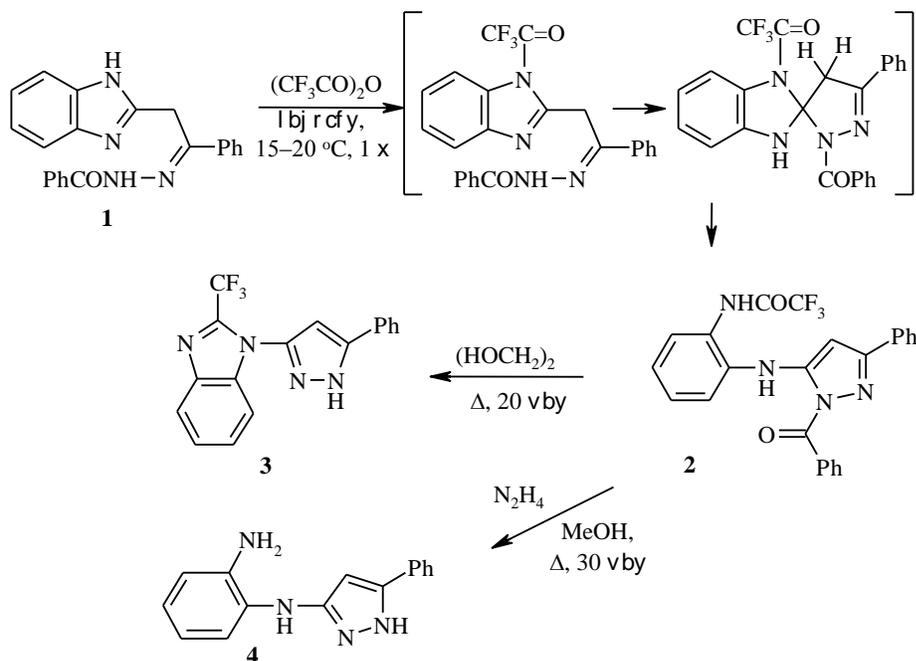


РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПРИ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАНИИ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА 2-ФЕНАЦИЛ-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛА

Ключевые слова: бензимидазолы, гидразоны, пиразолы, трифторуксус-ный ангидрид, рециклизация.

Ранее мы показали, что ацилирование арилгидразонов 2-фенацил-1Н-бенз-имидазола ароилхлоридами направляется по атому азота гетерокольца и со-провождается рециклизацией с образованием 1-арил-5-(2-ациламиноанили-но)пиразолов [1]. Структурный аналог упомянутых арилгидразонов – бен-зоилгидразон **1** – реагирует с ароилхлоридами, по нашим данным, не избира-тельно, с образованием трудноразделимых смесей продуктов. Однако его взаимодей-ствие с трифторуксусным ангидридом имеет препаративную значи-мость – протекает рециклизация с образованием 1-бензоил-5-[(2-трифтораце-тиламино)анилино]-3-фенилпиразола (**2**). Процесс не осложняется ацилотро-пией в пиразольном кольце, характерной, по данным [2], для 1-бензоил-5-ани-линопиразолов.



Необходимым условием рециклизации является внутримолекулярное присоединение бензоиламиногруппы – малореакционноспособного нук-леофила – к бензимидазольной связи $C=N$. Электрофильность связи $C=N$, очевидно, возрастает до достаточного уровня после введения в положение 1 мощного акцептора электронов – трифторацетильной группы.

Строение продукта **2** подтверждается двумя превращениями. При кипячении в этиленгликоле происходят алкоголиз бензоильной группы и внутримолекулярная циклоконденсация с образованием 1-(3-пиразолил)-2-трифторметилбензимидазола **3**. Гидразинолиз снимает бензоильную, а также трифторацетильную группы и приводит к описанному [3] анили-нопиразолу **4**. Спектральные параметры полученных соединений соот-ветствуют известным для их структурных аналогов [1, 2, 4] и данным [3].

1-Бензоил-5-[(2-трифторацетиламино)анилино]-3-фенилпиразол (2). К раствору 5 ммоль соединения **1** в 2.5 мл безводного диоксана прибавляют 6 ммоль трифторуксусного ангидрида. Смесь перемешивают 2–3 мин до гомогенности и оставляют на 1 ч при 15–20 °С. Прибавляют при перемешивании по 2.5 мл 2-пропанола и воды. Через 20 мин осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Выход 1.30 г (58%). Желтые кристаллы, т. пл. 161–162 °С (из смеси 2-пропанол–этилацетат, 3 : 1). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1670, 1695 ($C=O$), 3285 ($N-H$). Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $DMCO-d_6$, TMS), δ , м. д. (J , Гц): 6.70 (1H, с, 4-H); 7.20 (1H, т, $J = 7.2$, 4-H 1,2- C_6H_4); 7.40–7.50 (5H, м, m - и n -протоны Ph + 5- и 6-H 1,2- C_6H_4); 7.60 (2H, т, $J = 7.8$, m -протоны COPh); 7.71 (1H, т, $J = 7.8$, n -протон COPh); 7.78 (1H, д, $J = 7.2$, 3-H 1,2- C_6H_4); 7.88–7.90 (2H, м, o -протоны COPh); 8.10 (2H, д, o -протоны COPh); 9.51 (1H, с, NHHet); 11.33 (1H, с, NHCO). Найдено, %: C 64.12; H 3.97; F 12.79; N 12.38. $C_{24}H_{17}F_3N_4O_2$. Вычислено, %: C 64.00; H 3.80; F 12.65; N 12.44.

2-Трифторметил-1-(5-фенилпиразол-3-ил)-1Н-бензимидазол (3). Раствор 2 ммоль соединения **2** в 2 мл этиленгликоля кипятят 20 мин. Прибавляют по 0.5 мл 2-пропанола и воды и перемешивают до начала кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, промывают смесью вода–2-пропанол, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 7.16 (1H, с, 4'-H); 7.42–7.56 (6H, м, 4-, 5-, 6-H + *n*- и *m*-протоны Ph); 7.87 (2H, д, J = 7.5, *o*-протоны Ph); 7.96 (1H, д, J = 6.3, 7-H); 13.96 (1H, с, NH). Найдено, %: C 62.32; H 3.47; F 17.28; N 16.95. C₁₇H₁₁F₃N₄. Вычислено, %: C 62.20; H 3.38; F 17.36; N 17.07.

3-(2-Аминоанилино)-5-фенилпиразол (4). Раствор 2 ммоль соединения **2** и 18 ммоль 80% гидразингидрата в 2 мл метанола кипятят 30 мин. Раствор упаривают на 1/2 объема, прибавляют равный объем воды и перемешивают. После остывания осадок отфильтровывают, промывают смесью вода–метанол, 1 : 1. Выход 0.48 г (96%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 135–136.5 °С (т. пл. 142–144 °С [3]). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 4.78 (2H, ш. с, NH₂); 6.21 (1H, с, 4-H); 6.53 (1H, т, J = 7.8, 5-H 1,2-C₆H₄); 6.61–6.68 (2H, м, 3- и 4-H 1,2-C₆H₄); 6.12 (1H, с, NHHet); 7.30–7.45 (4H, м, *n*- и *m*-протоны Ph + 6-H 1,2-C₆H₄); 7.72 (2H, д, J = 7.8, *o*-протоны Ph); 12.38 (1H, ш. с, 1-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, **33**, 116 (1997).
2. И. Б. Дзвинчук, С. А. Карташов, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ХГС*, 703 (2002).
3. E. M. Essasi, M. Salem, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **94**, 755 (1985).
4. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, Э. Б. Русанов, А. Н. Чернега, М. О. Лозинский, *ЖОХ*, **69**, 856 (1999).

И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский

*Институт органической химии НАН
Украины, Киев 02094
e-mail: iochkiev@ukrpack.net*

Поступило в редакцию 13.01.2003