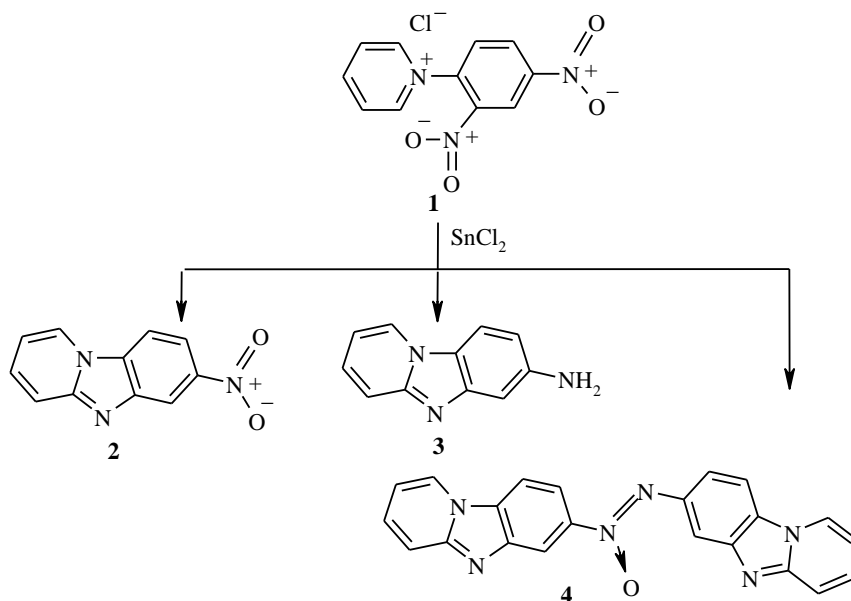


ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ХЛОРИДА N-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)ПИРИДИНИЯ ХЛОРИДОМ ОЛОВА(II)

Ключевые слова: 7-аминопиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол, 1,2-дипиридо[1,2-*a*][1,3]-бензимидазол-7-илдiazен оксид, 7-нитропиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол, хлорид N-(2,4-динитрофенил)пиридиния, восстановительная циклизация.

Реакции хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния с различными нуклеофильными агентами широко применяются в органическом синтезе [1, 2].

Нами предлагается использовать восстановительную циклизацию хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния (**1**) действием SnCl₂ для синтеза пиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазолов – потенциальных биологически активных препаратов [3, 4]. Реакцию проводили при температуре 20 °С. В зависимости от условий проведения процесса происходит образование различных конечных продуктов, что объясняется более высокой реакционной способностью *орто*-нитрогруппы по сравнению с *пара*- в соединении **1**.



При осуществлении реакции в гомогенной среде при молярном соотношении **1**:SnCl₂ 1:3 происходят восстановление только *орто*-расположенной нитрогруппы и образование 7-нитропиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазола (**2**). Восстановление также и *пара*-нитрогруппы наблюдалось при увеличении количества SnCl₂ в два раза. В результате был получен 7-аминопиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол (**3**). Проведение циклизации в гетерогенной среде при соотношении **1**:SnCl₂ 1:6 приводит к накоплению в реакционной массе продуктов неполного восстановления *пара*-нитрогруппы (нитрозо- и гидросиламинопроизводных) и конденсации последних в 1,2-дипиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол-7-илдiazеноксид (**4**).

Таким образом, меняя условия реакции хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния с SnCl₂, можно получать различные пиридо[1,2-*a*][1,3]-бензимидазолы.

7-Нитропиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол (2). В трехгорлую колбу при интенсивном перемешивании одновременно вносят растворы 5 г (0.0178 моль) хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния в 20 мл этилового спирта и 12 г (0.0533 моль) SnCl₂·2H₂O в 20 мл 3% соляной кислоты. Через 10 мин реакционную смесь подщелачивают 25% водным раствором аммиака до pH 7–8 и экстрагируют несколькими порциями хлороформа (Σ = 200 мл). После отгонки хлороформа получают 3.44 г (выход 91%) 7-нитропиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазола. Т. пл. 290–292 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 500 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.13 (1H, д, *J* = 7, H-1); 8.64 (1H, д, *J* = 1.5, H-6); 8.50 (1H, д, *J* = 8.5, H-9); 8.20 (1H, д, *J* = 8.5, *J* = 2, H-8); 7.78 (1H, д, *J* = 9, H-4); 7.67 (1H, т, *J* = 7.5, H-3); 7.11 (1H, т, *J* = 7, H-2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 213 [M]⁺ (100), 183 (4), 167 (91), 155 (14), 140 (28), 78 (12). Найдено, %: C 61.6; H 3.1; N 20.0. C₁₁H₇N₃O₂. Вычислено, %: C 62.0; H 3.3; N 19.7.

7-Аминопиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазол (3). К раствору 24 г (0.107 моль) SnCl₂·2H₂O в 20 мл 3% соляной кислоты добавляют при перемешивании раствор 5 г (0.0178 моль) хлористого N-(2,4-динитрофенил)пиридиния в 20 мл этилового спирта. Через 10 мин реакционную смесь подщелачивают 25% водным раствором аммиака до pH 7–8 и экстрагируют несколькими порциями хлороформа (Σ = 200 мл). После отгонки хлороформа получают 3.16 г (выход 97%) 7-аминопиридо[1,2-*a*][1,3]бензимидазола. Т. пл. 180–182 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 500 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.82 (1H, д, *J*

= 7, Н-1); 7.9 (1Н, д, $J = 9.5$, Н-9); 7.47 (1Н, д, $J = 10$, Н-4); 7.38 (1Н, т, $J = 7.5$, Н-3); 6.85 (1Н, т, $J = 7$, Н-2); 6.82 (1Н, д, $J = 1.5$, Н-6); 6.7 (1Н, д, д, $J = 10$, $J = 2$, Н-8); 5.1 (2Н, с, NH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 [M]⁺ (100), 166 (4), 155 (15), 78 (12). Найдено, %: С 71.9; Н 4.5; N 23.3. C₁₁H₉N₃. Вычислено, %: С 72.1; Н 4.9; N 23.0.

1,2-Дипиридо[1,2-а][1,3]бензимидазол-7-илдиазенноксид (4). К эмульсии 5 г (0.0178 моль) хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния в 10 мл этилового спирта прили-вают раствор 24 г (0.107 моль) SnCl₂·2H₂O в 20 мл 3% соляной кислоты. Через 10 мин реакционную смесь подщелачивают 25% водным раствором аммиака до рН 7–8 и экстрагируют несколькими порциями хлороформа ($\Sigma = 200$ мл). После отгонки хлороформа получают 2.32 г (выход 69%) 1,2-дипиридо[1,2-а][1,3]бензимидазол-7-илдиазенноксид. Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 9.13 (1Н, д, $J = 6.8$, Н-1); 9.05 (1Н, д, $J = 6.8$, Н-1'); 8.88 (1Н, д, $J = 1.5$, Н-6); 8.73 (1Н, д, $J = 1.5$, Н-6'); 8.49 (1Н, д, д, $J = 8.8$, $J = 1.5$, Н-8); 8.42 (1Н, д, д, $J = 8.8$, $J = 1.5$, Н-8'); 8.36 (1Н, д, $J = 8.8$, Н-9); 8.05 (1Н, д, $J = 8.8$, Н-9'); 7.75 (1Н, д, $J = 9.3$, Н-4); 7.70 (1Н, д, $J = 9.5$, Н-4'); 7.65 (1Н, т, $J = 8$, Н-3); 7.56 (1Н, т, $J = 8.3$, Н-3'); 7.08 (1Н, т, $J = 7.5$, Н-2); 7.04 (1Н, т, $J = 7.8$, Н-2'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 [M]⁺ (30), 197 (5), 181 (87), 167 (100), 155 (38), 78 (39), 44 (57). Найдено, %: С 70.6; Н 3.6; N 22.7. C₂₂H₁₄N₆O. Вычислено, %: С 69.84; Н 3.7; N 22.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, 152.
2. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1953, 1, 311.
3. E. Badawey, T. Karpe, *Eur. J. Med. Chem.*, **30**, 327 (1995).
4. B. E. Maryanoff, W. Ho, D. F. McComsey, A. B. Reitz, P. P. Grous, S. O. Nortey, R. P. Shank, B. Dubinsky, R. J. Taylor, J. F. Gardocki, *J. Med. Chem.*, **38**, 16 (1995).

Р. С. Бегунов, Г. А. Рызванович

*Ярославский государственный
университет им. П. Г. Демидова,
Ярославль 150000, Россия
e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru*

Поступило в редакцию 06.02.2004

ХГС. – 2004. – № 9. – С. 1407