

А. А. Печкин, М. М. Ельчанинов*, Б. С. Лукьянов,
Ю. С. Алексеенко

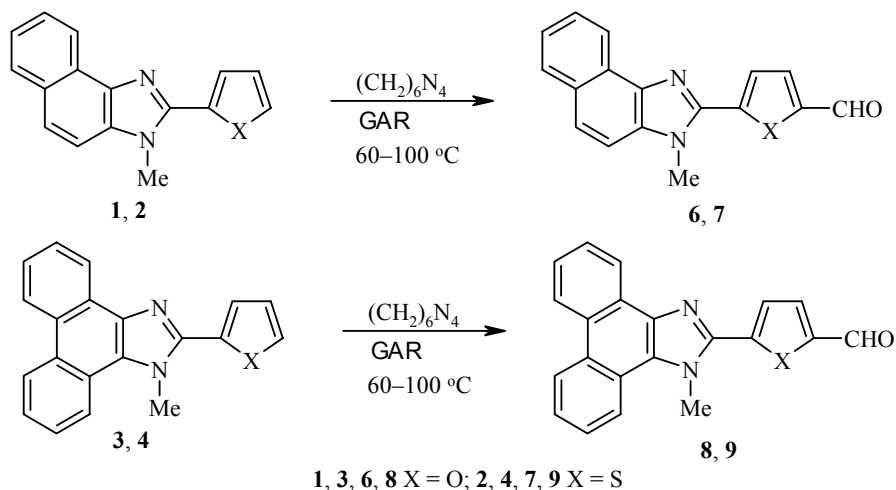
**СИНТЕЗ ФОРМИЛПРОИЗВОДНЫХ
2-ГЕТАРИЛИМИДАЗОЛОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ С ЯДРАМИ
НАФТАЛИНА И ФЕНАНТРЕНА**

Изучена реакция формилирования ряда 2-гетарилимидазолов, аннелированных с ядрами нафталина и фенантрена действием гексаметилентетрамина в ПФК и реагентом Вильсмайера. Фурил- и тиенилпроизводные образуют преимущественно 5-формилзамещенные, для пирролимидазолов отмечено образование смеси α - и β -формилпроизводных.

Ключевые слова: гетарилимидазолы, формилирование.

Введение в структуру спиропиранов гетероциклических фрагментов, обладающих люминофорными свойствами, дает потенциальную возможность использования подобных соединений для утилизации систем хранения оптической информации с отдельными каналами записи и считывания. Запись информации может осуществляться при воздействии на молекулу активирующего УФ излучения, а ее считывание коррелироваться с изменением спектра люминесценции у фотоиндуцированной формы по сравнению с циклической. В этом случае весьма актуальной становится задача получения новых гетероциклических альдегидов, функционализация которых по формильной группе легко позволяет ввести соответствующий гетареновый фрагмент в спиропирановые структуры.

Схема 1



Характеристики формилпроизводных 2-тетарилимидазолов

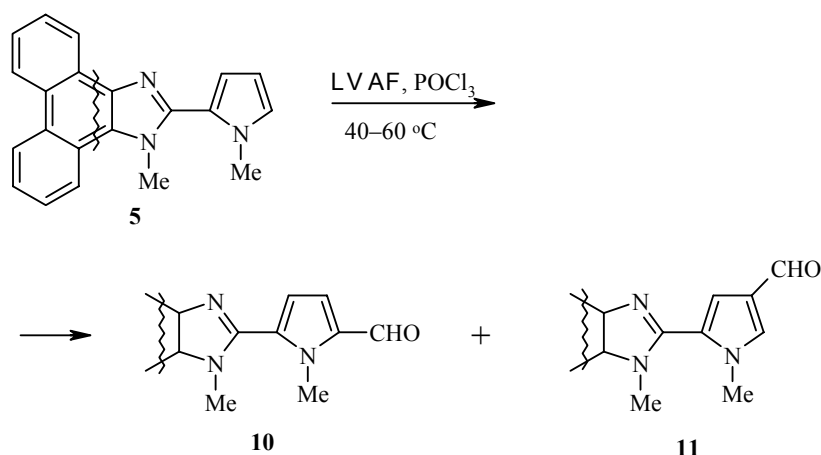
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Спектр ЯМР ¹ Н (CDCl ₃), δ, м. д. (J, Гц)	Выход, %
		С	Н	Н			
6	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	<u>73.83</u> 73.92	<u>4.32</u> 4.34	<u>10.04</u> 10.11	144–145	9.78 (1H, с, CHO); 8.63 (1H, д, J = 8.0, H-9); 7.90 (1H, д, J = 8.0, H-6); 7.77 (1H, д, J = 8.8, H-4); 7.62 (1H, т, J = 16.0, H-7); 7.52 (1H, д, J = 8.8, H-5); 7.48 (1H, т, J = 15.8, H-8); 7.45 (1H, д, J = 3.7, H-3'); 7.42 (1H, д, J = 3.7, H-4'); 4.22 (3H, с, N-CH ₃)	62
7	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ OS	<u>70.14</u> 69.92	<u>4.13</u> 4.11	<u>9.63</u> 9.66	180–181	9.98 (1H, с, CHO); 8.68 (1H, д, J = 8.2, H-9); 7.92 (1H, д, J = 8.2, H-6); 7.82 (1H, д, J = 4.0, H-4'); 7.74 (1H, д, J = 4.0, H-3'); 7.72 (1H, д, J = 8.8, H-4); 7.64 (1H, т, J = 16.0, H-7); 7.50 (1H, т, J = 16.0, H-8); 7.48 (1H, д, J = 8.8, H-5); 4.12 (3H, с, N-CH ₃)	60
8	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₂	<u>75.93</u> 75.39	<u>4.33</u> 4.29	<u>8.25</u> 8.28	198–199	9.76 (1H, с, CHO); 8.80 (1H, д, J = 8.0, H-7); 8.78 (1H, д, J = 8.1, H-8); 8.66 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.46 (1H, д, J = 7.7, H-11); 7.70 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.52 (1H, д, J = 3.3, H-3'); 7.44 (1H, д, J = 3.3, H-4'); 4.60 (3H, с, N-CH ₃)	52
9	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ OS	<u>72.66</u> 73.13	<u>4.03</u> 4.09	<u>7.83</u> 7.69	207–208	9.96 (1H, с, CHO); 8.80 (1H, д, J = 8.0, H-7); 8.75 (1H, д, J = 8.0, H-8); 8.68 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.44 (1H, д, J = 7.7, H-11); 7.88 (1H, д, J = 3.9, H-4'); 7.68 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.60 (1H, д, J = 3.9, H-3'); 4.45 (3H, с, N-CH ₃)	60
10	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O	<u>76.25</u> 76.91	<u>4.94</u> 5.01	<u>12.16</u> 12.18	227–228	9.83 (1H, с, CHO); 8.82 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.72 (1H, д, J = 8.8, H-7); 8.68 (1H, д, J = 7.7, H-11); 8.50 (1H, д, J = 8.1, H-8); 7.65 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.51 (1H, д, J = 4.2, H-4'); 7.00 (1H, д, J = 4.2, H-3'); 4.32 (3H, с, N-CH ₃); 4.05 (3H, с, N-CH ₃)	65
11	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O	<u>76.52</u> 76.91	<u>4.91</u> 5.05	<u>11.92</u> 12.18	215–216	9.70 (1H, д, CHO); 8.82 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.72 (1H, д, J = 8.8, H-7); 8.55 (1H, д, J = 7.7, H-8); 8.68 (1H, д, J = 7.7, H-11); 7.68 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.08 (1H, с, H-4'); 6.62 (1H, с, H-3'); 4.30 (3H, с, N-CH ₃); 4.16 (3H, с, N-CH ₃)	17
13	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	<u>80.04</u> 80.58	<u>4.39</u> 4.48	<u>7.22</u> 6.69	209–210	10.05 (1H, с, CHO); 8.74 (1H, д, J = 8.0, H-8); 8.68 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.47 (1H, д, J = 7.7, H-11); 7.93 (1H, с, H-3'); 7.65 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.56 (4H, м, H _{аром}); 4.62 (3H, с, N-CH ₃)	15
14	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	<u>80.93</u> 80.58	<u>4.68</u> 4.51	<u>6.92</u> 6.69	204–205	10.22 (1H, с, CHO); 8.72 (1H, д, J = 8.0, H-8); 8.68 (1H, д, J = 7.7, H-4); 8.48 (2H, д, J = 6.3, H _{аром}); 8.47 (1H, д, J = 7.7, H-11); 7.65 (4H, м, H-5, H-6, H-9, H-10); 7.26 (1H, д, J = 3.0, H-3'); 7.05 (1H, д, J = 3.0, H-4'); 4.50 (3H, с, N-CH ₃)	40

Формилирование пятичленных π-избыточных гетероциклов и их производных в настоящее время успешно осуществляют по реакции Вильсмайера. Однако, согласно данным [1], для большинства гетарилимидазолов применение данного метода не всегда оказывается целесообразным. Нами была предпринята попытка осуществить этим способом прямое введение альдегидной группы в 2-гетарилимидазолы, аннелированные с ядрами нафталина и фенантрена.

Однако в этих условиях было отмечено протекание реакции только для соединения **5**. Соединения **1–4** оказались инертными к действию реактива Вильсмайера даже в достаточно жестких условиях, поэтому для них был применен метод формилирования гексаметилентетрамином в ПФК при 60–100 °С. В качестве продуктов формилирования были выделены с выходами 60–75% 5-формилпроизводные по гетарильному циклу **6–9**.

Изучение реакции формилирования соединения **5** реагентом Вильсмайера дало неожиданные результаты. В отличие от аналогичных пирролилпроизводных бензимидазола [2], характеризующихся образованием в данных условиях исключительно 4'-формилпроизводных по пиррольному циклу, было отмечено образование смеси α- и β-замещенных. При разделении изомеров был выделен с выходом 15–20% и идентифицирован 1-метил-2-(2'-[1'-метил-5'-формилпирролил])фенантро[9,10]имидазол (**10**), изомерный соединению **11**.

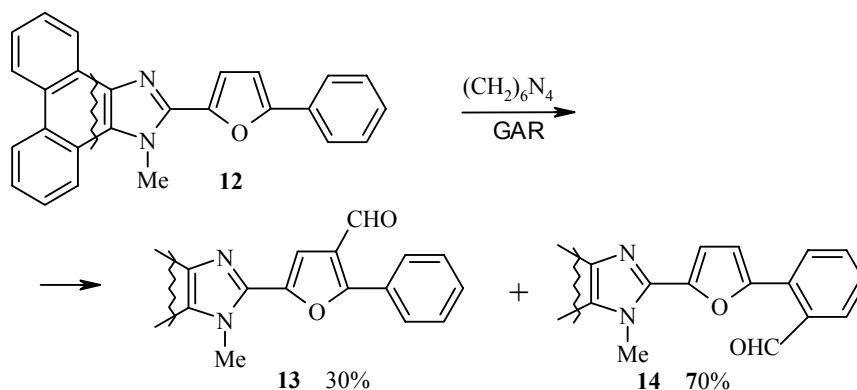
Схема 2



Это свидетельствует о более слабом электроноакцепторном влиянии фенантро[9,10]имидазольного заместителя, по сравнению с соответствующим бензимидазольным фрагментом.

В случае занятости положения 5 гетарильного цикла фенильным заместителем наблюдалось протекание конкурирующих реакций. Так, по данным спектра ЯМР ¹H, при формилировании соединения **12** действием гексаметилентетрамина в среде ПФК образуется смесь 1-метил-2-(4-формил-5-фенилфурил)- (**13**) и 1-метил-2-(5'-[o-формилфенил]фурил)фенантро[9,10]имидазолов (**14**).

Схема 3



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Ход реакции контролировали хроматографически на пластинках с Al_2O_3 II ст. акт. по Брокману (проявление парами иода) в CHCl_3 и на пластинках Silufol-250 в CHCl_3 .

Синтез 1-метил(5-формилфурил-2)нафто[1,2-*d*]имидазола (6). Перемешивают 2.98 г (10 ммоль) 1-метил(2-фурил)нафто[1,2-*d*]имидазола (1) и 5.6 г (40 ммоль) гексаметилентетрамина в 40 г ПФК при 90–100 °С в течение 4–6 ч, следя за ходом реакции по хроматограмме. Затем реакцию массу разбавляют 150 мл холодной воды и осторожно нейтрализуют 20% раствором аммиака. Выделившийся продукт реакции экстрагируют хлороформом (3 × 100 мл). Экстракт упаривают, остаток хроматографируют на колонке (Al_2O_3 , элюент хлороформ). Продукт реакции перекристаллизовывают из гептана.

Соединения 7, 8, 13, 14 получают аналогично.

Формилпроизводные 10, 11 получают в условиях классической реакции Вильсмайера. Разделение смеси изомеров осуществляют методом колоночной хроматографии (Al_2O_3 , элюент хлороформ).

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений представлены в таблице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-81011 Бел 2002) и CRDF Министерства образования (грант REC-004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Ельчанинов, Л. Я. Олейникова, А. М. Симонов, *ХГС*, 1047 (1979).
2. М. М. Ельчанинов, А. М. Симонов, Л. Я. Олейникова, *ХГС*, 71 (1980).

Научно-исследовательский институт
 физической и органической химии
 Ростовского государственного
 университета, Ростов-на-Дону 344090
 e-mail: benzol@newmail.ru

Поступило в редакцию 20.03.2001
 После доработки 02.02.2004

^аЮжно-Российский государственный
 технический университет (Новочеркасский
 политехнический институт),
 Новочеркасск 346400