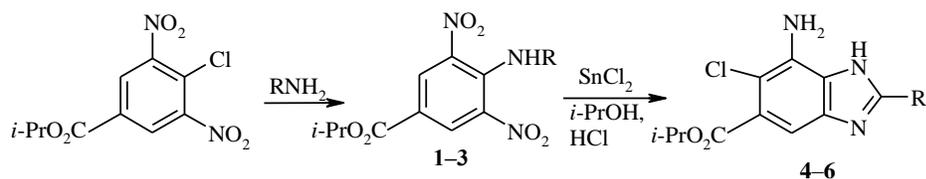


НОВЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЭФИРОВ 4-АЛКИЛАМИНО-3,5-ДИНИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ

Ключевые слова: эфиры 4-алкиламино-3,5-динитробензойных кислот, эфиры 7-амино-6-хлор-2-*R*-1*H*-бензимидазол-5-карбоновых кислот, хлористое олово, восстановление нитрогруппы.

Мы установили, что при восстановлении изопропиловых эфиров 4-бензиламино-, 4-β-фенетиламино- и 4-бутиламино-3,5-динитробензойных кислот **1–3** хлористым оловом в изопропиловом спирте в присутствии хлоро-водорода происходит замыкание имидазольного цикла, приводящее к получению изопропиловых эфиров 7-амино-6-хлор-2-*R*-1*H*-бензимидазол-5-карбоновых кислот **4–6**.



В тех же условиях из метилового эфира 2-бензиламино-3,5-динитро-бензойной кислоты замещенный бензимидазол не образуется.

Мы предполагаем, что, в соответствии с данными работ [1, 2], первоначально в соединениях **1–3** идет промежуточное восстановление нитро-группы до гидроксилamina с последующей его перегруппировкой, сопровождающейся вступлением атома хлора в *орто*-положение по отношению к образующейся аминогруппе. На второй стадии промежуточно образующееся *o*-нитрозо-*N*-алкиламиносоединение быстрее подвергается внутри-молекулярной циклизации под действием хлористого олова, чем дальнейшему восстановлению до аминсоединения.

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker WP-200 (200 МГц) в растворах $\text{DMSO-}d_6$, хромато-масс-спектральные исследования выделенных соединений проводили с использованием газового хромато-масс-спектрометра Hewlett Packard 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973, колонка HP-5MS (30 м × 0.25 мм), толщина слоя фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий (40 см/с), делитель потока 20:1, температура источника 150 °С, температура инжектора 230 °С, градиент температуры от 40 до 320 °С (25 °С/мин), ионизация – электронный удар.

3,5-Динитро-4-хлорбензойную кислоту получали по методике [3], изопропиловый эфир – аналогично метиловому эфиру [3].

Изопропиловый эфир 4-бензиламино-3,5-динитробензойной кислоты (1). К кипящему раствору 5.0 г (16.5 ммоль) изопропилового эфира 3,5-динитро-4-хлорбензойной кислоты и 2.3 мл (16.5 ммоль) Et_3N в 50 мл *i*-PrOH приливают раствор 1.8 мл (16.5 ммоль) бензиламина в 10 мл *i*-PrOH. Выдерживают 20 мин, выливают образовавшуюся суспензию в горячую воду, кипятят 20 мин, подкисляют 10% раствором HCl (рН 6), охлаждают, отфильтровывают желтый осадок. После перекристаллизации из *i*-PrOH получают 5.2 г (88%) соединения **1**, т. пл. 93–95 °С.

Соединения 2 (выход 98%, т. пл. 112–115 °С) и **3** (выход 67%, т. пл. 64–65 °С) получают по аналогичной методике.

Изопропиловый эфир 7-амино-2-фенил-6-хлор-1*H*-бензимидазол-5-карбоновой кислоты (4). Готовят восстанавливающий раствор, пропуская HCl через суспензию 4.3 г (16.0 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл *i*-PrOH до полного растворения осадка. Растворяют при нагревании 1.5 г (4.0 ммоль) соединения **1** в 20 мл *i*-PrOH, раствор насыщают HCl , медленно прибавляют по каплям за 1.5 ч восстанавливающий раствор. Реакционная масса окрашивается сначала в темно-красный цвет, затем светлеет. По окончании реакции растворитель отгоняют в вакууме, остаток смешивают с 10% раствором HCl , отфильтровывают выпавшие хлопья. После перекристаллизации из разбавленной AcOH получают 0.6 г (44%) соединения **4**, т. пл. 202–205 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 8.30–8.33 (2*H*, м, Ph); 7.66–7.69 (3*H*, м, Ph); 7.23 (1*H*, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 5.14 (1*H*, м, *J* = 6.48, CH); 1.35 (6*H*, д, *J* = 6.48, CH_3). Масс-спектр, *m/z*: 329, 331 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 61.70; Н 4.90; N 12.70. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61.91; Н 4.86; N 12.75.

Соединение 5 получают аналогично. Выход 22%, т. пл. 211–214 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 7.37–7.46 (5*H*, м, Ph); 7.20 (1*H*, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 5.15 (1*H*, м, *J* = 6.01, CH); 4.49 (2*H*, с, CH_2); 1.33 (6*H*, д, *J* = 6.01, CH_3). Масс-спектр, *m/z*: 343, 345 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 62.90; Н 5.22; N 12.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62.88; Н 5.24; N 12.23.

Соединение 6 получают аналогично соединению **4**. Выход 11%, т. пл. 189–192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.18 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 5.15 (1H, м, $J = 6.48$, CH); 3.04 (2H, т, $J = 7.40$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.91 (2H, кв, $J = 7.40$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.34 (6H, д, $J = 6.48$, CH_3); 0.97 (3H, т, $J = 7.40$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z : 295, 297 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 56.88; Н 6.00; N 14.20. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56.85; Н 6.09; N 14.21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. C. Price, D. B. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1592 (1946).
2. H. E. Heller, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Nature*, **168**, 909 (1951).
3. F. Ullmann, *Ann.*, **366**, 82 (1909).

А. В. Власкина, В. П. Перевалов

*Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева,
Москва 125047
e-mail: sark@muctr.edu.ru*

Поступило в редакцию 17.10.2003

ХГС. – 2004. – № 4. – С. 620
