

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБЕНЫ: XII.¹ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ ДИТЕРПЕНОВЫЕ СОЛИ ИМИДАЗОЛИЯ И БЕНЗИМИДАЗОЛИЯ

© 2020 г. М. С. Денисов*, В. А. Глушков

ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», Россия, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3
*e-mail: denisov.m@itcras.ru

Поступила в редакцию 27 августа 2019 г.

После доработки 10 сентября 2019 г.

Принята к публикации 11 ноября 2019 г.

Алкилированием имидазола и бензимидазола пространственно затрудненным дитерпеновым бромкетонном в условиях межфазного катализа синтезированы имидазол и бензимидазол с дитерпеновым остатком; получены также соответствующие соли имидазолия и бензимидазолия.

Ключевые слова: дегидроабиетиновая кислота, имидазол, бензимидазол, межфазный катализ, соли имидазолия, N-гетероциклические карбены.

DOI: 10.31857/S0514749220050080

Ранее нами получены соли имидазолия и бензимидазолия, содержащие в боковой цепи остатки дитерпеноидов [2–7] и тритерпеноидов [8, 9]. Показано, что эти соединения могут быть использованы как N-гетероциклические карбеновые (ННС) лиганды, генерируемые *in situ*, в палладий-катализируемых реакциях: Сузуки [3, 4], Хека [5, 7, 8] и Соногаширы [6].

Настоящая работа посвящена изучению методов синтеза пространственно-затрудненных дитерпеновых ННС-лигандов, производных метилового эфира 12-изобутирил-дегидроабиетиновой кислоты.

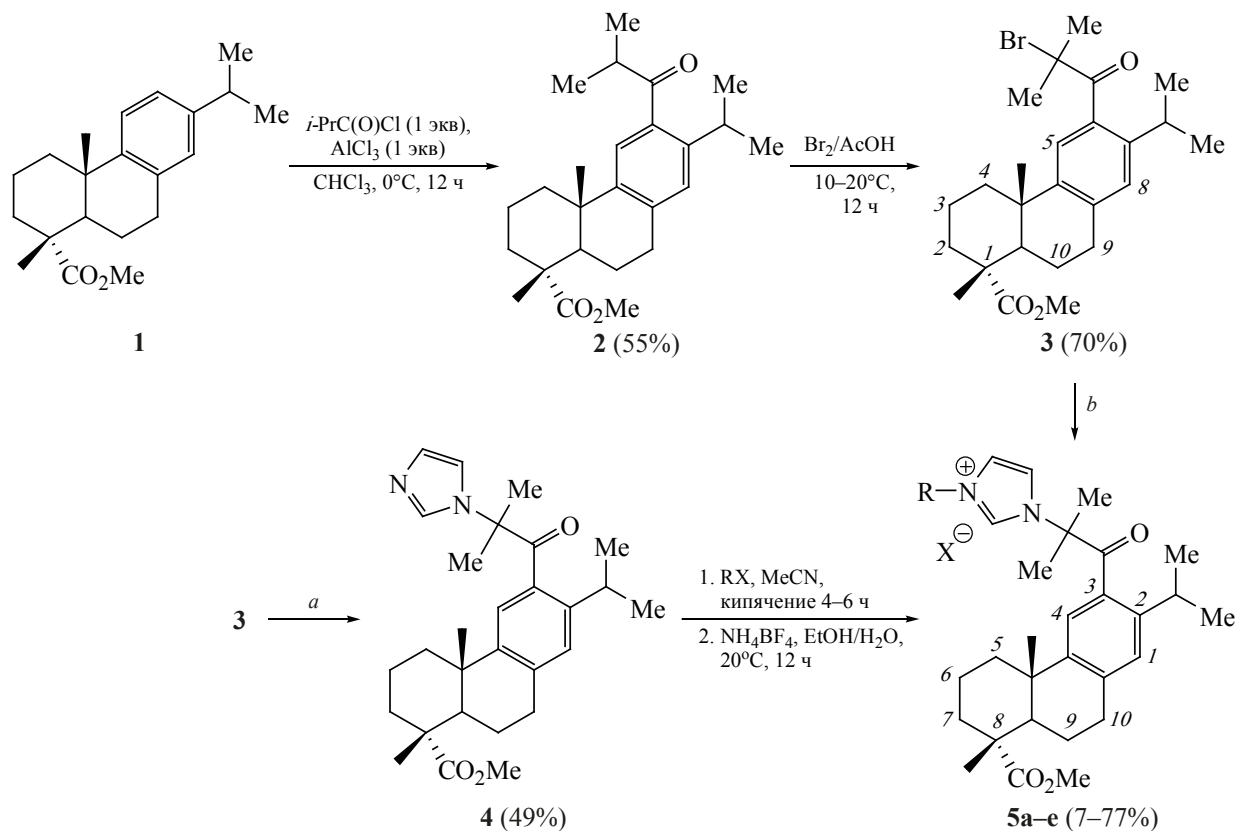
Согласно многочисленным экспериментальным наблюдениям [10–14] и теоретическим обобщениям [15–17], увеличение стерической нагрузки боковых групп имидазольного или имидазолинового ННС-лиганда коррелирует с каталитической активностью в реакциях кросс-сочетания. Синтез стерически затрудненных дитерпеновых солей имидазолия был осуществлен согласно схеме 1. Исходя из метилового эфира дегидроабие-

тиновой кислоты **1** [18], получено изобутирильное производное **2** [19], бромирование которого по методу [20] привело к бромиду **3**. Как было установлено, бромид **3** не реагирует с N-замещенными имидазолами в кипящем ацетонитриле. Поэтому синтез производных имидазола **4**, **5** проводили в более жестких условиях по двум методам. По методу *a* в условиях межфазного катализа в смеси толуол–вода (20:1 по объему, 100°C, 3 ч) реакцией бромида **3** с имидазолом с выходом 49% был получен дитерпеновый имидазол **4**. Кватернизация соединения **4** бензилбромидом давала соль **5a** (с заменой бромид-аниона на тетрафторборат-анион). Метод *b* заключается в сплавлении бромида **3** с N-замещенными имидазолами без растворителя при 130–160°C в течение 1–6 ч; так были получены соединения **5b–e**. Промежуточно образующиеся бромиды не выделяли, а сразу переводили в тетрафторбораты. Этот метод дает низкие выходы продуктов (7–44%).

Интересно отметить, что при переходе от соединений **1–4** к гетероциклическим производным **5–7** меняется нумерация частично гидрированного фенантренового кольца, что отображено на схемах

¹ Сообщение XI см. [1].

Схема 1.



5, R = CH₂Ph, X = BF₄ (a) (a, 77%, b, 9%); R = Me, X = BF₄ (b) (14%); R = *i*-Pr, X = BF₄ (c) (8%); R = *t*-Bu, X = BF₄ (d) (44%); R = Ph, X = BF₄ (e) (7%).

a, 3 (1 экв), имидазола (5 экв), NaOH (10 экв), Bu₄NBr (20 мол %), толуол–вода (20:1 по объему, кипячение, 3 ч);

b, 3 (1 экв), *N*-R-имидазола (3 экв), 130–160°C (глицериновая баня), 1–6 ч.

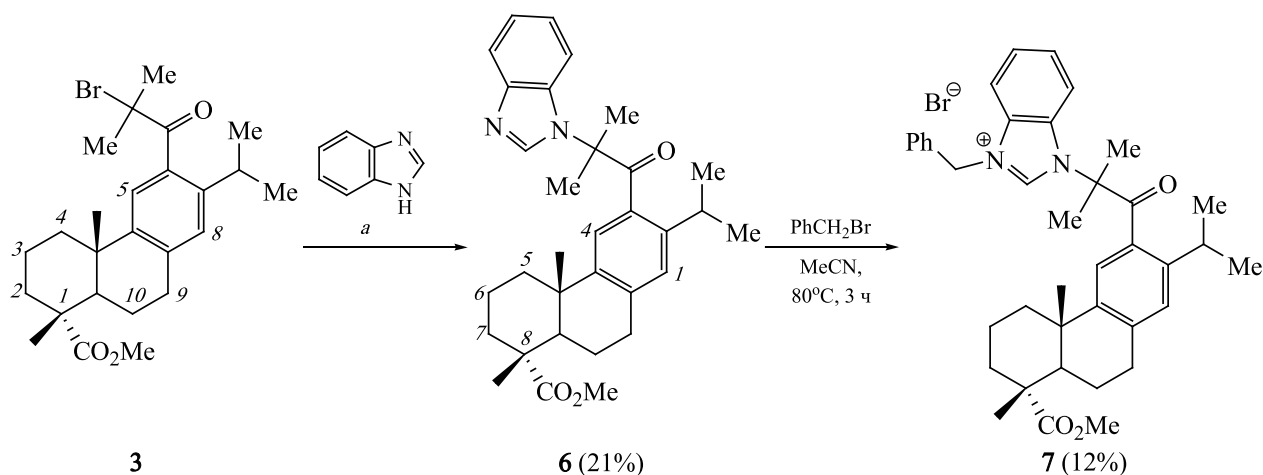
1, 2; соответственно, меняются и названия соединений (см. экспериментальную часть).

Строение соединений **5a–e** подтверждено спектральными данными. Так, в ИК спектре соединения **5b** полоса кетонного карбонила находится при 1704 см⁻¹, полоса сложноэфирной группы – при 1724 см⁻¹. Сигнал имидазольного протона при C² в спектрах ЯМР ¹H солей **5a–e** проявляется в слабом поле в интервале δ 7.55–9.36 м.д.; у производных бензимидазола **6**, **7** сигнал атома HC² находится при δ 10–12–10–14 м.д. Соединения **5b** и **7** выделяются в виде гидратных форм, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и ИК спектров (широкая полоса при ~4450 см⁻¹).

Поскольку бензимидазол не реагирует с бромидом **3** в кипящем ацетонитриле, для синтеза три-

терпенового бензимидазола **6** также был применен межфазный катализ (метод a), аналогично работе [5]. Алкилирование соединения **6** бензилбромидом привело к соли бензимидазолия **7** (схема 2). Низкие выходы соединений **6**, **7** (11–21%) объясняются, по-видимому, стерическими препятствиями со стороны третичного дитерпенового бромида **3**. Контроль реакции вели методом ТСХ и с помощью хроматомасс-спектрометрии. Увеличение времени или температуры реакции не приводило к увеличению выхода целевого соединения **6**; вместе с увеличением конверсии наблюдалось образование побочных продуктов дегидробромирования **3** и продукта нуклеофильного замещения брома на гидрокси-группу (побочные продукты не выделяли и не охарактеризовывали).

Схема 2.



Исследованию возможности применения соединений **5a–e**, **7** как *N*-гетероциклических карбеновых лигандов в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания будет посвящена отдельная статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления новых соединений определяли на приборе ПТП. ИК спектры записывали на спектрометре VERTEX 80v (Bruker, США) в тонкой пленке, полученной испарением раствора соединения в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker Avance III HD 400 (спектры ^1H – при 400 МГц, спектры ЯМР ^{13}C – при 100 МГц). При записи спектров ЯМР ^1H внутренний стандарт – ГМДС, при записи спектров ЯМР ^{13}C внутренним стандартом служили сигналы растворителя (CDCl_3 , δ 77.0 м.д.). Элементный анализ выполняли на приборе Vario EL cube (Германия). Удельное вращение определено на поляриметре Perkin-Elmer 341 в хлороформе марки «хч», содержащем 0.5% этанола, и приведено в единицах 10^{-1} град·г $^{-1}$ ·см 2 . Хроматомаксспектры записаны на приборе «Agilent Technologies 6890N/5975B», колонка капиллярная HP-5ms 30000×0.25 мм, температура испарителя 260°C, с программированием температуры в пределах 20–40 град·мин $^{-1}$, газ-носитель – гелий, 1 мл·мин $^{-1}$. Для колоночной хроматографии применяли Silicagel 60 (Alfa Aesar, 0.060–0.2 мм, 70–230 mesh), элюент – смесь петролейный эфир (40–70°C)–этилацетат. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil,

элюент – петролейный эфир (40–70°C)–этилацетат, 7:3 (для соединений **1**, **2**); хлороформ–этилацетат, 10:1 для остальных соединений; проявление 20%-ной серной кислотой с прогревом пластинок на плитке до появления пятен. *N*-Метилимидазол, *N*-фенилимидазол производства фирмы Alfa Aesar (Великобритания), *N*-изопропилимидазол и *N*-(*трет*-бутил)-имидазол получали по методу [21].

(1R,4aS,10aR)-Метил 6-(изобутирил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1-карбоксилат (2) [19]. Получен по методу [18]. В 300 мл сухого хлороформа растворяли 18 г (57 ммоль) метилового эфира дегидроабетиновой кислоты (**1**) [18], 6.07 г (5.97 мл, 57 ммоль) изобутирилхлорида, охлаждали до 0°C и прибавляли порциями при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании 8.01 г (60 ммоль) свежеевозогнанного AlCl_3 . Выдерживали 12 ч при 0°C, после чего выливали в 300 мл воды, органический слой промывали водой, насыщенными растворами NaHCO_3 и NaCl , сушили над MgSO_4 и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя петролейным эфиром. R_f 0.43 (петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Кристаллизовали из метанола. Выход 12.1 г (55%), бесцветные призмы с т.пл. 104–106°C. $[\alpha]_D^{20} +32.15$ (*c* 1, CHCl_3). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3109, 2965, 2933, 2870, 1727 (O=C–O), 1687 (C=O), 1465, 1382, 1245, 1222, 1134, 1109, 1045, 969, 889, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.15 д (3H, Me, *J* 6.9 Гц), 1.16 с (3H, Me), 1.20 м (9H, 3Me), 1.27 с (3H, Me), 1.41–1.90 м (7H),

2.20–2.31 м (2H), 2.89 м (2H, H₂C⁹), 3.11 м (1H, СНMe₂, *J* 6.9 Гц), 3.24 м (1H, СНMe₂, *J* 6.9 Гц), 3.65 с (3H, OMe), 7.02 с (1H, H⁸), 7.22 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.48, 18.49, 21.52, 24.26, 24.32, 25.01, 29.90, 30.65, 36.86, 36.90, 36.65, 37.01, 37.96, 44.80, 47.60, 51.89, 62.66, 122.79, 126.48, 134.63, 137.01, 143.31, 146.21, 178.90 (C=O сложного эфира), 203.26 (C=O кетона). Найдено, %: C 77.87; H 9.07. C₂₅H₃₆O₃. Вычислено, %: C 78.08; H 9.44.

(1R,4aS,10aR)-Метил 6-(α-бромизобутирил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1,2,3,4,4а,9,-10,10а-октагидрофенантрен-1-карбоксилат (3). Бромкетон **3** получен бромированием кетона **2** бромом в уксусной кислоте по методике [20]. Растворяли 11.55 г (30 ммоль) соединения **2** в 200 мл AcOH и прибавляли по каплям раствор 1.8 мл (5.58 г, 35 ммоль) брома в 10 мл AcOH. Через 1 мин начинает выпадать осадок. Перемешивали 1 ч, отфильтровывали, промывали 200 мл воды, сушили, перекристаллизовывали из 200 мл пропанола-2; таким образом, получали 8.11 г бромкетона **3**. Маточный раствор выливали в 400 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали; таким образом дополнительно выделяли еще 1.55 г продукта. Общий выход 9.66 г (70%), бесцветные волокнистые кристаллы, т.пл. 160–162°C. [α]_D²⁰ +58.4 (с 1, СНCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3017, 2964, 2944, 2927, 2866, 1720 (O=C–O), 1693 (C=O), 1495, 1455, 1437, 1385, 1369, 1248, 1192, 1181, 1174, 1133, 1105, 1026, 789, 758. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.17 д (3H, Me, *J* 6.6 Гц), 1.19 д (3H, Me, *J* 6.6 Гц), 1.20 с (3H, Me), 1.27 с (3H, Me), 1.39–1.87 м (7H), 1.94 с (3H, Me), 1.95 с (3H, Me), 2.19–2.27 м (2H), 2.70 м (1H, СНMe₂, *J* 6.6 Гц), 2.90 м (2H, H₂C⁹), 3.66 с (3H, OMe), 7.00 с (1H, H⁸), 7.48 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.41, 18.41, 21.43, 24.21, 24.28, 24.96, 29.83, 30.56, 30.74, 30.79, 36.53, 36.90, 37.85, 44.68, 47.49, 51.85, 62.56, 122.70, 126.40, 134.49, 136.92, 143.18, 146.09, 178.89 (C=O сложного эфира), 203.10 (C=O кетона). Найдено, %: C 64.65; H 7.58. C₂₅H₃₅BrO₃. Вычислено, %: C 64.79; H 7.61.

Получение дитерпеновых производных имидазола и бензимидазола в условиях межфазного катализа. *a.* В колбу загружали 463.5 мг (1 ммоль, 1 экв) бромкетона **3**, 340 мг (5 ммоль, 5 экв) имидазола или 118 мг (1 ммоль, 1 экв) бензимидазола, 400 мг (10 ммоль, 10 экв) NaOH, 64.4 мг (20 мол %)

Bu₄NBr, 20 мл толуола, 1 мл воды и кипятили 3 ч. После охлаждения экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), промывали водой, насыщенным раствором NaCl и сушили над MgSO₄. Растворитель отгоняли, продукты реакции (соединения **4** и **6**) хроматографировали на колонке, элюируя смесью петролейный эфир (40–70°C)–этилацетат, 5:1.

Общая методика синтеза солей имидазолия 5b–e. *b.* В колбе на 25 мл сплавляли при температуре 130–160°C 232 мг (0.5 ммоль) бромкетона и 1.5 ммоль соответствующего *N*-замещенного имидазола в течение 1–6 ч (контроль по ТСХ, конкретное время и температуру см. в экспериментальной части). По охлаждении плав растворяли в 3 мл этанола и прибавляли раствор 70 мг (0.7 ммоль) тетрафторбората аммония в 0.5 мл воды. Через 6–12 ч из раствора выпадали кристаллы тетрафторбората соответствующей соли имидазолия, который отфильтровывали, сушили, перекристаллизовывали из смеси этилацетат–ацетонитрил.

Метил (1R,4aS,10aR)-6-[2-(1H-имидазол-1-ил)-2-метилпропаноил]-7-изопропил-1,4а-диметил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1-карбоксилат (4). Получали по методу *a* из 2 г (4.33 ммоль) бромкетона **3**, 1.47 г (21.16 ммоль) имидазола, 0.28 г (0.865 ммоль) бромида тетрабутиламмония, 50 мл толуола и раствора 1.69 г (42.2 ммоль) NaOH в 2.5 мл воды. Вещество обильно захватывает элюент (этилацетат), поэтому после хроматографии его необходимо тщательно просушить в вакуумном шкафу. Выход 985 мг (49%), бесцветная карамель. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.17 д (3H, Me, *J* 6.6 Гц), 1.26 с (3H, Me), 1.27 д (3H, Me, *J* 6.6 Гц), 1.37 с (3H, Me), 1.51–1.30 м (13H), 2.23 м (1H, H⁴_{эКВ}), 2.35 м (1H, H^{10a}), 2.87 м (2H, H₂C⁹), 3.25 м (1H, СНMe₂, *J* 6.6 Гц), 3.68 с (3H, OMe), 6.89 д (1H, H_{Im}, *J* 4.5 Гц), 6.97 уш.с (2H, H⁵, H⁸), 7.16 д (1H, H_{Im}, *J* 4.5 Гц), 7.55 уш.с (1H, NCH=N). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 450 (3) [*M*]⁺, 408 (32) [*M* – *i*-Pr + 1]⁺, 407 (93) [*M* – *i*-Pr]⁺, 383 (28) [*M* – Im]⁺, 382 (33) [*M* – Im–H]⁺, 378 (13) [Im–C(Me)₂–CO + 1]⁺, 377 (50) [Im–C(Me)₂–CO]⁺, 367 (36) [*M* – Im–Me], 350 (23) [*M* – Im–Me – H₂O]⁺, 342 (24) [*M* – Im–C(Me)₂ + 1]⁺, 341 (100) [*M* – Im–C(Me)₂]⁺. Найдено, %: C 74.20; H 8.68; N 5.73. C₃₈H₃₈N₂O₃. Вычислено, %: C 74.63; H 8.50; N 6.22.

1-Бензил-3-{1-[(4*bS*,8*R*,8*aR*)-2-изопропил-8-метоксикарбонил-4*b*,8-диметил-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-3*H*-имидазолия-1 тетрафторборат (5*a*). Растворяли 0.05 г (0.111 ммоль) соединения **4** в 5 мл ацетонитрила, добавляли 0.01 мл (0.222 ммоль) бензилбромида. Кипятили 4 ч. Летучие продукты отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 2 мл этанола, добавляли раствор 17 мг (0.167 ммоль) тетрафторбората аммония в 0.5 мл воды. Растворители отгоняли, сухой остаток промывали водой, высушивали. Растворяли в этилацетате и высаживали петролевым эфиром. Выход 55 мг (77%), белый порошок, т.пл. 162–164°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17 д (3H, Me, J 6.6 Гц), 1.19 д (3H, Me, J 6.6 Гц), 1.27 уш.с (6H, 2Me), 1.33–1.87 м (7H), 1.94 с (3H, Me), 1.95 с (3H, Me), 2.20–2.27 м (2H), 2.69 м (1H, CHMe_2 , J 6.6 Гц), 2.90 м (2H, H_2C^9), 3.66 с (3H, OMe), 5.42 уш.с (2H, CH_2Ph), 7.00 с (1H, H^1), 7.05 с (1H, H^4), 7.24 с (1H, H_{Im}), 7.41 уш.с (5H, Ph), 7.48 с (1H, H_{Im}), 9.82 с (1H, $\text{NCH}=\text{N}$). Найдено, %: C 66.53; H 7.12; N 4.29. $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 66.88; H 7.22; N 4.46.

1-Метил-3-{1-[(4*bS*,8*R*,8*aR*)-2-изопропил-8-метоксикарбонил-4*b*,8-диметил-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-3*H*-имидазолия-1 тетрафторборат, полугидрат (5*b*). Получен по методу *b* из 232 мг (0.5 ммоль) бромкетона **3** и 164 мг (0.16 мл, 2 ммоль) 1-метилимидазола. Сплавляли на глицериновой бане при температуре 145–150°C в течение 3 ч. Выход 61 мг (22%), белый порошок, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3450 (OH), 2976, 2937, 2870, 1723 (O=C=O), 1704 (C=O), 1581, 1552, 1459, 1435, 1385, 1285, 1246, 1202, 1174, 1134, 1059, 888, 788, 753. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.14 с (3H, Me), 1.17 д (3H, Me, J 6.6 Гц), 1.18 д (6H, 2Me, J 6.6 Гц), 1.26 с (3H, Me), 1.35–1.83 м (7H_{алиф}), 1.94 с (3H, Me), 1.98 с (3H, Me), 2.18 м (2H, $\text{H}_{\text{акс}}^5$, H^{8a}), 2.53 м [1H, $\text{CH}(\text{Me})_2$], 2.88 м (2H, H^{10}), 3.66 с (3H, OMe), 4.00 с (3H, NMe), 6.90 с (1H, H^1), 7.02 с (1H_{Im}), 7.29 с (1H, H_{Im}), 7.40 с (1H, H^4), 8.96 с (1H, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.41, 18.34, 21.28, 24.25, 24.42, 24.94, 25.27, 25.40, 29.88, 30.99, 36.53, 36.96, 37.80, 44.60, 47.47, 51.95, 70.72, 120.78, 121.16, 123.62, 127.20, 132.62, 136.17, 138.42, 143.42, 146.93, 178.82, 202.72. Найдено,

%: C 62.37; H 7.22; N 4.95. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 62.04; H 7.54; N 4.98.

1-Изопропил-3-{1-[(4*bS*,8*R*,8*aR*)-2-изопропил-8-метоксикарбонил-4*b*,8-диметил-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-4*H*-имидазолия-1 тетрафторборат (5*c*). Получен по методу *b* из 0.232 г (0.5 ммоль) бромкетона **3** и 0.22 г (0.26 мл, 2 ммоль) 1-изопропилимидазола. Сплавляли на глицериновой бане при температуре 160°C в течение 1 ч. Выход 24 мг (8%), светло-жёлтый порошок, т.пл. 176–178°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.14 д (3H, Me, J 6.9 Гц), 1.19 д (3H, Me, J 6.9 Гц), 1.24 с (3H, Me), 1.26 с (3H, Me), 1.31–1.73 м (7H), 1.36 с (6H, 2Me), 1.59 с (3H, Me), 1.67 с (3H, Me), 2.03–2.17 м (2H), 2.80 м (2H, H_2C^{10}), 2.86 м (1H, CHMe_2 , J 6.9 Гц), 3.06 м (1H, NCHMe_2), 3.64 с (3H, OMe), 6.82 с (1H, H^1), 6.93 м (2H, H_{Im}), 7.39 с (1H, H^4). Сигнал протона $\text{NCH}=\text{N}$ не проявляется в спектре ЯМР ^1H вследствие интенсивного протонного обмена. Найдено, %: C 63.97; H 7.84; N 4.90. $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 64.14; H 7.81; N 4.83.

1-трет-Бутил-3-{1-[(4*bS*,8*R*,8*aR*)-2-изопропил-8-метоксикарбонил-4*b*,8-диметил-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-4*H*-имидазол-1-ия тетрафторборат (5*d*). Получен по методу *b* из 232 мг (0.5 ммоль) бромкетона **3** и 248 мг (0.26 мл, 2 ммоль) 1-трет-бутилимидазола. Сплавляли на глицериновой бане при температуре 130°C в течение 6 ч. Выход (44%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.15 с (3H, Me), 1.16 д (3H, Me, J 6.9 Гц), 1.18 д (3H, Me, J 6.9 Гц), 1.25 с (3H, Me), 1.33–1.80 м (7H), 1.57 с (6H, 2Me), 1.71 с (9H, *t*-Bu), 2.13–2.22 м (2H), 2.53 м (1H, CHMe_2 , J 6.9 Гц), 2.88 м (2H, H_2C^{10}), 3.66 с (3H, OMe), 6.96 с (1H, H^1), 7.02 с (1H, H^4), 7.34 м (1H, H_{Im}), 7.47 т (1H, H_{Im} , J 1.8 Гц), 8.85 т (1H, $\text{NCH}=\text{N}$, J 1.8 Гц). $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Для этого соединения не удалось получить удовлетворительного элементного анализа.

1-{1-[(4*bS*,8*R*,8*aR*)-2-Изопропил-8-(метоксикарбонил)-4*b*,8-диметил-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-3-фенил-1*H*-имидазол-3-олия тетрафторборат (5*e*). Получен по методу *b* из 232 мг бром-

кетона **3** и 216 мг (1.5 ммоль) *N*-фенилимидазола. Нагревали 2.5 ч при 150–160°C. Выход 21 мг (7%), бесцветные кристаллы, т.пл. 218–222°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 с (3H, Me), 1.19 д (3H, Me, *J* 6.6 Гц), 1.20 д (6H, 2Me, *J* 6.6 Гц), 1.25 с (3H, Me), 1.30–1.83 м (7H_{алиф}), 2.07 с (3H, Me), 2.09 с (3H, Me), 2.16 с (1H, H⁵_{акс}), 2.21 м (1H, H^{8a}), 2.57 м [1H, C $\underline{\text{H}}$ (Me)₂], 2.89 м (2H, H₂C¹⁰), 3.67 с (3H, OMe), 6.97 с (1H, H¹), 7.04 с (1H, H⁴), 7.45 с (1H, H_{им}), 7.51–7.59 м (3H_{аром}), 7.62 с (1H_{им}), 7.72 м (2H_{аром}), 9.36 с (1H, N=C $\underline{\text{H}}$ N). Найдено, %: С 66.30; Н 7.01; N 4.38. C₃₄H₄₃BrF₄N₂O₃. Вычислено, %: С 66.45; Н 7.05; N 4.56.

Метил (4bS,8R,8aR)-3-[2-(1H-бензо[d]имидазол-1-ил)-2-метилпропаноил]-2-изопропил-4b,8-диметил-4b,5,6,7,8,8a,9,10-октагидрофенантрен-8-карбоксилат (6). Получен по методу *a* из 400 мг (0.865 ммоль) бромкетона **3**, 102 мг (0.865 ммоль) бензимидазола, 52 мг (0.173 ммоль) бромида тетрабутиламмония, 346 мг (8.65 ммоль) NaOH, 5 мл толуола и 1 мл воды. Выход 93 мг (21%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–1.28 м (12H, 4Me), 1.45–1.79 м (8H), 2.09 с (6H, 2Me), 2.83 м (3H, C $\underline{\text{H}}$ Me₂ + H₂C¹⁰), 2.90 м (1H, H^{8a}), 3.63 с (3H, OMe), 6.96 с (1H, H¹), 7.51 с (1H, H⁴), 8.17–8.27 м (2H, H_{бензимид}), 8.85 м (1H, H_{бензимид}), 9.09 м (1H, H_{бензимид}), 10.12 с (1H, N $\underline{\text{C}}$ H=N). Найдено, %: С 76.45; Н 8.11; N 5.49. C₃₂H₄₀N₂O₃. Вычислено, %: С 76.77; Н 8.05; N 5.60.

3-Бензил-1-{1-[(4bS,8R,8aR)-2-изопропил-8-метоксикарбонил-4b,8-диметил-4b,5,6,7,8,8a,9,10-октагидрофенантрен-3-ил]-2-метил-1-оксопропан-2-ил}-1H-бензо[d]имидазол-3-олия бромид, гидрат (7). Соединение **6** (433 мг, 0.865 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила, добавляли 171 мг (0.119 мл, 1 ммоль) бензилбромида и кипятили 3 ч. Летучие вещества отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 71 мг (12%), белый порошок, т.пл. 179–181°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3448, 3123, 3058, 3035, 1720, 1605, 1587, 1558, 1489, 1427, 1337, 1280, 1245, 1216, 1190, 1132, 1079, 1016, 823, 771, 758, 703, 629, 611, 571, 425. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.05 м (6H, 2Me), 1.24 с (3H, Me), 1.35 с (3H, Me), 1.42–1.87 м (7H), 2.12 с (6H, 2Me), 2.19–2.24 м (2H, H⁵_{экс}, H^{8a}), 2.86 м (2H, H₂C¹⁰), 3.08 м (1H,

C $\underline{\text{H}}$ Me₂), 3.65 с (3H, OMe), 5.80 уш.м (1H, PhC $\underline{\text{H}}$), 5.90 уш.м (1H, PhC $\underline{\text{H}}$), 6.99 с (1H, H¹), 7.31–7.38 м (5H, Ph), 7.50–7.56 м (5H, H_{бензимид} + H⁴), 10.14 с (1H, N $\underline{\text{C}}$ H=N). Найдено, %: С 67.56; Н 7.09; N 3.99. C₄₉H₄₇BrN₂O₃·H₂O. Вычислено, %: С 67.91; Н 7.16; N 4.06.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН. Авторы также выражают благодарность инженеру И.А. Борисовой за съемку ИК спектров; ведущему инженеру О.А. Майоровой – за запись ЯМР ^1H и ^{13}C спектров; научному сотруднику А.В. Харитоновой – за выполнение элементного анализа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118030790037-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Denisov M.S., Gorbunov A.A., Myalitzin Yu.A., Dmitriev M.V., Slepukhin P.A., Glushkov V.A. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2019**, *55*, 217–228. doi 10.1007/s10593-019-02445-1
2. Глушков В.А., Котелев М.С., Рудовский К.С., Майорова О.А., Тарантин А.В., Толстикова А.Г. *ЖОрХ.* **2009**, *45*, 416–418. [Glushkov V.A., Kotelev M.S., Rudowsky K.S., Maiorova O.A., Tarantin A.V., Tolstikova A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 404–407.] doi 10.1134/S1070428009030099
3. Глушков А.В., Валиева М.С., Майорова О.А., Байгачева Е.В., Горбунов А.А. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 238–243. [Glushkov V.A., Valieva M.S., Maiorova O.A., Baigacheva E.V., Gorbunov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 230–235.] doi 10.1134/S1070428011020114
4. Glushkov V.A., Arapov K.A., Kotelev M.S., Rudowsky K.S., Suponitsky K.Yu., Gorbunov A.A., Maiorova O.A., Slepukhin P.A. *Heteroatom Chem.* **2012**, *23*, 5–15. doi 10.1002/hc.20745
5. Глушков В.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С., Горбунов А.А. *ЖОрХ.* **2012**, *48*, 818–822. [Glushkov V.A., Teplykh E.N., Denisov M.S., Gorbunov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 815–819.] doi 10.1134/S1070428012060115

6. Горбунов А.А., Денисов М.С., Карманов В.И., Глушков В.А. *ЖОрХ*. **2013**, *49*, 1077–1081. [Gorbunov A.A., Denisov M.S., Karmanov V.I., Glushkov V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1062–1066.] doi 10.1134/S1070428013070178
7. Денисов М.С., Усатых И.С., Горбунов А.А., Майорова О.А., Глушков В.А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 716–721. [Denisov M.S., Usatykh I.S., Gorbunov A.A., Maiorova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 705–710.] doi 10.1134/S1070428014050145
8. Глушков В.А., Жигулева М.А., Майорова О.А., Горбунов А.А. *ЖОрХ*. **2012**, *48*, 701. [Glushkov V.A., Zhiguleva M.A., Maiorova M.A., Gorbunov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 699.] doi 10.1134/S1070428012050120
9. Павлоградская Л.В., Денисов М.С., Борисова И.А., Майорова О.А., Глушков В.А. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 49–53. [Pavlogradskaya L.V., Denisov M.S., Borisova I.A., Maiorova O.A., Glushkov V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 42–46.] doi 10.1134/S1070428016010085
10. Organ M.G., Calimsiz S., Sayah M., Hoi K.H., Lough A.J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *48*, 2383–2387. doi 10.1002/anie.200805661
11. Chartoire A., Lesieur M., Favilene L., Slawin A.M.Z., Cavallo L., Cazin C.S.J., Nolan S.P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4517–4521. doi 10.1002/chem.201104009
12. Pompeo M., Farmer J.L., Froese R.D.J., Organ M.G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3223–3226. doi 10.1002/anie.201310457
13. Atwater B., Chandrasoma N., Mitchell D., Rodriguez M.J., Organ M.G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14531–14534. doi 10.1002/chem.201603603
14. Diner C., Organ M.G. *Organometallics*, **2019**, *38*, 66. doi 10.1021/acs.organomet.8b00818
15. Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. *Nature*. **2014**, *510*, 485–496. doi 10.1038/nature13384
16. Hazari N., Melvin P.R., Beromi M.M. *Nature Rev. Chem.* **2017**, *1*, 15–34. doi 10.1038/s41570.017.0025
17. Hoi K. H., Çalimzis S., Froese R.D.J., Hopkinson A.C., Organ M.G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 145–151. doi 10.1002/chem.201102428
18. Fieser L.F., Cambell W.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2528–2534. doi 10.1021/ja01878a080
19. Liu M.-L., Pan X.-Y., Yang T., Zhang W.-M., Wang T.-Q., Wang H.-Y., Lin H.-X., Yang C.-G., Cui Y.-M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 5492–5496. doi 10.1016/j.bmcl.2016.10.018
20. Ирисметов М.П., Толстикова Г.А., Горяев М.И., Вон Г.П. *Каз. ССР Гылым Акад. Хабарлары, Изв. акад. наук Каз. ССР, сер. хим.* **1968**, *5*, 85. *РЖХим.* **1969**, 13Ж581. [Irismetov M.P., Tolstikov G.A., Goryaev M.I., Von G.P., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* **1968**, *5*, 85; *Ref. Zh. Khim.* **1969**, 13Zh581.]
21. Gridnev A., Mihaltseva I., *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555. doi 10.1080/00397919408010155

N-Heterocyclic Carbenes: XII. Sterically Incumbered Imidazolium and Benzimidazolium Diterpene Salts

M. S. Denisov* and V. A. Glushkov

*Institute of Technical Chemistry, Perm Federal Scientific Centre, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
614013, Russia, Perm, ul. Akademika Koroleva 3*

*e-mail: denisov.m@itcras.ru

Received August 27, 2019; revised September 10, 2020; accepted November 11, 2019

By interphase alkylation of imidazole and benzimidazole with sterically incumbered diterpene bromoketone diterpene-bonded imidazole and benzimidazole were synthesized; the corresponding imidazolium and benimidazolium salts were also obtained.

Keywords: dehydroabiatic acid, imidazole, benzimidazole, interphase catalysis, imidazolium salts, N-heterocyclic carbenes