

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ *пери*-ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАГИДРО[1,3]ДИАЗЕПИНО[1,2-*a*]- БЕНЗИМИДАЗОЛОВ ИЗ 1-АРОИЛМЕТИЛ- 2-[(4-ГИДРОКСИБУТИЛ)АМИНО]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

© 2020 г. Т. А. Кузьменко, Л. Н. Диваева*, А. С. Морковник

НИИ физической и органической химии, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2

*e-mail: divaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2020 г.

После доработки 28 июня 2020 г.

Принята к публикации 30 июня 2020 г.

Образующиеся из 2-[(4-гидроксibuтил)амино]бензимидазола и ω -бромацетофенонов 1-ароилметилзамещенные в тех случаях, когда Ar = Ph, 4-(Cl, Br, NO₂)C₆H₄, при нагревании в конц. НВг циклизуются в гидробромиды 2-арил-1-(4-бромбутил)имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов. Их основания в результате внутримолекулярного алкилирования с замыканием семичленного цикла легко превращаются в соответствующие *пери*-циклические тетрагидро[1,3]дiazепино[1,2-*a*]бензимидазолы. При наличии донорной ОСН₃ группы в арильном заместителе исходного кетона действие конц. НВг приводит к 1-(4-гидроксифенил)-2-[2-(пирролидин-1-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]этан-1-ону.

Ключевые слова: 2-[(4-гидроксibuтил)амино]бензимидазол, ω -бромацетофеноны, 2-{2-[(4-гидроксibuтил)амино]-1*H*-бензимидазол-1-ил}-1-арилэтан-1-оны, 1-(4-бромбутил)-2-арил-1*H*-имидазо[1,2-*a*]бензимидазолы, 3,4,5,6-тетрагидро-2*a*,6*a*,10*b*-триазабензо[*a*]циклопента[*cd*]азулен-2*a*-иум бромиды, циклизация.

DOI: 10.31857/S0514749220100092

Ранее сообщалось [1], что полученные на основе 2-(4-гидроксibuтиламино)бензимидазола **1** [2] 11-ароилметил-2,3,4,5-тетрагидро[1,3]дiazепинобензимидазолы при нагревании в конц. НВг превращаются в *пери*-циклические структуры **2** с замыканием нового имидазольного кольца за счет карбонильной группы кетона и атома азота diaзепинового цикла. Среди производных этого ряда выявлены соединения с высокой анксиолитической активностью [3].

Аналогичные тетрациклические структуры с гидрированным шестичленным кольцом синтезировали менее многостадийным способом [4]. Его особенность состоит в том, что полученные из 2-(3-гидроксипропиламино)бензимидазола и ω -бромацетофенонов 1-ацилметилпроизводные

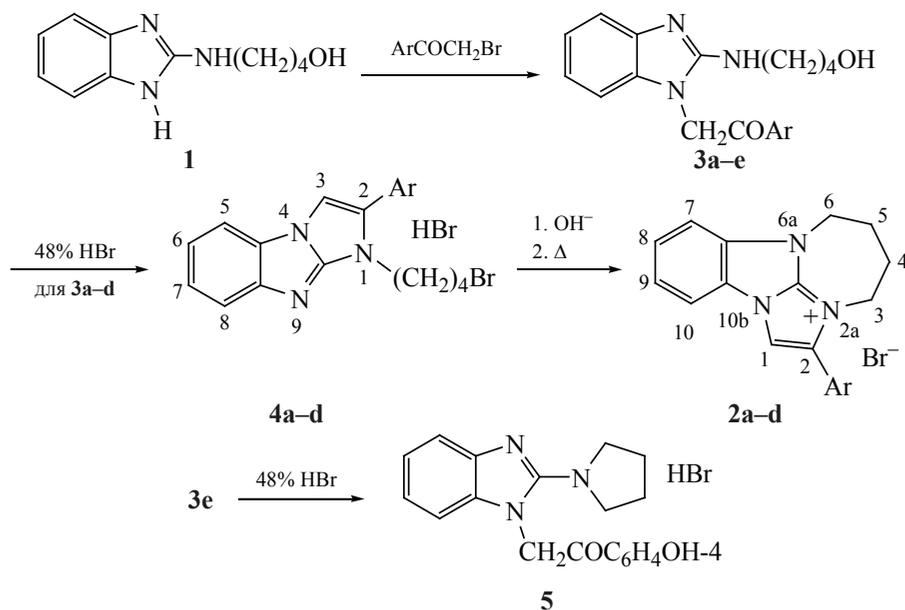
вначале циклизуют в конц. НВг в 2-арил-1-(3-бромпропил)имидазо[1,2-*a*]бензимидазолы, а шестичленный цикл наращивается на заключительном этапе в результате легко протекающего внутримолекулярного алкилирования по атому N⁹.

В настоящей работе изучена возможность применения такого подхода к синтезу diaзепинобензимидазолов **2**.

Необходимые исходные 1-ароилметилзамещенные **3a–e** успешно образуются из аминспирта **1** и соответствующих ω -бромацетофенонов в кипящем пропанол-2 (схема 1).

Однако их дальнейшие превращения при нагревании в конц. НВг в зависимости от электронных свойств арильного заместителя протекают не

Схема 1.



2, 3, 4, Ar = Ph (a), 4-ClC₆H₄ (b), 4-BrC₆H₄ (c), 4-NO₂C₆H₄ (d); 3, Ar = 4-OMeC₆H₄ (e).

только с разной скоростью и выходом, но и по 2 различным направлениям. Кетоны **3a–d** с одновременным замещением OH-группы аминспирта на бром циклизуются в 1-(4-бромбутил)имидазобензимидазолы **4a–d**. При этом феноцилпроизводное **3a** (Ar = Ph) трансформируется в циклическую структуру **4a** в течение 25–27 ч с выходом ~ 80%, тогда как аналогичное превращение кетона **3d**, содержащего акцепторную NO₂-группу, практически полностью завершается за 1 ч. Кетон **3b** (Ar = 4-ClC₆H₄) циклизуется гораздо медленнее (~ 18 ч). Вероятно, из-за низкой растворимости кетона **3c** имидазобензимидазол **4c** (Ar = 4-BrC₆H₄) получен с выходом 48% только через 40 ч нагревания. В спектрах ЯМР ¹H соединений **4** отсутствуют наблюдаемые в исходных кетонах **3** сигналы протонов OH, CH₂CO и NH-групп в области 4.5, 5.9 и 8.6 м.д., соответственно, и появляется сигнал протона Н³ трициклической системы при 8.4 м.д.

Донорная OCH₃-группа в кетоне **3e**, очевидно, настолько понижает величину положительного заряда на карбонильном атоме углерода, что зафиксировать образование соответствующего имидазобензимидазола не удаётся. В этом случае после замещения гидроксильной группы в исходном аминспирте на бром экзоциклический атом азота внутримолекулярно алкилируется бромбутильным

заместителем с замыканием пирролидинового цикла, что, наряду с гидролизом метоксигруппы, приводит к соединению **5**. Подобное превращение наблюдалось нами и ранее при термической циклизации 2-(4-хлорбутиламино)бензимидазола [2] и его 1-метилзамещённого аналога [5]. В спектре ЯМР ¹H соединения **5** отсутствует сигнал протона NH-группы, но сохраняется синглет при 6.10 м.д., относящийся к протонам фрагмента CH₂CO. Очевидно, что структура **5** изомерна 11-(4-гидроксифенил)-2,3,4,5-тетрагидродиазепинобензимидазолу, который по данным работы [5] мог бы образоваться при алкилировании кольцевого атома азота и иметь похожие спектральные характеристики. Но, как уже упоминалось, такие кетоны в конц. HBr быстро переходят в тетрациклические структуры **2** [1].

При обработке гидробромидов **4a–d** раствором бикарбоната натрия выделяются их основания, которые при 90–100°C без растворителя или в кипящем толуоле в течение 5–10 мин количественно циклизуются с замыканием семичленного кольца в *пери*-циклические структуры **2**. Характерно, что при переходе от 1-(4-бромбутил)имидазобензимидазолов **4** к диазепинам **2** в алифатической части их спектров ЯМР ¹H прослеживаются изменения, позволяющие надёжно идентифицировать эти

структуры. В соединениях **4** сигналы тетраметилевого фрагмента проявляются в виде четырёхпротонного мультиплета в области 1.7–1.8 м.д. и двух двухпротонных триплетов при 3.4 (CH₂Br) и 4.3 (CH₂N) м.д.. В спектрах тетрациклов **2** эти триплеты сближаются и проявляются в области 4.1 и 4.3 м.д. с разницей химических сдвигов, как правило, не превышающей 0.2 м.д.

Таким образом, показано, что, в отличие от описанного нами ранее универсального метода получения *пери*-циклических структур **2** [1], рассматриваемый вариант их синтеза имеет большие ограничения, хотя и является менее многоэтапным. Поэтому выбирать схему синтеза конкретного соединения этого ряда необходимо индивидуально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H соединений **2**, **3**, **4** сняты на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) (США), соединение **5** – на спектрометре Bruker Avance 600 (600 МГц) (Германия) в растворе ДМСО-*d*₆. Сдвиги ядер ¹H приведены относительно остаточного сигнала дейтерорастворителя. Температуры плавления определены на приборе Fisher-Johns Melting Point Apparatus (США). Элементный анализ проведен классическим методом микроанализа [6]. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ (пластины с Al₂O₃ III степени активности, элюент СНСl₃, проявление парами йода во влажной камере).

Все использованные реагенты и растворители (чистота 90.0–99.0%) получены из коммерческих источников («Alfa Aesar», Германия, «Sigma-Aldrich», США) и при необходимости подвергались дополнительной очистке для достижения аналитической чистоты стандартным образом непосредственно перед использованием.

Кетоны 3а–е (общая методика). Раствор 0.97 г (5 ммоль) 2-[4-(гидроксibuтил)амино]бензимидазола [2] и 5 ммоль соответствующего ω-бромацетифенона в 20–30 мл пропанола-2 кипятили 3–4 ч. Охлаждали, выделившийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном.

2-{2-[(4-Гидроксibuтил)амино]-1*H*-бензимидазол-1-ил}-1-фенилэтан-1-она гидробромид (3а**).** Выход 1.49 г (74%), т.пл. 231–232°C (MeCN).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.46–1.66 м (4H, 2,3-CH₂), 3.35–3.45 м (4H, 1,4-CH₂), 4.46 уш.с (1H, OH), 5.95 с (2H, CH₂CO), 7.21–7.31 м (2H, H^{5,6}), 7.47 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, *J* 7.5 Гц], 7.58 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, *J* 7.5 Гц], 7.66–7.76 м (3H, H^{3'-5'1}), 8.09 д (2H, H^{2',6'}, *J* 7.4 Гц), 8.89 т (1H, NH, *J* 5.1 Гц), 13.12 с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 56.13; Н 5.67; Br 20.05; N 10.17. C₁₉H₂₁N₃O₂·НBr. Вычислено, %: С 56.44; Н 5.48; Br 19.76; N 10.39.

2-{2-[(4-Гидроксibuтил)амино]-1*H*-бензимидазол-1-ил}-1-(4-хлорфенил)этан-1-она гидробромид (3б**).** Выход 1.71 г (78%), т.пл. 215–216°C (BuOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.46–1.64 м (4H, 2,3-CH₂), 3.36–3.45 м (4H, 1,4-CH₂), 4.48 уш.с (1H, OH), 5.93 с (2H, CH₂CO), 7.23–7.33 м (2H, H^{5,6}), 7.47 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, *J* 7.2 Гц], 7.59 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, *J* 7.2 Гц], 7.74 д (2H, H^{3',5'}, *J* 8.4 Гц), 8.10 д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.4 Гц), 8.86 т (1H, NH, *J* 5.1 Гц), 13.13 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 51.89; Н 5.01; Br, Cl 26.53; N 9.73. C₁₉H₂₀ClN₃O₂·НBr. Вычислено, %: С 52.01; Н 4.82; Br, Cl 26.29; N 9.58.

1-(4-Бромфенил)-2-{2-[(4-гидроксibuтил)амино]-1*H*-бензимидазол-1-ил}-этан-1-она гидробромид (3с**).** Выход 2.00 г (83%), т.пл. 234–235°C (BuOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.45–1.66 м (4H, 2,3-CH₂), 3.35–3.45 м (4H, 1,4-CH₂), 4.45 уш.с (1H, OH), 5.92 с (2H, CH₂CO), 7.22–7.32 м (2H, H^{5,6}), 7.47 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, *J* 7.8 Гц], 7.58 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, *J* 7.5 Гц], 7.88 д (2H, H^{3',5'}, *J* 8.7 Гц), 8.02 д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.7 Гц), 8.86 т (1H, NH, *J* 5.4 Гц), 13.11 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 47.38; Н 4.17; Br 32.90; N 8.82. C₁₉H₂₀BrN₃O₂·НBr. Вычислено, %: С 47.23; Н 4.38; Br 33.07; N 8.70.

2-{2-[(4-Гидроксibuтил)амино]-1*H*-бензимидазол-1-ил}-1-(4-нитрофенил)этан-1-она гидробромид (3д**).** Выход 1.91 г (85%), бледно-жёлтые кристаллы, т.пл. 238–239°C (BuOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.47–1.65 м (4H, 2,3-CH₂), 3.31–3.48 м (4H, 1,4-CH₂), 4.46 уш.с (1H, OH), 6.01 с (2H, CH₂CO), 7.24–7.33 м (2H, H^{5,6}), 7.48 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, *J* 7.8 Гц], 7.61 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, *J* 7.8 Гц], 8.32 д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.7 Гц), 8.49 д (2H, H^{3',5'}, *J* 9.0 Гц), 8.87 т (1H, NH, *J* 5.1 Гц), 13.16 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 51.08; Н 4.47; Br 18.03; N 12.21. C₁₉H₂₀N₄O₄·

¹ Здесь и далее цифрами со штрихами обозначены протоны в арильном заместителе.

НВг. Вычислено, %: С 50.79; Н 4.71; Вг 17.78; N 12.47.

2-{2-[(4-Гидроксибутил)амино]-1H-бензимидазол-1-ил}-1-(4-метоксифенил)этан-1-она гидробромид (3e). Выход 1.71 г (79%), т.пл. 218–219°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.46–1.66 м (4H, 2,3-CH₂), 3.36–3.44 м (4H, 1,4-CH₂), 3.89 с (3H, OMe), 4.61 уш.с (1H, OH), 5.88 с (2H, CH₂CO), 7.16 д (2H, H^{3,5'}, J 8.7 Гц), 7.22–7.32 м (2H, H^{5,6}), 7.46 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, J 8.1 Гц], 7.53 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, J 7.5 Гц], 8.05 д (2H, H^{2,6'}, J 8.7 Гц), 8.86 т (1H, NH, J 5.4 Гц), 13.10 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 55.63; Н 5.28; Вг 18.10; N 9.87. C₂₀H₂₃N₃O₃·НВг. Вычислено, %: С 55.31; Н 5.57; Вг 18.40; N 9.67.

Имидазо[1,2-а]бензимидазолы 4a, b, d (общая методика). Суспензию 3 ммоль соответствующего кетона **3** в 25–30 мл 48%-го НВг кипятили до тех пор, пока промежуточно образующееся густое масло полностью закристаллизовывалось. В случае кетона **3a** это происходило через 25–27 ч, кетона **3b** – 18 ч, кетона **3d** – 1 ч. При этом на хроматограмме основным становилось пятно с R_f 0.9. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали водой.

1-(4-Бромбутил)-2-фенил-1H-имидазо[1,2-а]-бензимидазола гидробромид (4a). Выход 1.08 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 191–192°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.71–1.80 м (4H, 2,3-CH₂), 3.41 т (2H, 4-CH₂, J 6.3 Гц), 4.25 т (2H, 1-CH₂, J 6.3 Гц), 7.48–7.65 м (7H, H^{6,7}), 7.79 д [1H, H⁵⁽⁸⁾, J 7.8 Гц], 8.08 д [1H, H⁸⁽⁵⁾, J 8.1 Гц], 8.42 с (1H, H³), 11.12 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 51.14; Н 4.45; Вг 35.70; N 9.12. C₁₉H₁₈BrN₃·НВг. Вычислено, %: С 50.80; Н 4.26; Вг 35.58; N 9.35.

1-(4-Бромбутил)-2-(4-хлорфенил)-1H-имидазо[1,2-а]бензимидазола гидробромид (4b). Выход 1.20 г (83%), т.пл. 194–195°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.73–1.80 м (4H, 2,3-CH₂), 3.38–3.45 м (2H, 4-CH₂), 4.23 т (2H, 1-CH₂, J 6.3 Гц), 7.45–7.58 м (2H, H^{6,7}), 7.65 д (2H, H^{3,5'}, J 8.4 Гц), 7.70 д (2H, H^{2,6'}, J 8.4 Гц), 7.80 д [1H, H⁵⁽⁸⁾, J 8.1 Гц], 8.07 д [1H, H⁸⁽⁵⁾, J 7.8 Гц], 8.44 с (1H, H³), 11.07 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 47.45; Н 3.58; Вг, Cl 40.50; N 8.89. C₁₉H₁₇BrClN₃·НВг. Вычислено, %: С 47.19; Н 3.75; Вг, Cl 40.73; N 8.69.

1-(4-Бромбутил)-2-(4-нитрофенил)-1H-имидазо[1,2-а]бензимидазола гидробромид (4d). Выход 1.38 г (94%), бледно-жёлтые кристаллы, т.пл. 211–212°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.74–1.81 м (4H, 2,3-CH₂), 3.44 т (2H, 4-CH₂, J 6.3 Гц), 4.31 т (2H, 1-CH₂, J 6.6 Гц), 7.48 т [1H, H⁶⁽⁷⁾, J 7.8 Гц], 7.56 т [1H, H⁷⁽⁶⁾, J 7.8 Гц], 7.79 д [1H, H⁵⁽⁸⁾, J 8.1 Гц], 7.93 д (2H, H^{2,6'}, J 8.7 Гц), 8.07 д [1H, H⁸⁽⁵⁾, J 7.8 Гц], 8.43 д (2H, H^{3,5'}, J 8.7 Гц), 8.60 с (1H, H³), 11.13 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 45.90; Н 3.83; Вг 32.08; N 11.25. C₁₉H₁₇BrN₄O₂·НВг. Вычислено, %: С 46.18; Н 3.67; Вг 32.34; N 11.34.

1-(4-Бромбутил)-2-(4-бромфенил)-1H-имидазо[1,2-а]бензимидазола гидробромид (4e). Суспензию 1.45 г (3 ммоль) кетона **3c** в 60 мл 48%-го НВг кипятили 40 ч. Охлаждали, осадок отделяли, обрабатывали 20% раствором NaHCO₃. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом (3×4 мл), экстракт упаривали на воздухе до минимального объёма и хроматографировали на колонке с Al₂O₃ (1.5×20) см, элюент хлороформ, отделяли фракцию с R_f 0.9 основания **4c**. После высушивания в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ выход 0.64 г (48%). Из-за высокой лабильности соединение идентифицировано в виде гидробромида, который получен при подкислении раствора основания **4c** в ацетоне конц. НВг до pH 1.0. Т.пл. 182–183°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.72–1.79 м (4H, 2,3-CH₂), 3.43 т (2H, 4-CH₂, J 6.3 Гц), 4.23 т (2H, 1-CH₂, J 6.3 Гц), 7.44–7.54 м (2H, H^{6,7}), 7.58 д (2H, H^{3,5'}, J 8.4 Гц), 7.78 д [1H, H⁵⁽⁸⁾, J 8.1 Гц], 7.83 д (2H, H^{2,6'}, J 8.7 Гц), 8.06 д [1H, H⁸⁽⁵⁾, J 7.8 Гц], 8.42 с (1H, H³), 11.06 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 43.50; Н 3.15; Вг 45.07; N 8.13. C₁₉H₁₇Br₂N₃·НВг. Вычислено, %: С 43.21; Н 3.44; Вг 45.39; N 7.96.

1-(4-Гидроксифенил)-2-[2-(пирролидин-1-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]этан-1-она гидробромид (5). Раствор 1.3 г (3 ммоль) кетона **3e** в 30 мл 48%-го НВг кипятили 20 ч. Охлаждали, выделившийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, перекристаллизовывали из BuOH. Выход 0.82 г (68%), т.пл. 286–287°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.94–1.96 м (4H, 3,4-CH₂), 3.65 т (4H, 2,5-CH₂, J 6.6 Гц), 6.10 с (2H, CH₂CO), 6.95 д (2H, H^{3,5'}, J 8.9 Гц), 7.25–7.31 м (2H, H^{5,6}), 7.47 д [1H, H⁴⁽⁷⁾, J 7.8 Гц], 7.58 д [1H, H⁷⁽⁴⁾, J 7.9 Гц], 8.01 д

(2H, H^{2',6'}, *J* 8.9 Гц), 10.65 с (1H, OH), 12.94 уш.с (1H, ⁺NH). Найдено, %: С 56.54; Н 4.67; Br 19.49; N 10.13. С₁₉H₁₉N₃O₂·HBr. Вычислено, %: С 56.73; Н 5.01; Br 19.86; N 10.45.

Диазепинобензимидазолы 2a–c (общая методика). Суспензию 2 ммоль соответствующего гидробромида имидазобензимидазола **4a–c** в 10 мл воды обрабатывали 20%-ным раствором NaHCO₃. Выделившееся густое масло экстрагировали 15–20 мл хлороформа, экстракт сушили над безводным Na₂SO₄, затем после отгонки растворителя полученный остаток нагревали при 90–100°C в течение 5–10 мин. Образовавшиеся кристаллы растирали с ацетоном и отфильтровывали.

2-Фенил-3,4,5,6-тетрагидро-2a,6a,10b-триазабензо[а]циклопента[сd]азулен-2a-иума бромид (2a). Выход 0.65 г (90%), т.пл. 304–305°C (H₂O). Температура плавления и спектр ЯМР ¹H идентичны приведённым в работе [2].

2-(4-Хлорфенил)-3,4,5,6-тетрагидро-2a,6a,10b-триазабензо[а]циклопента[сd]азулен-2a-иума бромид (2b). Выход 0.73 г (91%), т.пл. 307–308°C (H₂O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24–2.31 м (4H, 4,5-CH₂), 4.13 т (2H, 6-CH₂, *J* 5.1 Гц), 4.33 т (2H, 3-CH₂, *J* 5.1 Гц), 7.54 т [1H, H⁸⁽⁹⁾, *J* 7.5 Гц], 7.63 т [1H, H⁹⁽⁸⁾, *J* 7.5 Гц], 7.69 с (4H, H^{2',3',5',6'}), 7.86 д (1H, H⁷, *J* 8.1 Гц), 8.10 д (1H, H¹⁰, *J* 7.8 Гц), 8.50 с (1H, H¹). Найдено, %: С 56.90; Н 4.17; Br, Cl 28.31; N 10.70. С₁₉H₁₇BrClN₃. Вычислено, %: С 56.67; Н 4.26; Br, Cl 28.64; N 10.43.

2-(4-Бромфенил)-3,4,5,6-тетрагидро-2a,6a,10b-триазабензо[а]циклопента[сd]азулен-2a-иума бромид (2c). Выход 0.82 г (92%), т.пл. 305–306°C (H₂O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.25–2.34 м (4H, 4,5-CH₂), 4.15 т (2H, 6-CH₂, *J* 5.1 Гц), 4.34 т (2H, 3-CH₂, *J* 5.1 Гц), 7.59–7.63 м (2H, H^{8,9}), 7.70 д (2H, H^{3',5'}, *J* 8.1 Гц), 7.74 д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.1 Гц), 7.87 д (1H, H⁷, *J* 8.2 Гц), 8.08 д (1H, H¹⁰, *J* 8.2 Гц), 8.51 с (1H, H¹). Найдено, %: С 50.84; Н 3.60; Br 35.40; N 9.67. С₁₉H₁₇Br₂N₃. Вычислено, %: С 51.03; Н 3.83; Br 35.74; N 9.40.

2-(4-Нитрофенил)-3,4,5,6-тетрагидро-2a,6a,10b-триазабензо[а]циклопента[сd]азулен-2a-иума бромид (2d). Суспензию 1.0 г (2 ммоль) гидробромида **4d** в 10 мл воды обрабатывали 20%-ным раствором NaHCO₃. Выделившийся оран-

жевый осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Затем растворяли в 10 мл толуола, кипятили 10 мин, образовавшийся бледно-жёлтый осадок после охлаждения отделяли, промывали ацетоном. Выход 0.81 г (колич.), т.пл. > 315°C (H₂O). Соединение идентично описанному в работе [2].

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектральные результаты получены на оборудовании ЦКП Южного федерального университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания (ЮФУ) № FENW-2020-0031 (0852-2020-0031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимова В.А., Кузьменко В.В., Кузьменко Т.А., Морковник А.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **2007**, *56*, 2237–2243. [Anisimova V.A., Kuz'menko V.V., Kuz'menko T.A., Morkovnik A.S. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 2315–2322.] doi 10.1007/s11172-007-0366-8
2. Кузьменко Т.А., Морковник А.С., Диваева Л.Н., Богославцева М.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1237–1241. [Kuz'menko T.A., Morkovnik A.S., Divaeva L.N., Bogoslavtseva M.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1253–1257.] doi 10.1134/S1070428017080164
3. Диваева Л.Н., Спасов А.А., Петров В.И., Кузьменко Т.А., Морковник А.С., Яковлев Д.С., Мальцев Д.В., Таран А.С., Анисимова В.А. Пат. 2629022 (**2017**). РФ. *Б.И.* **2017**, № 24.
4. Анисимова В.А., Толпыгин И.Е., Бородин Г.С. *ЖОрХ.* **2010**, *46*, 279–289. [Anisimova V.A., Tolpygin I.E., Borodkin G.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 275–285.] doi 10.1134/S1070428010020223
5. Морковник А.С., Спасов А.А., Кузьменко Т.А., Кучерявенко А.Ф., Диваева Л.Н., Кошкин Ю.В., Анисимова В.А., Таран А.С., Кузьмина Л.Г., Рогова Н.В., Кузнецова В.А., Чепляева Н.И., Воробьева Е.С., Алёшин Д.А., Соловьёва О.А., Сиротенко В.С., Гайдукова К.А., Богославцева М.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, *64*, 2622–2631. [Morkov-

nik A.S., Spasov A.A., Kuz'menko T.A., Kucheryavenko A.F., Divaeva L.N., Koshchienko Y.V., Anisimova V.A., Kuzmina L.G., Rogova N.V., Kuznetsova V.A., Chepljaeva N.I., Solovyova O.A., Taran A.S., Vorobiev E.S., Aleshin D.A., Sirotenko V.S., Gajdukova K.A.,

Bogoslavtseva M.V. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 2622–2631.] doi 10.1007/s11172-015-1200-3

6. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М. *Методы количественного органического элементного анализа*. М: Химия. **1987**.

New Approach to the Synthesis of *peri*-Cyclic Tetrahydro[1,3]diazepino[1,2-*a*]benzimidazoles from 1-Aroylmethyl-2-[(4-hydroxybutyl)amino]benzimidazoles

T. A. Kuz'menko, L. N. Divaeva*, and A. S. Morkovnik

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
344090, Russia, Rostov-on-Don, pr. Stachky 194/2*

**e-mail: divaeva@mail.ru*

Received June 17, 2020; revised June 28, 2020; accepted June 30, 2020

2-{2-[(4-Hydroxybutyl)amino]-1*H*-benzimidazole-1-yl}-1-arylethane-1-ones formed from 2-[(4-hydroxybutyl)amino]benzimidazole and ω -bromoacetophenones, when Ar = Ph, 4-(Cl, Br, NO₂)C₆H₄ heated in conc. HBr, cyclize to hydrobromides of 2-aryl-1-(4-bromobutyl)imidazo[1,2-*a*]benzimidazoles. Their bases easily convert into the corresponding *peri*-cyclic tetrahydrodiazepinobenzimidazoles in the result of intramolecular alkylation with the closure of a seven-membered ring. Conc. HBr action on initial ketone with donor OCH₃ group in the aryl substituent leads to 1-(4-hydroxyphenyl)-2-[2-(pyrrolidin-1-yl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]ethan-1-one.

Keywords: 2-[(4-hydroxybutyl)amino]benzimidazole, ω -bromoacetophenones, 2-{2-[(4-hydroxybutyl)amino]-1*H*-benzimidazole-1-yl}-1-arylethane-1-ones, 1-(4-bromobutyl)-2-aryl-1*H*-imidazo[1,2-*a*]benzimidazoles, 3,4,5,6-tetrahydro-2a,6a,10b-triazabenzocyclopent[*cd*]azulene-2a-ium bromides, cyclization