

В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, Н. А. Ключев<sup>а</sup>, М. В. Повстаной

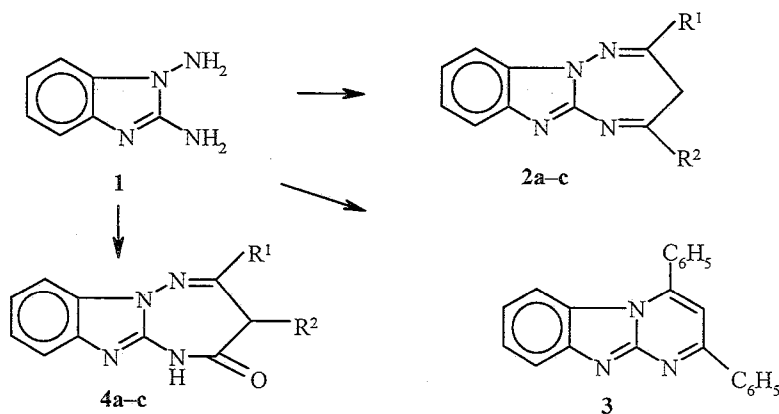
## КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ИМИДАЗО-1,2,4-АЗИНЫ

### 31\*. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗЕПИНО[2,3-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА

Взаимодействием 1,2-диаминобензимидазола с 1,3-дикетонами, ацетоуксусным эфиром и его производными синтезированы замещенные 1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазола и 5Н-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-она. Реакцией 5Н-2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-она с ароматическими альдегидами или фенилдиазонийхлоридом получены 3-арилиденовые(фенилазо)производные этого соединения, а с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> – 5Н-2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-тион. Показано, что в реакции с аммиаком, первичными или вторичными аминами последний образует 4-аминозамещенные 2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазола.

**Ключевые слова:** 1,2-диаминобензимидазол, динуклеофильные реагенты, 1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол, таутомерия.

Взаимодействие 1,2-диаминобензимидазола (1) с халконами в кипящем ДМФА протекает с элиминированием аминной группы гетероцикла, приводящим к образованию пиримидо[2,3-*a*]бензимидазолов [2]. Продолжая изучение реакций 1 с динуклеофильными реагентами [2–4], в настоящей работе мы приводим данные по его конденсации с 1,3-дикетонами, ацетоуксусным эфиром и его производными, а также по поведению синтезированного 5Н-2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-она (4а) под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов.



2a,b, 4a,b R<sup>1</sup> = Me, 2c R<sup>1</sup> = Ph, 4c R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et;  
 2a R<sup>2</sup> = Me, 2b,c R<sup>2</sup> = Ph, 4a,c R<sup>2</sup> = H, 4b R<sup>2</sup> = Et

\* Предыдущее сообщение см. [1].

При изучении условий конденсации **1** с пентан-2,4-дионом оказалось, что из всех исследованных растворителей (кипячение в низших спиртах, диоксане, уксусной кислоте, *m*-ксилоле, ПФК) наиболее эффективен гексанол-1 с добавками минеральных кислот. Например, выход 2,4-диметил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазола (**2a**) в кипящем *m*-ксилоле 7%, в ПФК – 20%, а в гексаноле-1 с соляной кислотой – 69%. В отсутствие кислотного катализатора образование трициклической гетеросистемы в следовых количествах (<1%) наблюдалось лишь хроматографически, а при проведении реакций в низших спиртах или диоксане, независимо от наличия минеральной кислоты, из реакционной смеси были возвращены исходные соединения.

В отличие от пентан-2,4-диона конденсация диаминобензимидазола **1** с 4-фенилбутан-2,4-дионом или дибензоилметаном требует более жестких условий. Синтез триазепинобензимидазолов **2b,c** удалось осуществить лишь при нагревании исходных соединений в ПФК при 110–115 °С.

Спектральные характеристики синтезированных трициклов **2a–c** приведены в табл. 1.

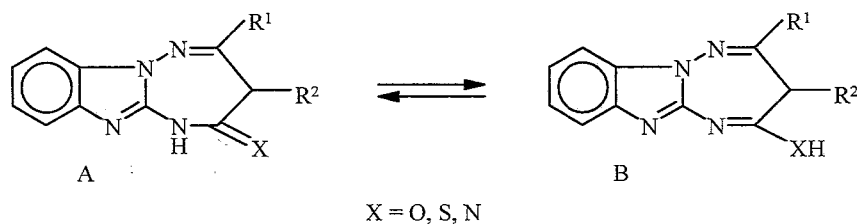
В масс-спектрах триазепинобензимидазолов **2b,c** обнаружены пики молекулярных  $[M^+]$  ионов интенсивностью 100% (табл. 2) и двухзарядных  $[M^{2+}]$ , что свидетельствует о конденсированном строении соединений **1b,c** [5]. Распад  $M^+$  в условиях электронного удара начинается с разрыва связей в триазепиновом цикле и протекает в двух основных направлениях. Первое из них связано с последовательным элиминированием двух молекул нитрила и образованием ионов  $[M-R^1CN]^+$  ( $\Phi$ ) и  $[\Phi-R^2CN]^+$  ( $\Phi_1$ ). Второе направление распада  $M^+$  обусловлено отщеплением частицы  $NCR^1CH_2$  (ион  $\Phi_2$ ). Образование ионов  $\Phi$ – $\Phi_2$  подтверждает строение триазепинового цикла, а наблюдаемые в спектре фрагментарные ионы с  $m/z$  118, 117, 103, 90, 77 – структуру бензимидазольного фрагмента соединений **2b,c**.

Электронные спектры соединений **2a–c**, в отличие от двухполосного спектра соединения **1** ( $\lambda_{max}$  250 и 280 нм), характеризуются тремя максимумами поглощения (табл. 1). Чувствительность положения длинноволновой полосы к замене метильного радикала при атоме  $C_{(4)}$  на фенильный свидетельствует о взаимодействии  $\pi$ -электронов ароматического кольца и кратных связей трициклов **1b,c**, приводящем к удлинению основного хромофора.

К иным результатам приводит реакция соединения **1** с  $\beta$ -дикетонами в условиях высокотемпературной конденсации. Так, при кипячении соединения **1** с дибензоилметаном в нитробензоле или при нагревании без растворителя (240–250 °С) в присутствии  $ZnCl_2$  выделен 2,4-дифенилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол (**3**) [2, 6]. В этом случае, как и при конденсации соединения **1** с халконами [2], реакция протекает с элиминированием аминной группы из гидразинового фрагмента гетероцикла.

При взаимодействии соединения **1** с ацетоуксусным эфиром, его этилзамещенным или 1,3-диэтоксикарбонилацетоном образуются соответствующие 2-замещенные 5Н-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-она (**4a–c**). Реакция гладко протекает в кипящей уксусной кислоте и, в отличие от синтеза аналогичных соединений из 1,2-диаминоимидазолов [7], не требует добавления ацетата натрия.

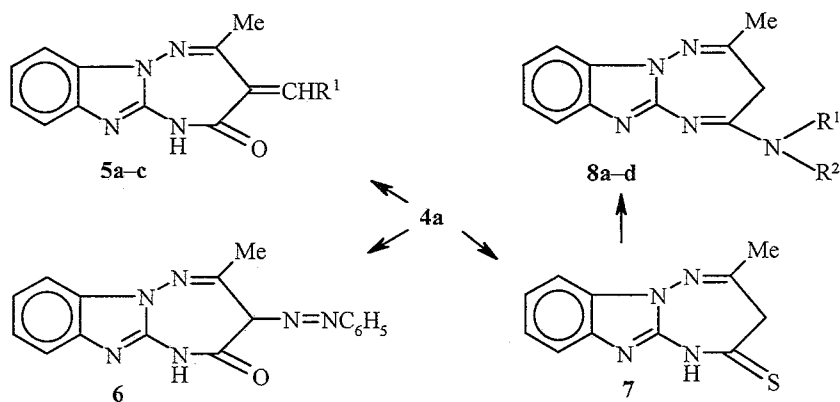
Учитывая возможность существования у соединений **4a-c** лактам-лактимной таутомерии (формы А, В) физико-химическими методами исследования проведена оценка положения таутомерного равновесия  $A \rightleftharpoons B$  в различных агрегатных состояниях



Ранее нами было показано [8], что в ИК спектрах (таблетки с KBr) трициклов **4a,c** наблюдаются полосы поглощения карбонильных и иминных групп триазепинового цикла, являющиеся свидетельством того, что соединения **4a,c** в кристаллическом виде существуют преимущественно в форме лактама А.

В спектрах ЯМР  $^1H$  растворов гетероциклов **4a,b** в ДМСО- $d_6$  (табл. 1) помимо сигналов, характеризующих строение заместителей, наблюдается резонанс протона иминной группы. Отсутствие сигналов протона гидроксильной группы в спектрах дает основание утверждать, что в растворе, как и в кристаллическом состоянии, для соединений **4a,c** характерна форма А.

Анализ масс-спектров лактамов **4a,c** показал, что картина фрагментации в условиях электронного удара несколько отличается от описанной выше.



**5 a**  $R^1 = Ph$ , **b**  $R^1 = 4-MeOC_6H_4$ , **c**  $R^1 = 4-O_2NC_6H_4$ ; **8 a**  $R^1 = R^2 = H$ ;  
**b**  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2Ph$ ; **c**  $R^1 + R^2 = CH_2(CH_2)_3CH_2$ ; **d**  $R^1 + R^2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$

Только у соединения **4a** аналогично трициклам **2b,c** и 5Н-имидазо[1,2-с]-1,2,4-триазепин-4-онам [7] на начальных стадиях распада  $M^+$  наблюдается отщепление ацетонитрила, приводящее к иону Ф. Лактамы **4b,c** первоначально теряют частицу CO (ион Ф) и лишь затем следует образование иона  $[Ф-R^1CN]^+$ . Вместе с тем схема фрагментации  $M^+$  триазепино-

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C*	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H (в CF <sub>3</sub> COOH), δ, м. д.**			УФ спектр, λ <sub>max</sub> , нм (lgε)	Выход, %
		С	Н	Н		Н <sub>аром.</sub> , м	CH <sub>2</sub> , с	CH <sub>3</sub> , с		
2a	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	<u>68.11</u>	<u>5.89</u>	<u>26.22</u>	204–205	7.15	3.30	2.13	280 (4.45), 305 (3.95), 390 (2.84)	69
		67.90	5.70	26.40						
2b	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	<u>74.62</u>	<u>5.12</u>	<u>20.51</u>	200–201	6.94	3.39	2.15	285 (4.40), 325 (3.85), 410 (2.92)	61
		74.43	5.14	20.43						
2c	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	<u>78.36</u>	<u>4.72</u>	<u>16.48</u>	268–269	6.89	4.00	–	285 (4.40), 335 (3.90), 410 (2.98)	71
		78.55	4.79	16.66						
4a	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	<u>61.80</u>	<u>4.81</u>	<u>25.97</u>	281–282	7.16**	3.50	2.17	250 (4.32), 285 (4.05)	72
		61.67	4.71	26.0						
4b	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	<u>64.62</u>	<u>5.66</u>	<u>23.22</u>	254–255	6.97**	3.55, т	2.17	250 (4.17), 282 (3.92)	68
		64.45	5.82	23.20						
4c	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>58.84</u>	<u>4.83</u>	<u>19.42</u>	227–228				260 (4.36), 290 (4.05)	64
		58.74	4.93	19.57						
5a	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	<u>71.51</u>	<u>4.67</u>	<u>18.53</u>	258–259	7.19	–	2.02	278 (4.09), 320 (3.70)	67
		71.81	4.77	18.29						

<b>5b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	<u>68.80</u>	<u>5.18</u>	<u>16.52</u>	275–276	6.98	–	2.08	260 (4.08), 320 (4.20)	65
		68.54	5.02	16.83						
<b>5c</b>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>62.51</u>	<u>3.64</u>	<u>20.04</u>	270–271	7.24	–	2.17	250 (4.13), 320 (4.11)	59
		62.25	3.77	20.16						
<b>6</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> O	<u>64.42</u>	<u>4.34</u>	<u>26.37</u>	273–274	6.90	–	2.22	240 (3.96), 275 (3.89), 387 (4.09)	64
		64.36	4.13	26.49						
<b>7</b>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S	<u>57.48</u>	<u>4.63</u>	<u>24.02</u>	247–248	7.16	3.77	2.08	274 (4.22), 325 (4.33)	69
		57.37	4.38	24.33						
<b>8a</b>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	<u>62.04</u>	<u>5.43</u>	<u>33.04</u>	269–271				250 (4.31), 310 (4.53)	61
		61.96	5.20	32.84						
<b>8b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub>	<u>71.53</u>	<u>5.51</u>	<u>23.00</u>	264–265	7.10	3.27	2.05	260 (4.64), 310 (4.55)	68
		71.29	5.61	23.10		6.84				
<b>8c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub>	<u>68.20</u>	<u>7.01</u>	<u>25.21</u>	204–205	7.04***	3.38	2.07	260 (4.54), 315 (4.51)	53
		68.30	6.81	24.89						
<b>8d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	<u>63.38</u>	<u>6.21</u>	<u>24.80</u>	234–235	7.11* <sup>d</sup>	3.30	2.08	255 (4.27), 310 (4.42)	57
		63.59	6.05	24.72						

\* Соединения перекристаллизованы: **2a**, **8b,d** – из толуола; **2b,c**, **4a,b**, **5b**, **6**, **7** – из ДМФА; **4c**, **8a** – из этанола; **4a,b** – из водного ДМФА; **7b** – из бутанола-1.

\*\* Спектр ЯМР <sup>1</sup>H в ДМСO-d<sub>6</sub>, δ, м. д.: **4a** 8.84 (1H, уш. с, NH); 7.39 (4H, м, H<sub>аром</sub>); 3.55 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>); **4b** – 8.92 (1H, уш. с, NH); 7.42 (4H, м, H<sub>аром</sub>); 5.62 (1H, с, 4-CH); **8b** – 8.68 (1H, уш. с, NH); 7.19 (9H, м, H<sub>аром</sub>); 4.45 (2H, д, CH<sub>2</sub>-N); 2.18 (3H, с, CH<sub>3</sub>).

\*\*\* Сигналы фрагмента пиперидина, δ, м. д.: 3.56 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1.40 (6H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

\*<sup>d</sup> Сигналы фрагмента морфолина, δ, м. д.: 3.94 (4H, уш. м, CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); 3.52 (4H, уш. м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).

Масс-спектры соединений 2b,c, 4a-c  
(приведены пики ионов с интенсивностью  $\geq 10\%$  по отношению к  $I_{\max}$ )

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ %)							Другие ионы
	$[M+1]^+$	$M^+$	$\Phi$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	
2b	275 (12)	274 (100)	233 (34)	130 (17)	219 (37)	—	—	$M^{2+} - 137$ (11), 129 (41), 118 (17), 117 (12), 103 (20), 90 (11), 77 (24)
2c	337 (13)	336 (100)	233 (31)	130 (12)	219 (13)	—	—	$M^{2+} - 168$ (14), 234 (62), 129 (35), 118 (11), 117 (28), 103 (31), 90 (10), 77 (51)
4a	215 (14)	214 (100)	173 (12)	185 (19)	171 (13)	172 (21)	132 (25)	$[M-CO]^+ - 186$ (34), $[M-COH]^+ - 185$ (19), $[\Phi-CO]^+ - 145$ (26), 131 (27), 118 (82), 117 (28), 105 (39), 104 (38), 91 (14), 90 (59), 77 (41)
4b	243 (15)	242 (100)	214 (13)	213 (13)	199 (16)	172 (23)	132 (24)	$\Phi_5 - 185$ (20), $[\Phi - CH_3CN]^+ - 173$ (15), $\Phi_6 - 172$ (23), $\Phi_7 - 145$ (10), 118 (52), 117 (23), 105 (14), 104 (20), 90 (43), 77 (21)
4c	287 (11)	286 (68)	258 (10)	—	—	—	132 (25)	$\Phi_5 - 214$ (14), $\Phi_6 - 213$ (17), $\Phi_7 - 212$ (16), $[\Phi_5 - HCO]^+ - 185$ (28), $[\Phi - NCR]^+ - 145$ (12), $[\Phi - HNCR]^+ - 144$ (12), 118 (89), 117 (29), 105 (28), 104 (29), 91 (24), 90 (100), 77 (38), 67 (47)

бензимидазолонов **4a,b** в целом является общей и помимо отмеченных характеризуется ионами  $\Phi_1$ -[M-COH]<sup>+</sup>,  $\Phi_2$ -[M-HNCO]<sup>+</sup>,  $\Phi_3$ -[M-CHR<sup>2</sup>CO]<sup>+</sup> и  $\Phi_4$ -[M-NCR<sup>1</sup>CR<sup>2</sup>CO]<sup>+</sup>, которые подтверждают строение 1,2,4-триазепинового цикла. Образование ионов  $\Phi$ - $\Phi_4$  непосредственно из M<sup>+</sup> доказано масс-спектрами метастабильных ионов (техника DADI) [9]. Дополнительным подтверждением природы и расположения заместителя R<sup>2</sup> в молекуле трицикла **4b** являются наблюдаемые в спектре пики ионов  $\Phi_5$ -[ $\Phi$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>,  $\Phi_6$ -[M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHCO]<sup>+</sup> и  $\Phi_7$ -[( $\Phi$ -CH<sub>3</sub>CN)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Наличие лабильной сложноэфирной группировки у 2-этоксикарбонилметилзамещенного трицикла **4c** вносит изменения в схему фрагментации его M<sup>+</sup>, где наряду с образованием ионов  $\Phi$  и  $\Phi_4$  присутствуют заряженные фрагменты, иллюстрирующие строение заместителя при атоме C<sub>(2)</sub>:  $\Phi_5$ -[M-COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,  $\Phi_6$ -[M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и  $\Phi_7$ -[(M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-H]<sup>+</sup>. Регистрация ионов с m/z 118, 117, 105, 104, 91, 90 и 77 подтверждает строение бензимидазольного фрагмента молекулы лактамов **4a-c**.

Характерной особенностью масс-спектров соединений **4a,b** является элиминирование из M<sup>+</sup> частицы COH. Образование ионов [M-COH]<sup>+</sup> указывает на преобладание в газовой фазе у трициклов **4a-c** лактимной формы В. Сопоставление интенсивностей отдельных ионов [M-CO]<sup>+</sup> и [M-COH]<sup>+</sup> соединений **4a,b** позволяет произвести количественную оценку таутомерных форм А и В [9, 10]. Согласно этим расчетам, доля таутомерной формы В у трициклов **4a,b** составляет соответственно ~36 и 50%.

Триазепинобензимидазол-4-он **4a** оказался весьма реакционноспособным. Так, при взаимодействии лактама **4a** и ароматических альдегидов в кипящем бутаноле-1 с добавкой пиперидина синтезированы 5Н-2-метил-3-арилиден-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-оны **5a-c**, а при азосочетании лактама **4a** с хлоридом фенилдиазония в диоксане - 3-фенилазозамещенный трицикл **6**.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **5a-c**, **6** отсутствуют сигналы метиленовых протонов, что вместе с резонансом протонов метильной группы (табл. 1) подтверждает участие в конденсации и азосочетании метиленового фрагмента трицикла **4a**.

Особенностью УФ спектров триазепинобензимидазолонов **4a-c**, **6** является bathochrome смещение длинноволнового максимума в сравнении со спектром лактама **4a**, причем в случае азосоединения **6** наблюдается дополнительная полоса, связанная с поглощением азогруппы. В последующих опытах обнаружилось, что триазепинобензимидазолон **4a** вступает в реакцию тионилирования. При действии пентасульфида фосфора в кипящем диоксане или пиридине на соединение **4a** получен его тиоаналог **7**. Наиболее эффективно реакция протекала при кипячении лактама **4a** с двукратным избытком P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> в обезвоженном диоксане.

Данные спектра ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 1) подтверждают строение синтезированного соединения **6**, а наблюдаемые в ИК спектре полосы поглощения связи C=S и кольцевой иминной группы (см. экспериментальную часть) свидетельствуют о преобладании тионной формы А.

Тион **5** вступает в реакцию нуклеофильного замещения с аммиаком и аминами. При кипячении соединения **7** с аммиаком, бензиламином, пиперидином или морфолином получены 4-аминозамещенные трициклы **8a-d**.

В ИК спектрах продуктов замещения **8a-d** отсутствует полоса поглощения связи C=S, специфичная для спектра исходного тиона **7**. Характерным для ИК спектров соединений **8a,b** является поглощение  $\nu_{NH}$  в области 3370–3390  $\text{см}^{-1}$ , которое наблюдается в спектре лактама **4a** [8] и его тианалога **7**. Такое подобие показывает, что рассматриваемые соединения **8a,c** находятся в форме имина А.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **8b-d** (табл. 1) согласуются с предложенной структурой.

Попытка вовлечения в реакцию с тионом **7** гидразингидрата привела к разложению гетероцикла, основным продуктом которого оказался диамин **1**. Причина такого распада – не восстановительные свойства гидразингидрата, а щелочная среда, создаваемая его присутствием. Подтверждением этого является распад тиона **7** при кипячении в 5% растворе гидроксида натрия. В этом случае соединение **1** выделено практически с количественным выходом.

Таким образом, при проведении реакций соединения **7** с применением реагентов основного характера требуется предварительная оценка их деструктивного действия на гетероцикл. Исследования биологической активности показали, что соединения **4a,b** обладают слабым миорелаксantным действием, **4c** – умеренной противосудорожной активностью, **5c** – антимикробными свойствами, а трициклы **7**, **8a** проявляют слабую анти-вирусную активность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе ИКС-22 в таблетках KBr, спектры ЯМР – на спектрометрах Bruker WH-90 (90 МГц) и Tesla BS-487C в  $\text{DMSO-d}_6$  (TMC) и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (ГМДС). Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре СФ-46 в диоксане при концентрации веществ 0.2–0.4 $\cdot 10^{-4}$  моль/л. Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan HSQ-30 при непосредственном вводе проб в источник ионов.

**2,4-Диметил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол (2a).** Раствор 0.45 г (3 ммоль) 1,2-диаминобензимидазола [11], 0.4 г (4 ммоль) пентан-2,4-диона и 3 капель конц. HCl в 40 мл гексанола-1 кипятят 4 ч. Раствор упаривают в вакууме на 1/2 объема, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным толуолом и сушат.

**2-Метил(фенил)-4-фенил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазолы (2b,c).** Смесь 0.6 г (4 ммоль) соединения **1**, 4 ммоль соответствующего  $\beta$ -дикетона и 7 мл ПФК перемешивают 1.5 ч при 110–115 °С. Реакционную смесь охлаждают, выливают на 70 г льда, выделившийся осадок отфильтровывают, суспендируют в 50 мл воды, добавляют 10% раствор  $\text{NaHCO}_3$  до pH ~8 и оставляют на 2 ч. Суспензию фильтруют, осадок промывают водой и сушат.

**2,4-Дифенилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол (3).** А. Смесь 0.9 г (6 ммоль) соединения **1**, 1.46 г (6.5 ммоль) дибензоилметана и 1.1 г безводного  $\text{ZnCl}_2$  нагревают 1.5 ч при 240–250 °С. После охлаждения плав растирают, добавляют 20 мл 40% раствора NaOH и экстрагируют бензолом (6  $\times$  50 мл). Бензольные вытяжки объединяют, упаривают в вакууме до выпадения осадка, охлаждают, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из ДМФА. Выход 1.0 г (48%). Т. пл. 312–315 °С.

Б. Раствор 0.6 г (4 ммоль) дибензоилметана в 5 мл нитробензола кипят 5 ч и после охлаждения осадок отфильтровывают. Выход 0.4 г (31%). Т. пл. 312–315 °С (из ДМФА), отвечает данным [6].

**Замещенные 5Н-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-она (4a-c).** К раствору 0.6 г (4 ммоль) соединения **1** в 30 мл уксусной кислоты добавляют 6 ммоль соответствующего апетоуксусного эфира или 1,3-диэтоксикарбонилацетона и кипятят 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат.



**5Н-2-Метил-3-арилиден-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-он (5а-с).** Раствор 0.43 г (2 ммоль) соединения **4а** и 2.1 ммоль соответствующего альдегида в 40 мл бутанола-1 с 3 каплями пиперидина кипятят 30 мин. Реакционную смесь упаривают в вакууме до появления осадка, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают.

**5Н-2-Метил-3-фенилазо-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-он (6).** К раствору 0.43 г (2 ммоль) триазепинобензимидазолонна **4а** в 75 мл ДМФА, при перемешивании добавляют раствор 2.3 ммоль соли фенилдиазония, поддерживая в течение 3 ч температуру 18–20 °С. Раствор разбавляют 5 мл воды, выделившиеся оранжевые кристаллы отфильтровывают и сушат. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3390–3415(NH), 1710 (C=O), 1430  $\text{см}^{-1}$  (N=N).

**5Н-2-Метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-тион (7).** Смесь 0.64 г (3 ммоль) трицикла **4а**, 0.67 г (3 ммоль)  $\text{P}_2\text{S}_5$  в 40 мл обезвоженного пиридина кипятят 4 ч. Раствор охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой, диоксаном, водой и сушат. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3375–3400 (NH), 1155 (C=S).

**4-Аминозамещенные 2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазола (8а-d).** К раствору 0.58 г (2.5 ммоль) тиона **7** в 30 мл пропанола-2 добавляют 0.7 мл конц. аммиака или 0.3 ммоль соответствующего амина и кипятят 6 ч. Раствор концентрируют при пониженном давлении до выпадения осадка и фильтруют.

**Деструкция 5Н-2-метил-1,2,4-триазепино[2,3-*a*]бензимидазол-4-тиона (7).** Раствор 0.64 г (3 ммоль) тиона **7** в 15 мл 5% раствора гидроксида калия кипятят 1 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 0.45 г (99%) соединения **1** с т. пл. 255–257 °С (из воды), что отвечает данным [11].

При кипячении 3 ммоль соединения **7** с 4 ммоль 70% гидразингидрата в 30 мл пропанола-2 выход соединения **1** составляет 0.37 г (81%).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Кругленко, *ХГС*, 548 (2001).
2. В. Д. Орлов, С. М. Десенко, В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, Н. А. Клюев, М. В. Повстяной, *ХГС*, 1136 (1986).
3. В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, Н. А. Клюев, Е. В. Логачев, М. А. Клыков, М. В. Повстяной, *ХГС*, 1402 (1985).
4. В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, Н. А. Клюев, М. В. Повстяной, *ХГС*, 533 (1987).
5. М. В. Повстяной, Н. А. Клюев, Е. Х. Данк, В. А. Идзиковский, В. П. Кругленко, *ЖОрХ*, 19, 433 (1983).
6. W. Ried, W. Müller, *J. prakt. Chem.*, 8, 132 (1959).
7. В. П. Кругленко, Н. С. Пагалаха, П. Б. Курапов, Н. А. Клюев, В. А. Идзиковский, И. И. Грандберг, М. В. Повстяной, *ХГС*, 694 (1985).
8. М. В. Повстяной, В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, *ХГС*, 700 (1984).
9. Н. А. Клюев, Э. Н. Истратов, Р. А. Хмельницкий, В. П. Субоч, В. Л. Русинов, В. А. Зырянов, *ЖОрХ*, 13, 1501 (1977).
10. Н. А. Клюев, В. Г. Жильников, Г. Г. Александров, И. И. Грандберг, Г. Н. Липунова, *ЖОрХ*, 19, 2615 (1983).
11. R. I-fu Ho, A. R. Day, *J. Org. Chem.*, 38, 3084 (1973).

Херсонский государственный  
технический университет,  
Херсон 73008, Украина  
e-mail: lvi@fic.kherson.ua

Поступило в редакцию 16.12.99

Институт проблем экологии и эволюции  
им. А. Н. Северцова РАН,  
Москва 117071, Россия