

Н. Ю. Горобец, В. В. Абакумов

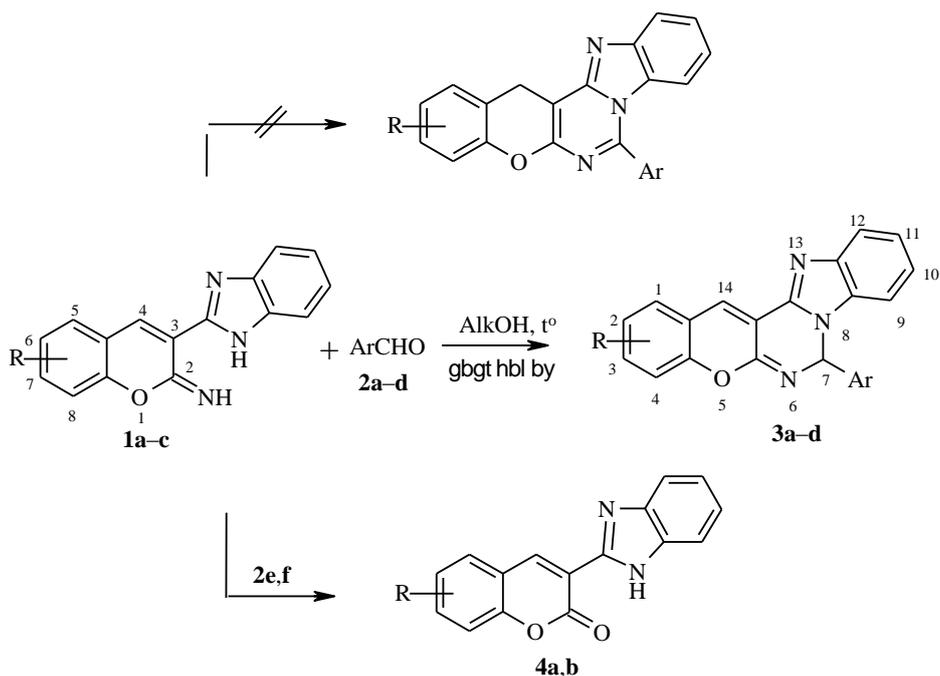
3-(БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-2)-2-ИМИНОКУМАРИНЫ В РЕАКЦИЯХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Взаимодействие 3-(бензимидазолил-2)-2-иминокумаринов с ароматическими альдегидами в присутствии пиперидина приводит к соответствующим 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидинам. 3-Диэтиламинопроизводные этого ряда эффективно флуоресцируют в спиртовых растворах.

Ключевые слова: 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидин, ароматический альдегид, 3-(бензимидазолил-2)-2-иминокумарины, пиперидин, флуоресценция.

Спектрально-люминесцентные свойства производных 3-(бензимидазолил-2)-2-иминокумаринов **1** в последнее время привлекают внимание исследователей [1]. С целью модификации структуры этих соединений мы исследовали их взаимодействие с ароматическими альдегидами **2**. Известно, что подобные реакции могут приводить к различным соединениям [2, 3]. Мы обнаружили, что при взаимодействии 3-бензимидазолил-2-иминокумаринов **1a–c** с избытком ароматических альдегидов **2a–d** в присутствии каталитических количеств пиперидина образуются только 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины **3a–d** с хорошими выходами.

Скорость реакции существенно зависит от природы заместителей в иминокумариновом цикле и в альдегиде. Наиболее легко взаимодействует 7-диэтиламино-2-иминокумарин (**1c**) с 5-метоксисалициловым альдегидом (**2c**), в этом случае реакция полностью проходит за 30 мин в кипящем пропаноле с образованием соединения **3d**. Образование соединений **3b** и **3c** из кумарина **1c** и *n*-хлорбензальдегида (**2a**) и анисового альдегида **2b**, соответственно, уже требует продления времени реакции до 6 ч. А реакция соединения **1a** с альдегидом **2d**, приводящая к образованию соединения **3a**, завершается за 36 ч кипячения в бутаноле. Подобная реакция идет и для алифатических альдегидов, но соответствующие соединения пока не удалось выделить в чистом виде. В то же время, взаимодействие 2-иминокумаринов **1a** и **1c** с *n*-нитробензальдегидом **2f** и *n*-бромбензальдегидом **2e**, соответственно, приводит лишь к гидролизу иминогруппы.



1 a R = H; **b** R = 6-MeO; **c** R = 7-NEt₂; **2 a** Ar = *p*-ClC₆H₄; **b** Ar = *p*-MeOC₆H₄;
c Ar = 2-OH-5-MeOC₆H₃; **d** Ar = *p*-Me₂NC₆H₄; **e** Ar = *p*-BrC₆H₄; **f** Ar = *p*-NO₂C₆H₄; **3 a** R = H;
b-d R = 3-NEt₂; **a** Ar = *p*-Me₂NC₆H₄; **b** Ar = *p*-ClC₆H₄; **c** Ar = *p*-MeOC₆H₄;
d Ar = 2-OH-5-MeOC₆H₃; **4 a** R = H; **b** R = 6-MeO

Этанольные растворы соединений **3b-d**, содержащих 3-диэтиламиногруппу, флуоресцируют при λ_{max} 502 (**3b**), 501 (**3c**) и 505 нм (**3d**) с квантовым выходом флуоресценции, близким к 100 %. В электронных спектрах поглощения полученных соединений длинноволновая полоса имеет ярко выраженную колебательную структуру. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a-d** синглет метинового протона в положении 7 (7.3 м. д.) четко проявляется только в случае соединения **3d**, в остальных случаях этот синглет перекрывается мультиплетами ароматических протонов.

Таким образом, синтезированные 7-арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-*c*]-бензопирано[3,2-*e*]пиримидины, содержащие группу 3-NEt₂, представляют интерес для дальнейшего изучения в качестве люминесцентных красителей.

Т а б л и ц а 1

Время реакции, константы и выходы соединений 3a-d

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., °С	Время реакции, ч	Выход, %
3a	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O	14.35 14.28	269–270	36	80
3b	C ₂₇ H ₂₃ ClN ₄ O	12.26 12.31	276–278	6	65
3c	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₂	12.34 12.44	260–261	6	60
3d	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₃	12.10 12.01	271–272	0.5	85

Спектральные характеристики соединений **3a–d**

Соединение	УФ спектр, λ_{\max} , нм, (ϵ)	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
		C=C	C=N	C-H	
3a	213 (57000), 255 (23300), 385 (24500)	1600, 1616	1668	2804, 2884, 3056	8.3 (1H, с, 14-H); 7.8–7.6 (2H, м, 1-, 10-H); 7.5 (1H, т, 11-H); 7.3–7.0 (8H, м, 2-, 3-, 4-, 7-, 9-, 12-H, 2-, 6- H_{Ar}); 6.6 (2H, д, 3-, 5- H_{Ar}); 2.8 (6H, с, NMe_2)
3b	217 (56000), 295 (11700), 443 (57500)	1608	1676	2876, 2932, 3056	8.1 (1H, с, 14-H); 7.6 (1H, д, 12-H); 7.5 (1H, д, 9-H); 7.4–7.3 (5H, м, 1-, 7-, 10-H, 2-, 6- H_{Ar}); 7.2 (1H, м, 11-H); 7.1 (2H, д, 3-, 5- H_{Ar}); 6.6 (1H, д, 2-H); 6.5 (1H, с, 4-H); 3.4 (4H, к, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.1 (6H, т, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)
3c	218 (55100), 297 (11200), 444 (58000)	1624	1676	2840, 2972, 3056	8.1 (1H, с, 14-H); 7.6 (1H, д, 12-H); 7.5 (1H, д, 9-H); 7.3–7.0 (6H, м, 1-, 7-, 10-, 11-H, 2-, 6- H_{Ar}); 6.9 (2H, д, 3-, 5- H_{Ar}); 6.6 (1H, д, 2-H); 6.4 (1H, с, 4-H); 3.7 (3H, с, OMe); 3.4 (4H, к, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.1 (6H, т, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)
3d	213 (53100), 298 (14000), 440 (51000)	1608, 1628	1676	2876, 2976	9.3 (1H, с, OH); 8.1 (1H, с, 14-H); 7.6 (1H, д, 12-H); 7.5 (1H, д, 9-H); 7.3 (1H, с, 7-H); 7.2–7.0 (3H, м, 1-, 10-, 11-H); 6.8–6.6 (3H, м, 3-, 4-, 6- H_{Ar}); 6.6 (1H, д, 2-H); 6.4 (1H, с, 4-H); 3.6 (3H, с, OMe); 3.4 (4H, к, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.1 (6H, т, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Hitachi U-3210, спектры флуоресценции – на спектрофотометре Hitachi U-4010. ИК спектры получены в таблетках KBr на спектрометре Specord IR-75 в области от 400 до 4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Varian Mercury 200 (200 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт TMS. Чистоту всех соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol 200 \times 200 мм в системе этилацетат–толуол, 1:2.

7-Арил-7Н-бензо[4,5]имидазо[1,2-с]бензопирано[3,2-е]пиримидины (3a–d) (общая методика). К раствору 2 ммоль 3-бензимидазолил-2-иминокумарина **1a–с** в минимальном количестве кипящего пропанола или бутанола добавляют 3 ммоль ароматического альдегида, кипятят в течение указанного в табл. 1 времени. Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бутанола.

Физико-химические и спектральные характеристики приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. А. Карасев, Л. Л. Лукацкая, М. И. Рубцов, Е. К. Жикол, С. Н. Ярмоленко, О. А. Пономарев, *ЖОХ*, **65**, 1545 (1980).
2. С. N. O'Callaghan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1335 (1980).
3. W. Kuzmierkiewicz, *Liebigs Ann.*, 541 (1987).

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

Поступило в редакцию 05.10.2001