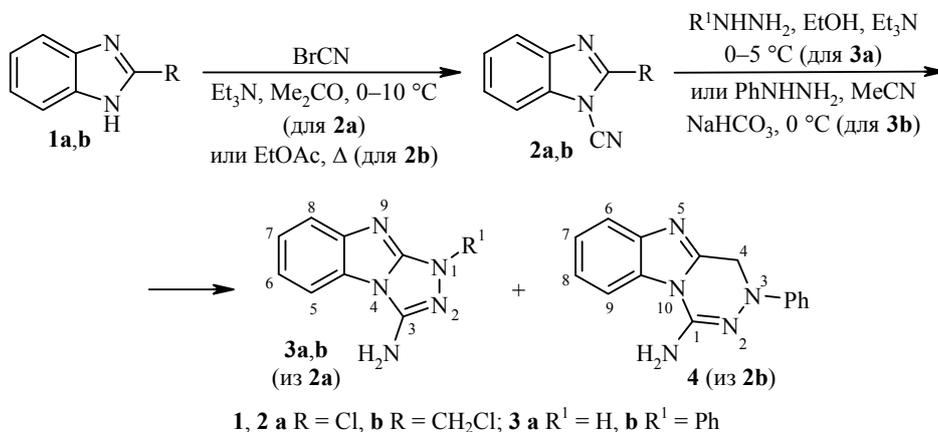


**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ  
N-ЦИАНОБЕНЗИМИДАЗОЛА С ГИДРАЗИНАМИ –  
ПУТЬ К СИНТЕЗУ 1*H*-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА  
И [1,2,4]ТРИАЗИНО[4,5-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА**

**Ключевые слова:** [1,2,4]триазино[4,5-*a*]бензимидазол, 1*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]бензимидазол, *N*-цианоазолы, внутримолекулярная циклизация.

Бициклические соединения, содержащие в своем составе узловые атомы азота, представляют как теоретический, так и практический интерес [1]. Ранее [2] нами был предложен синтез 1*H*-имидазо[5,1-*c*][1,2,4]триазола внутримолекулярной циклизацией 4,5-дихлор-1*H*-имидазол-1-илкарбоксамидразона, полученного из соответствующего *N*-цианоимидазола и гидразина. В настоящей работе нами исследованы превращения соответствующих производных бензимидазола в подобных реакциях. Обработка 2-хлорбензимидазола (**1a**) бромцианом в присутствии Et<sub>3</sub>N при пониженной температуре привела к *N*-цианопроизводному **2a** с выходом 80%. Цианирование соединения **1b** из-за наличия в нём весьма активного атома хлора проведено кипячением с VgCN в этилацетате, продукт **2b** получен с выходом 58%. Соединение **2a** вводили в реакцию с гидразингидратом и фенилгидразином при 0–5 °С в присутствии Et<sub>3</sub>N в растворе EtOH; в результате с выходами 78 и 69% получены соединения **3a,b** соответственно. Взаимодействие соединения **2b** с фенилгидразином проводили в среде MeCN при 0 °С, причём из-за высокой подвижности атома хлора его внутримолекулярная циклизация происходила без участия Et<sub>3</sub>N и с образованием шестичленного гетероцикла. После обработки реакционной смеси NaHCO<sub>3</sub> продукт **4** выделен в виде свободного основания с выходом 73%. Структуры всех соединений были установлены с

помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . В случае соединений **3a,b** и **4** структура была дополнительно подтверждена с помощью 2D ЯМР экспериментов COSY и  $^{13}\text{C}$  HSQC.



Таким образом, нами предложен новый метод синтеза производных 1*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]бензимидазола [3] и новой гетероциклической системы [1,2,4]триазино[4,5-*a*]бензимидазола.

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно), эксперименты COSY и  $^{13}\text{C}$  HSQC проведены на спектрометре Bruker Avance III (600 МГц для ядер  $^1\text{H}$ , 150 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Растворитель во всех случаях – ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на анализаторе vario EL cube. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены.

**1-Циано-2-хлорбензимидазол (2a).** К охлаждённому до  $0^\circ\text{C}$  раствору 3.05 г (20 ммоль) азола **1a** в 40 мл абс. ацетона добавляют 2.9 мл (2.12 г, 21 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ . Затем к реакционной смеси, поддерживая температуру не выше  $10^\circ\text{C}$ , добавляют раствор 2.12 г (20 ммоль) бромциана в 10 мл ацетона. Через 20 мин смесь фильтруют, фильтрат упаривают. Сухой остаток после упаривания перекристаллизовывают из гексана. Выход 2.84 г (80%). Белый кристаллический порошок. Т. пл.  $129-130^\circ\text{C}$  (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2257, 1612, 1512, 1459, 1354, 1246, 1200, 756, 744. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.56–7.54 (2H, м, H-6,7); 7.51–7.49 (2H, м, H-4,5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 102.1 (CN); 109.8 (C-7); 119.8 (C-4); 123.3 (C-5); 123.5 (C-6); 133.6 (C-7a); 140.2 (C-3a); 145.3 (C-2). Найдено, %: C 54.02; H 2.21; N 23.59.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClN}_3$ . Вычислено, %: C 54.11; H 2.27; N 23.66.

**1-Циано-2-(хлорметил)бензимидазол (2b).** К кипящему раствору 6.66 г (40 ммоль) азола **1b** в 40 мл  $\text{EtOAc}$  при интенсивном перемешивании прикапывают раствор 2.12 г (20 ммоль) бромциана в 10 мл  $\text{EtOAc}$ . Реакционную смесь кипятят ещё в течение 30 мин и охлаждают. Выпавшие кристаллы гидробромида 2-(хлорметил)бензимидазола отфильтровывают, фильтрат упаривают на роторном испарителе. Сухой остаток после упаривания перекристаллизовывают из смеси гексан– $\text{EtOAc}$ , 9:1. Выход 2.23 г (58%). Белый кристаллический порошок. Т. пл.  $122-124^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2335, 1621, 1539, 1422, 1244, 1141, 806. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.63 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.32–7.04 (2H, м, H-5,6); 7.95–7.81 (2H, м, H-4,7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 41.2 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 99.7 (CN); 112.8 (C-7); 120.5 (C-4); 123.3 (C-6); 124.0 (C-5); 133.7 (C-7a); 139.4 (C-3a); 151.9 (C-2). Найдено, %: C 56.33; H 3.12; N 21.89.  $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_3$ . Вычислено, %: C 56.41; H 3.16; N 21.93.

**1*H*-[1,2,4]Триазоло[4,3-*a*]бензимидазол-3-амин (3a).** К охлаждённому до  $0-5^\circ\text{C}$  раствору 0.854 г (5.6 ммоль) соединения **2a** в 10 мл  $\text{EtOH}$  при перемешивании до-

бавляют смесь 0.84 мл (0.607 г, 6.0 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.28 мл (0.285 г, 5.7 ммоль) гидразингидрата в 5 мл EtOH. Реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 1 ч. Затем раствор упаривают на ротаторном испарителе, остаток растворяют в 5 мл ацетона и отфильтровывают Et<sub>3</sub>N·HCl. Ацетоновый раствор вновь упаривают, сухой остаток перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.756 г (78%). Белый кристаллический порошок. Т. пл. 203–205 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3214–3125, 1659, 1557, 1471, 1278, 1242, 1005, 814. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 11.40 (1H, уш. с, NH); 7.82–7.78 (2H, м, H-5,8); 7.32–7.27 (2H, м, H-6,7); 7.06 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 110.7 (C-5); 120.9 (C-6); 121.3 (C-8); 122.7 (C-7); 128.1 (C-4a); 139.1 (C-8a); 147.5 (C-9a); 152.0 (C-3). Найдено, %: C 55.51; H 4.01; N 40.48. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 55.49; H 4.07; N 40.44.

**1-Фенил-1H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]бензимидазол-3-амин (3b)** получают аналогично, вместо гидразингидрата используя фенилгидразин. Выход 0.963 г (69%). Белый кристаллический порошок. Т. пл. 191–192 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3306–3126, 1632, 1474, 1443, 1339, 1292, 1027. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7.94 (1H, с, H-8); 7.51–7.34 (3H, м, H-5, H Ph); 7.31–7.05 (5H, м, H-6,7, H Ph); 6.41 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 110.6 (C-5); 119.9 (C Ph); 120.8 (C-6); 121.1 (C-8); 122.6 (C-7); 129.0 (C-4a); 129.1 (C Ph); 130.3 (C Ph); 136.1 (C Ph); 139.3 (C-8a); 151.6 (C-9a); 153.9 (C-3). Найдено, %: C 67.49; H 4.43; N 28.16. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 67.46; H 4.45; N 28.09.

**3-Фенил-3,4-дигидро[1,2,4]триазино[4,5-a]бензимидазол-1-амин (4)**. К охлажденному до 0 °С раствору 2.01 г (10.5 ммоль) соединения **2b** в 10 мл MeCN добавляют по каплям раствор 1.18 мл (1.30 г, 12.0 ммоль) фенилгидразина в 5 мл MeCN, поддерживая температуру не выше 0 °С. После добавления всего количества фенилгидразина, реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 1 ч, затем добавляют 1.00 г сухого NaHCO<sub>3</sub>, перемешивают ещё в течение 20 мин. Полученную смесь отфильтровывают и фильтрат упаривают. Сухой остаток кристаллизуют из 2-PrOH. Выход 2.01 г (73%). Кремевый кристаллический порошок. Т. пл. 192–194 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3320–3178, 1632, 1522, 1458, 1420, 1373, 1279. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7.95 (1H, д, H-6); 7.73 (1H, д, H-9); 7.48–7.26 (4H, м, H-7,8, H Ph); 7.23–6.90 (3H, м, H Ph); 6.18 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.78 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 47.0 (C-4); 112.1 (C Ph); 115.2 (C-9); 118.9 (C-6); 120.0 (C Ph); 121.5 (C-8); 123.9 (C-7); 129.6 (C Ph); 136.5 (C-9a); 138.2 (C-4a); 145.1 (C Ph); 147.2 (C-5a); 152.9 (C-1). Найдено, %: C 68.36; H 5.07; N 26.65. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 68.43; H 4.98; N 26.60.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, P. Ballestores, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, vol. 11, p. 199.
2. А. С. Бунев, С. В. Наумов, В. Е. Стацюк, П. П. Пурыгин, *XTC*, 1517 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1415 (2012).]
3. A. S. Shawali, A. R. Sayed, *J. Chem. Res., Synop.*, 285 (2005).

**А. С. Бунев\***, **С. В. Наумов**, **В. Е. Стацюк**, **Г. И. Остапенко**, **П. П. Пурыгин<sup>а</sup>**

*Институт химии и инженерной экологии  
Тольяттинского государственного университета,  
ул. Белорусская, 14, Тольятти 445667, Россия  
e-mail: a.s.bunev@gmail.com*

*Поступило 3.12.2012*

<sup>а</sup> *Самарский государственный университет,  
ул. Академика Павлова, 1, Самара 443011, Россия  
e-mail: puruginpp2002@mail.ru*

XTC. – 2012. – №. 12. – С. 1997