

(3H, м, *n*- и 2*m*-H—Ph); 7,47...7,50 (2H, м, 4-H и 7-H); 7,75...7,78 (2H, м, 2*o*-H—Ph); 12,32 м. д. (1H, уш. с, NH).

1-[3(5)-Фенилпиразол-5(3)-ил]-1H-бензимидазол (I). Кипятят 7 ч 0,25 г (1 ммоль) соединения III и 0,13 г (1,1 ммоль) бензойной кислоты в 1,0 мл ДМФА. Продукт осаждают добавлением к горячему раствору 0,75 мл воды. Выход 0,25 г (85%). $T_{пл}$ 219...220,5 °C (этанол), по данным [1], 218...220 °C (этанол); смешанная проба с образцом, полученным по методу [1], плавится без депрессии. ИК спектр: 3025...3210 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР в ДМСО- D_6 : 7,20 (1H, с, 4'-H); 7,25...7,40 (3H, м, 4-H...6-H); 7,45...7,82 (5H, м, Ph); 8,05 (1H, д, $J=9$ Гц, 7-H); 8,69 (1H, с, 1-H); 13,50 м. д. (1H, уш. с, NH). При расшифровке спектра ПМР использованы данные [3] для 1-арилбензимидазолов.

Результаты элементного анализа соединений I, III соответствуют расчетным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Essassi E. M., Salem M. // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1985. — Vol. 94, N 10. — P. 755.
2. Дзвинчук И. Б., Лозинский М. О., Выпирайленко А. В. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 909.
3. Пожарский А. Ф., Дябло О. В., Кузьменко В. В., Евграфова Е. А. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1347.

И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский

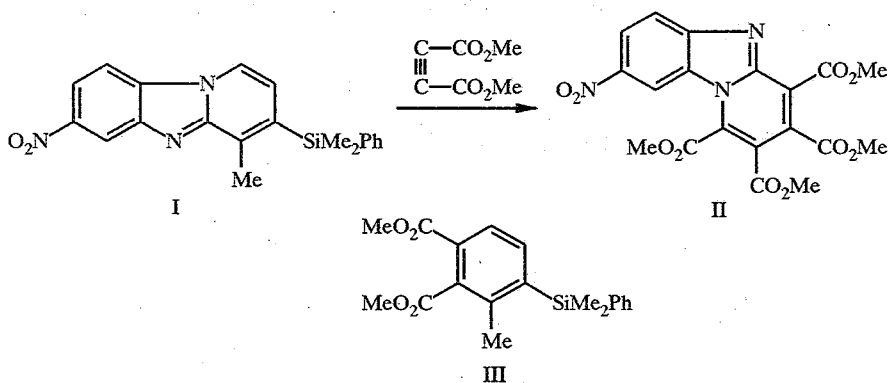
Институт органической химии НАН Украины,
Киев 253660

Поступило в редакцию 10.06.97

РАСПЩЕПЛЕНИЕ

7-НИТРО-4-МЕТИЛ-3-ДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛИЛПИРИДО[1,2-*a*]- БЕНЗИМИДАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОГО ЭФИРА В БЕНЗОЛЕ

Известно, что пиридо[1,2-*a*]бензимидазол образует аддукты с двумя и тремя молекулами ацетилендикарбонowego эфира — 9,10,11,12-тетраметоксикарбонилбиспиридо[1,2-*a*: 2',1'-*b*]бензимидазолин и 6,7,9,10,11,12-гексаметоксикарбонил-5,8-этениленбиспиридо[1,2-*a*: 2',1'-*b*]бензимидазолин соответственно [1]. Нами при взаимодействии 7-нитро-4-метил-3-диметилфенилсилилпиридо[1,2-*a*]бензимидазола (I) с 30-кратным избытком ацетилендикарбонowego эфира в бензоле при 20 °C получен 8-нитро-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилпиридо[1,2-*a*]бензимидазол с выходом 50%. С помощью хромато-масс-спектрометрии показано, что силилсодержащий фрагмент отщепляется в виде замещенного бензола III.



Можно предположить, что реакция начинается с присоединения ацетилендикарбонового эфира по атому азота N(5), которое сопровождается ароматизацией пиридинового фрагмента. Затем следует разрыв связи N—C(1) в результате нуклеофильной атаки другой молекулы ацетилендикарбонового эфира. Нельзя исключить, что промежуточным соединением этого необычного превращения является аддукт соединения I с двумя молекулами ацетилендикарбонового эфира.

8-Нитро-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилпиридо[1,2-*a*]бензимидазол (II, C₁₉H₁₅N₃O₁₀) — желтые кристаллы, *T*_{пл} 196...197 °С (из бензола), *R*_f 0,4 (силуфол, этилацетат—гептан, 3 : 1). Спектр ПМР (200 МГц, CDCl₃): 3,97; 3,99; 4,10; 4,30 (12H, 4с, CO₂Me); 8,16 (1H, д, *J*₆₇ = 8 Гц, 6-Н); 8,54 (1H, д, д, *J*₇₆ = 8, *J*₇₉ = 2 Гц, 7-Н); 8,66 м. д. (1H, д, *J*₉₇ = 2 Гц, 9-Н). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 445 (M⁺, 100), 414 (35, M—CH₃OH), 387 (12, M—CO₂CH₃), 329 (70, M—2CO₂CH₃), 271 (49, M—3CO₂CH₃), 213 (21, 4—CO₂CH₃).

Авторы выражают благодарность ГКРФ по ВО за финансовую поддержку проведенных исследований (НТП «Тонкий органический синтез», грант ФТ-15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Простаков Н. С., Варламов А. В., Шендрик И. В., Крапивко А. П., Головцов Н. И. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 239.

А. В. Варламов, Е. А. Савиткина, А. И. Чернышев,
А. П. Крапивко

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Поступило в редакцию 25.04.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1137.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-ГИДРОКСИ-2-ТРИФТОРМЕТИЛПИРИДИНА

4(1H)-Пиридины и их конденсированные аналоги, замещенные перфторалкильными группами, в последние годы находят все более широкое применение как гербициды и регуляторы роста растений [1, 2], а также в синтезе лекарственных препаратов [3]. Родоначальник этого ряда соединений 4-гидрокси-2-трифторметилпиридин (IV) получен недавно в результате трехстадийной схемы на основе 4-амино-5,5,5-трифтор-3-пентен-2-она [4]. В настоящем сообщении нами предлагается двухстадийный способ синтеза гидроксипиридина IV исходя из коммерческого *транс*-4-метокси-3-бутен-2-она (I):

