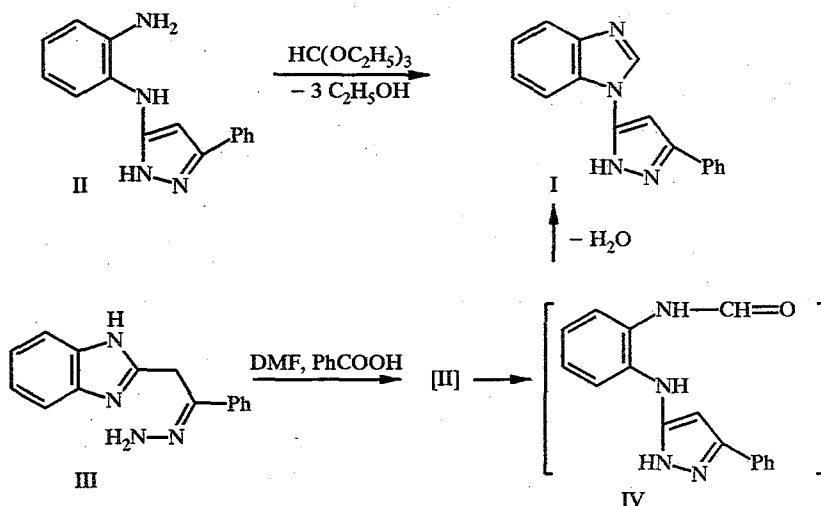


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ С ДВОЙНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ
ПРИ ФОРМИЛИРОВАНИИ ГИДРАЗОНА
2-ФЕНАЦИЛ-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛА

1-[3(5)-Фенилпиразол-5(3)-ил]-1Н-бензимидазол (I), как известно, был получен взаимодействием 3(5)-[(*o*-аминофенил)амино]-5(3)-фенилпиразола (II) с этилортоформиатом с выходом 50% [1]. Нами разработан новый метод его синтеза. При кипячении гидразона 2-фенацил-1Н-бензимидазола (III) в ДМФА совместно с бензойной кислотой соединение I образуется с выходом 85%.



Процесс, по-видимому, протекает путем рециклизации с размыканием бензимидазольного и замыканием пиразольного кольца, ведущим к промежуточному образованию соединения II. Дальнейшее взаимодействие с ДМФА дает N-формильное производное (IV), которое в условиях реакции претерпевает внутримолекулярную циклоконденсацию с замыканием нового бензимидазольного кольца. Без бензойной кислоты реакция идет неселективно. Вполне вероятно, что кислота катализирует начальную рециклизацию, а также последующее формилирование, превращаясь при этом в N,N-диметилбензамид (выделение из реакционной смеси диметил-амина не обнаружено).

Приобретения нашей разработки — использование более доступных исходных материалов, увеличение выхода продукта, упрощение процедуры синтеза.

Гидразон 2-фенацил-1Н-бензимидазола (III). Кипятят 1 ч 2,3 г (10 ммоль) 2-фенацил-1Н-бензимидазола [2] и 3,0 мл (30 ммоль) 30% водного раствора гидразина в 5 мл этанола. Продукт выпадает при добавлении к кипящему раствору 3,5 мл воды. Выход 2,32 г (93%). $T_{\text{пл}}$ 163,5...164,5 °C (1-бутанол). ИК спектр: 1635 (C=N); 3155, 3375 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР в ДМСО- D_6 : 4,22 (2H, с, CH_2); 7,11...7,14 (2H, м, 5-Н и 6-Н); 7,16 (2H, уш. с, NH_2); 7,21...7,35

(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

РАСЩЕПЛЕНИЕ

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-этиленбиспиридо[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 силсилсодержащий фрагмент отщепляется в виде замещенного бензола III.

