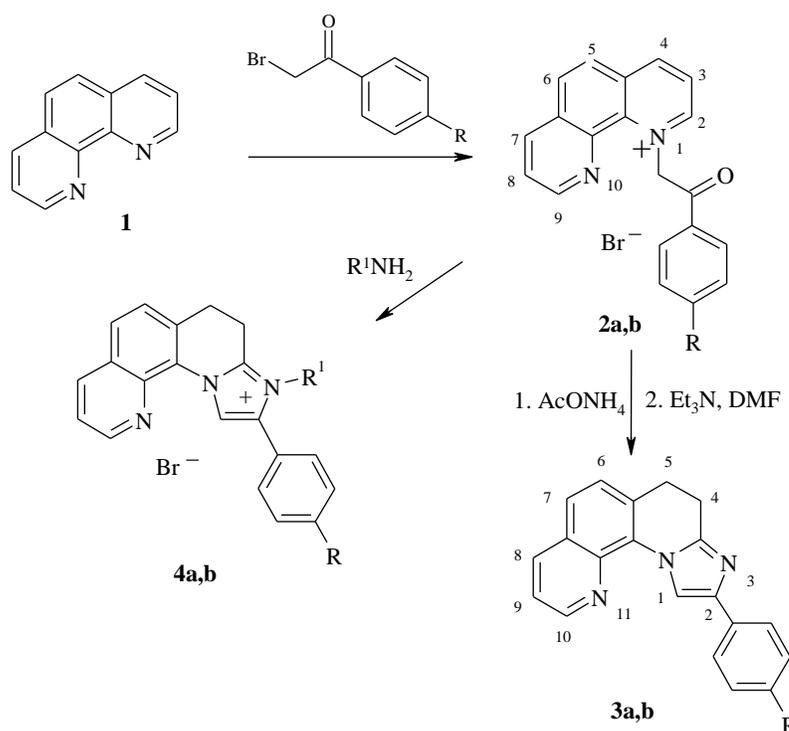


СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИГИДРОИМИДАЗО[1,2-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА

Ключевые слова: ω -бромацетофеноны, 4,5-дигидроимидазо[1,2-*a*][1,10]фенантролин, 1,10-фенантролин, 1-фенил-1,10-фенантролиниевые соли.

Предлагается простой и эффективный метод синтеза производных новой гетероциклической системы – 4,5-дигидроимидазо[1,2-*a*][1,10]- фенантролина, основанный на использовании 1-фенил-1,10-фенантролиниевых солей (**2**), полученных алкилированием 1,10-фенантролина (**1**) ω -бромацетофенонами [1–3]. Найдено, что кипячение этих солей в уксусной кислоте в присутствии избытка ацетата аммония и последующая обработка реакционной смеси бромистоводородной кислотой приводят к замыканию имидазольного цикла с образованием гидробромидов 2-арил-4,5-дигидроимидазо[1,2-*a*][1,10]фенантролина. Последние действием избытка триэтиламина в ДМФА были переведены в соответствующие основания **3a,b**. Взаимодействие соединений **2** с двойным избытком ароматического амина позволяет получить четвертичные соли 2-арил-4,5-дигидроимидазо[1,2-*a*][1,10]фенантролина **4a,b**.



2, 3 a R = H, **b** R = Br; **4 a** R = H, R¹ = *p*-MeC₆H₄, **b** R = Br, R¹ = *p*-MeC₆H₄

Все соединения были получены с высокими выходами (85–97%).

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС.

2-Фенил-4,5-дигидро-3,11,11с-триазациклопента[с]фенантрен (3a). Кипятят 7 г (18 ммоль) соединения **2a** и 2.8 г (36 ммоль) безводного ацетата аммония в 4.2 мл ледяной уксусной кислоты в течение 3 ч, охлаждают. Полученную смесь растирают с 10 мл конц. HBr, затем прибавляют 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. К суспензии полученного гидробрида в 4 мл ДМФА добавляют 20 мл триэтиламина, энергично встряхивают и приливают 200 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из бензола. Выход 3.8 г (95%), т. пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.13 (2H, т, *J* = 6.0, 4-CH₂); 3.20 (2H, т, *J* = 6.0, 5-CH₂); 7.24 (1H, м, C₆H₅); 7.41 (2H, м, C₆H₅); 7.60 (1H, к, *J* = 6.0, H-9); 7.64 (1H, д, *J* = 7.8, H-6); 7.84 (1H, д, *J* = 7.8, H-7); 7.86 (2H, м, C₆H₅); 8.43 (1H, д, *J* = 8.1, H-8); 9.06 (1H, д, *J* = 3.9, H-10); 9.28 (1H, с, H-1). Найдено, %: С 80.92; Н 5.14; N 14.04. С₂₀H₁₅N₃. Вычислено, %: С 80.78; Н 5.08; N 14.13.

2-(4-Бромфенил)-4,5-дигидро-3,11,11с-триазаацклопента[с]фенантрен (3b) получают аналогично соединению **3a**. Выход 85%, т. пл. 128–129 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.10 (2H, т, J = 6.0, 4-CH₂); 3.20 (2H, т, J = 6.0, 5-CH₂); 7.57 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.60 (1H, к, J = 6.0, H-9); 7.65 (1H, д, J = 7.8, H-6); 7.81 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.85 (1H, д, J = 7.8, H-7); 8.44 (1H, д, J = 8.1, H-8); 9.06 (1H, д, J = 3.9, H-10); 9.31 (1H, с, H-1). Найдено, %: С 63.78; Вг 21.36; N 11.08. C₂₀H₁₄BrN₃. Вычислено, %: С 63.85; Вг 21.24; N 11.17.

Бромид 2-фенил-3-п-толил-4,5-дигидро-3,11,11с-триазаацклопента[с]фенантрения (4a). Кипятят 3 г (8 ммоль) соединения **2a** и 1.71 г (16 ммоль) *n*-толуидина в 1.8 мл ледяной уксусной кислоты в течение 3 ч, охлаждают. Полученную смесь растирают с 4 мл конц. HBr, затем прибавляют 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из смеси 2-пропанол–этилацетат. Выход 3.63 г (97%), т. пл. 283–284 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.41 (3H, с, CH₃); 3.22 (2H, т, J = 6.0, 5-CH₂); 3.43 (2H, т, J = 6.0, 4-CH₂); 7.06 (2H, д, J = 8.1, C₆H₅); 7.37 (2H, м, C₆H₅); 7.43 (3H, м, C₆H₅); 7.53 (2H, д, J = 8.1, C₆H₅); 7.74 (1H, к, J = 4.5, H-9); 7.81 (1H, д, J = 8.1, H-6); 8.17 (1H, д, J = 8.1, H-7); 8.63 (1H, д, J = 8.1, H-8); 9.14 (1H, д, J = 3.9, H-10); 9.68 (1H, с, H-1). Найдено, %: С 69.35; Вг 17.17; N 8.84. C₂₇H₂₂BrN₃. Вычислено, %: С 69.24; Вг 17.06; N 8.97.

Бромид 2-(4-бромфенил)-3-п-толил-4,5-дигидро-3,11,11с-триазаацклопента[с]фенантрения (4b) получают аналогично соединению **4a**. Выход 95%, т. пл. 255–256 °С (из смеси 2-пропанол–этилацетат). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.42 (3H, с, CH₃); 3.22 (2H, т, J = 6.0, 5-CH₂); 3.41 (2H, т, J = 6.0, 4-CH₂); 7.30 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.45 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.52 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.66 (2H, д, J = 8.1, C₆H₄); 7.74 (1H, к, J = 4.5, H-9); 7.81 (1H, д, J = 8.1, H-6); 8.17 (1H, д, J = 8.1, H-7); 8.62 (1H, д, J = 8.1, H-8); 9.13 (1H, д, J = 3.9, H-10); 9.72 (1H, с, H-1). Найдено, %: С 59.16; Вг 29.19; N 7.52. C₂₇H₂₁Br₂N₃. Вычислено, %: С 59.23; Вг 29.25; N 7.68.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Dumitrasku, C. I. Mitan, C. Draghici, M. T. Caproiu, D. Raileanu, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8379 (2001).
2. F. Dumitrasku, C. I. Mitan, C. Draghici, M. T. Caproiu, *Rev. Roum. Chim.*, **47**, 881 (2002).
3. R. Danac, A. Rotaru, G. Drochioiu, I. Druta, *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 283 (2003).

К. Г. Назаренко, Т. И. Широкая^a, К. В. Швиденко

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 02094
e-mail: shved@i.com.ua

Поступило 06.09.2006
После переработки 20.03.2007

^aНациональный аграрный университет,
Киев 03041, Украина
e-mail: shyrokaya@rambler.ru