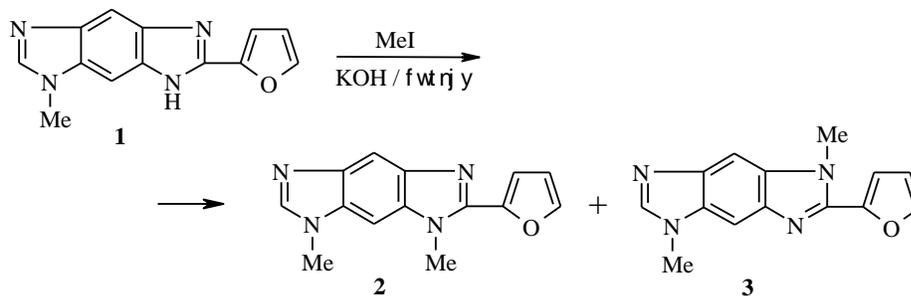


СИНТЕЗ И ПРОДУКТЫ МЕТИЛИРОВАНИЯ
2-(2-ФУРИЛ)ИМИДАЗО[4,5-*f*]БЕНЗИМИДАЗОЛА

Ключевые слова: 5,6-диаминобензимидазол, диацетат меди, имидазо-[4,5-*f*]бензимидазол, иодистый метил, 2-(2-фурил)имидазо[4,5-*f*]бензимидазол, метилирование.

В литературе практически отсутствуют данные о фурилзамещенных имидазо[4,5-*f*]бензимидазола, что обусловлено, на наш взгляд, непригодностью наиболее часто применяемого для синтеза различных гетарилбенз-имидазолов метода Вайденхагена для получения фурилимидазо[4,5-*f*]бензимидазола [1]. Последнее может быть связано с тем, что исходный 5,6-диаминобензимидазол в условиях реакции дает прочный комплекс с диацетатом или сульфатом меди, в результате чего не происходит образование медной соли целевого продукта. Данная проблема успешно нами решена введением в реакцию 1-метил-5,6-диаминобензимидазола, который был получен метилированием 5,6-динитробензимидазола иодистым метилом в системе КОН–метилпирролидон с последующим восстановлением продукта метилирования оловом в соляной кислоте. Реакция синтезированного диамина с фурфуролом в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ идет достаточно гладко.

Это позволило впервые получить 2-(2-фурил)-7-метил-1Н-имидазо[4,5-*f*]бензимидазол (**1**). Последний был подвергнут метилированию в системе КОН–ацетон [2]. Продукт метилирования, по данным спектра ЯМР ^1H , оказался смесью двух изомеров в соотношении ~1:1.



Методом колоночной хроматографии изомеры **2** и **3** удалось разделить. Их строение установлено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Строение соединения **2** как 1,7-диметилзамещенного подтверждается тем, что синглетный сигнал ароматического протона в положении 4 находится в значительно более слабом поле, чем сигнал протона в положении 8. Это несомненно связано с влиянием на первый пиридиновых атомов азота, а на второй – метильных групп. Аналогичные сигналы в спектре соединения **3**, как и следовало ожидать, очень мало различаются между собой по химическим сдвигам.

2-(2-Фурил)-7-метил-1Н-имидазо[4,5-*f*]бензимидазол (1). Смесь 6.48 г (40 ммоль) 5,6-диамино-1-метилбензимидазола в 75 мл изопропилового спирта, 16 г (80 ммоль) ацетата меди в 200 мл воды и 3.84 г (40 ммоль) фурфурола нагревают 2 ч при 80–90 °С. Реакционную массу охлаждают, осадок медной соли отделяют, суспендируют в 150 мл изопропилового спирта и через суспензию пропускают в течение 1 ч сероводород. Отфильтровывают сульфид меди, фильтрат упаривают вдвое, остаток разбавляют водой. Выход 4.95 г (52%). Т. пл. 303–304 °С (из спирта). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.87 (3H, с, N–CH₃); 6.65 (1H, уш. с, 4'-H); 7.15 (1H, уш. с, 3'-H); 7.57 (1H, уш. с, 5'-H); 7.70 (1H, с, 8-Ar); 7.80 (1H, с, 4-Ar); 8.10 (1H, с, 2-H). Найдено, %: С 65.22; Н 4.09; N 23.17. C₁₃H₁₀N₄O. Вычислено, %: С 65.64; Н 4.31; N 23.52.

2-(2-Фурил)-1,7-диметилимидазо[4,5-*f*]бензимидазол (2) и 2-(2'-фурил)-1,5-диметил-имидазо[4,5-*f*]бензимидазол (3). К раствору 2.38 г (10 ммоль) соединения **1** в 10 мл ацетона в присутствии 0.62 г (11 ммоль) КОН в порошке при 15–20 °С и интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 1.56 г (11 ммоль) иодистого метила. Смесь перемешивают 2 ч, выливают в 100 мл воды и экстрагируют продукт реакции хлороформом (2 × 50 мл). Хлороформ упаривают до 20 мл, сушат Na₂SO₄ и после удаления растворителя получают 2.07 г (82%) смеси изомеров. Хроматографией на колонке (10 см, *d* 3.5 см) с 60 г Al₂O₃ II ст. акт. по Брокману, элюент CHCl₃, выделяют соединения **2** и **3**.

Изомер 2. Выход 0.97 г (38%). Т. пл. 260–261 °С (из метанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.86 (3H, с, N–CH₃); 4.07 (3H, с, N–CH₃); 6.60 (1H, м, 4'-H); 7.15 (1H, с, 8-NAr); 7.18 (1H, д, *J* = 3.3, 3'-H); 7.62 (1H, д, *J* = 2.2, 5'-H); 7.87 (1H, с, 6-H); 8.15 (1H, с, 4-NAr). Найдено, %: С 66.87; Н 5.03; N 22.47. C₁₄H₁₂N₄O. Вычислено, %: С 66.65; Н 4.79; N 22.21

Изомер 3. Выход 0.81 г (32%). Т. пл. 80–81 °С (из метанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.86 (3H, с, N–CH₃); 4.10 (3H, с, N–CH₃); 6.60 (1H, м, 4'-H); 7.18 (1H, д, *J* = 3.5, 3'-H); 7.62 (1H, д, *J* = 2.2, 5'-H); 7.65 (1H, с, 8-NAr); 7.68

(1H, с, 4-HAr); 7.88 (1H, с, 6-H). Найдено, %: N 22.15. C₁₄H₁₂N₄O. Вычислено, %: N 22.21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Weidenhagen, *Ber.*, 2263 (1936).
2. Y. Kikugawa, *Synthesis*, 124 (1981).

А. А. Ачкасова, Л. Н. Максимова, М. М. Ельчанинов, Б. С. Лукьянов

*Южно-Российский государственный
технический университет (НПИ),
Новочеркасск 346428
e-mail: fkoh@novoch.ru*

Поступило в редакцию 08.10.2002
