

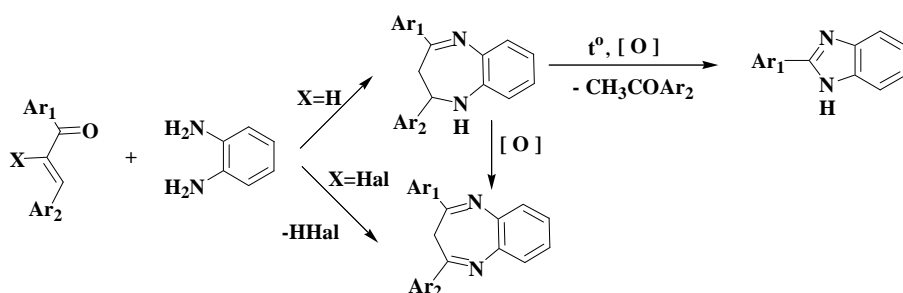
УДК 547.853

ВЗАЄМОДІЯ 3-БЕНЗОЇЛ-2-ІМІНОКУМАРИНІВ З *o*-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ

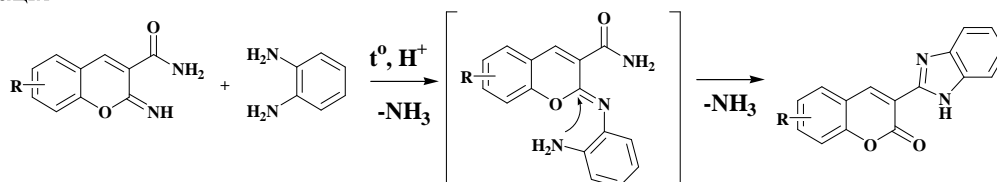
© 2003 М.О. Колосов, Н.М. Колос, М.Ю. Горбець, В.Д. Орлов

Встановлено, що продуктами реакції 3-бензоїл-2-імінокумаринів з *o*-фенілендіаміном в умовах кислотного каталізу є 2-(2-гідроксифеніл)-бензімідазоли. Ці сполуки, а також продукти гідролізу 3-бензоїл-2-імінокумаринів було синтезовано альтернативним шляхом. Запропоновано постадійну схему їх утворення.

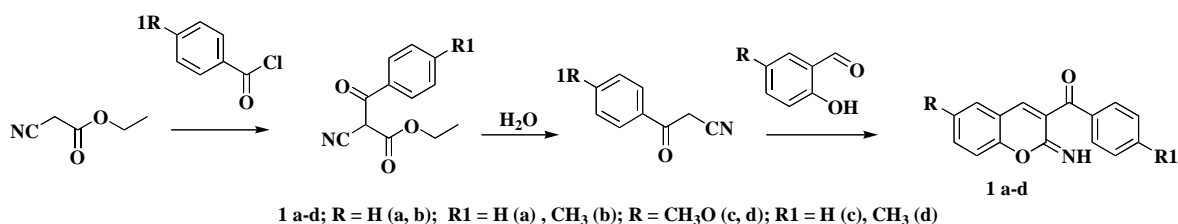
Реакції 1,3-діарилпропенонів (халконів) з ароматичними 1,2-діамінами привертають увагу можливістю отримання нових напівпродуктів та біологічно активних речовин. Достатньо вивчена реакція халконів з *o*-фенілендіаміном (*o*-ФДА). Особливо цікавою є реакція α -заміщених халконів з *o*-ФДА, оскільки в залежності від природи α -замісника в результаті первинного приєднання за Міхаелем може елімінуватися молекула HX [1]:



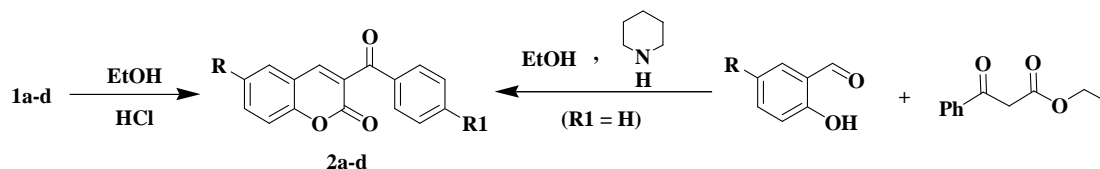
Метою роботи було дослідження взаємодії 3-бензоїл-2-імінокумаринів **1a-d** з *o*-ФДА. Відомо [2], що 2-імінокумарин-3-карбоксаміди при реакції з *o*-ФДА в умовах кислого каталізу утворюють 3-(бензімідазол-2-іл)-кумарини. Вважають, що після первинного нуклеофільного приєднання по іміногрупі проходить розкриття циклу імінолактону та рециклізація:



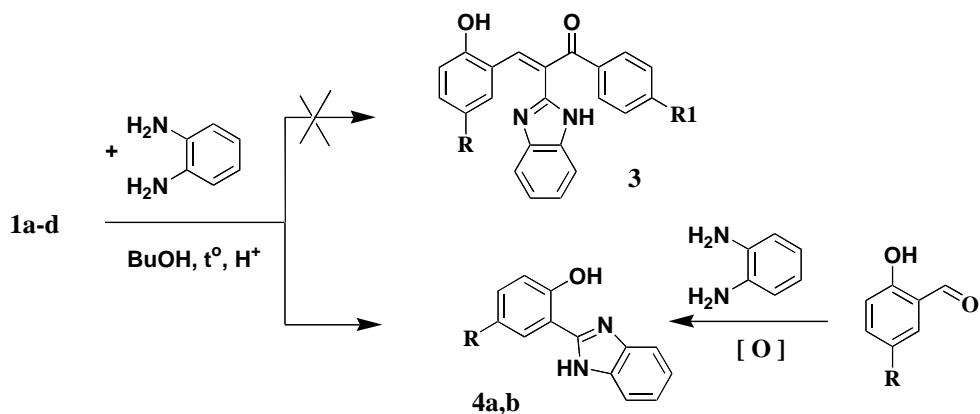
Вихідні сполуки **1a-d** були отримані за схемою:



Сполуки **1a-d** вдалося виділити лише в олієподібному стані. Вони легко гідролізуються до 3-бензоїлкумаринів **2a-d**, які також було отримано зустрічним синтезом:

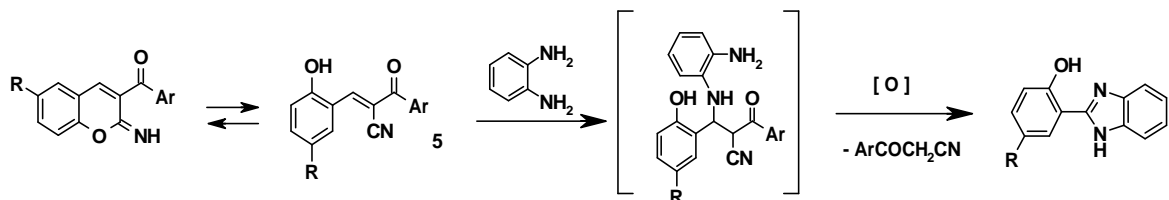


Результатом реакції 2-імінокумаринів **1a-d** з о-ФДА в бутанолі в присутності каталітичних кількостей H_2SO_4 стали безбарвні високоплавкі речовини, розчинні у концентрованих лугах та кислотах. Дані ПМР-спектрів для розчинів сполук **4a,b** дозволили відкинути структуру 1-феніл-2-(бензімідазол-2-іл)-3-(2-гідроксифеніл)-пропенонів **3** та встановити утворення 2-(2-гідроксифеніл)-бензімідазолів **4a,b**. Цей висновок було підтверджено зустрічним синтезом – в реакції саліцилового альдегіду з о-ФДА було з виходом 40% виділено сполуку, ідентичну продукту **4a**.



$\text{R} = \text{H}(\text{a}); \text{R} = \text{OCH}_3(\text{b})$

Оскільки 2-імінокумарини здатні до рециклізації у розчині **[3]** з утворенням гемінальноактивованих олефінів типу **5**, то процес синтезу бензімідазолів **4** можна уявити як 1,4-нуклеофільне приєднання до α -ціанохалкону **5** з наступною нуклеофільною атакою



по sp^3 -гібридному центру та елімінуванням молекули бензоїлацетонітрилу:

За такою ж схемою за літературними даними **[4]** реагують 2-гідроксикалони з о-ФДА.

Таким чином, реакція 3-бензоїл-2-імінокумаринів з о-ФДА, на відміну від 2-імінокумарин-3-карбоксамідів, проходить через стадію розкриття циклу і демонструє цікаву здатність зміни напрямку взаємодії в реакціях з 1,4-бінуклеофілами.

Експериментальна частина

Індивідуальність продуктів контролювалась методом ТШХ на платівках Silufol UV-254, елюент толуол: ацетонітрил (1:1). ПМР-спектри було знято на приладі Varian Mercury VX-200 в розчинах DMSO-D_6 .

1. 3-бензоїл-2-імінокумарини (**1a**). 1.45 г (0.01 моль) бензоїлацетонітрилу та 1.22 г (0.01 моль) саліцилового альдегіду розчиняють у 5 мл *i*-PrOH або BuOH, додають 3 краплі піперидину, кип'яють 3 хв. Розчин охолоджують, додають 5 мл гексану, випадає олієподібний продукт жовтого кольору. Розчин декантують. Отриману речовину використовують без подальшого очищення. Аналогічно отримують продукти **1b-d**.

2. 3-бензоїлкумарини (**2a**). *Спосіб А*. Отриманий за методикою 1 продукт **1a** (0.01 моль) розчиняють у 5 мл EtOH, додають 2 мл конц. HCl, кип'яють 5 хв. Білий осад після охолодження фільтрують, промивають 3 рази по 5 мл EtOH. *Спосіб Б*. До розчину 1.92 г (0.01 моль) бензоїлоцтового ефіру та 1.22 г (0.01 моль) саліцилового альдегіду в 10 мл EtOH додають 3 краплі піперидину та кип'яють 5 хв. Після охолодження суміші фільтрують безбарвний осад **2a**, промивають 3 рази по 5 мл EtOH. Аналогічно отримують сполуки **2b-d**.

3. 2-(2-гідроксифеніл)-бензімідазол (4a). *Спосіб А.* До розчину 2.49 г (0.01 моль) 1a у 5 мл *i*-PrOH або BuOH додають 2.16 г (0.02 моль) *o*-ФДА та 3 краплі 5%-ного розчину H₂SO₄ в MeOH; кип'ять 5 хв. Суміш охолоджують, фільтрують осад 4a, промивають холодним MeCN. *Спосіб Б.* Кип'ять розчин 1.22 г (0.01 моль) саліцилового альдегіду та 2.16 г (0.01 моль) *o*-ФДА, 5 мл бутанолу та 3 краплі краплі 5%-ного розчину H₂SO₄ в MeOH 10 хвилин. Охолоджують, фільтрують осад 4a, промивають холодним MeCN. Аналогічно отримують 4b.

Таблиця 1. Властивості отриманих сполук 2a-d та 4a,b

№№	Вихід, %	Т.топ., °С	ПМР-спектр, δ, м.ч., (мультиплетність, КССВ)	ІЧ-спектр, см ⁻¹
2a	43(А) 55(Б)	118	7.43 (1H, т, 5.4 Гц), 7.50 (1H, д, 5.6 Гц), 7.55 (2H, т, 5.2 Гц); 7.65-7.78 (2H, м); 7.87 (1H, дд, 5 Гц, 0.8 Гц); 7.95 (2H, д, 5 Гц); 8.44 (1H, с)	1595, 1660, 1705
2b	45 —	125	2.38 (3H, с), 7.33 (2H, д, 8.0 Гц), 7.34-7.51 (2H, м), 7.63-7.77 (2H, м), 7.82 (2H, д, 8 Гц), 8.37 (1H, с)	1602, 1655, 1702, 2910, 3043
2c	40 60	141	3.8 (3H, с); 7.28-7.48 (3H, м); 7.54 (2H, т, 5.2 Гц), 7.70 (1H, т, 5.0 Гц); 7.92 (2H, д, 7.4 Гц); 8.37 (1H, с)	1249, 1569, 1709, 2303
2d	22 —	173	2.38 (3H, с), 3.80 (3H, с), 7.25-7.47 (5H, м), 7.80 (2H, д, 8 Гц), 8.29 (1H, с)	1602, 1662, 1702, 2836, 3036
4a	40(А) 39(Б)	214	7.05 (2H, т, 6 Гц); 7.30 (2H, с); 7.40 (1H, т, 5 Гц), 7.68 (2H, уш. д, 11 Гц), 8.06 (1H, д, 5.2 Гц); 13.0 (2H, уш. с.)	749, 1102, 2323
4b	43 —	219	3.80 (3H, с); 6.95 (2H, т, 5.2 Гц); 7.2-7.4 (2H, м); 7.5-7.8 (3H, м); 12.6, 13.1 (ОН, NH)	735, 1435, 2303, 3316

Література

1. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: 1998. 148 с.
2. Коваленко С.Н., Васильев М.В., Сорокина И.В., Черных В.П., Туров А.В., Руднев С.А. ХГС. - 1998. - № 12. С. 1664-1667.
3. O'Callaghan C.N., McMurry T.B.H., O'Brien J.E. J. Chem. Soc. Perkin II. - 1998. - № 2. P. 425-429.
4. Колос Н.М. Дис. докт. хім. наук. Харків, ХНУ, 2003.

Поступила в редакцию 29 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). M.O.Kolosov, N.M.Kolos, N.Yu.Gorobets, V.D.Orlov. The Uinteraction of 3-Benzoyl-2-Iminocoumarines with *o*-Phenylenediamine

Products of the reaction of 3-benzoyl-2-iminocoumarins with *o*-phenylenediamine under acid catalysis are shown to be 2-(2-hydroxyphenyl)-benzimidazoles. These compounds were also synthesized in an alternative way, as well as the products of hydrolysis of 3-benzoyl-2-iminocoumarins. The scheme of their step-by-step formation is proposed.