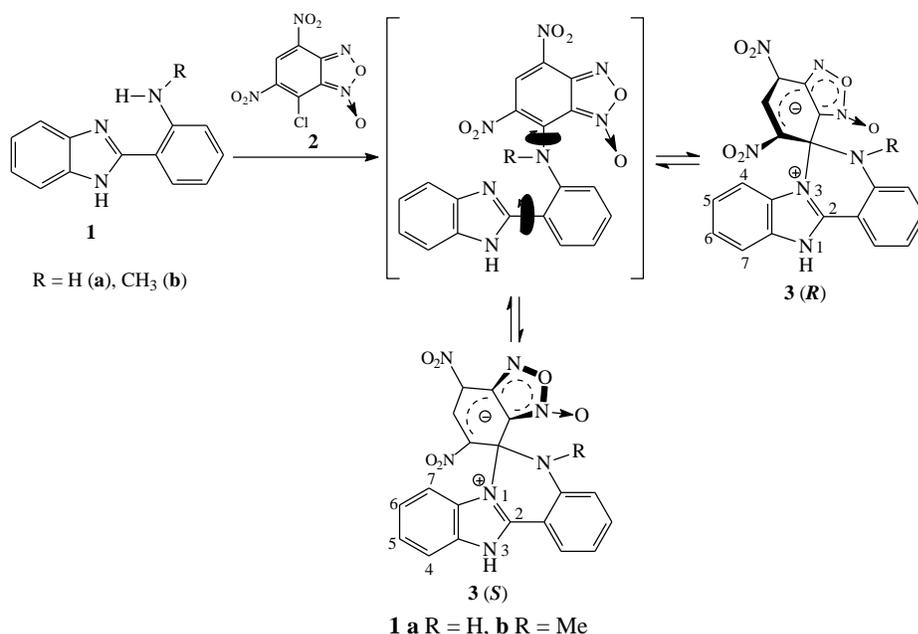


СИНТЕЗ ПЕРВЫХ БИПОЛЯРНЫХ СПИРО- σ -КОМПЛЕКСОВ ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА С 2-(2'-АМИНОФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Ключевые слова: биполярные спиро- σ -комплексы, 4,6-динитро-7-хлор-бензофураксан.

Продолжая исследование структурно- и стереонежестких производных суперэлектрофильного 4,6-динитробензофураксана [1], мы взаимодействием 2-(2'-аминофенил)бензимидазола (**1**) с 4,6-динитро-7-хлорбензофураксаном (**2**) синтезировали неизвестные ранее биполярные спиро- σ -комплексы **3**.



При нагревании растворов соединений **3** в ДМСО-*d*₆ наблюдается обмен положений сигналов от протонов 4, 7 и 5, 6 фенильного ядра бензимидазола (эволюция спинового мультиплета AA'BB' \rightleftharpoons A₂B₂) в температурно-варьируемых спектрах ЯМР ¹H. Рециклизация **R-3** \rightleftharpoons **S-3** включает разрыв связи C_{ipso}-N₍₃₎, повороты относительно связей C₍₇₎-бензофураксан-N и C₍₂₎-бензимидазол – C-бензол и образование связи C_{ipso}-N₁ (**3a**: $\Delta G^\ddagger_{298} = 17.5$, $\Delta H^\ddagger = 18.4$, $\Delta S^\ddagger = 3$ э.е., $k_{298} = 0.8$ с⁻¹; **3b**: $\Delta G^\ddagger_{298} > 30$ ккал/моль)

2-(2-Аминофенил)бензимидазолы 1 получают сплавлением *o*-фенилендиамин и соответствующей антралиновой кислоты в присутствии P₂O₅ по методу [2].

Синтез спиро- σ -комплексов 3 (общая методика). К раствору 0.96 ммоль бензимидазола **1** в 7 мл MeCN прибавляют раствор 0.25 г (0.96 ммоль) 4,6-динитро-7-хлорбензофураксана [3] в 2 мл MeCN. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, суспендируют в 5 мл MeOH, доводят до кипения и фильтруют горячим. Операцию повторяют 3 раза.

5',7'-Динитро-5,12-дигидро-5H-спиро[(бензоимидазо[1,2-*c*]хиназолин)-6,4'-(бенз-2,1,3-оксадиазол)]-3'-оксид (2a). Т. пл. 278–282 °С (разл.). Выход 0.11 г (53%). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, 250 МГц), δ , м. д., *J* (Гц): 6.71 (1H, д, *J* = 8.3, H-6'); 6.82–6.95 (2H, м, H-4',7); 7.32 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 8.0, H-5); 7.38–7.50 (2H, м, H-5',6); 7.77 (1H, д, *J* = 8.3, H-4); 7.97 (1H, д, *J* = 8.2, H-3'); 8.44 (1H, с, NH); 8.90 (1H, с, H-5"). Найдено, %: C 52.80; H 2.38; N 22.86. C₁₉H₁₁N₇O₆. Вычислено, %: C 52.66; H 2.56; N 22.63.

5-Метил-5',7'-динитро-5,12-дигидро-5H-спиро[(бензоимидазо[1,2-*c*]хиназолин)-6,4'-(бенз-2,1,3-оксадиазол)]-3'-оксид (2b). Т. пл. 254 °С (разл.). Выход 0.12 г (56%). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д., *J* (Гц): 2.77 (3H, с, CH₃); 6.83 (1H, д, *J* = 8.1, H-6'); 6.95–7.08 (2H, м, H-4',7); 7.36 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 7.3, H-5); 7.47 (1H, д, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, H-6); 7.57 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 7.9, H-5'); 7.80 (1H, д, *J* = 8.0, H-4); 8.13 (1H, д, *J* = 7.8, H-3'); 9.02 (1H, с, H-5"). Найдено, %: C 52.54; H 2.68; N 22.09. C₂₀H₁₃N₇O₆. Вычислено, %: C 53.70; H 2.93; N 21.92.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (проект № 01-03-32550a).

П. Г. Морозов, С. В. Курбатов, Л. П. Олехнович

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Курбатов, З. Н. Бударина, Г. С. Васляева, Н. И. Борисенко, А. П. Князев, В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Л. П. Олехнович, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1509 (1997).
2. И. С. Иоффе, Д. Н. Глебовский, *ЖОХ*, **30**, 1158 (1960).
3. W. P. Norris, A. Chafin, R. J. Spear, R. W. Read, *Heterocycles*, **22**, 271 (1984).

*Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: kurbatov@chimfak.rsu.ru*

Поступило в редакцию 03.07.2002

ХГС. – 2002. – № 11. – С. 1611
