

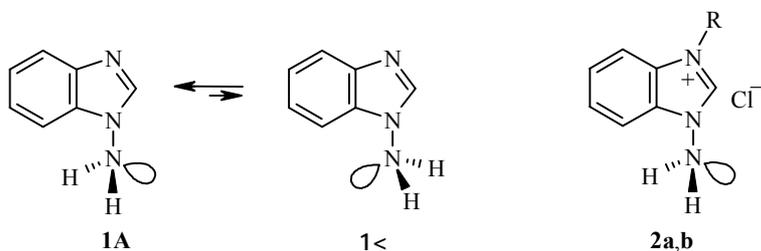
М. Г. Королева, О. В. Дябло, А. Ф. Пожарский, З. А. Старикова<sup>а</sup>

**N-АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ**

Прямым аминированием ряда конденсированных имидазолов О-пикрил-гидроксиламином получены ранее неизвестные 1-амино- и 3-аминонафто-[1,2-*d*]имидазолы, 1-аминонафто[2,3-*d*]имидазол, 1-аминофенантро[9,10-*d*]имидазол и соответствующие им пикраты N-амино-N'-метилимидазолия. Рентгеноструктурное исследование пикрата 1-амино-3-метилнафто[1,2-*d*]имидазолия показало, что, в отличие от солей 1-аминобензимидазолия, в нем реализуется конформация, в которой атомы водорода группы N–NH<sub>2</sub> направлены в сторону *мезо*-атома углерода.

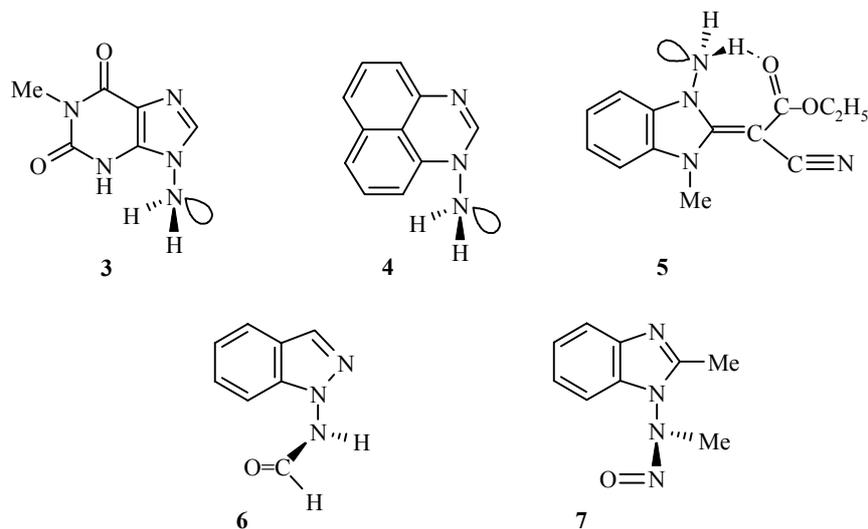
**Ключевые слова:** N-аминоазолы, О-пикрилгидроксиламин, конформации N-аминогруппы, РСА, электрофильное аминирование.

Известно, что аминогруппа в N-аминоазолах находится в пирамидальной конфигурации ( $sp^3$ -гибридизация атома азота) и для нее выявлено несколько типов конформаций, различающихся углом поворота относительно связи N–(NH<sub>2</sub>) [1, 2]. Например, в 1-аминобензимидазолах аминогруппа обычно развернута таким образом, что неподеленная электронная пара аминного азота лежит строго в плоскости циклической системы и может быть повернута либо в сторону  $\mu$ -атома углерода (конформация **1А**), либо в направлении бензольного кольца (**1Б**). С помощью РСА было показано, что в твердом виде как для самого 1-аминобензимидазола [2], так и для его четвертичных солей (**2а,б**) [3] реализуется конформация **1А**, которая предположительно стабилизируется электростатическим притяжением между неподеленной парой электронов аминогруппы и сильно позитивированным атомом водорода при 2-Н имидазольного кольца. Интересно, что подобная конформация обнаружена также в кристаллах 9-амино-1-метилксантина (**3**) [4] и 1-аминоперимидина (**4**) [5].

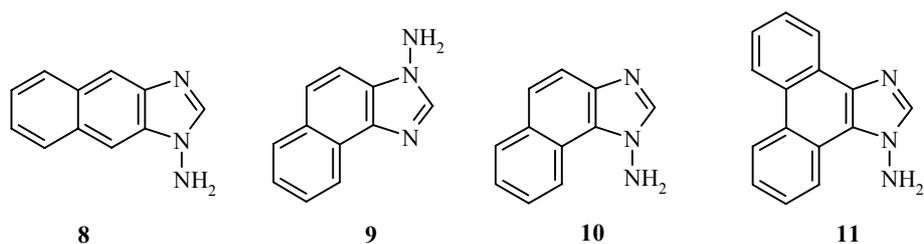


**2 a** R = Me, **b** R = NH<sub>2</sub>

Имеется мало достоверной информации о положении равновесия  $1A \rightleftharpoons 1B$  в растворе. Однако с помощью дипольных моментов было установлено, что и в растворе форма **1A** является предпочтительной [6]. Насколько нам известно, лишь в кристаллах 1-амино-3-метил-2-(1-циано-1-этоксикарбонилметил)бензимидазолина (**5**) из-за образования внутримолекулярной водородной связи зафиксирована противоположная ориентация протонов NH [7].

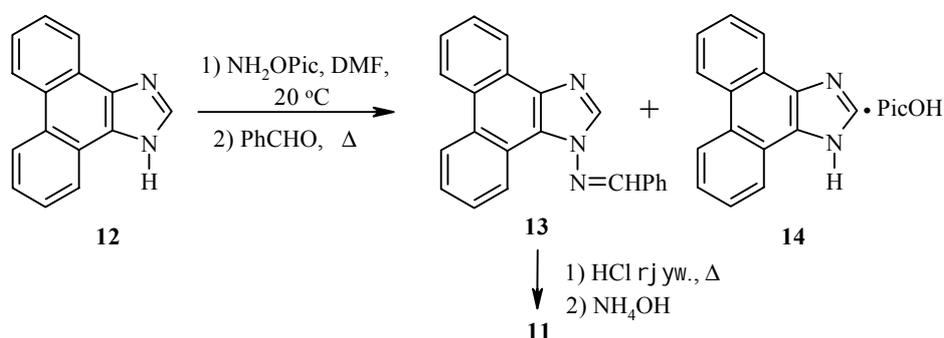


Конфигурация аминогруппы резко изменяется в N-аминоазолах, содержащих при экзоциклическом атоме азота электроноакцепторные заместители, например, CHO и NO. Так, в 1-формиламиноиндазоле (**6**) [8] и 2-метил-1-(нитрозометиламино)бензимидазоле (**7**) [9] атом азота замещенной аминогруппы уже полностью уплощен ( $sp^2$ -гибридизация), причем формамидо- и нитрозометиламиногруппы расположены почти перпендикулярно плоскости ароматической системы.

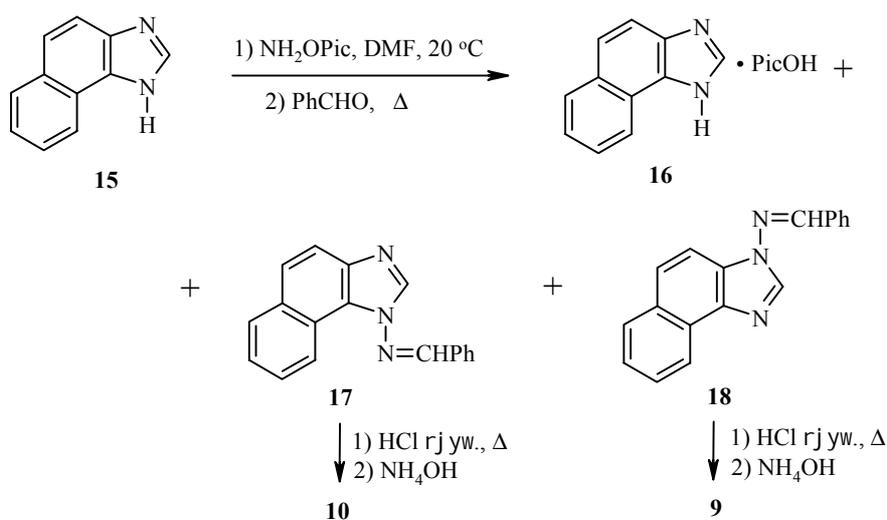


Целью настоящей работы было исследование конформаций аминогруппы в N-аминоимидазолах, конденсированных с нафталиновой **8–10** и фенантроновой **11** системами. Можно было предположить, что в некоторых из этих соединений, особенно **10** и **11**, конформация группы  $NH_2$  из-за стерических причин будет скорее приближаться к типу **1B**, т. е. отличаться от 1-аминобензимидазола.

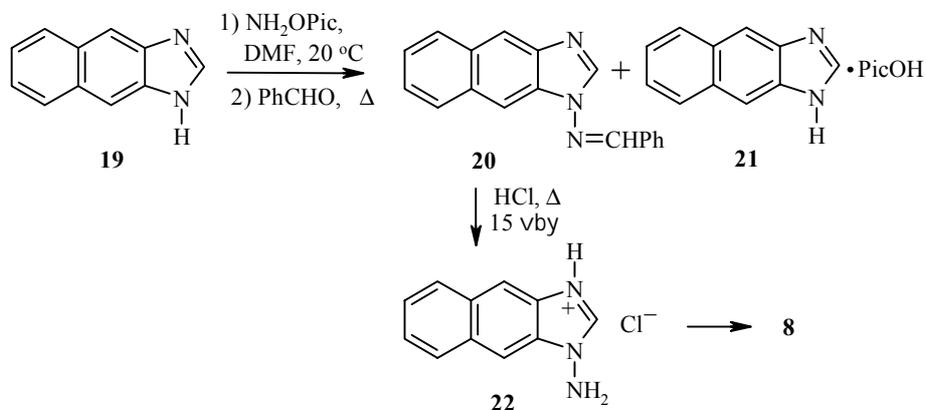
К сожалению, из-за плохой растворимости исходных имидазолов в водных и водно-спиртовых растворах щелочей провести их аминирование гидроксилламин-О-сульфокислотой не удалось. Поэтому в качестве аминирующего агента мы использовали менее доступный, но позволяющий работать в неводных средах, О-пикрилгидроксиламин [10]. Аминирование фенантро[9,10-*d*]имидазола (**12**) проводили в растворе ДМФА при комнатной температуре. В реакцию вводили двойной избыток исходного имидазола, так как половина его расходуется на образование пикрата **14**. Не выделяя амин, реакционную смесь обрабатывали бензальдегидом и образовавшееся основание Шиффа **13** очищали с помощью колоночной хроматографии. Выход его составил 37%. Гидролитическое расщепление азометина **13** при кипячении в конц. HCl привело к 1-аминофенантро[9,10-*d*]имидазолу (**11**) с выходом 94%.



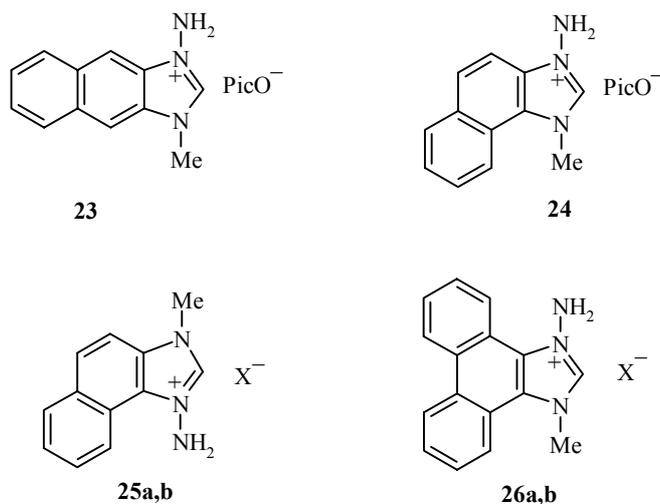
Аминирование нафто[1,2-*d*]имидазола (**15**) с последующим кипячением реакционной смеси с бензальдегидом приводит к образованию изомерных 1-бензилиденамино- (**17**) и 3-бензилиденаминонафто[1,2-*d*]имидазолов (**18**). Выход их составил 8 и 49%, соответственно, что очень близко к соотношению подобных изомеров при метилировании нафто[1,2-*d*]имидазола [11]. Гидролиз азометинов **17** и **18** протекает гладко и дает амины **10** и **9** с хорошим выходом.



Нафто[2,3-*d*]имидазол (**19**) аминируется *O*-пикрилгидроксиламином несколько хуже: выход азометина **20** не превышает 31%. Кипячение последнего в конц. HCl дает 1-аминонафто[2,3-*d*]имидазол (**8**).



*N*-Метильные производные имидазолов аминируются *O*-пикрилгидроксиламином при комнатной температуре в смеси хлороформа и ацетонитрила с образованием солей *N*-аминоимидазолия **23–26**, выход которых составил 84–99%.



**25, 26 a** X = PicO, **b** X = Cl

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полученных аминов позволяет высказать некоторые суждения об их предпочтительной конформации в растворе. Как видно из табл. 1, химические сдвиги протона 2-Н в основаниях **1, 8–11** (8.12–8.35 м. д.) и солях имидазолия **23–26** (9.61–9.87 м. д.) изменяются мало. Напротив, положение сигнала протонов группы  $\text{NH}_2$  варьируется в более широких пределах: от 6.13 для 1-аминобензимидазола до 6.69 и 6.75 м. д., соответственно, для 1-аминонафто[1,2-*d*]имидазола и 1-аминофенантро[9,10-*d*]имидазола. Особенно значительное смещение в слабое поле

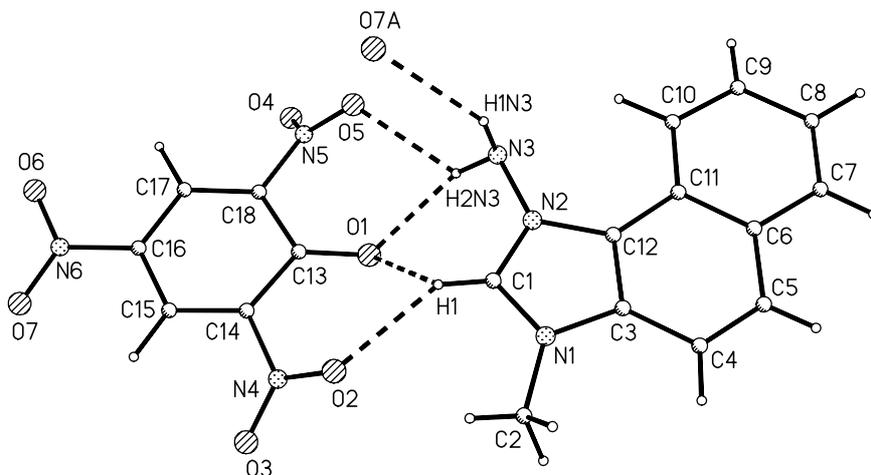
Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (J, Гц)*				
	N-CH <sub>3</sub>	N-NH <sub>2</sub>	H(2)	CH=N	Другие протоны
<b>1**</b>	–	6.13	8.07	–	–
<b>2**</b>	4.04	6.92	9.71	–	–
<b>8</b>	–	6.22	8.35	–	7.40 (2H, м, 6-, 7-H); 7.99 (1H, с, 9-H); 8.03 (2H, м, 5-, 8-H); 8.18 (1H, с, 4-H)
<b>9</b>	–	6.34	8.15	–	7.48 (1H, м, 8-H); 7.61 (1H, м, 7-H); 7.74 (2H, м, 6-, 9-H); 8.00 (1H, д, $J_{54} = 8.0$ , 5-H); 8.45 (1H, д, $J_{45} = 8.1$ , 4-H)
<b>10</b>	–	6.69	8.12	–	7.60 (4H, м, 6-, 7-, 8-, 9-H); 8.00 (1H, д, $J_{54} = 8.0$ , 5-H); 9.08 (1H, д, $J_{45} = 8.1$ , 4-H)
<b>11</b>	–	6.75	8.12	–	7.65 (4H, м, 5-, 6-, 9-, 10-H); 8.51 (1H, м, 11-H); 8.83 (2H, м, 7-, 8-H); 9.22 (1H, д, $J_{45} = 7.5$ , 4-H)
<b>13</b>	–	–	8.97	9.30	7.70 (7H, м, 3'-, 4'-, 5'-, 5-, 6-, 9-, 10-H); 8.09 (2H, м, 2'-, 6'-H); 8.59 (1H, м., 11-H); 8.88 (2H, м, 7-, 8-H); 9.09 (1H, м, 4-H)
<b>17</b>	–	–	8.53	8.87	7.52 (4H, м, 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H); 7.67 (1H, м, 4'-H); 7.84 (2H, м, 7-, 8-H); 7.96 (3H, м, 5-, 6-, 9-H); 8.66 (1H, д, $J_{45} = 8.1$ , 4-H)
<b>18</b>	–	–	9.07	9.30	7.58 (4H, м, 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H); 7.68 (1H, м, 4'-H); 7.95 (4H, м, 6-, 7-, 8-, 9-H); 8.21 (1H, д, $J_{54} = 8.2$ , 5-H); 8.51 (1H, д, $J_{45} = 8.1$ , 4-H)
<b>20</b>	–	–	8.56	8.89	7.46 (2H, м, 3'-, 5'-H); 7.52 (3H, м, 2'-, 4'-, 6'-H); 7.98 (4H, м, 5-, 6-, 7-, 8-H); 8.19 (1H, с, 9-H), 8.30 (1H, с, 4-H)
<b>23</b>	4.11	6.98	9.87	–	7.66 (2H, м, 6-, 7-H); 8.23 (2H, м, 5-, 8-H); 8.44 (1H, с, 4-H); 8.56 (1H, с, 3-H); 8.57 (2H, с, 3'-, 5'-H)
<b>24</b>	4.47	7.06	9.70	–	7.83 (2H, м, 7-, 8-H); 7.96 (1H, д, $J_{67} = 9.0$ , 6-H); 8.21 (1H, д, $J_{45} = 9.0$ , 5-H); 8.26 (1H, д, $J_{98} = 8.0$ , 9-H); 8.59 (2H, с, 3'-, 5'-H); 8.64 (1H, д, $J_{45} = 9.0$ , 4-H)
<b>25a</b>	4.14	7.38	9.61	–	7.79 (2H, м, 7-, 8-H); 8.10 (3H, м, 5-, 6-, 9-H); 8.56 (2H, с, 3'-, 5'-H); 9.12 (1H, д, $J_{45} = 8.1$ , 4-H)
<b>25b</b>	4.17	7.50	9.75	–	7.81 (2H, м, 6-, 7-H); 8.12 (2H, м, 8-, 9-H); 8.24 (1H, д, $J_{54} = 8.4$ , 5-H); 9.16 (1H, д, $J_{45} = 8.4$ , 4-H)
<b>26b</b>	4.50	7.48	9.67	–	7.87 (4H, м, 5-, 6-, 9-, 10-H); 8.63 (1H, м, 4-H); 9.02 (2H, м, 7-, 8-H), 9.35 (1H, м, 11-H)

\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **17** и **20**) и  $\text{DMSO-d}_6$  (остальные соединения).

\*\* Данные взяты из работы [3] и приведены для сравнения.

сигнала  $\delta\text{NH}_2$  в случае двух последних веществ на наш взгляд логично объяснить тем, что в них протоны  $\text{NH}_2$  испытывают влияние димагнитного поля со стороны сразу двух бензольных колец, в то время как для всех остальных аминов такое влияние оказывает лишь одно бензольное кольцо. Косвенно это свидетельствует в пользу реализации конформаций **1A**, поскольку в конформациях типа **1B** протоны группы  $\text{NH}_2$  если и накрываются магнитными силовыми линиями кольцевого тока, то несущественно. Нельзя впрочем исключить и подвижного равновесия между



Кристаллографическая нумерация атомов и молекулярная структура соединения **25a**

обоими формами с преобладанием формы **1A**. К сожалению, до сих пор нет сведений о величине барьера вращения аминогруппы в *N*-аминоазолах вокруг связи N–N, без чего трудно сделать однозначный выбор в пользу той или иной возможности. Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для полученных солей *N*-аминоимидазолия также можно интерпретировать в пользу преобладания в растворе конформаций **1A**.

К сожалению, нам не удалось вырастить кристаллы аминов **8–11**, подходящие для РСА. В то же время, такие кристаллы были получены для пикрата 1-амино-3-метилнафто[1,2-*d*]имидазолия (**25a**). На основании проведенного исследования (см. рис. 1 и табл. 2–5), можно сделать следующие выводы:

1. Нафтимидазольный фрагмент в соли **25a** практически плоский;
2. Атом азота *N*-аминогруппы находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (сумма валентных углов при аминном азоте  $324.4^\circ$ );
3. Впервые для солей *N*-аминоимидазолия в кристаллах соединения **25a** обнаружена конформация типа **1B**, стабилизированная водородными связями с пикрат-анионом (рис. 1). При этом один из протонов NH образует бифуркированную связь с *орто*-нитрогруппой и фенольным кислородом (это наиболее прочная ВС с расстоянием  $2.13 \text{ \AA}$ ), тогда как второй протон NH – с *пара*-нитрогруппой другого пикрат-аниона. Интересно, что вилочные водородные связи существуют также между атомом 2-Н имидазолиевого цикла и фенолятным кислородом и второй *орто*-нитрогруппой. Остается неясным, является ли реализация конформации **1B** для соли **25a** следствием невозможности существования формы **1A** из-за стерических препятствий со стороны атома 10-Н, или же это результат энергетически более выгодного образования катион-анионной пары? Существование пикрата 1-амино-3-метилбензимидазолия в твердом виде в форме **1A** [12] косвенно свидетельствует в пользу первого предположения.

Кристаллографические данные для соединения **25a**

Брутто-формула	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Молекулярный вес	426.35
Тип ячейки	Триклинная
Параметры ячейки	$a = 8.366(13) \text{ \AA}$ ; $\alpha = 78.04(9) \text{ град}$ . $b = 9.869(12) \text{ \AA}$ ; $\beta = 84.34(12) \text{ град}$ . $c = 11.355(12) \text{ \AA}$ ; $74.39(12) \text{ град}$ .
Объем ячейки, $\text{ \AA}^3$	882.4(19)
Z, рассчитанная плотность, $\text{ мг/м}^3$	2, 1.605
Коэффициент поглощения, $\text{ мм}^{-1}$	0.127
Размеры кристалла	$0.45 \times 0.30 \times 0.25$
Габитус и цвет	Робоздр, светло-желтый
Область $\theta$ , град.	1.84–30.21
Полнота (комплитность) полученных данных, %	98.8
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F_{\text{hkl}}^2$
Количество независимых отражений	5016 ( $R_{\text{int}} = 0.0262$ )
Число уточняемых параметров	336
Конечные R факторы (для 3241 отражения с $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0593$ , $wR_2 = 0.1467$
Конечные R факторы для всех независимых отражений	$R_1 = 0.0819$ , $wR_2 = 0.1613$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Bruker-250 (250 МГц), ИК спектры – на спектрометре Specord IR-75 в вазелиновом масле. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IV–V ст. акт. по Брокману, элюент хлороформ, проявление парами йода. Температуры плавления измеряли в запаянных стеклянных капиллярах на приборе ПТП и не корректировали.

Исходные соединения синтезировали по следующим методикам: О-пикрилгидроксиламин [10], фенантро[9,10-*d*]имидазол (**12**) [13], нафто[1,2-*d*]имидазол (**15**) [14], нафто[2,3-*d*]имидазол (**19**) [15], 1-метилнафто- и 3-метилнафто[1,2-*d*]имидазолы [11], 1-метилнафто[2,3-*d*]имидазол [16] и 1-метилфенантро[9,10-*d*]имидазол [17].

**Рентгеноструктурное исследование пикрата 1-амино-3-метилнафт[1,2-*d*]имидазолия (25a).** Светло-желтые кристаллы **25a** получены перекристаллизацией из метанольного раствора. Экспериментальный набор (10 319 отражений) получен на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD area detector при 110 К. Обработка данных проведена с помощью программ SAINT [18] и SADABS [19].

Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении; все атомы водорода также локализованы и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [20].

Структура депонирована в Кэмбриджском банке структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Centre), регистрационный номер CCDC 174548.

**N-Бензилиденаминоимидазолы** (общая методика). К раствору 3 ммоль соответствующего имидазола в 16 мл ДМФА при 20 °С прибавляют в течение 5 мин 0.363 г (1.5 ммоль) О-пикрилгидроксиламина в 20 мл ДМФА. Смесь перемешивают 1 ч, затем добавляют 0.3 мл (3 ммоль) бензальдегида и кипятят 1 ч. Растворитель отгоняют досуха под уменьшенным давлением, к остатку добавляют 7 мл СНCl<sub>3</sub> и отфильтровывают желтые кристаллы пикрата соответствующего гетероцикла.

Т а б л и ц а 3

**Координаты атомов и эквивалентные изотропные факторы ( $U_{\text{экв}}$ ),  
для атомов водорода изотропные ( $U_{\text{изо}}$ ) в молекуле 25a**

АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$
O(1)	0.2537(2)	0.7274(1)	-0.1365(1)	29(1)
O(2)	0.4819(2)	0.8881(2)	-0.1429(1)	39(1)
O(3)	0.5676(2)	0.8464(1)	0.0382(1)	32(1)
O(4)	-0.1328(2)	0.6256(1)	0.0300(1)	31(1)
O(5)	-0.0851(2)	0.7452(2)	-0.1472(1)	34(1)
O(6)	-0.1191(2)	0.9350(1)	0.3218(1)	31(1)
O(7)	0.1248(2)	0.9692(1)	0.3390(1)	29(1)
N(1)	0.5448(2)	0.7973(2)	-0.4373(1)	23(1)
N(2)	0.2999(2)	0.7520(2)	-0.4218(1)	22(1)
N(3)	0.1372(2)	0.7434(2)	-0.3765(2)	27(1)
N(4)	0.4593(2)	0.8596(2)	-0.0330(1)	27(1)
N(5)	-0.0667(2)	0.7119(2)	-0.0380(1)	24(1)
N(6)	0.0270(2)	0.9330(2)	0.2836(1)	23(1)
C(1)	0.4006(2)	0.8082(2)	-0.3732(2)	24(1)
C(2)	0.6862(2)	0.8448(2)	-0.4096(2)	29(1)
C(3)	0.5368(2)	0.7299(2)	-0.5319(2)	22(1)
C(4)	0.6584(2)	0.6920(2)	-0.6230(2)	25(1)
C(5)	0.6167(2)	0.6244(2)	-0.7031(2)	26(1)
C(6)	0.4573(2)	0.5919(2)	-0.6968(2)	24(1)
C(7)	0.4181(2)	0.5222(2)	-0.7833(2)	28(1)
C(8)	0.2673(2)	0.4915(2)	-0.7792(2)	30(1)
C(9)	0.1457(2)	0.5281(2)	-0.6867(2)	28(1)
C(10)	0.1783(2)	0.5943(2)	-0.6000(2)	25(1)
C(11)	0.3335(2)	0.6285(2)	-0.6041(1)	21(1)
C(12)	0.3818(2)	0.6997(2)	-0.5218(1)	20(1)
C(13)	0.2003(2)	0.7815(2)	-0.0460(2)	22(1)
C(14)	0.2946(2)	0.8465(2)	0.0162(1)	21(1)
C(15)	0.2421(2)	0.8930(2)	0.1224(2)	21(1)
C(16)	0.0835(2)	0.8850(2)	0.1728(1)	21(1)
C(17)	-0.0188(2)	0.8266(2)	0.1184(2)	21(1)
C(18)	0.0382(2)	0.97784(2)	0.0144(1)	21(1)
H(1)	0.3740(20)	0.8480(20)	-0.3048(17)	23(5)
H(2A)	0.7880(30)	0.7550(30)	-0.3890(20)	63(8)
H(2B)	0.7210(30)	0.9070(30)	-0.4780(20)	51(7)
H(2C)	0.6590(30)	0.8790(30)	-0.3430(20)	56(7)
H(1N3)	0.0690(30)	0.8280(30)	-0.3999(19)	37(6)
H(2N3)	0.1420(30)	0.7210(30)	-0.2950(20)	47(7)
H(4)	0.7650(30)	0.7170(20)	-0.6226(17)	32(5)
H(5)	0.6960(30)	0.5930(20)	-0.7627(19)	36(6)
H(7)	0.5030(30)	0.4980(20)	-0.8470(20)	40(6)
H(8)	0.2380(30)	0.4450(20)	-0.8461(18)	33(5)
H(9)	0.0410(30)	0.5060(20)	-0.6813(18)	30(5)
H(10)	0.0920(30)	0.6190(20)	-0.5309(19)	32(5)
H(15)	0.3190(20)	0.9360(19)	0.1635(16)	20(4)
H(17)	-0.1380(30)	0.8220(20)	0.1601(18)	32(5)

Некоторые длины связей (*l*) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле 25a

Связь	<i>l</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
O(1)–C(13)	1.244(2)	O(4)–N(5)–C(18)	118.16(16)
O(2)–N(4)	1.229(2)	O(7)–N(6)–O(6)	122.64(17)
O(3)–N(4)	1.236(3)	O(7)–N(6)–C(16)	118.96(17)
O(4)–N(5)	1.234(2)	O(6)–N(6)–C(16)	118.40(17)
O(5)–N(5)	1.230(2)	N(1)–C(1)–N(2)	110.25(18)
O(6)–N(6)	1.252(3)	N(1)–C(1)–H(1)	124.9(12)
O(7)–N(6)	1.243(2)	N(2)–C(1)–H(1)	124.9(12)
N(1)–C(1)	1.336(3)	N(1)–C(3)–C(12)	107.55(18)
N(1)–C(3)	1.391(3)	N(1)–C(3)–C(4)	129.24(17)
N(1)–C(2)	1.467(3)	N(2)–C(12)–C(3)	105.86(17)
N(2)–C(1)	1.338(3)	N(2)–C(12)–C(11)	131.96(16)
N(2)–C(12)	1.387(3)	O(1)–C(13)–C(14)	124.25(17)
N(2)–N(3)	1.425(3)	O(1)–C(13)–C(18)	123.52(18)
N(3)–H(1N3)	0.88(2)	C(14)–C(13)–C(18)	112.12(17)
N(3)–H(2N3)	0.91(3)	C(15)–C(14)–C(13)	124.09(17)
N(4)–C(14)	1.463(3)	C(15)–C(14)–N(4)	116.58(17)
N(5)–C(18)	1.459(3)	C(13)–C(14)–N(4)	119.29(17)
N(6)–C(16)	1.428(3)	C(14)–C(15)–C(16)	118.97(18)
C(1)–H(1)	0.92(2)	C(17)–C(16)–N(6)	118.96(17)
C(3)–C(12)	1.396(3)	C(15)–C(16)–N(6)	119.67(17)
C(3)–C(4)	1.412(3)	C(17)–C(18)–N(5)	117.54(17)
C(4)–C(5)	1.354(3)	C(17)–C(18)–C(13)	125.10(17)
C(5)–C(6)	1.445(3)	N(5)–C(18)–C(13)	117.29(17)
C(6)–C(7)	1.419(3)	C(1)–N(1)–C(3)	107.55(17)
C(6)–C(11)	1.432(3)	C(1)–N(1)–C(2)	125.59(18)
C(7)–C(8)	1.369(3)	C(3)–N(1)–C(2)	126.83(17)
C(8)–C(9)	1.420(3)	C(1)–N(2)–C(12)	108.78(17)
C(9)–C(10)	1.373(3)	C(1)–N(2)–N(3)	125.69(17)
C(10)–C(11)	1.421(3)	C(12)–N(2)–N(3)	125.51(16)
C(11)–C(12)	1.425(3)	N(2)–N(3)–H(1N3)	107.5(14)
C(13)–C(14)	1.450(3)	N(2)–N(3)–H(2N3)	105.9(15)
C(13)–C(18)	1.463(3)	H(1N3)–N(3)–H(2N3)	111(2)
C(14)–C(15)	1.369(3)	O(2)–N(4)–O(3)	123.03(18)
C(15)–C(16)	1.408(3)	O(2)–N(4)–C(14)	118.54(18)
C(15)–H(15)	1.049(19)	O(3)–N(4)–C(14)	118.38(17)
C(16)–C(17)	1.401(3)	O(5)–N(5)–O(4)	123.49(17)
C(17)–C(18)	1.360(3)	O(5)–N(5)–C(18)	118.35(16)

Т а б л и ц а 5

Водородные связи для соединения 25a

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	$\angle$ DHA, град.	D...A, Å
N3–H1N3...O7 [–x, –y+2, –z]	0.88(2)	2.39(3)	146(2)	3.162(4)
N3–H2N3...O1	0.91(3)	2.13(3)	149(2)	2.943(4)
N3–H2N3...O5	0.91(3)	2.41(3)	128(2)	3.047(5)
C1–H1...O1	0.92(2)	2.33(2)	119(1)	2.891(4)
C1–H1...O2	0.92(2)	2.27(2)	144(2)	3.068(4)
O5...H2N3...O1	76.3(8)			2.805(3)
O1...H1...O2	74.3(6)			2.778(3)
H2N3...O1...H1	70.0(8)			

Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		
		C	H	N
<b>8</b>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	<u>72.00</u>	<u>4.90</u>	<u>22.70</u>
		72.11	4.95	22.93
<b>9</b>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	<u>72.22</u>	<u>4.98</u>	<u>22.85</u>
		72.11	4.95	22.93
<b>10</b>	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	<u>72.25</u>	<u>4.87</u>	<u>22.99</u>
		72.11	4.95	22.93
<b>11</b>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	<u>77.02</u>	<u>4.77</u>	<u>18.24</u>
		77.23	4.75	18.01
<b>13</b>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	<u>82.07</u>	<u>4.81</u>	<u>13.25</u>
		82.22	4.70	13.07
<b>17</b>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	<u>79.51</u>	<u>4.79</u>	<u>15.40</u>
		79.68	4.82	15.49
<b>18</b>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	<u>79.51</u>	<u>4.79</u>	<u>15.40</u>
		79.68	4.82	15.49
<b>20</b>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	<u>79.63</u>	<u>4.72</u>	<u>15.30</u>
		79.68	4.82	15.49
<b>23</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	<u>50.78</u>	<u>3.20</u>	<u>26.42</u>
		50.71	3.31	26.26
<b>24</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	<u>50.58</u>	<u>3.42</u>	<u>26.39</u>
		50.71	3.31	26.26
<b>25a</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	<u>50.63</u>	<u>3.40</u>	<u>26.14</u>
		50.71	3.31	26.26
<b>26a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	<u>55.41</u>	<u>3.13</u>	<u>17.84</u>
		55.47	3.39	17.64
<b>25b*</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub>	<u>61.42</u>	<u>5.03</u>	<u>17.77</u>
		61.67	5.18	17.98
<b>26b**</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub>	<u>67.65</u>	<u>4.87</u>	<u>14.69</u>
		67.72	4.97	14.81

\* Найдено, %: Cl 15.30. Вычислено, %: Cl 15.17.

\*\* Найдено, %: Cl 12.28. Вычислено, %: Cl 12.49.

**Пикрат фенантро[9,10-*d*]имидазола (14)** – желтые иглы с т. пл. 305–308 °С (из ДМФА–бутанол, 3:1). Выход 0.55 г (82%).

**Пикрат нафто[1,2-*d*]имидазола (16)** – желтые иглы с т. пл. 210 °С (из этанола). Выход 0.298 г (50%).

**Пикрат нафто[2,3-*d*]имидазола (21)** – желтые иглы с т. пл. 145–148 °С (из этанола). Выход 0.297 г (50%).

Хлороформный раствор хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент хлороформ (в случае соединения **13** – смесь CHCl<sub>3</sub>–EtOH, 3:1).

**1-Бензилиденаминофенантро[9,10-*d*]имидазол (13)**. Собирают фракцию с *R<sub>f</sub>* 0.7. Светло-коричневые кристаллы с т. пл. 300–302 °С (из ДМФА–бутанол, 3:1). Выход 0.178 г (37%).

**1- и 3-Бензилиденаминонафто[1,2-*d*]имидазолы (17, 18)**. Пропуская через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хлороформный раствор, собирают две фракции: первая (*R<sub>f</sub>* 0.74) – соединение **17**. Бесцветные кристаллы с т. пл. 189–191 °С (из бутанола). Выход 0.2 г (49%). Вторая фракция (*R<sub>f</sub>* 0.7) – соединение **18**. Бесцветные кристаллы с т. пл. 198–200 °С (из бутанола). Выход 0.033 г (8%).

**1-Бензилиденаминонафто[2,3-*d*]имидазол (20)**. Собирают фракцию с *R<sub>f</sub>* 0.6. Светло-коричневые кристаллы с т. пл. 140 °С (из смеси вода–этанол, 1:1). Выход 0.126 г (31%).

**N-Аминоимидазолы** (общая методика). Суспензию 0.5 ммоль соответствующего азометина в 10 мл конц. HCl кипятят 1 ч 30 мин. Добавляют активированный уголь и кипятят еще 5 мин. После отделения угля фильтрат нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до pH 8–9. Осадок основания отфильтровывают, промывают 1–2 мл воды.

**1-Аминонафто[2,3-*d*]имидазол (8)**. Выход 0.046 г (50%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 167–170 °С (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3100, 3150 ( $\text{NH}_2$ ).

**3-Аминонафто[1,2-*d*]имидазол (9)**. Выход 0.055 г (60%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 185–187 °С (из смеси бензол–этанол, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3359, 3106 ( $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183 (100)  $[\text{M}]^+$ , 168 (23)  $[\text{M}^+-\text{NH}]$ , 155 (37)  $[\text{M}^+-\text{N}_2]$ , 140 (26)  $[\text{M}^+-\text{HCN}-\text{NH}_2]$ , 128 (16), 113 (12), 101 (7), 77 (6), 59 (6), 44 (23).

**1-Аминонафто[1,2-*d*]имидазол (10)**. Выход 0.07 г (77%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 225–227 °С (из бутанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3332, 3146 ( $\text{NH}_2$ ).

**1-Аминофенантро[9,10-*d*]имидазол (11)**. Выход 0.11 г (94%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 280–283 °С (из смеси ДМФА–бутанол, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3293, 3106 ( $\text{NH}_2$ ).

**Хлорид 1-аминонафто[2,3-*d*]имидазолия (22)**. Суспензию 0.054 г (0.2 ммоль) соединения **20** в 3 мл конц. HCl кипятят 15 мин. Упаривают досуха на кипящей водяной бане. Получают темно-зеленые кристаллы хлорида **22**, выход 0.033 г (75%). Т. пл. 120–122 °С (из смеси этанол–бензол, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3386, 3186 ( $\text{NH}_2$ ), 2700 ( $\text{NH}^+$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183 (100)  $[\text{M}^+-\text{HCl}]$ , 168 (40)  $[\text{M}^+-\text{HCl}-\text{NH}]$ , 155 (50)  $[\text{M}^+-\text{HCl}-\text{N}_2]$ , 140 (63), 127 (39), 113 (22), 101 (11), 77 (16), 44 (15).

**Пикраты N-амино-N'-метилимидазолия** (общая методика). К раствору 1 ммоль соответствующего N-метилимидазола в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  при перемешивании добавляют раствор 0.268 г (1.1 ммоль) О-пикрилгидроксиламина в 3 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Смесь перемешивают 2 ч. Желтый осадок соединений **27–30** отфильтровывают, промывают 5 мл  $\text{CHCl}_3$  и кристаллизуют из смеси ДМФА–бутанол, 3:1.

**Пикрат 1-амино-3-метилнафто[2,3-*d*]имидазолия (23)**. Выход 0.422 г (99%). Желтые кристаллы с т. пл. 228–229 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3359, 3239 ( $\text{NH}_2$ ).

**Пикрат 3-амино-1-метилнафто[1,2-*d*]имидазолия (24)**. Выход 0.383 г (90%). Желтые кристаллы с т. пл. 225–226 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3333, 3173 ( $\text{NH}_2$ ).

**Пикрат 1-амино-3-метилнафто[1,2-*d*]имидазолия (25а)**. Выход 0.388 г (91%). Желтые кристаллы с т. пл. 210–213 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3332, 3186 ( $\text{NH}_2$ ).

**Пикрат 1-амино-3-метилфенантро[9,10-*d*]имидазолия (26а)**. Выход 0.4 г (84%). Желтые кристаллы с т. пл. 225–227 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3352, 3186 ( $\text{NH}_2$ ).

**Хлориды N-амино-N'-метилимидазолия** (общая методика). Суспензию 0.3 ммоль соединений **25а**, **26а** в 2 мл конц. HCl упаривают на кипящей водяной бане. Остаток обрабатывают эфиром (3 × 10 мл), каждый раз отфильтровывая нерастворившийся осадок хлорида **25б**, **26б**. Получают 0.035 г (50%) хлорида **1-амино-3-метилнафто[1,2-*d*]имидазолия (25б)**, бесцветные кристаллы с т. пл. 244–245 °С (из смеси ДМФА–бутанол, 3:1) или 0.043 г (50%) хлорида **1-амино-3-метилфенантро[9,10-*d*]имидазолия (26б)**, бесцветные кристаллы с т. пл. 254–255 °С (из смеси ДМФА–бутанол, 3:1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. V. Kuzmenko, A. F. Pozharskii, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **53**, 85 (1992).
2. C. Foces-Foces, F. N. Cano, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. Catalan, F. Fabero, A. Fruchier, J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 237 (1990).
3. A. F. Pozarskii, V. V. Kuz' menko, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 841 (1994).
4. В. В. Кузьменко, Т. А. Кузьменко, Г. Г. Александров, А. Ф. Пожарский, А. В. Гулевская, *ХГС*, 836 (1987).
5. А. Ф. Пожарский, О. В. Крышталюк, Г. Г. Александров, В. В. Кузьменко, *ХГС*, 103 (1995).
6. С. Б. Булгаревич, Н. А. Иванова, В. В. Кузьменко, Д. Я. Мовшович, А. Ф. Пожарский, *ЖОХ*, **65**, 1168 (1995).

7. Т. А. Кузьменко, В. В. Кузьменко, А. Ф. Пожарский, О. В. Крышталюк, Г. Г. Александров, *XГС*, 205 (1992).
8. L. Salazar, M. Espada, D. Sanz, R. M. Claramunt, J. Elguero, S. Garcia-Granga, M. R. Diaz, F. Gomez-Beltran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 377 (1993).
9. А. Ф. Позхарский, О. В. Дьябло, А. В. Беляев, З. А. Старикова, А. И. Яновский, *Tetrahedron*, **54**, 9677 (1998).
10. J. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii, M. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **38**, 1239 (1973).
11. А. И. Беляшова, Н. Н. Зацепина, Е. Н. Малышева, А. Ф. Пожарский, Л. П. Смирнова, И. Ф. Тупицин, *XГС*, 1544 (1977).
12. R. M. Claramunt, D. Sanz, J. Catalan, F. Fabero, N. A. Garcia, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1687 (1993).
13. E. A. Steck, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 2567 (1942).
14. А. Ф. Пожарский, В. Н. Анисимова, Е. Б. Цупак, *Практические работы по химии гетероциклов*, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1988, 86.
15. А. Ф. Пожарский, Е. Н. Малышева, *XГС*, 103 (1970).
16. N. J. Leonard, A. M. Nyson, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1961 (1949).
17. E. A. Steck, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 771 (1946).
18. Bruker (1998a) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program v. 6.01, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
19. G. M. Sheldrick (1998a), *SADABS* v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
20. G. M. Sheldrick (1998b), *SHELXTL* v. 5.10, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: ODyablo@chimfak.rsu.ru

Поступило в редакцию 13.12.2001

<sup>a</sup>Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова,  
Москва 117813, Россия