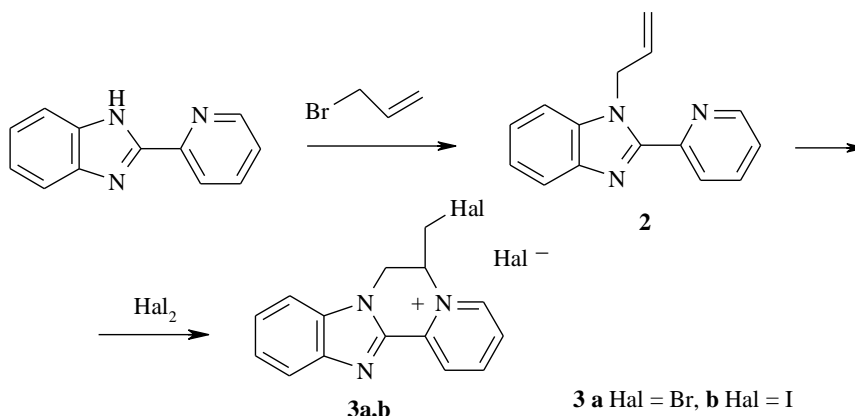


О СИНТЕЗЕ БЕНЗИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДО[2,1-*c*]ПИРАЗИНИЕВЫХ СИСТЕМ

Ключевые слова: 1-аллил-2-(2-пиридил)бензимидазол, галогениды, 6-галогенметил-6,7-дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиния, галогенциклизация.

Бензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиниевые системы крайне мало исследованы. Ранее [1] был разработан способ получения бромидов 6,7-дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиния (альтернативное название – бромид бН,7Н-пиридо[2',1':3,4]пиазино[1,2-*a*]бензимидазолия) реакцией 1-(2-гидроксиэтил)-2-(2-пиридил)бензимидазола с бромоводородной кислотой. Состав и структура его были подтверждены данными элементного анализа и УФ спектроскопии, но отсутствовали данные спектров ЯМР.



В настоящей работе впервые синтезированы галогениды 6-галоген-метил-6,7-дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиния **3a,b** галогенциклизацией 1-аллил-2-(2-пиридил)бензимидазола (**2**), который в свою очередь получен алкилированием 2-(2-пиридил)бензимидазола (**1**) бромистым аллилом. В спектре ЯМР ¹H соединений **3a,b** по сравнению со спектром исходного соединения **2** сигналы протонов пиридинового кольца смещены на 0.5–1.0 м. д. в слабое поле, что свидетельствует о наличии кватернизованного пиридинового атома азота.

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, стандарт ТМС.

1-Аллил-2-(2-пиридил)бензимидазол (2). К раствору 5 г КОН в 10 мл воды добавляют 0.975 г (5 ммоль) бензимидазола **1**, раствор 0.43 мл (5 ммоль) бромистого аллила в 5 мл дихлорметана и 0.04 г бромид тетрабутиламмония, перемешивают 2.5 ч. Органический слой отделяют, сушат хлоридом кальция и отгоняют дихлорметан. Остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 0.538 г (46%). Т. пл. 35 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.96 (1H, д. д., *J* = 17.2 и *J* = 1.5, =CH₂); 5.09 (1H, д. д., *J* = 10.3 и *J* = 1.5, =CH₂); 5.54 (2H, д., *J* = 5.3, NCH₂); 6.04 (1H, м, CH=); 7.29 (1H, т., *J* = 7.4, Н-5); 7.32 (1H, т., *J* = 7.3, Н-6); 7.52 (1H, д., *J* = 8.2, Н-4); 7.61 (1H, д., *J* = 8.2, Н-7); 7.74 (1H, т., *J* = 6.9, Н-5'); 8.00 (1H, т., *J* = 7.4, Н-4'); 8.33 (1H, д., *J* = 8.0, Н-3'); 8.73 (1H, д., *J* = 4.8, Н-6'). Найдено, %: С 76.32; Н 5.43; N 17.97. C₁₅H₁₃N₃. Вычислено, %: С 76.57; Н 5.57; N 17.86.

Бромид 6-бромметил-6,7-дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиния (3a). К раствору 0.141 г (0.6 ммоль) соединения **2** в 3 мл дихлорметана прибавляют раствор 0.16 г (1 ммоль) брома в 4 мл дихлорметана. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат. Выход 0.230 г (98%). Т. п. 175 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.08 (2H, м, CH₂Br); 4.97 (1H, д. д., *J* = 14.0 и *J* = 4.7, NCH₂H); 5.30 (1H, д., *J* = 14.0, NCH₂H); 5.98 (1H, м, Н-6); 7.45 (1H, т., *J* = 7.1, Н-11); 7.53 (1H, т., *J* = 7.2, Н-10); 7.84 (1H, д., *J* = 8.2, Н-9); 7.91 (1H, д., *J* = 8.2, Н-12); 8.29 (1H, т., *J* = 6.3, Н-2); 8.82 (1H, т., *J* = 7.8, Н-3); 8.88 (1H, д., *J* = 8.0, Н-1); 9.29 (1H, д., *J* = 6.0, Н-4). Найдено, %: С 45.36; Н 3.36; Br 40.87; N 10.73. C₁₅H₁₃Br₂N₃. Вычислено, %: С 45.60; Н 3.32; Br 40.45; N 10.64.

Иодид 6-иодметил-6,7-дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиридо[2,1-*c*]пиазиния (3b). К раствору 0.141 г (0.6 ммоль) соединения **2** в 3 мл 2-пропанола прибавляют раствор 0.305 г (1.2 ммоль) иода в 3 мл 2-пропанола. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в ацетоне и добавляют NaI. Образовавшийся осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат. Выход 0.121 г (41%). Т. пл. 150 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.77 (2H, м, CH₂I); 4.95 (1H, д. д., *J* = 14.0 и *J* = 4.5, NCH₂H); 5.27 (1H, д., *J* = 13.7, NCH₂H); 5.84 (1H, м, Н-6); 7.45 (1H, т., *J* = 7.4, Н-11); 7.54 (1H, т., *J* = 7.3, Н-10); 7.86 (1H, д., *J* = 8.2, Н-9); 7.92 (1H, д., *J* = 8.2, Н-12); 8.28 (1H, т., *J* = 6.9, Н-2); 8.79 (1H, т., *J* = 7.4, Н-3); 8.87 (1H, д., *J* = 8.0, Н-1); 9.27 (1H, д., *J* = 6.1, Н-4). Найдено, %: С 36.57; Н 2.48; I 52.01; N 8.41. C₁₅H₁₃I₂N₃. Вычислено, %: С 36.84; Н 2.68; I 51.89; N 8.59.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. M. McManus, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.*, **24**, 1042 (1959).

Д. Г. Ким

*Южно-Уральский государственный университет,
Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru*

Поступило 14.10.2007

ХГС. – 2007. – № 12. – С. 1877