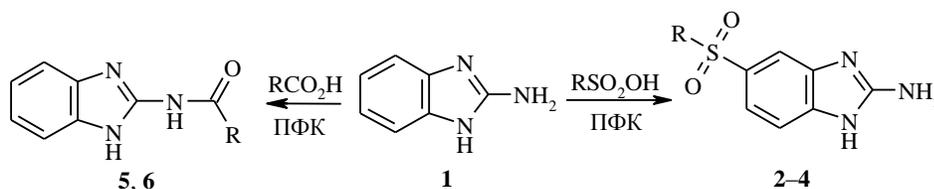


СИНТЕЗ
5(6)-АРЕНСУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛА
В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: 2-аминобензимидазол, аренсульфоукислоты, полифосфорная кислота, протонирование.

Несмотря на бурное развитие химии 2-аминобензимидазола, некоторые реакции замещения в нем изучены недостаточно.

Ранее был описан косвенный метод получения 2-аренсульфамино-бензимидазолов нагреванием *o*-фенилендиамина с аренсульфонилгуани-динами [1]. Затем было найдено, что 2-аминобензимидазолы взаимодействуют с аренсульфохлоридами по группе NH имидазольного кольца [2]. Мы попытались синтезировать 2-аренсульфаминобензимидазолы, используя аренсульфоукислоты (TsOH, PhSO₂OH) в ПФК при 160–180 °С. Однако, неожиданно реакция прошла по бензольному кольцу и с высокими выходами (76–82%) нами были получены 5(6)-аренсульфопроизводные **2**, **3**. В аналогичных условиях с серной кислотой синтезирована 5(6)-сульфо-кислота **4**. Установлено также, что взаимодействие 2-аминобензимидазола в тех же условиях с карбоновыми кислотами (MeCO₂H, PhCO₂H) приводит исключительно к 2-ациламинопроизводным **5**, **6**.



2, **6** R = Ph, **3** R = *p*-MeC₆H₄, **4** R = OH, **5** R = Me

Такая региоориентация реакции позволяет предположить, что в первом случае происходит двойное протонирование соединения **1** сильными кислотами, дезактивирующее аминогруппу, в то время как последняя при действии более слабых карбоновых кислот реагирует в форме основания.

Таким образом, впервые показана возможность взаимодействия 2-аминобензимидазола с аренсульфоукислотами по бензольному кольцу.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ДМСО-d₆ (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

5(6)-Бензолсульфо-2-аминобензимидазол (2). Раствор 1.33 г (10 ммоль) 2-аминобензимидазола в 20 г ПФК нагревают при 160–180 °С до полной гомогенизации, прибавляют 1.8 г (10 ммоль) бензолсульфоната натрия. Смесь нагревают при той же температуре еще 30 мин при интенсивном перемешивании, затем выливают в 100 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака и осадок отфильтровывают. Для очистки его растворяют в 10% водном растворе гидроксида натрия, кипятят с активированным углем и нейтрализуют соляной кислотой до pH 8; соединение **3** выпадает в виде кремоватых пластинок. Выход 2.07 г (76%). Т. пл. 239–241 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 6.45 (2H, с, NH₂); 7.14 (1H, д, J = 8.3, H-7); 7.40 (1H, д, J = 8.3, H-6); 7.52 (1H, с, H-4); 7.64 (3H, м, H-3,4,5 аром.); 7.82 (2H, д, J = 6.8, H-2,6 аром.); 10.92 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 56.85; H 4.19; N 15.60. C₁₃H₁₁N₃O₂S. Вычислено, %: C 57.13; H 4.06; N 15.37.

5(6)-Тозил-2-аминобензимидазол (3) получают аналогично соединению **2** из 1.33 г (10 ммоль) соединения **1** и 1.72 г (10 ммоль) *n*-толуолсульфоукислоты. Выход 2.35 г (82%). Т. пл. 259–261 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.36 (3H, с, CH₃); 6.48 (2H, с, NH₂); 7.15 (1H, д, J = 8.3, H-7); 7.30 (2H, д, J = 8.7, H-3,4 аром.); 7.38 (1H, д, J = 8.3, H-6); 7.57 (1H, с, H-4); 7.72 (2H, д, J = 8.7, H-2,5 аром.); 10.94 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 58.87; H 4.69; N 14.35. C₁₄H₁₃N₃O₂S. Вычислено, %: C 58.52; H 4.56; N 14.62.

Гидросульфат 5(6)-сульфо-2-аминобензимидазола (4) получают аналогично соединению **2** из 1.33 г (10 ммоль) соединения **1** и 1.47 г (15 ммоль) серной кислоты (d 1.84), однако сульфокислоту выделяют иначе. Реакционную массу выливают в 100 мл воды. При охлаждении льдом выпадают бесцветные кристаллы соединения **4**, которые кристаллизуют из воды. Выход 1.96 г (63%). Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.25 (1H, д, J = 8.2, H-7); 7.48 (1H, д, J = 8.2, H-6); 7.58 (1H, с, H-4); 8.40 (2H, с, NH₂); 12.38 (2H, уш. с, NH). Найдено, %: N 13.88. C₇H₉N₃O₇S₂. Вычислено, %: N 13.50.

2-Ацетиламинобензимидазол (5) получают аналогично соединению **2** из 1.33 г (10 ммоль) соединения **1** и 1.2 г (20 ммоль) уксусной кислоты при 140 °С. Сырой продукт реакции кристаллизуют из 2-пропанола. Выход 1.52 г (87%). Т. пл. 310–311 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.15 (3H, с, CH₃); 7.00 (2H, м, H-6,7); 7.40 (2H, м, H-4,5); 11.78 (1H, уш. с, NH); 11.48 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 62.02; H 4.97. C₉H₉N₃O. Вычислено, %: C 61.70; H 5.18.

2-Бензоиламинобензимидазол (6) получают аналогично соединению **5** из 1.33 г (10 ммоль) соединения **1** и 2.44 г (20 ммоль) бензойной кислоты при 160–180 °С. Выход 1.82 г (77%). Т. пл. 287–288 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.03 (2H, д, J = 6.4, H-6,7); 7.40 (2H, д, J = 6.4, H-4,5); 7.52 (3H, м, H-3,4,5 аром.); 8.18 (2H, д, J = 6.8, H-2,6 аром.); 12.12 (2H,

уш. с, NH). Найдено, %: С 71.13; Н 4.32. С₁₄Н₁₁Н₃О. Вычислено, %: С 70.87; Н 4.67.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 04-03-32485 Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ch. C. Price, R. H. Reitsema, *J. Org. Chem.*, **12**, 269 (1947).
2. N. I. Leonard, D. Y. Curtin, K. M. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2459 (1947).

Е. Б. Мельникова, М. М. Ельчанинов, Б. С. Лукьянов^а

*Южно-Российский государственный
технический университет (НПИ),
Новочеркасск 346428
e-mail: fkoh@novoch.ru*

Поступило в редакцию 13.03.2005

^а*Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия*

ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1105
