

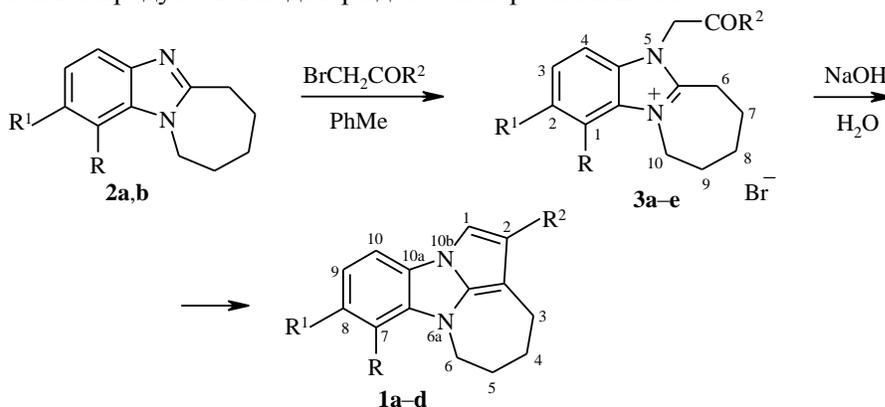
**ПРОИЗВОДНЫЕ
3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-6a,10b-ДИАЗАИНДЕНО[1,2,3-cd]АЗУЛЕНА**

Ключевые слова: бензимидазол, бромид бензимидазолия, диазаазулен.

Гетероциклическая система 3,4,5,6-тетрагидро-6a,10b-диазаиндено-[1,2,3-cd]азулена (**1**) неизвестна. Производные близких к ней систем пир-роло[1,2-*a*]бензимидазола [1–4] и 5,6,7,8-тетрагидро-2a,4a-диазаикло-пента[*c,d*]азулена [5, 6] зарекомендовали себя как физиологически активные соединения и красители. Нами разработан метод получения производных системы **1** из 1,2-пентаметилбензимидазолов **2**, описанных ранее [7], с использованием для формирования аннелированного пиррольного кольца реакции Чичибабина.

Бензимидазолы **2a,b** при непродолжительном нагревании с бромкетонами в толуоле дают четвертичные соли **3a–e**, из солей **3a–d** при кипячении в разбавленном растворе NaOH образуются замещенные 3,4,5,6-тетрагидро-6a,10b-диазаиндено[1,2,3-cd]азулены **1a–d**.

Строение солей **2** и продуктов **1** подтверждено спектрами ЯМР ^1H .



1, 3 a, b R = H, R¹ = F; **c, d, e** R = R¹ = F; **a, c** R² = Me;
b, d R² = C₆H₄OMe-*p*; **e** R² = C₆H₄F-*p*, **2 a** R = H, R¹ = F, **b** R = R¹ = F

Бромид 5-(2-оксопропил)-2-фтор-7,8,9,10-тетрагидро-6H-азепино[2,1-*b*]бензимидазолия (3a). Смесь 2.3 г (11.27 ммоль) соединения **2a** и 1.54 г (11.27 ммоль) бромацетона кипятят в толуоле 2 ч. Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. Выход 2.65 г (69%). Т. пл. >300 °С (из смеси этанол–ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСO-d₆, TMC), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.73 (2H, м, 7-CH₂); 1.85 (2H, м, 8-CH₂); 1.93 (2H, м, 9-CH₂); 2.39 (3H, с, CH₃); 3.29 (2H, м, 6-CH₂); 4.65 (2H, м, 10-CH₂); 5.83 (2H, с, CH₂); 7.53 (1H, д, *J* = 9.0, 4-H); 8.10 (2H, д, 1-H и м, 3-H, наклад.). Найдено, %: F 5.71. C₁₅H₁₈FBrN₂O. Вычислено, %: F 5.57.

Соединения **3b–d** получают аналогично **3a**.

Бромид 5-[2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтил]-2-фтор-7,8,9,10-тетрагидро-6H-азепино-[2,1-*b*]бензимидазолия (3b). Выход 97%. Т. пл. 254 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСO-d₆, TMC), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.78 (2H, м, 7-CH₂); 1.92 (4H, м, 8-, 9-CH₂); 3.27 (2H, м, 6-CH₂); 3.05 (3H, с, OCH₃); 4.71 (2H, м, 10-CH₂); 6.45 (2H, с, CH₂); 7.19 (2H, д, *J* = 9.0, 2'-, 6'-H); 7.52 (1H, д, т, *J*₁ = 2.7, *J*₂ = 9.0, 4-H); 8.08 (1H, д, 1-H); 8.14 (2H, д, *J* = 9.3, 3'-, 5'-H); 8.14 (1H, м, 3-H). Найдено, %: Br 18.24. C₂₁H₂₂FBrN₂O₂. Вычислено, %: Br 18.40.

Бромид 5-(2-оксопропил)-1,2-дифтор-7,8,9,10-тетрагидро-6H-азепино[2,1-*b*]бензимидазолия (3c). Выход 78%. Т. пл. 264–266 °С (из *i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСO-d₆, TMC), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.74 (2H, м, 7-CH₂); 1.96 (4H, м, 8-, 9-CH₂); 2.40 (3H, с, CH₃); 3.33 (2H, м, 6-CH₂); 4.73 (2H, м, 10-CH₂); 5.88 (2H, с, CH₂); 7.80 (1H, м, 3-H); 7.95 (1H, д, д, *J*₁ = 0.9, *J*₂ = 9.0, 4-H). Найдено, %: F 10.41. C₁₅H₁₇BrF₂N₂O. Вычислено, %: F 10.58.

Бромид 5-[2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтил]-1,2-дифтор-7,8,9,10-тетрагидро-6H-азепино[2,1-*b*]бензимидазолия (3d). Выход 98%. Т. пл. 176 °С (из смеси этанол–гексан). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСO-d₆, TMC), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.78 (2H, м, 7-CH₂); 1.99 (4H, м, 8-, 9-CH₂); 3.37 (2H, м, 6-CH₂); 3.93 (3H, с, OCH₃); 4.79 (2H, м, 10-CH₂); 6.48 (2H, с, CH₂); 7.19 (2H, д, *J* = 8.7, 2'-, 6'-H); 7.75 (1H, м, 3-H); 7.95 (1H, д, д, *J* = 7.8, 4-H); 8.13 (2H, д, *J* = 8.7, 3'-, 5'-H). Найдено, %: Br 17.86. C₂₁H₂₁F₂BrN₂O₂. Вычислено, %: Br 17.67.

2-Метил-8-фтор-3,4,5,6-тетрагидро-6a,10b-диазабензо[*a*]циклопента[*cd*]азулен (1a). Кипятят 1.5 г (4.40 ммоль) **3a** в 20 мл 10% раствора NaOH в течение 2 ч. Охлаждают, выпавшее твердое масло отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 1 г (94%). Т. пл. 86–87 °С (из смеси *i*-PrOH–гексан). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСO-d₆, TMC), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.91 (2H, м, 4-CH₂); 2.01 (2H, м, 5-CH₂); 2.07 (3H, с, CH₃); 2.50 (2H, м, 3-CH₂); 3.85 (2H, м, 6-CH₂); 6.77 (1H, т, *J* = 8.6, 10-H); 6.91 (1H, с, 1-H); 7.13 (1H, д, *J* = 10.5, 7-H); 7.47 (1H, м, 9-H). Найдено, %: F 7.92. C₁₅H₁₅FN₂. Вычислено, %: F 7.84.

Соединения **1b–d** получают аналогично **1a**.

2-(4-Метоксифенил)-8-фтор-3,4,5,6-тетрагидро-6a,10b-диазабензо[*a*]циклопента[*cd*]азулен (1b). Выход 91%. Т. пл.

126–127 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹Н (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 1.92 (2H, м, 4-CH₂); 2.08 (2H, м, 5-CH₂); 2.75 (2H, м, 3-CH₂); 3.77 (3H, с, ОСН₃); 3.90 (2H, м, 6-CH₂); 6.84 (1H, д, T, J₁ = 2.7, J₂ = 9.0, 10-H); 6.96 (2H, д, J = 8.4, 2'-, 6'-H); 7.21 (1H, д, 7-H); 7.31 (1H, с, 1-H); 7.39 (2H, д, J = 8.7, 3'-, 5'-H); 7.61 (1H, м, 9-H). Найдено, %: F 5.89. C₂₁H₁₉FN₂O. Вычислено, %: F 5.68.

2-Метил-7,8-дифтор-3,4,5,6-тетрагидро-6а,10b-диазабензо[а]циклопента[сd]азулен (1с). Выход 98%. Т. пл. 74–75 °С (из гексана). Спектр ЯМР ¹Н (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 1.85 (2H, м, 4-CH₂); 1.97 (2H, м, 5-CH₂); 2.07 (3H, с, СН₃); 2.52 (2H, м, 3-CH₂); 4.02 (2H, м, 6-CH₂); 6.90 (1H, с, 1-H); 6.98 (1H, м, 9-H); 7.28 (1H, д, д, J₁ = 3.8, J₂ = 8.8, 10-H). Найдено, %: F 14.45. C₁₅H₁₄F₂N₂. Вычислено, %: F 14.60.

2-(4-Метоксифенил)-7,8-дифтор-3,4,5,6-тетрагидро-6а,10b-диазабензо[а]циклопента[сd]азулен (1d). Выход 86%. Т. пл. 152–154 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ¹Н (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 1.86 (2H, м, 4-CH₂); 2.06 (2H, м, 5-CH₂); 2.70 (2H, м, 3-CH₂); 3.78 (3H, с, ОСН₃); 4.07 (2H, м, 6-CH₂); 6.96 (2H, д, J = 12.9, 2'-, 6'-H); 7.04 (1H, м, 9-H); 7.30 (1H, с, 1-H); 7.37 (2H, д, J = 12.9, 3'-, 5'-H); 7.42 (1H, д, д, J = 5.7, 10-H). Найдено, %: F 10.61. C₂₁H₁₈F₂N₂O. Вычислено, %: F 10.78.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. М. Кочергин, А. А. Дружинина, Р. М. Палей, *ХГС*, 149 (1966).
2. Ф. С. Бабичев, А. Ф. Бабичева, *ХГС*, 917 (1967).
3. П. М. Кочергин, Р. М. Палей, С. А. Черняк, *ХГС*, 659 (1993).
4. В. А. Анисимова, А. А. Спасов, И. А. Бочарова, О. В. Островский, Т. И. Панченко, Г. П. Дудченко. *Хим.-фарм. журн.*, № 1, 22 (1996).
5. V. A. Kovtunenکو, K. G. Nazarenko, A. M. Demchenko, *Tetrahedron*, **52**, 9835 (1996).
6. В. А. Ковтуненко, К. Г. Назаренко, А. М. Демченко, *ХГС*, 1072 (1996).
7. K. G. Nazarenko, T. I. Shyrokaaya, K. V. Shvidenko, A. A. Tolmachev, *Synth. Commun.* In press.

**К. Г. Назаренко, Т. И. Широкая, К. В. Швиденко,
А. А. Толмачев^а, А. И. Толмачев, А. Я. Ильченко**

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

Поступило в редакцию 27.06.2003

^а*Научно-производственный химико-биологический
центр Киевского национального университета
им. Тараса Шевченко,
Киев 01033, Украина
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua*