

А. В. Варламов, А. П. Крапивко, Д. Л. Ньенде,
А. Н. Левов, Н. С. Простаков

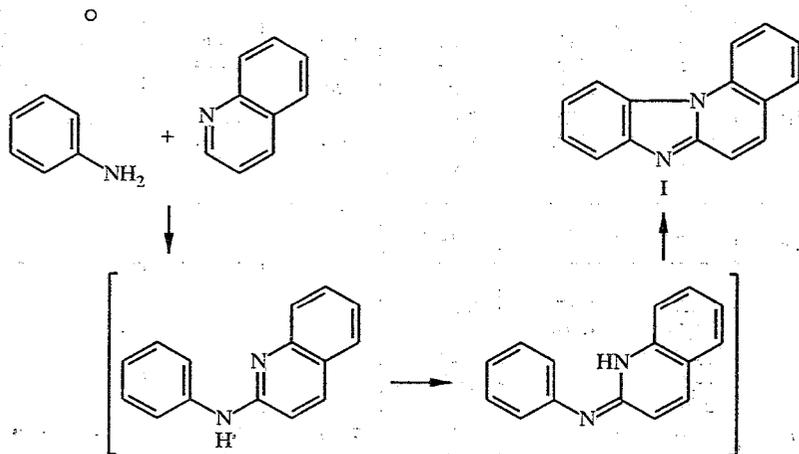
**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ ХИНОЛИНО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Показана возможность синтеза хинолино[1,2-*a*]бензимидазола из анилина и хинолина на дегидрирующем катализаторе марки К-16 при 560...580 °С. Установлено, что при нитровании хинолино[1,2-*a*]бензимидазола образуется 10-нитропроизводное, а при взаимодействии с АДКЭ — тетраметоксикарбонилхинолино[1,2-*a*]пиридо[2',1'-*b*]бензимидазолин.

Нами разработан метод синтеза пиридо[1,2-*a*]бензимидазола, основанный на превращениях α -фениламинопиридина или α -циклогексалиденаминопиридина на промышленном катализаторе и высказано предположение, что завершающей стадией этих превращений является гетероциклизация иминной формы α -N-арилзамещенного азина [1].

С целью получения информации о возможности образования в условиях гетерогенного катализа аналогичной конденсированной системы нами предпринята попытка синтеза хинолино[1,2-*a*]бензимидазола — бензанне-лированного аналога пиридо[1,2-*a*]бензимидазола.

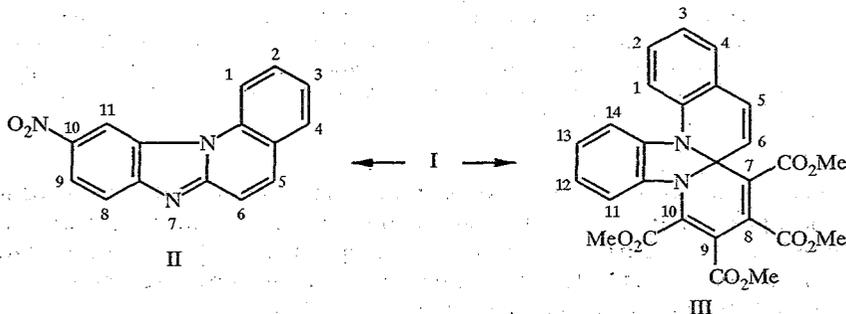
Смесь эквимольных количеств анилина и хинолина в бензоле пропускали через слой катализатора марки К-16 при 560...580 °С. Из катализата, в котором содержалась сложная смесь различных веществ, хроматографически с незначительным выходом (~0,3%) был выделен хинолино[1,2-*a*]бензимидазол (I). Вероятно, в этом случае вначале происходит фениламинирование хинолина по β -положению, а завершающей стадией является гетероциклизация 1,2-дигидрохинолиден-2-анилина. Естественно, что в препаративном отношении этот метод синтеза полиядерной гетероциклической системы I неприемлем, но полученные результаты могут быть полезными в изучении каталитических реакций этого типа.



В спектре ПМР соединения I (см. таблицу) сигнал протона 11-Н на 0,71 м. д. сдвинут в более слабое поле по сравнению с химическим сдвигом протона 9-Н в пиридо[1,2-*a*]бензимидазоле [1], что обусловлено,

по-видимому, анизотропией 1,2-аннелированного ароматического кольца. С анизотропным эффектом ароматической системы и атома азота связано слабopольное расположение сигнала протона 1-Н. 1,2-Бензаннелирование пиридо[1,2-а]бензимидазольной системы практически не изменяет характера УФ спектра [1], лишь увеличивает на ~0,2 интенсивность полос поглощения в области 250...300 нм.

Хинолино[1,2-а]бензимидазол I не изучен в плане химических превращений. Нами осуществлены его нитрование и конденсация с ацетилендикарбонным эфиром. Нитрование хинолино[1,2-а]бензимидазола I нитрующей смесью, как и нитрование пиридо[1,2-а]бензимидазола [2], протекает по положению С₍₁₀₎ бензимидазольного цикла, т. е. аналогично нитрованию бензимидазола.



10-Нитрохинолино[1,2-а]бензимидазол (II) образуется с количественным выходом. Положение нитрогруппы в соединении II установлено по положению и мультиплетности сигналов протонов 8-, 9-, 10- и 11-Н в его спектре ПМР (см. таблицу) с учетом инкрементов химических сдвигов для нитрогруппы [3]. Соединение II, как и пиридо[1,2-а]бензимидазол, при 20 °С в бензоле присоединяет две молекулы ацетилендикарбонного эфира [4] по связи С=N бензимидазольного фрагмента. Из реакционной смеси с

Параметры спектров ПМР хинолино[1,2-а]бензимидазолов и хинолино[1,2-а]пиридо[2',1'-b]бензимидазолина

Соединение	Химические сдвиги протонов, δ , м. д. (J, Гц)						
	1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	8-Н
I	8,40 (7,0, 1,5)	7,38 (7,0)	7,42 (7,0)	7,81 (7,0)	7,69 (9,0)	7,49	7,80 (8,0, 1,5)
II	8,87 (8,5, 1,0)	7,99 (7,0, 1,5)	7,69 (7,0, 1,0)	8,16 (7,5, 1,5)	8,06 (9,0)	7,79	8,20 (9,0)
III*	6,71 (9,0, 1,0)	6,95 (8,0, 9,0)	7,05 (8,0, 1,0)	6,13 (8,0)	6,57 (1,0)	6,04	—

Соединение	9-Н	10-Н	11-Н	12-Н	13-Н	14-Н
I	7,38 (8,5)	7,67 (8,0)	8,54			
II	8,44 (9,0, 2,2)	—	9,47 (2,2)			
III*	—	—	8,15 (8,0, 1,0)	7,20 (8,0, 8,0)	8,26 (8,0, 1,0)	8,29 (8,0, 1,0)

* δ ОСНЗ 2,79, 3,67, 3,70, 4,05 м. д.

выходом 28% выделен 7,8,9,10-тетраметоксикарбонилхинолино [1,2-*a*]пиридо [2',1'-*b*]бензимидазолин (III). Спектр ПМР соединения III характеризуется наличием четырехспиновой системы протонов фенольного фрагмента 11-, 12-, 13- и 14-Н с КССВ $J_{11,12} = J_{12,13} = J_{13,14} = 8$ Гц и $J_{11,13} = -J_{12,14} = 1$ Гц. Величины КССВ близки аналогичным константам в аддукте ацетилендикарбонового эфира с пиридо [1,2-*a*]бензимидазолом. В УФ спектре аддукта III по сравнению со спектром соединения I появляется широкая длинноволновая полоса поглощения с максимумом при 475 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WM-400 в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. УФ спектры получены на спектрометре Spereord UV-vis в этаноле. Масс-спектры регистрировали на приборе MX 1303 с системой прямого ввода образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетках КВг. Для колоночной хроматографии использовали оксид алюминия II степени активности по Брокману, для ТСХ — пластины Alufol. Проявитель — пары йода.

Хинолино [1,2-*a*]бензимидазол (I). Смесь 51,5 г (0,55 моль) анилина и 65,5 г (0,55 моль) хинолина в течение 3 ч с постоянной скоростью пропускают при 560...580 °С через кварцевый реактор с 50 мл катализатора К-16. Затем реактор промывают 100 мл бензола при 450 °С. Остаток (2,7 г) после отгонки от катализата бензола, анилина и хинолина (в вакууме) хроматографируют на колонке (30 × 1 см). Эфиром элюируют 0,2...0,3 г (0,2...0,3%) соединения I, бесцветные кристаллы, $T_{пл} 101...102$ °С (из эфира). Лит. [5] $T_{пл} 102...103$ °С. УФ спектр, $\lambda_{max} (lg \epsilon)$: 208 (4,40), 240 (4,40), 251 (4,44), 261 (4,38), 270 (4,36), 336 (4,00), 357 (3,94), 376 нм (3,70). Масс-спектр: M^+ 218. Найдено, %: С 83,0, Н 4,2, N 12,7. $C_{15}H_{10}N_2$. Вычислено, %: С 82,6, Н 4,6, N 12,8.

10-Нитрохинолино [1,2-*a*]бензимидазол (II). К нитрующей смеси из 2,4 г конц. серной кислоты и 15 г азотной кислоты (1,37 г/см³) при 0 °С за 0,5 ч добавляют 0,35 г (1,6 ммоль) соединения I. Через 1 ч температуру повышают до 20 °С и выдерживают еще 0,5 ч. Выливают в 100 мл воды, подщелачивают насыщенным раствором соды до pH 10...11. Осадок отфильтровывают и сушат. Получают 0,4 г (95%) соединения II, желтые кристаллы, R_f 0,39 (толуол—хлороформ, 1 : 1), $T_{пл} 342...344$ °С (из толуола). Лит. [5] $T_{пл} 243$ °С (из нитробензола). ИК спектр: 1526 и 1340 см⁻¹ (NO₂). Масс-спектр: M^+ 263. Найдено, %: С 68,6, Н 3,3, N 16,3. $C_{15}H_9N_3O_2$. Вычислено, %: С 68,4, Н 3,4, N 16,0.

7,8,9,10-Тетраметоксикарбонилхинолино [1,2-*a*]пиридо [2',1'-*b*]бензимидазолин (III). Раствор 0,1 г (0,45 ммоль) соединения I и 0,19 г (1,34 ммоль) ацетилендикарбонового эфира в 15 мл бензола перемешивают 9 ч при 20 °С. Остаток после отгонки бензола хроматографируют на колонке (30 × 1 см), элюент смесь эфир—гептан, 2 : 1. Вначале вымывают 0,01 г (10%) соединения I, затем 0,06 г (28,3%) соединения III, красные кристаллы, $T_{пл} 190...193$ °С (из эфира), R_f 0,20 (этилацетат—спирт, 3 : 1). ИК спектр: 1740 и 1775 см⁻¹ (СО). УФ спектр, $\lambda_{max} (lg \epsilon)$: 220 (4,34), 256 (4,20), 288 (4,10), 340 (3,83), 475 нм (3,42). Масс-спектр: M^+ 502. Найдено, %: С 64,7, Н 4,0, N 5,9. $C_{27}H_{22}N_2O_8$. Вычислено, %: С 64,5, Н 4,4, N 5,6.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКРФ по ВО НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Простаков Н. С., Варламов А. В., Шендрик И. В., Анисимов Б. Н., Крапивко А. П., Эдоиаверис С. Л., Фомичев А. А. // ХГС. — 1983. — № 10. — С. 1384.
2. Простаков Н. С., Варламов А. В., Ньенде Д. Л., Крапивко А. П., Фомичев А. А., Головцов Н. И., Шендрик И. В., Алиев А. Э., Синех Б. Б. // ЖОРХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1351.
3. Йонин Б. И., Еришов Б. А., Кольцов А. И. // ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1983. — С. 167.
4. Простаков Н. С., Варламов А. В., Шендрик И. В., Крапивко А. П., Головцов Н. И. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 239.
5. Morgan G. T., Stewart Y. // J. Chem. Soc. — 1939. — N 9. — P. 1057.