

Н. Ю. Горобец, В. В. Абакумов, А. В. Борисов,
В. М. Никитченко

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
3-(БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-2)-2-ИМИНОКУМАРИНОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Изучено взаимодействие 3-(бензимидазол-2)-2-иминокумаринов с ароматическими альдегидами. В зависимости от природы заместителей в исходном 2-иминокумарине и альдегиде образуются продукты конденсации – 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины либо 3-(бензимидазол-2)кумарины. В среде ДМФА 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины изомеризуются в соответствующие 7-арил-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины. Изучено влияние заместителей на процесс изомеризации. Обсуждены механизмы реакций.

Ключевые слова: 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидин, 7-арил-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидин, ароматический альдегид, 3-(бензимидазол-2)-2-иминокумарин, 3-(бензимидазол-2)кумарин, влияние заместителей, изомеризация, перенос протона, равновесие.

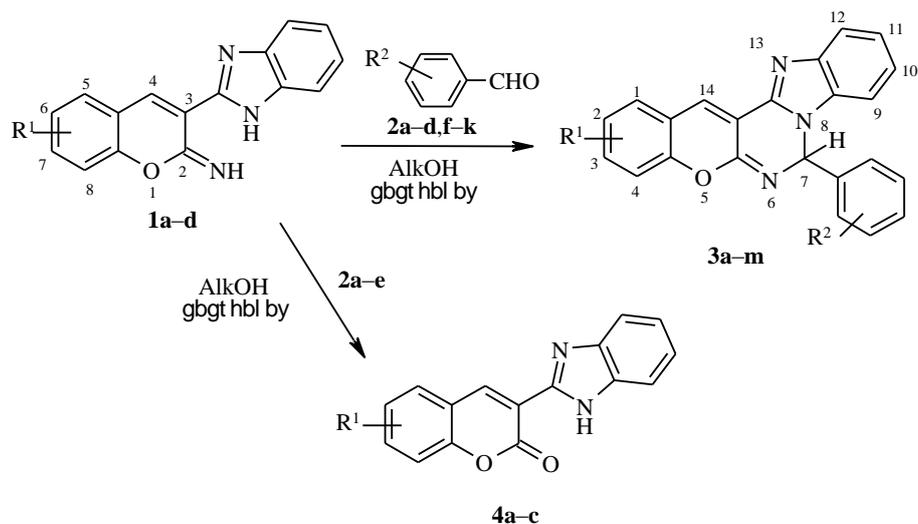
Большое внимание исследователей к производным 2-иминокумарина связано с их высокой реакционной способностью, возможностью реагировать как с электрофильными, так и нуклеофильными заместителями [1–4]. Особый интерес в этом плане вызывают реакции, в результате которых образуются новые гетероциклические системы [5, 6].

В предыдущей работе [7] мы описали взаимодействие 3-бензимидазол-2-иминокумаринов **1a–c** с избытком ароматических альдегидов **2b–f, k** в кипящем *n*-пропаноле или *n*-бутаноле в присутствии каталитических количеств пиперидина, приводящее к образованию 7-арил-7Н-бензо[4,5]-имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидинов **3a, i–k**.

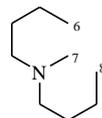
В некоторых случаях продукт конденсации выделить не удавалось вследствие побочной реакции гидролиза 2-иминогруппы (см. схему) и образования 3-(бензимидазол-2)кумаринов [8, 9].

С целью детального выяснения влияния условий реакции и природы заместителей на ход изучаемого взаимодействия из 3-(бензимидазол-2)-2-иминокумаринов и соответствующих ароматических альдегидов в растворе *n*-пентанола или *n*-бутанола в присутствии пиперидина были получены 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины **3a–m** (табл. 1).

При повышении температуры реакционной среды (замена *n*-бутанола на *n*-пентанол) в случае труднорастворимых исходных – незамещенного 3-бензимидазол-2-иминокумарина **1a** и метоксипроизводного **1b** – существенно уменьшается время проведения реакции и возрастает выход, а в случае 7-диалкилпроизводных **1c, d** оптимально применение *n*-бутанола.

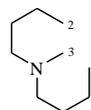


1 a R¹ = H, **b** R¹ = 6-MeO, **c** R¹ = 7-NEt₂, **d** R¹ =



2 a R² = H, **b** R² = 4-Cl, **c** R² = 4-Br, **d** R² = 4-OMe, **e** R² = 4-NO₂, **f** R² = 4-NMe₂, **g** R² = 4-OH, **h** R² = 2-OH, **i** R² = 4-OH-3-OMe, **j** R² = 2-OH-3-OMe, **k** R² = 2-OH-5-OMe; **3 a-e** R¹ = H, **a** R² = 4-NMe₂, **b** R² = 4-OH, **c** R² = 2-OH, **d** R² = 2-OH-3-OMe, **e** R² = 4-OH-3-OMe, **f, g** R¹ = 2-MeO, **f** R² = 2-OH, **g** R² = 2-OH-3-OMe, **h-k** R¹ = 3-NEt₂, **h** R² = H, **i** R² = 4-Cl,

j R² = 4-OCH₃, **k** R² = 2-OH-5-OMe, **l, m** R¹ =



b R¹ = 6-MeO, **c** R¹ = 7-NEt₂

На ход реакции значительное влияние оказывают заместители в исходных 2-иминокумаринах **1a-d** и ароматических альдегидах. Так, в случае 2-иминокумаринов, содержащих диалкиламиногруппу в положении 7 (**1c,d**), реакция протекает с хорошим выходом даже в *n*-бутаноле (для завершения реакции достаточно 15–60 мин кипячения, при этом удается получать продукты конденсации практически со всеми ароматическими альдегидами **2a-d,k**). Однако при реакции 2-иминокумарина **1c** с *para*-нитробензальдегидом **2e** был получен только 3-бензимидазолилкумарин **4c**.

Время реакции увеличивается до 2 ч при использовании незамещенного 3-бензимидазолил-2-иминокумарина **1a** и 6-метоксипроизводного **1b**. В этих условиях образуются продукты конденсации (табл. 1) только при использовании ароматических альдегидов **2f-j** с донорными заместителями в ароматическом кольце; наличие только *para*-метоксигруппы в бензальдегиде **2d** также не приводит к конденсации. При взаимодействии бензальдегидов **2a-e** практически с количественным выходом образуются 3-бензимидазолилкумарины **4a,b**.

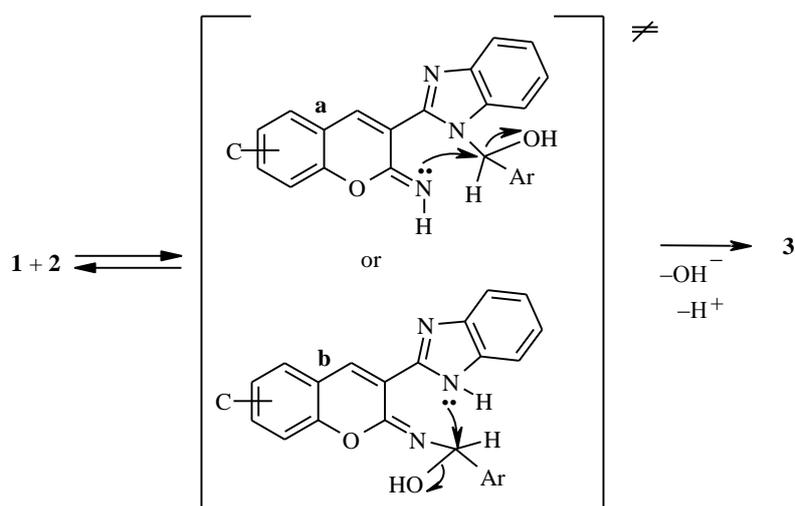
Характеристики соединений 3b–h,l,m

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т.пл., °С	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Выход, %
3b	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>11.50</u> 11.62	244–246	1452, 1520, 1560 (C=C); 1600, 1660 (C=N); 2830, 3008, 3060 (C–H); ~3400 (O–H)	6.7 (2H, д, $J = 8.5$, 3',5'-H); 7.1–7.3 (8H, м, 2,3,4,7,9,11,2',6'-H); 7.5 (1H, т. д, $J = 7.9$, $J = 1.5$, 10-H); 7.6–7.8 (2H, м, 1,12-H); 8.3 (1H, с, 14-H); 9.4 (1H, с, OH)	52
3c	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>11.50</u> 11.66	257–259	1456, 1508, 1524 (C=C); 1600, 1672 (C=N); 2860, 3036 (C–H); ~3450 (O–H)	6.7–6.8 (2H, м, 3',5'-H); 7.0–7.3 (7H, м, 2,3,4,9,11,2',6'-H); 7.4 (1H, с, 7-H); 7.5 (1H, т. д, $J = 7.9$, $J = 1.5$, 10-H); 7.6–7.8 (2H, м, 1,12-H); 8.3 (1H, с, 14-H); 9.7 (1H, с, OH)	71
3d	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.79	247–248	1452, 1492, 1528 (C=C); 1600, 1680 (C=N); 2830, 2912, 3056 (C–H); ~3450 (O–H)	3.7 (3H, с, OMe); 6.7–6.8 (2H, м, 4'- или 6',5'-H); 6.9 (1H, д, д, $J = 7.6$, $J = 2.1$, 4'- или 6'-H); 7.0–7.3 (5H, м, 2,3,4,9,11-H); 7.5 (1H, с, 7-H); 7.5 (1H, т. д, $J = 7.9$, $J = 1.5$, 10-H); 7.6–7.8 (2H, м, 1,12-H); 8.3 (1H, с, 14-H); 8.9 (1H, с, OH)	67
3e	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.69	261–262	1540, 1560, 1576 (C=C); 1604,1676 (C=N);2932,3064 (C–H) ; ~3300 (O–H)	6.6–6.8 (2H, м, 5',6'-H); 7.0 (1H, д, $J = 1.2$, 2'-H); 7.0–7.3 (6H, м, 2,3,4,7,9,11-H); 7.5 (1H, т. д, $J = 7.9$, $J = 1.5$, 10-H); 7.6–7.8 (2H, м, 1,12-H); 8.3 (1H, с, 14-H); 9.0 (1H, с, OH)	71

3f	$C_{24}H_{17}N_3O_3$	<u>10.63</u> 10.50	272–273	1460, 1528, 1584 (C=C); 1604, 1672 (C=N); 2936, 2972, 3064 (C–H); ~3450 (O–H)
3g	$C_{25}H_{19}N_3O_4$	<u>9.88</u> 10.06	289–290	1458, 1482, 1580 (C=C); 1623, 1667 (C=N); 2837, 2942, 2994, 3057 (C–H); ~3450 (O–H)
3h	$C_{27}H_{24}N_4O$	<u>13.32</u> 13.24	261–263	1512, 1532, 1549 (C=C); 1612, 1668 (C=N); 2896, 2928, 2972, 3052, 3080 (C–H)
3i	$C_{27}H_{24}N_4O$	<u>12.60</u> 12.45	271–273	1542, 1564 (C=C); 1608, 1676 (C=N); 2932, 2952, 3004, 3024, 3044 (C–H)
3m	$C_{29}H_{23}BrN_4O$	<u>10.70</u> 10.63	>300	1452, 1528, 1568 (C=C); 1608, 1672 (C=N); 2848, 2892, 2932, 3048 (C–H)

Для объяснения описанного выше влияния природы заместителей следует принять во внимание, что донорный заместитель в положении 7 2-иминокумарина повышает электронную плотность как на атомах азота бензимидазола, так и на атоме азота 2-иминогруппы, увеличивая общую нуклеофильность гетероциклической системы. Это делает возможным конденсацию 7-диалкиламинопроизводных **1c,d** с ароматическими альдегидами, содержащими заместители различной природы. Не столь очевидны причины, по которым ароматические альдегиды, содержащие донорные заместители, вступают в конденсацию с 2-иминокумаринами **1a,b**, а не содержащие таковых – нет.

Рассматривая возможный механизм реакции, отметим, что пока не представляется возможным точно определить, по какому из атомов азота (атом азота 2-иминогруппы или один из атомов азота бензимидазольного цикла) идет первоначальная атака электрофильной карбонильной группы ароматического альдегида, однако после образования промежуточного полуаминала (**a** или **b**) необходима стадия отщепления молекулы воды.

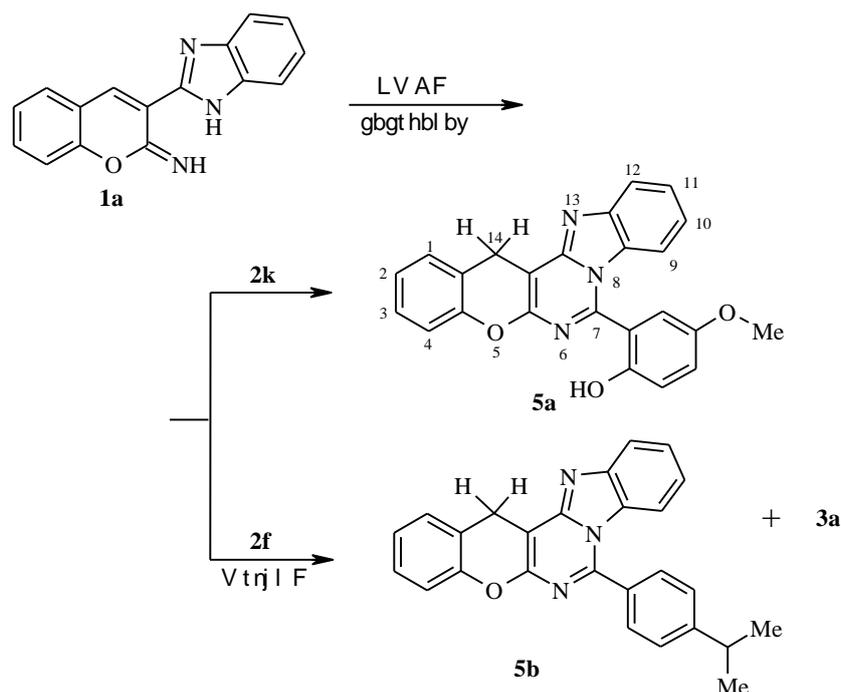


В обоих возможных переходных состояниях второй стадии метиновый атом углерода окружен тремя электроноакцепторными атомами (два атома азота и атом кислорода) и должен быть существенно электронодефицитным. Электронодонорные заместители в арильном радикале могут частично компенсировать дефицит электронной плотности на этом атоме, снижая энергию переходного состояния на необратимой терминальной стадии ухода гидроксильной группы, что характерно для реакций замещения, идущих по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$.

В случаях образования продуктов гидролиза 2-иминокумаринов – 3-бензимидазоллилкумаринов **4a–c** (реакции с альдегидами **2a–e**) – можно с уверенностью сказать, что альдегид участвует в процессе гидролиза. Это подтверждает тот факт, что в холостом эксперименте (кипячение 3-бензимидазоллил-2-иминокумарина **1a** в *n*-пентаноле в присутствии пиперидина

в течение 10 ч) накопление соответствующего кумарина **4a** не наблюдалось. По-видимому, роль альдегида сводится к образованию альдимины.

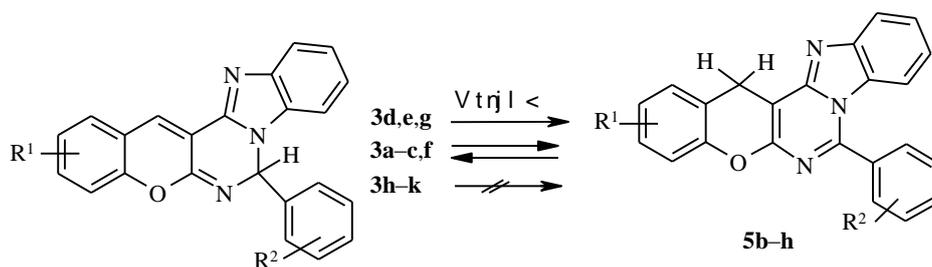
Использование в качестве реакционной среды ДМФА в случае незамещенного 2-иминокумарина **1a** и 5-метоксисалицилового альдегида **2k** привело к образованию изомерного 7-(2-гидрокси-5-метоксифенил)-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина (**5a**), а *para*-диметиламинобензальдегида **2f** – к смеси изомеров **5b** и **3a** в соотношении 1:2 (метод А).



Эти факты заставили нас более внимательно рассмотреть влияние растворителя на ход реакции. Выяснено, что полученные в *n*-пентаноле 7Н-производные **3a–k** при нагревании в ДМФА в присутствии пиперидина в зависимости от заместителей ведут себя по-разному. Если в арильном радикале совместно содержатся гидрокси- и метоксигруппы, как это имеет место в соединениях **3d,e,g**, изомеризация происходит полностью, с образованием, соответственно, 14Н-изомеров **5e,f,h** (табл. 2). Для завершения этой реакции необходимо около 2 ч кипячения. Если же в арильном радикале присутствует только один донорный заместитель (гидрокси- или диметиламиногруппа, соединения **3a–c,f**, метод Б), то через 2 ч кипячения в ДМФА в присутствии пиперидина в реакционной среде наблюдается появление нового продукта (анализ методом ТСХ), который не накапливается при дальнейшем продолжительном кипячении. Такое поведение свидетельствует о наступлении равновесия между двумя изомерами **3a–c,f** и **5b–d,g** соответственно.

Характеристики соединений 5a,d-h

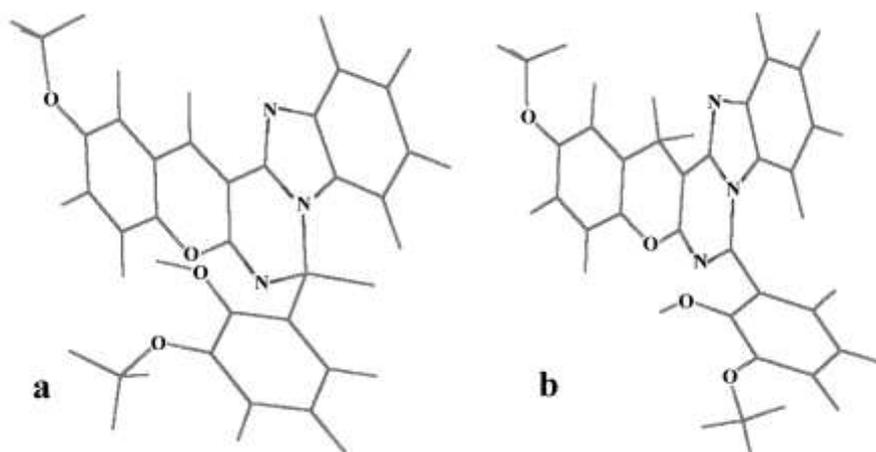
Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., °С	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Выход, %
5a	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.75	281–283	1456, 1500, 1572 (C=C); 1636, 1667 (C=N); 2837, 2960, 3004, 3040 (C-H); ~3400 (O-H)	3.8 (3H, с, OMe); 4.3 (2H, с, CH_2); 6.7 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 7.0–7.3 (6H, м, 1,2,4,10,3',6'-H); 7.3 (1H, м, 3-H); 7.4–7.5 (2H, м, 11,4'-H); 7.8 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 9.5 (1H, с, OH)	48
5d	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>11.50</u> 11.38	291–293	1454, 1560, 1584 (C=C); 1598, 1630 (C=N); 2848, 2910, 3018, 3050 (C-H); ~3450 (O-H)	4.3 (2H, с, CH_2); 6.7 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 6.9–7.7 (10H, м, 1,2,3,4,10,11,3',4',5',6'-H); 7.8 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 10.1 (1H, с, OH)	63
5e	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.65	269–271	1455, 1488, 1560 (C=C); 1622, 1648 (C=N); 2832, 2925, 2950 (C-H); ~3550 (O-H)	3.9 (3H, с, OMe); 4.3 (2H, с, CH_2); 6.6 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 7.0–7.3 (5H, м, 2,4,10,5',4'- или 6'-H); 7.2–7.4 (2H, м, 3, 4'- или 6'-H); 7.4–7.5 (2H, м, 1,11-H); 7.8 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 9.3 (1H, с, OH)	55
5f	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.48	300–302	1491, 1573, 1590 (C=C); 1602, 1632 (C=N); 2828, 2890, 2955 (C-H); ~3450 (O-H)	3.8 (3H, с, OMe); 4.2 (2H, с, CH_2); 6.8 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 6.7–7.5 (9H, м, 1,2,3,4,10,11,2',5',6'-H); 7.7 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 9.7 (1H, с, OH)	70
5g	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>10.63</u> 10.54	288–290	1490, 1570, 1590 (C=C); 1604, 1642 (C=N); 2832, 2929, 3006 (C-H); ~3450 (O-H)	3.8 (3H, с, OMe); 4.3 (2H, с, CH_2); 6.6 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 6.8 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.7$, 3-H); 6.9–7.2 (5H, м, 1,4,10,3',5'-H); 7.4 (1H, т, $J = 7.9$, 11-H); 7.5–7.6 (2H, м, 4',6'-H); 7.8 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 10.0 (1H, с, OH)	60
5h	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	<u>9.88</u> 9.95	299–302	1455, 1487, 1582 (C=C); 1628, 1640 (C=N); 2828, 2890, 2930, 2982 (C-H); ~3450 (O-H)	3.8 (3H, с, 2-OMe); 3.9 (3H, с, 3'-OMe); 4.3 (2H, с, CH_2); 6.6 (1H, д, $J = 7.9$, 9-H); 6.9 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.7$, 3-H); 7.0–7.2 (5H, м, 1,4,10,4'- или 6',5'-H); 7.3 (1H, д, д, $J = 6.4$, $J = 3.1$, 4'- или 6'-H); 7.4 (1H, т, $J = 7.9$, 11-H); 7.8 (1H, д, $J = 7.9$, 12-H); 9.3 (1H, с, OH)	45



5 b–f $R^1 = \text{H}$, **b** $R^2 = 4\text{-NMe}_2$, **c** $R^2 = 4\text{-OH}$, **d** $R^2 = 2\text{-OH}$, **e** $R^2 = 2\text{-OH-3-OMe}$,
f $R^2 = 4\text{-OH-3-OMe}$, **g**, **h** $R^1 = 2\text{-MeO}$, **g** $R^2 = 2\text{-OH}$, **h** $R^2 = 2\text{-OH-3-OMe}$

Спектры ЯМР ^1H осадков, образующихся по охлаждению осажденных смесей, также говорят о присутствии смеси двух изомеров **5b–d, g** и **3a–c, f**, причем в случае *para*-диметиламинопроизводных **5b** и **3a** образуется смесь того же состава (1:2, метод Б), что и при прямой реакции *para*-диметиламинобензальдегида с 2-иминокумарином **1a** в ДМФА (метод А). Чистые 14Н-производные **5d, g** с хорошим выходом могут быть получены путем двойной перекристаллизации равновесной смеси из ДМФА (табл. 2). В случае же 3-диэтиламинопроизводных **3h–k** изомеризация не наблюдается.

Основной катализ изомеризации предполагает отрыв метинового протона. Ввиду отсутствия изомеризации в спиртовой среде можно предположить, что анион в этих условиях неустойчив и может быстро протонироваться. Напротив, в апротонном диметилформамиде анион устойчивее и существует достаточно долго, чтобы осуществилось присоединение протона по положению 14, поэтому нам удалось выделить термодинамически более устойчивый изомер или наблюдать равновесие. Основываясь на таком механизме изомеризации, мы высказали предположение, что катализатором может служить и кислота. Действительно, в протонном *n*-бутаноле в присутствии серной кислоты также наблюдалось равновесие между изомерами **5b** и **3a**, но с несколько другим соотношением изомеров – 3:4 (метод В). Положение равновесия зависит от относительной термодинамической стабильности изомеров и свойств среды, поэтому природа заместителей в кумариновом и арильном фрагментах молекулы определяет способность 7Н-производных **3a–k** претерпевать изомеризацию. Наличие в 7Н-производных донорного заместителя в положении 3 (соединения **3h–k**), по-видимому, стабилизирует 7Н-изомер за счет сопряжения диметиламиногруппы с акцепторными бензимидазольным и иминолактонным фрагментами гетероциклической системы, поэтому эти производные не изомеризуются. Напротив, донорные заместители в арильном радикале стабилизируют 14Н-изомер за счет их сопряжения с акцепторным пиримидиновым циклом.



Результат расчета молекулярной структуры соединений **3g** (a) и **5h** (b) методом молекулярной механики (ММ⁺)

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений полностью соответствуют предложенным структурам (см. табл. 1, 2, а также [7]). Синглет метинового протона в положении 7 7Н-производных **3a–m** проявляется в области резонанса ароматических протонов (7.0–7.5 м. д.), тем не менее в большинстве случаев его химический сдвиг можно определить. Положение этого сигнала в значительной мере зависит от природы заместителя в кумариновом и арильном фрагментах молекулы (см. табл. 1). Химический сдвиг синглета протона в положении 14 зависит только от природы заместителя R¹. Этот сигнал последовательно смещается в сильные поля с увеличением донорной силы заместителя R¹ при переходе от незамещенных в кумариновой части соединений **3b–e** к производным юллолидина **3l,m**. Мультиплет спиновой системы ABCD четырех протонов бензимидазола находится в диапазоне 7.0–7.8 м. д. В некоторых случаях сигналы протонов в положениях 10 и 12 проявляются, соответственно, в виде триплета дублетов при 7.5 и дублета при 7.6–7.7 м. д. с одной большей КССВ $J = 7.9$ Гц. Сигнал ближайшей к азоту метиленовой группы в производных юллолидина **3l,m** частично (в случае соединения **3l**) или полностью (в случае **3m**) перекрыт сигналом воды в ДМСО-d₆.

В спектрах ЯМР ¹H 14Н-производных **5a–h** в районе 4.2–4.3 м. д. наблюдается синглет двух протонов метиленовой группы. При этом характерный для 7Н-изомеров синглет протона в положении 14 в интервале 8.2–8.3 м. д. не наблюдается. Для точного и аргументированного отнесения сигналов ароматических протонов в спектре производного **5h** мы прибегли к методике COSY двумерной спектроскопии ЯМР. Наличие трех кросс-пиков у дублета при 6.6 м. д. доказывает, что этот сигнал, лежащий в аномально сильных для бензимидазола полях [10], все же относится к положению 9. Такое смещение вызвано влиянием магнитной анизотропии арильного радикала в положении 7. Тот факт, что в молекуле **5h**, в отличие от изомера **3g**, этот протон находится над плоскостью арильного радикала в положении 7, подтвержден расчетами структуры методом молекулярной механики (рисунок).

В ИК спектрах 7Н-производных **3b–h,l,m** сильные полосы связей C=N проявляются в области 1600–1680 см⁻¹. В спектрах 14Н-изомеров **5a,d–h** колебания двух связей C=N проявляются в области 1598–1667 см⁻¹. В обоих рядах изомеров полосы переменной интенсивности связей C=C ароматических и гетероароматических колец наблюдаются в области 1452–1590 см⁻¹. Полосы C–H-алкильных связей проявляются в области 2828–2972 см⁻¹, слабые полосы колебаний ароматических и гетероароматических групп C–H проявляются в характерных для них диапазонах спектра – 2994–3080 см⁻¹ (см. табл. 1 и 2).

Таким образом, реакционная способность 3-(бензимидазоллил-2)-2-иминокумаринов в реакциях с ароматическими альдегидами контролируется природой заместителей и условиями проведения реакции.

7Н-Производные **3h–j,l,m**, содержащие диалкиламиногруппу в положении 3, проявляют свойства высокоэффективных флуорофоров. Как было показано в нашей работе [11], они могут быть использованы в качестве лазерных красителей, энергетические параметры генерации которых превосходят соответствующие значения для структурно-подобного лазерного красителя кумарина 7 (соединение **4c**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены в таблетках КВг на спектрофотометре Specord M82 в области от 400 до 4000 см⁻¹, спектры ЯМР ¹H – на приборе Varian Mercury 200 (200 МГц) в ДМСO-d₆, внутренний стандарт ТМС. Чистоту всех продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с использованием этилацетата в качестве элюента.

7-Арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины (3a–m) (общая методика). Смесь 3.5 ммоль 3-(бензимидазоллил-2)-2-иминокумарина **1a–d** и 5 ммоль ароматического альдегида **2a–k** в 10–15 мл *n*-пентанола (для 7-диалкиламинопроизводных **1c,d** используют тот же объем *n*-бутанола) нагревают до кипения, добавляют 3–4 капли пиперидина, кипятят 2 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из *n*-бутанола или смеси *n*-бутанол – ДМФА (см. табл. 1).

7-(Гидрокси-5-метоксифенил)-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидин (5a). Смесь 2 ммоль 3-(бензимидазоллил-2)-2-иминокумарина **1a** и 3 ммоль 5-метоксисалицилового альдегида **2k** в 3 мл ДМФА нагревают до кипения, добавляют 4 капли пиперидина и кипятят 3 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из ДМФА (табл. 2).

Равновесная смесь 7-(4-диметиламино)-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина (5b) и 7-(4-диметиламино)-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина (3a). А. Смесь 2 ммоль 3-(бензимидазоллил-2)-2-иминокумарина **1a** и 3 ммоль *para*-диметиламинобензальдегида **2f** в 3 мл ДМФА нагревают до кипения, добавляют 4 капли пиперидина и кипятят 2 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом. По данным спектра ЯМР ¹H, смесь содержит продукты **5b** и **3a** в соотношении ~1:2. Аналогично получают равновесную смесь **5c** и **3b** (~3:5). Перекристаллизация из ДМФА и/или AcOH не приводит к выделению одного из продуктов.

Б. К 2 ммоль 7-(4-диметиламино)-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина **3a** в 3 мл ДМФА добавляют 4 капли пиперидина и кипятят 2 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом. По данным спектра ЯМР ¹H, смесь содержит продукты **5b** и **3a** в соотношении ~1:2.

В. К 2 ммоль 7-(4-диметиламино)-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина **3a** в 8 мл *n*-бутанола добавляют 4 капли свежеприготовленного 5% раствора H₂SO₄ в *n*-бутаноле, кипятят 2 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом. По данным спектра ЯМР ¹H, смесь содержит продукты **5b** и **3a** в соотношении примерно 3:4.

7-Арил-14Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины (5d–h) (общая методика). К 2 ммоль 7-(4-диметиламино)-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидина **3c–g** в 3 мл ДМФА добавляют 4 капли пиперидина и кипятят 2 ч, охлаждают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из смеси *n*-бутанол–ДМФА. В случае *орто*-гидроксипроизводных **3c** и **3f** первоначально образующийся осадок представляет собой равновесные смеси изомеров **5d** с **3c** и **5g** с **3f** соответственно. Двойная перекристаллизация этих осадков из ДМФА приводит к выделению, соответственно, продуктов **5d** и **5g** (см. табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. N. O'Callaghan, T. B. H. McMurry, J. E. O'Brien, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 425 (1998).
2. А. А. Карасев, Л. Л. Лукацкая, В. И. Рубцов, О. К. Жикол, С. Н. Ярмоленко, О. А. Пономарев, *ЖОХ*, **65**, 1547 (1995).
3. S. M. Kovalenko, I. E. Bylov, K. M. Sytnik, V. P. Chernykh, Y. V. Bilokin, *Molecules*, **5**, 1146 (2000). <http://www.mdpi.org/molecules/papers/51001146.pdf>.
4. C. Mhiri, R. El Gharbi, Y. Le Bigot, *Synth. Commun.*, **29**, 3385 (1999).
5. Y. V. Bilokin, M. V. Vasylyev, O. V. Branytska, S. N. Kovalenko, V. P. Chernykh, *Tetrahedron*, **55**, 13757 (1999).
6. W. Kuzmierkiewicz, *Liebigs Ann. Chem.*, 541 (1987).
7. Н. Ю. Горобец, В. В. Абакумов, *XTC*, 1719 (2002).
8. R. M. Chrisie, C. H. Lui, *Dyes and Pigments*, **47**, 79 (2000).
9. С. Н. Коваленко, М. В. Васильев, И. В. Сорокина, В. П. Черных, А. В. Туров, С. А. Руднев, *XTC*, 1664 (1998).
10. R. Benassi, R. Grandi, U. M. Pagnoni, F. Taddei, *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 420 (1986).
11. В. В. Маслов, Н. Ю. Горобец, А. В. Борисов, В. М. Никитченко, *Журн. прикл. спектроскопии*, **70**, 698 (2003).

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
Харьков 61077, Украина
e-mail: nic@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 14.04.2003