

2-(3-Метил-5-оксопиразол-1-ил)бензимидазол (5). Т. пл. 249–250 °С (из ацетонитрила). R_f 0.71. Выход 60%. ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1660 (C=O); 3330 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.28 (3H, с, CH_3); 2.19 (2H, с, CH_2); 7.17–7.52 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 215 (10); M^+ 214 (100); $[(M+H) - \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}]^+$ 118 (28); $[M - \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+$ 97 (18). Найдено, %: С 61.83; Н 4.65; N 26.45. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 61.71; Н 4.74; N 26.15.

Гидразид 6. Т. пл. 264–266 °С (из ДМФА). Выход 10 %. ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1670, 1710 (C=O); 3250 (NH). Найдено, %: С 45.99; Н 3.21; N 19.60. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_4\text{F}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 46.15; Н 3.17; N 19.57.

2-(2Н-3-Оксо-5-трифторметилпиразол-1-ил)бензимидазол (7). Т. пл. 241–242 °С (из водного метанола). R_f 0.84. Выход 80%. ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1670 (C=O); 3260 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.31 (1H, с, NH); 7.30–7.60 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 269 (14); M^+ 268 (100); $[M - F]^+$ 249 (3); $[M - \text{CF}_3]^+$ 199 (27); $[(M+H) - \text{NHCOCHCF}_3]^+$ 132 (12); $[(M+H) - \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{F}_3\text{O}]^+$ 118 (24). Найдено, %: С 49.26; Н 2.63; N 20.89. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_4\text{F}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 49.26; Н 2.63; N 20.89.

1-(2-Бензимидазолил)-1-этил-2-гидразид трифторметилацетоуксусной кислоты (8). Т. пл. 230–231 °С (из водного метанола). Выход 80%. ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1660, 1720 (C=O); 3190 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.20 (3H, т, CH_2CH_3); 3.37 (2H, с, CH_2); 3.78 (2H, кв, CH_2N); 6.90–7.40 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 49.41; Н 4.43; N 17.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{F}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 49.69; Н 4.13; N 17.83.

1-(2-Бензимидазолил)-1-бензил-2-гидразид трифторметилацетоуксусной кислоты (9). Т. пл. 220–221 °С (из ацетонитрила). Выход 88%. ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1650, 1680 (C=O); 3180 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д.: 3.20 (2H, с, CH_2); 4.82 (2H, с, CH_2N); 6.88–7.25 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 57.32; Н 3.95; N 14.95. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{F}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 57.44; Н 4.01; N 14.88.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Клюев, М. В. Повстяной, Г. Г. Александров, В. П. Гуменный, *ХГС*, 88 (1983).
2. М. В. Повстяной, В. П. Кругленко, Е. Н. Федосенко, Н. А. Клюев, *ХГС*, 1065 (1990).
3. В. П. Кругленко, Е. Н. Федосенко, М. В. Повстяной, *Укр. хим. ж.*, 56, 1089 (1990).

М. В. Повстяной, В. П. Кругленко, В. М. Повстяной

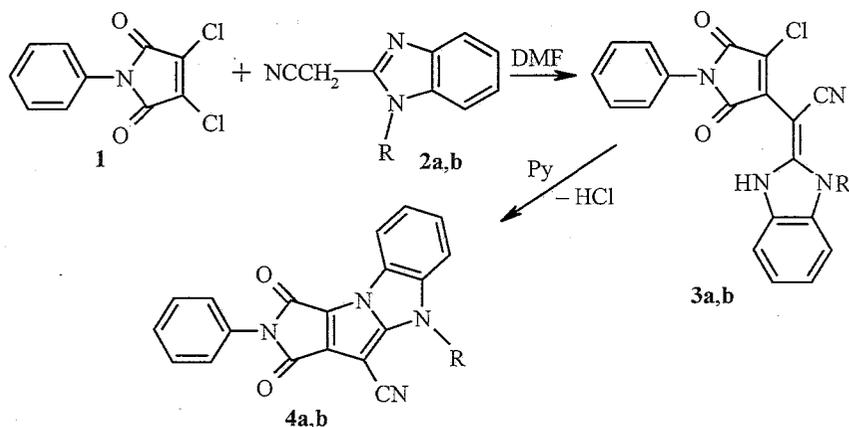
Херсонский государственный технический университет, Херсон 73008, Украина
e-mail: kstu@cherson.ua

Поступило в редакцию 03.11.2000

СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 1,3-ДИОКСО-1,3-ДИГИДРОПИРРОЛО[3',4':4,5]ПИРРОЛО[1,2-*a*]- БЕНЗИМИДАЗОЛА

Ключевые слова: 1,3-диоксо-1,3-дигидропирроло[3',4':4,5]пирроло[1,2-*a*]-бензимидазол.

Взаимодействие дихлормалеимида **1** с метиленактивными соединениями, в частности малонодинитрилом и циануксусным эфиром, приводит к арилированию метиленовой группы [1, 2]. Нами установлено, что при взаимодействии дихлормалеимида **1** с 2-бензимидазолилацетонитрилами **2a, b** происходит нуклеофильное замещение атома хлора с образованием соединений **3a, b**, кипячение которых в пиридине приводит к внутримолекулярной циклизации, продуктами которой являются соединения **4a, b** – производные новой гетероциклической системы – 1,3-диоксо-1,3-тетрагидропирроло[3',4':4,5]пирроло[1,2-*a*]бензимидазола.



2a, 3a, 4a R = H; 2b, 3b, 4b R = CH₃

2-(2,5-Диоксо-1-фенил-4-хлор-2,5-дигидро-3-пирролил)-2-(2,3-дигидробензимидазол-2-илиден)ацетонитрил (3a); 2-(2,5-диоксо-1-фенил-4-хлор-2,5-дигидро-3-пирролил)-2-(1-метил-2,3-дигидробензимидазол-2-илиден)ацетонитрил (3b). Раствор 1.21 г (5 ммоль) дихлормалеимида 1 и 7.5 ммоль соответствующего 2-бензимидазолилацетонитрила 2a,b в 15 мл ДМФА перемешивают при комнатной температуре 2.5 ч, отфильтровывают выпавший гидрохлорид 2-бензимидазолилацетонитрила, к фильтрату добавляют 150 мл воды, отфильтровывают выделившийся осадок. Соединения 3 очищают от примеси исходного имида 1 кипячением в хлороформе. Выходы из расчета на малеимид 1 74% (3a) и 93% (3b).

3a (R = H): т. пл. 255–256 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д., J (Гц): 7.2–7.6 (9H, м, Ph-H+Ar-H), 13.0 (2H, с, N-H). ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 2180 (CN); 1745, 1680 (C=O). Найдено, %: Cl 10.00; N 15.69. C₁₉H₁₁ClN₄O₂. Вычислено, %: Cl 9.77; N 15.44.

3b (R = CH₃): т. пл. 234–235 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.84 (3H, с, CH₃); 7.35–7.50 (9H, м, Ph-H+Ar-H); 13.6 (1H, с, N-H). ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 2170 (CN); 1750, 1700 (C=O). Найдено, %: Cl 9.45; N 14.81. C₂₀H₁₃ClN₄O₂. Вычислено, %: Cl 9.41; N 14.87.

1,3-Диоксо-2-фенил-1,3-дигидропирроло[3',4':4,5]пирроло[1,2-a]бензимидазол-4-карбонитрил (4a); 5-метил-1,3-диоксо-2-фенил-1,3-дигидропирроло[3',4':4,5]пирроло[1,2-a]бензимидазол-4-карбонитрил (4b). Кипятят 2 ч 5 ммоль соответствующего соединения 3a,b в 20 мл сухого пиридина, отфильтровывают осадок, промывают водой. Перекристаллизовывают из пиридина. Выходы 42% (4a) и 45% (4b).

4a (R = H): т. пл. 276–277 °С (с разл., из пиридина). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д., J (Гц): 7.3–7.7 (7H, м, Ph-H+6,7-H); 8.1 (1H, т, 8-H); 8.75 (1H, д, J = 6.5, 9-H); 13.5 (1H, с, N-H). ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 2190 (CN); 1740, 1680 (C=O). Найдено, %: N 16.89. C₁₉H₁₀N₄O₂. Вычислено, %: N 17.17

4b (R = CH₃): т. пл. 252–253 °С (с разл., из пиридина). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.88 (3H, с, CH₃); 7.35–7.5 (7H, м, Ph-H+6,7-H); 8.0 (1H, т, 8-H); 8.5 (1H, д, J = 6.5, 9-H). ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 2180 (CN); 1740, 1685 (C=O). Найдено, %: N 16.26. C₂₀H₁₂N₄O₂. Вычислено, %: N 16.46.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.-Н. Etzbach, Н. Eilingsfeld, *Synthesis*, **6**, 449 (1988).
2. М. Augustin, G. Fisher, В. Schneider, М. Kohler, *J. prakt. Chem.*, **321**, 787 (1979).

Ю. М. Воловенко, Г. Г. Дубинина

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: atver@mail.univ.kiev.ua

Поступило в редакцию 17.07.2000