ммоль), КОН · 0,5 Н₂О (1,50 г; 11,77 ммоль) и Н₂О (0,125 мл; 10,9 ммоль) в ДМСО (16 мл) перемешивали 3 ч при температуре 100 °С в атмосфере

аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали на фильтре Шотта и ДМСО удаляли в вакууме. Полученный остаток промывали Н₂О (3 · 15–20 мл), сушили в вакууме, получили 0,719 г смеси продуктов (порошок тёмно-коричневого цвета). Порошок мыли хлороформом (3 · 10 мл), фильтровали. Хлороформ удалили, получили 0,32 г (51%) 9,10-дигидроакридина, порошок кремового цвета, *T*_{пл} = 169–170 °С.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,04 с (2H, CH₂); 5,93 уш. с (¹H, NH); 6,65 д (2H, Ar); 6,83 т (2H, Ar); 7,08 м (4H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 31,3 (C^9); 113,4 ($\text{C}^{4,5}$); 120,0 (C^{12}); 120,6 ($\text{C}^{2,7}$); 127,0 ($\text{C}^{1,8}$); 128,6 ($\text{C}^{3,6}$); 140,2 (C^{11}).

Найдено, %: С 86,10; Н 6,23.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$. Вычислено, %: С 86,15; Н 6,12.

Из остатка был выделен акридон 0,27 г (40%) в виде кристаллической массы и охарактеризован с помощью хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ^1H .

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17–03–00739) с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimov B.A., Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Korocheva A.O., Gati-
lov Y.V., Mamatyuk V.I. // *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 53. P. 2424–2427.
2. Мальшева С.Ф., Корочева А.О., Белогорлова Н.А.,
Артемов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // *ДАН.* 2012. Т. 445. № 6. С. 637–638.
3. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Trofimov A.B., Belogor-
lova N.A., Litvintsev Y.I., Belogolova A.M., Gusa-
rova N.K., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.*
2018. V. 28. P. 472–474.
4. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического
синтеза. М.: Мир, 1978. Т. 7. С. 162.
5. Gusarova N.K., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. // *Pure
and Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 439–459.
6. Trofimov B.A., Gusarova N.K. // *Mendeleev Commun.*
2009. № 6. P. 295–302.
7. Serrano D.P., Aguado J., Vicente G., Sánchez N.J. //
Anal. Appl. Pyrol. 2007. V. 78. № 1. P. 194–199.
8. Yang Y., Wang Q., Chen H., Zhang X. // *Fuel.* 2014.
V. 133. P. 241–244.
9. Dhar D., Tolman W.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2015.
V. 137. № 3. P. 1322–1329.
10. Gao H., Groves J.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017.
V. 139. № 11. P. 3938–3941.
11. Braun D., von Gentzkow W., Rudolf A.P. // *Polym.
Degrad. Stabil.* 2001. V. 74. № 1. P. 25–32.
12. Shahid M.D. Pat. USA 6525146. 2003.
13. Su W.-X., Zuo X., Xie Z., Zhang G.-P., Wang C.-K. //
Rsc. Adv. 2017. V. 7. № 23. P. 14200–14205.
14. Yang L., Li X., Qu Y., Qu W., Zhang X., Hang Y.,
Ågren H., Hua J. // *Sensors and Actuators B: Chem.*
2014. V. 203. P. 833–847.
15. Lee J., Shizu K., Tanaka H., Nakanotani H., Yasuda T.,
Kaji H., Adachi C. // *J. Mat. Chem. C.* 2015. V. 3.
№ 10. P. 2175–2181.

REDUCTION OF ACRIDINE AND 9-CHLOROACRIDINE BY RED PHOSPHORUS IN THE KOH/DMSO SYSTEM

V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva,
T. V. Kon'kova, Academician of the RAS B. A. Trofimov

*Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, Russian Federation*

Received December 24, 2018

Acridine reacts with red phosphorus in KOH/DMSO(H_2O) system upon heating (100 °C, 3 h) to regioselectively give and 9,10-dihydroacridine in almost quantitative yields. Under similar conditions, the reaction of 9-chloroacridine with the system Pred/KOH/DMSO(H_2O) affords 9,10-dihydroacridine and acridone in 51 and 40% yields respectively.

Keywords: acridine, 9-chloroacridine, 9,10-dihydroacridine, red phosphorus, superbasic system.