

И. Б. Дзвинчук, А. Н. Чернега, М. О. Лозинский, А. А. Толмачов^а

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ

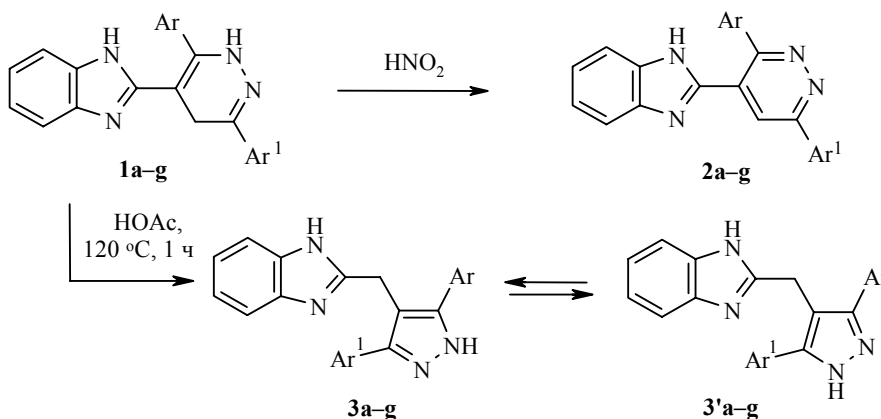
2-(3,6-ДИАРИЛ-2,5-ДИГИДРОПИРИДАЗИН-4-ИЛ)-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ
В 2-[(3,5-ДИАРИЛПИРАЗОЛ-4-ИЛ)МЕТИЛ]-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ

2-(3,6-Диарил-2,5-дигидропиридазин-4-ил)-1Н-бензимидазолы претерпевают ранее неизвестный тип рециклизации пиридазинового цикла в пиразольный с образованием 2-[(3,5-диарилпиразол-4-ил)метил]-1Н-бензимидазолов. Предложен механизм превращения, который включает формирование второй энгидразиновой группировки в диазиновом цикле, и его последующее сужение, протекающее через внутримолекулярное образование и размыкание циклопропанового кольца.

Ключевые слова: бензимидазолы, пиразолы, пиридазины, рециклизация.

Ранее мы синтезировали 2-(3,6-диарил-2,5-дигидропиридазин-4-ил)-1Н-бензимидазолы **1a–g**, которые проявили вполне ожидаемую склонность к окислительной ароматизации дигидродиазинового цикла в диазиновый с образованием продуктов **2a–g** [1]. В настоящей работе представлено необычное превращение соединений **1a–g**, обусловленное перестройкой остова диазинового цикла.

Нами найдено, что соединения **1a–g** при кипячении в уксусной кислоте (методика А) легко рециклизуются в ранее неизвестные 2-[(3,5-диарилпиразол-4-ил)метил]-1Н-бензимидазолы **3a–g**, существующие в растворах в равновесии с таутомерными формами **3'a–g**.

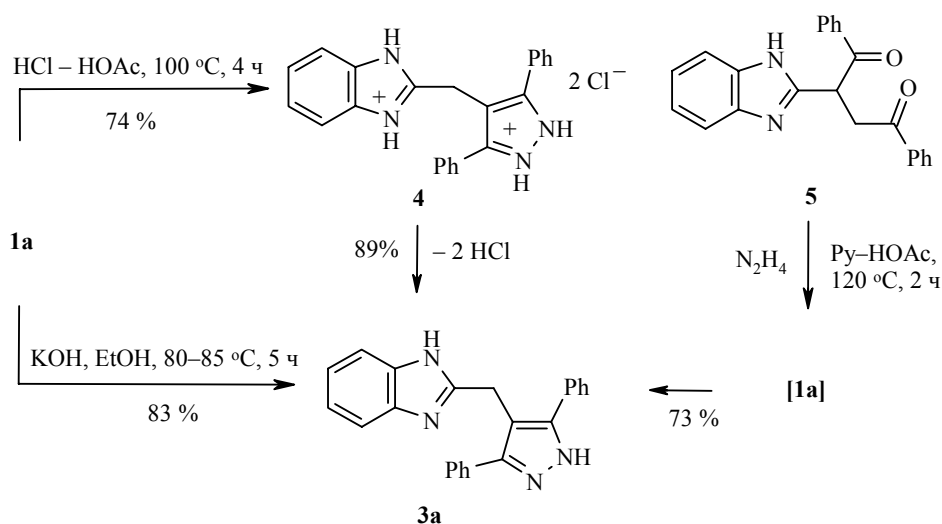


1–3 a Ar = Ar¹ = Ph; **b** Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar¹ = Ph; **c** Ar = 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂, Ar¹ = Ph; **d** Ar = 4-BrC₆H₄, Ar¹ = Ph; **e** Ar = Ph, Ar¹ = 3,4-(MeO)₂C₆H₃; **f** Ar = Ph, Ar¹ = 4-ClC₆H₄; **g** Ar = Ph, Ar¹ = 3-O₂NC₆H₄

Реакция завершается за 1 ч. Процесс можно контролировать по обесцвечиванию реакционной смеси, так как исходные соединения имеют желтую окраску, а конечные продукты бесцветны. Однако следует использовать свежеприготовленные реагенты **1a–f**, поскольку они малоустойчивы из-за повышенной склонности дигидропиридазинового цикла к окислительной ароматизации.

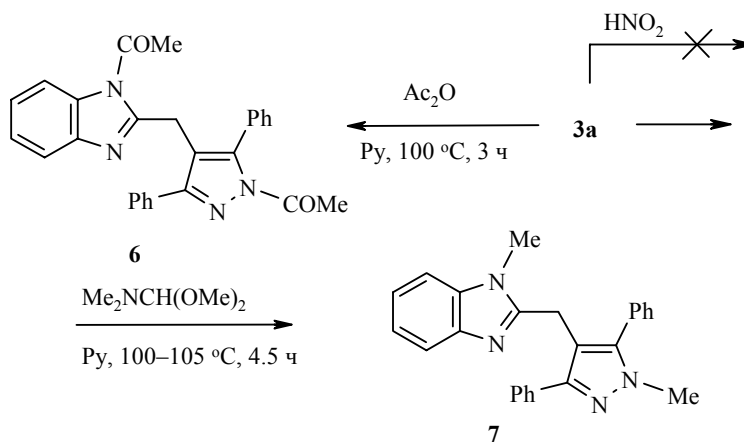
В большинстве испытанных примеров реакция протекает высокоизбирательно при достаточно широком варьировании природы заместителей Ar и Ar^1 . Продукты **3a–f** получены с выходами 83–96%. Однако реакция имеет ограничения при наличии в исходных реагентах нитрогруппы. Так, при превращении нитрозамещенного соединения **1g** образуется (по данным ТСХ) смесь продуктов, из которой нам удалось выделить соответствующий продукт **3g** с выходом лишь 24%, а также продукт окислительной ароматизации **2g** с выходом 37%. Отсутствие избирательности процесса в данном примере обусловлено, по-видимому, известной склонностью нитрогруппы к участию в окислительно-восстановительных процессах.

Рециклизация может протекать также при катализе минеральной кислотой, либо щелочью. Так, при нагревании соединения **1a** с соляной кислотой образуется бисгидрохлорид **4**, из которого после обработки аммиаком выделяется свободное основание **3a** (методика Б). Соединение **1a** изомеризуется в продукт **3a** также при кипячении в спиртовом растворе гидроксида калия (методика В). Продукт **3a** образуется также в результате взаимодействия 2-(бензимидазол-2-ил)-1,4-дифенилбутан-1,4-диона **5** (получен по методу [2]) с гидразином при кипячении в смеси пиридина и уксусной кислоты (методика Г). Этот способ особо привлекателен, поскольку реакция протекает через промежуточное образование малоустойчивого соединения **1a** и не требует его выделения.



Соединение **3a** проявляет химические свойства, согласующиеся с его строением. Оно реагирует с уксусным ангидридом или диметилацеталем ДМФА по атомам азота бензимидазольного и пиразольного колец с образованием производных **6** и **7** и, в отличие от исходного соединения **1a**, не

изменяется при действии азотистой кислоты в условиях, описанных в работе [1].



Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C	Выход, % (методика)
		C	H	N		
3a	C ₂₃ H ₁₈ N ₄	<u>78.69</u>	<u>5.22</u>	<u>15.87</u>	294.5–296	95 (A), 66 (B), 83 (B), 73 (Г)
		78.83	5.18	15.99		
3b	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O	<u>75.63</u>	<u>5.37</u>	<u>14.59</u>	272–273.5	94 (A)
		75.77	5.30	14.73		
3c	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O ₃	<u>70.64</u>	<u>5.55</u>	<u>12.64</u>	211.5–213	94 (A)
		70.89	5.49	12.72		
3d	C ₂₃ H ₁₇ BrN ₄	<u>64.23</u>	<u>4.06</u>	<u>12.94</u>	263–265	95 (A)
		64.35	3.99	13.05		
3e	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ O ₂	<u>73.03</u>	<u>5.34</u>	<u>13.53</u>	255–257	83 (A)
		73.15	5.40	13.65		
3f	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₄	<u>71.64</u>	<u>4.56</u>	<u>14.41</u>	313.5–315	96 (A)
		71.78	4.45	14.56		
3g	C ₂₃ H ₁₇ N ₅ O ₂	<u>69.68</u>	<u>4.25</u>	<u>17.59</u>	240–241.5	24 (A)
		69.86	4.33	17.71		
4	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ ·2HCl*	<u>65.12</u>	<u>4.83</u>	<u>13.17</u>	292–293	74
		65.26	4.76	13.23		
6	C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂	<u>74.52</u>	<u>5.12</u>	<u>12.74</u>	182.5–184	89
		74.64	5.10	12.89		
7	C ₂₅ H ₂₂ N ₄	<u>79.18</u>	<u>5.94</u>	<u>14.67</u>	191.5–193	88
		79.34	5.86	14.80		

* Найдено, %: Cl 16.78. Вычислено, %: Cl 16.75.

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
3a	4.17 (2H, с, CH ₂); 7.11 (2H, м, H-5,6); 7.33 (1H, м, H-7); 7.39 (6H, м, 6H _{Ph-m-p}); 7.51 (1H, м, H-4); 7.55 (4H, д, $J = 7.0$, 4H _{Ph-o}); 12.19 (1H, с, H-1*); 13.33 (1H, с, H-1*)
3b	3.72 (3H, с, H ₃ CO); 4.14 (2H, с, CH ₂); 6.95 (2H, м, 2H _{Ar-m}); 7.11 (2H, м, H-5,6); 7.34 (3H, м, 3H _{Ph-m-p}); 7.40 (1H, м, H-7); 7.47 (2H, д, $J = 8.0$, 2H _{Ar-o}); 7.51 (1H, м, H-4); 7.54 (2H, д, $J = 7.0$, 2H _{Ph-o}); 12.18 (1H, с, H-1); 13.20 (1H, с, H-1')
3c	3.52 (6H, с, 2H ₃ CO- <i>m</i>); 3.62 (3H, с, H ₃ CO- <i>o</i>); 4.14 (2H, с, CH ₂); 6.84 (2H, с, Ar); 7.12 (2H, м, H-5,6); 7.34 (1H, м, H-7); 7.42 (3H, м, 3H _{Ph-m-p}); 7.52 (1H, м, H-4); 7.59 (2H, д, $J = 7.5$, 2H _{Ph-o}); 12.29 (1H, с, H-1); 13.25 (1H, с, H-1')
3d	4.16 (2H, с, CH ₂); 7.10 (2H, м, H-5,6); 7.35 (1H, м, H-7); 7.38 (3H, м, 3H _{Ph-m-p}); 7.52 (6H, м, 2 H _{Ph-o} + 4 H _{Ar}); 7.60 (1H, м, H-4); 12.20 (1H, с, H-1); 13.39 (1H, с, H-1')
3e	3.31 и 3.72 (3H и 3H, с, 2H ₃ CO); 4.13 (2H, с, CH ₂); 6.97 (1H, м, H _{Ar-5}); 7.06 (1H, д, $J = 7.5$, H _{Ar-6}); 7.11–7.15 (3H, м, H-5,6 + H _{Ar-2}); 7.28 (1H, м, H-7); 7.35 (1H, м, H-7); 7.40–7.42 (3H, м, 3H _{Ph-m-p}); 7.52 (1H, м, H-4); 7.57 (2H, д, $J = 7.0$, 2H _{Ph-o}); 12.23 (1H, с, H-1); 13.20 (1H, с, H-1')
3f	4.17 (2H, с, CH ₂); 7.11 (2H, м, H-5,6); 7.26–7.53 (9H, м, 5H _{Ph} + H-4,7 + 2 H _{Ar-m}); 7.59 (2H, д, $J = 7.0$, 2H _{Ar-o}); 12.21 (1H, с, H-1); 13.40 (1H, с, H-1')
3g	4.22 (2H, с, CH ₂); 7.10 (2H, м, H-5,6); 7.29–7.50 (4H, м, 3H _{Ph-m-p} + H-7); 7.57 (3H, д, $J = 7.0$, 2H _{Ph-o} + H-4); 7.62 и 7.72 (0.8 + 0.2H, два т, $J = 7.0$, 1H _{Ar-5}); 8.02 и 8.04 (0.2 + 0.8H, два д, $J = 7.0$, H _{Ar-6}); 8.10 и 8.18 (0.8 + 0.2H, два д, $J = 7.0$, H _{Ar-4}); 8.43 и 8.47 (0.8 + 0.2H, два с, H _{Ar-2}); 12.27 (1H, с, H-1); 13.56 и 13.60 (0.8 + 0.2H, два с, H-1')
4	4.70 (2H, с, CH ₂); 7.28 (2H, т, $J = 7.5$, 2H _{Ph-p}); 7.36 (4H, т, $J = 7.5$, 4H _{Ph-m}); 7.40 (2H, м, H-5,6); 7.55 (4H, д, $J = 7.5$, 4H _{Ph-o}); 7.57 (2H, м, H-4,7)
6	2.72 и 2.73 (3H и 3H, два с, 2H ₃ CCO); 4.22 (2H, с, CH ₂); 7.29–7.33 (7H, 5H _{5-Ph} + H-5,6); 7.34–7.39 (3H, м, 3H _{3-Ph-m-p}); 7.60–7.64 (3H, м, 2H _{3-Ph-o} + H-4); 7.81 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
7	3.58 и 3.79 (3H и 3H, два с, 2H ₃ C); 3.40 (2H, с, CH ₂); 7.12 (1H, т, $J = 7.0$, H-5); 7.18 (2H, т, $J = 7.0$, H-6); 7.25 (1H, м, H _{3-Ph-p}); 7.31 (2H, м, 2H _{3-Ph-m}); 7.39–7.43 (6H, м, 5H _{5-Ph} + H-7); 7.52 (1H, д, $J = 7.0$, H-4); 7.55 (2H, д, $J = 7.0$, 2H _{3-Ph-o})

* Подвергается дейтерообмену.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждаются данными элементного анализа (табл. 1) и спектров ЯМР ¹H (табл. 2). Строение соединений **3a** и **3g** согласуется также с данными хромато-масс-анализа, а диацетильного производного **6** – ИК спектра. Более того, строение соединения **3a** установлено однозначно рентгеноструктурным исследованием (см. рис. 1). В молекуле система связей N(1)N(2)C(1–7) почти планарна (отклонения от плоскости не превышают 0.027 Å). Бензольные кольца отклонены от плоскости N(3)N(4)C(9–11) на 78.4 и 40.1°. Все длины связей и углы молекулы близки к соответствующим параметрам ряда родственных соединений [5, 6]. В твердом состоянии молекулы соединения **3a** связаны межмолекулярными водородными связями N(2)–H...N(4) в centrosymmetric димеры, которые, в свою очередь, водородными связями N(3)–H...N(1) связаны в 2D-сеть (рис. 2).

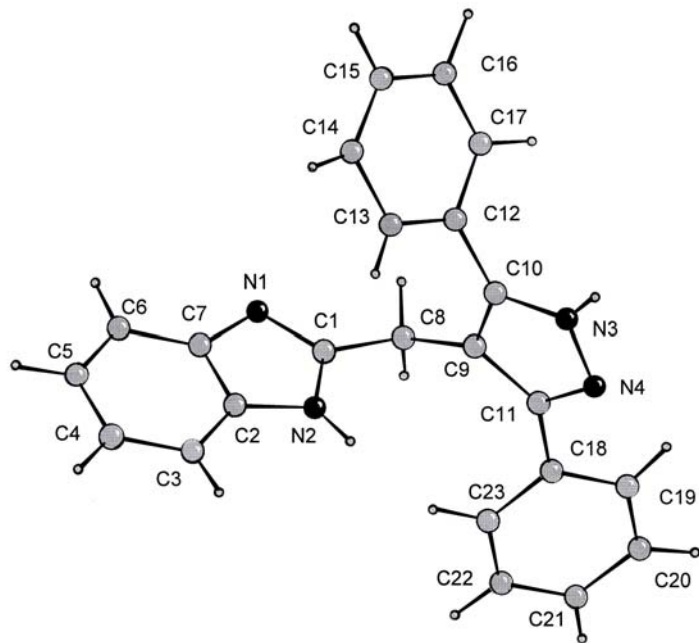


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **3a** по данным РСА

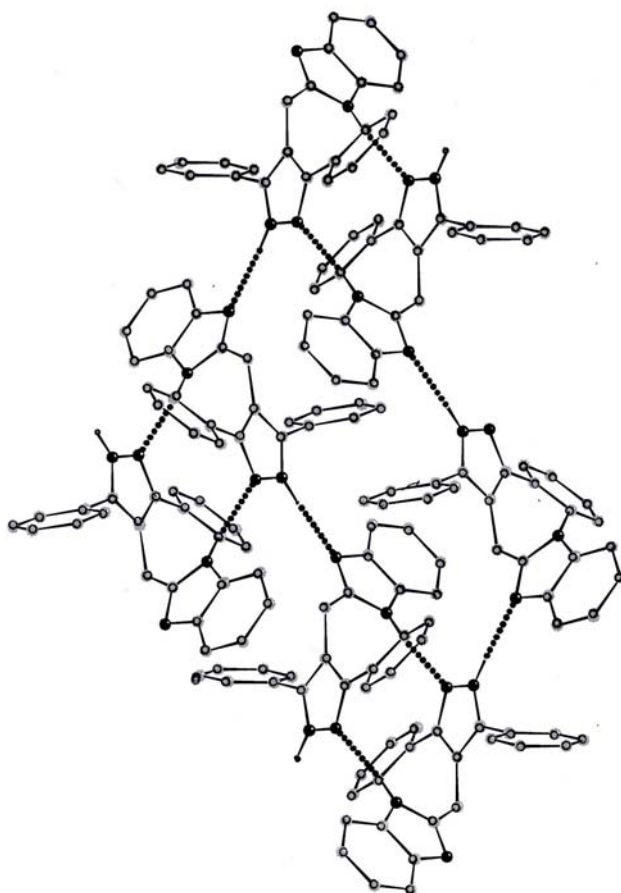


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения **3a**

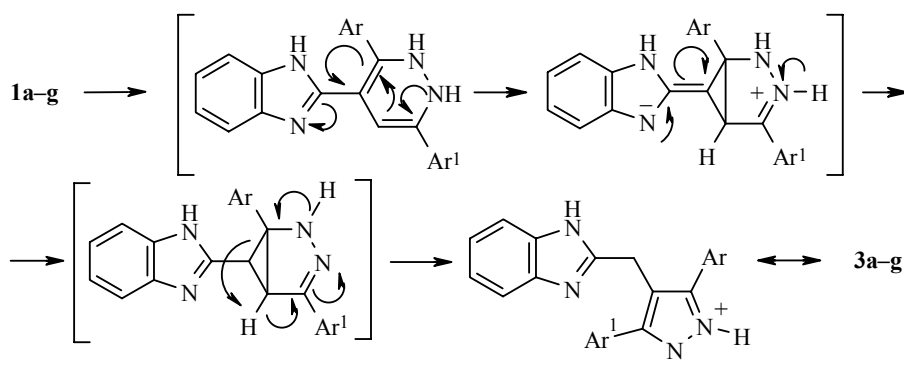
Спектры ЯМР ^1H свидетельствуют о заторможенной миграции протонов между кольцевыми атомами азота бензимидазольного фрагмента соединений **3a–g**. В результате сигнал Н-1 проявляется малоуширенным синглетом при 12.18–12.29 м. д., а сигналы Н-4 и Н-7 проявляются раздельно при 7.51–7.60 и 7.28–7.40 м. д. Таутомерия, обусловленная миграциями протона между кольцевыми атомами азота пиразольного фрагмента, проявляется в ряду соединений **3a–f** уширением сигналов ароматических заместителей, а также Н-1' (синглет при 13.20–13.40 м. д.). Примечательно, что обе фенильные группы соединения **2a** проявляются как химически эквивалентные и их сигналы совпадают: *o*-протоны проявляются в виде дублета при 7.55 м. д., а *m*- и *n*- в виде общего уширенного мультиплета при 7.39 м. д. Напротив, в соединении **3g** электронная природа ароматических заместителей различается более существенно ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{Ar}^1 = 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) и наблюдается не уширение, а удвоение сигналов нитрофенильной группы и Н-1', которое соответствует проявлению отдельных таутомеров. По соотношению интегральных интенсивностей этих сигналов содержание таутомерной формы **3g** составляет ~80%. Ее повышенная устойчивость, вероятно, обусловлена тем, что именно в ней электронодонорное влияние атома азота из положения 1 пиразольного кольца передается на 3-нитрофенильный заместитель по самой короткой цепи сопряжения. В форме **3'g** такая цепь сопряжения на две связи длиннее и поэтому она энергетически менее выгодна. Ранее подобные прототропные эффекты мы наблюдали в спектрах ЯМР ^1H близких структурных аналогов соединений **3a–g** – 2-(пиразол-4-ил)-1Н-бензимидазолов, замещенных в пиразольном кольце одной или двумя арильными группами [3, 4].

В спектре ЯМР ^1H соли **4** проявление фениленового фрагмента типично для солей бензимидазола (симметричная картина резонирования сигналов Н-5,6 и в более слабом поле – Н-4,7, см. [2]). Проявление фенильных колец сходно с уже упомянутым для основания **3a**, но с раздельным проявлением *o*-, *m*- и *n*-протонов в последовательности перехода от слабых к более сильным полям.

Спектр ЯМР ^1H диацетильного производного **6** имеет ряд особенностей. Ацетильная группа на атоме азота бензимидазольного фрагмента оказывает дезэкранирующее влияние на ближайший протон фениленового фрагмента (Н-7), в результате чего он проявляется в слабом поле – при 7.81 м. д. (в соединениях **3a–f** сигнал Н-7 резонирует при 7.28–7.40 м. д.). Вторая ацетильная группа (на атоме азота пиразольного фрагмента) оказывает пространственные помехи ближайшему фенильному заместителю, и он стремится расположиться ортогонально к плоскости гетерокольца и, соответственно, проявляется при 7.29 м. д. в виде узкого мультиплета. В спектре диметильного производного **7** такие эффекты проявляются частично (мультиплет 5-фенильной группы несколько уширен – 7.39–7.43 м. д.), поскольку метильная группа, в отличие от ацетильной, не обладает магнитно-анизотропными свойствами и оказывает меньшие пространственные помехи.

Резонирование групп CH_2 синтезированных соединений при 4.13–4.22 (**3a–g**), 4.70 (**4**), 4.22 (**5**) и 3.40 м. д. (**7**) – закономерное; оно сдвигается в слабое поле при появлении структурных факторов, которые снижают электронную плотность на гетерокольцах.

Судя по строению исходных и образующихся соединений, рециклизация происходит в результате перестройки углерод–углеродных связей. Ее механизм, вероятно, включает на начальном этапе 1,3-сдвиг протона в диазиновом цикле с метиленовой группы на атом азота. Сформированная таким образом вторая энгидразиновая группировка может внутримолекулярно взаимодействовать с уже имеющейся с образованием углерод–углеродной связи, что приводит к замыканию циклопропанового цикла и сужению шестизвенного гетерокольца до пятизвенного. Этому способствует электрофильность атома С-3 пиридазинового цикла, повышенная из-за электроноакцепторного влияния бензимидазольного фрагмента. Последующее размыкание трехзвенного цикла по другой углерод–углеродной связи с 1,2-перемещением протона, возможно, происходит самопроизвольно. Этому способствует электронное влияние обоих атомов азота 4,5-дигидропиразольного цикла (донорное – одного и акцепторное – второго), а также одновременная ароматизация пиразольного кольца с образованием конечных продуктов **3a–g**.



Рециклизации некоторых соединений пиридазина в пиразолы были известны ранее [7–11], но они отличаются от вышепредставленной одной общей особенностью – происходят в результате разрыва имеющейся и образования новой азот–углеродной связи. Каких-либо сведений о перестройке пиридазинового цикла в пиразольный путем образования новой и разрыва имеющейся углерод–углеродной связи мы не обнаружили. Отметим также, что описано и четыре представителя 2-(4-пиразолил)-1H-бензимидазола, замещенных в пиразольном кольце арильной (положение 1) и двумя метильными группами (положения 3 и 5) – они синтезированы классическим методом (циклоконденсацией арилгидразинов с 3-[(1H-бензимидазол-2-ил)метил]пентан-2,4-дионом) и обладают выраженным бактерицидным и фунгицидным действием [12].

Таким образом, на примере превращения 2-(3,6-диарил-2,5-дигидропиридазин-4-ил)-1H-бензимидазолов в 2-[(3,5-диарилпиразол-4-ил)метил]-1H-бензимидазолы выявлен новый тип рециклизации пиридазинового цикла в пиразольный, отличающийся тем, что обусловлен перестройкой углерод–углеродных связей. Реакция, вероятно, имеет более общий характер и может найти свое место в практике органического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол–этанол, 9 : 1, проявление в УФ свете. Спектры ЯМР ^1H соединений записывали на спектрометре Avance Bruker DRX 500 (500 МГц) в DMSO-d_6 , стандарт ТМС. ИК спектр соединения **6** записывали на приборе UR-20 в таблетке KBr. Хромато-масс-анализ соединений **3a** и **3g** проводили на жидкостном хроматографе высокого разрешения Agilent 1100 Series, снабженном масс-детектором Agilent LC\MSD SL. Перед определением элементного анализа и спектральными исследованиями соединения высушивали 4 ч при 125 °С.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 3a проведено при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре Bruker Apex II (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{max}} = 26.5^\circ$, $-26 \leq h \leq 30$, $-12 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 18$). Параметры элементарной ячейки кристалла: $a = 24.694 (2)$, $b = 10.5061(9)$, $c = 15.1393(12) \text{ \AA}$, $\beta = 112.228(6)^\circ$, пространственная группа $C2/c$. Собрано 11706 отражений, структура уточнена в полноматричном анизотропном приближении, все атомы Н выявлены в разностном синтезе электронной плотности, $R = 0.037$, $R_w = 0.039$, GOF = 1.195 (3716 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.019$). Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения **3a** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 651222).

2-[(3,5-Дифенилпиразол-4-ил)метил]-1H-бензимидазол (3a). А. Смесь 0.25 г соединения **1a** и 1.25 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают 1 ч при 120 °С. Реакционную смесь разбавляют 1.25 мл ацетона, 2 мл воды и 2 мл 20% водного раствора аммиака и кипятят при перемешивании до полной кристаллизации выделившегося масла. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 0.237 г продукта в аналитически чистом состоянии (по данным хромато-масс-анализа чистота 100%). Найдено, $M + 1 = 351$. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Вычислено, $M = 350$.

Продукты 3b–f получают аналогично из соединений **1b–f** (продукты **3d–f** перекристаллизовывают из смеси пиридин–этанол, 1 : 3).

Б. Смесь 0.2 г бисгидрохлорида **4**, 1.5 мл пиридина и 0.5 мл 20% водного раствора аммиака при перемешивании нагревают до температуры кипения и разбавляют по каплям 4 мл воды. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 0.149 г чистого продукта **3a**.

В. Смесь 0.175 г (0.5 ммоль) соединения **1a**, 0.084 г (1.5 ммоль) гидроксида калия и 1.5 мл этанола кипятят 6 ч. Горячий реакционный раствор разбавляют 1.5 мл воды, нагревают при перемешивании до закипания и оставляют медленно остывать. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом, высушивают и перекристаллизовывают из хлорбензола. Получают 0.145 г чистого продукта **3a**.

Г. Смесь 0.172 г (0.5 ммоль) соединения **5**, 0.2 мл 80% гидразингидрата, 2 мл пиридина и 0.5 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 3 ч. К горячему реакционному раствору прибавляют при перемешивании 1 мл воды. После остывания осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Получают 0.128 г чистого продукта **3a**.

Образцы продукта **3a**, полученные по методикам А–Г, идентичны по данным ТСХ и температуры плавления смешанной пробы.

2-[(3-Нитрофенил)-5-фенил-1H-пиразол-4-ил]метил]-1H-бензимидазол (3g). Смесь 0.395 г (1 ммоль) соединения **1g** и 2 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают 1 ч при 120 °С. Реакционную смесь разбавляют 2 мл ацетона и 2 мл воды. После остывания отфильтровывают осадок (после его кристаллизации из смеси уксусная кислота–вода, 1 : 1, получают 0.148 г соединения **2g**, идентичного по данным ТСХ и т. пл. смешанной пробы образцу, полученному по методу [1]), а фильтрат подщелачивают 4 мл 20% водного раствора аммиака и нагревают до

кипения. После охлаждения водный слой сливают, а остаток кипятят с 2 мл ацетонитрила до полной кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 2 : 1, а затем из смеси этанол–вода, 1 : 1, и получают 0.096 г продукта **3g**, по данным хромато-масс-анализа чистота 99.77%. Найдено, $M + 1 = 396$. $C_{23}H_{17}N_5O_2$. Вычислено, $M = 395$.

Дихлорид 2-[(3,5-дифенил-1H-пиразол-2-но-4-ил)метил]-3H-бензимидазол-1-ия (4). Смесь 0.350 г (1 ммоль) соединения **1a**, 1.5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл воды и 0.3 мл (3 ммоль) концентрированной соляной кислоты нагревают 4 ч при 100–105 °С. После остывания осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Получают 0.314 г продукта в аналитически чистом состоянии.

1-Ацетил-2-[(1-ацетил-3,5-дифенил-1H-пиразол-4-ил)метил]-1H-бензимидазол (6). Смесь 0.350 г (1 ммоль) соединения **2a**, 0.284 мл (3 ммоль) уксусного ангидрида и 1 мл безводного пиридина выдерживают 3 ч при 100–105 °С. Добавляют 1 мл 2-пропанола и 1 мл воды и перемешивают. После остывания осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом, перекристаллизовывают из ацетонитрила и получают 0.387 г продукта. ИК спектр, $\nu C=O$, cm^{-1} : 1720.

1-Метил-2-[(1-метил-3,5-дифенил-1H-пиразол-4-ил)метил]-1H-бензимидазол (7). Смесь 0.175 г (0.5 ммоль) соединения **2a**, 0.5 мл диметилацетата ДМФА и 0.5 мл безводного пиридина выдерживают 4.5 ч при 100–105 °С. Добавляют 1 мл 2-пропанола, 1 мл воды и кипятят при перемешивании до начала кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, промывают смесью 2-пропанол–вода, 1 : 1. Высушивают и получают 0.168 г аналитически чистого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Б. Дзвинчук, А. М. Нестеренко, М. О. Лозинский, *XTC* 252 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 190 (2008)].
2. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *XTC*, 1637 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1390 (2007)].
3. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, В. В. Пироженок, М. О. Лозинский, *XTC*, 1512 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 1319 (1999)].
4. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *XTC*, 1370 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1190 (2006)].
5. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 7 3216 (1976).
6. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987).
7. J. Drucey, *Pharm. Acta Helv.*, **38**, 183 (1963).
8. J. Drucey, K. Meier, A. Stachelin, *Pharm. Acta Helv.*, **38**, 498 (1963).
9. Y. Maki, K. Obata, *Yakugaku Zasshi*, **83**, 819 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 1742 (1964).
10. K. Dury, *Angew. Chem.*, **77**, 282 (1965).
11. L. Crombie, N. A. Kerton, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2136 (1979).
12. R. Soliman, N. S. Habib, F. A. El-Taiebi, *Bull. Chim. Pharm.*, 140 (2001).

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: Rostov@bpci.kiev.ua

Поступило 09.07.2007

аООО НПП Енамин,
Киев 02042, Украина
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua