

А. А. Калинин, О. Г. Исайкина, В. А. Мамедов

**ХИНОКСАЛИН–БЕНЗИМИДАЗОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
В РЕАКЦИЯХ 3-АЛКАНОИЛХИНОКСАЛИН-2-ОНОВ
С 1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ**

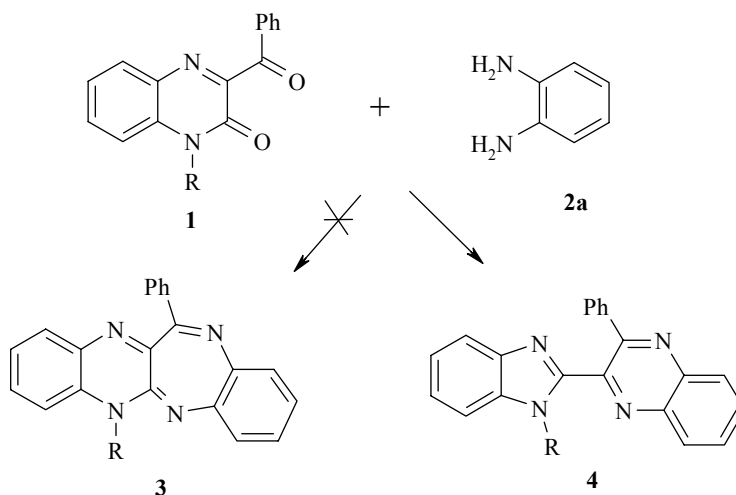
Взаимодействие 3-алканоилхиноксалин-2-онов с 1,2-фенилендиаминами в кипящей уксусной кислоте протекает с сужением пиразинового цикла в результате хиноксалин–бензимидазольной перегруппировки с образованием 2-бензимидазоллизамещенных хиноксалинов.

Ключевые слова: 3-алканоилхиноксалин-2-оны, бензимидазол, 1,2-фенилендиамин, ИК и ЯМР ^1H спектры, перегруппировки, сужение цикла.

Бензимидазольная система является структурным фрагментом витамина B_{12} [1, 2], а некоторые производные бензимидазола получают в промышленности в качестве лекарственных препаратов [3], средств, используемых в ветеринарии [4], и фунгицидов [5]. Наиболее распространенные методы синтеза бензимидазольной системы включают введение атома С(2) между атомами азота в различных *орто*-ди-*N*-замещенных производных бензола [6–10] и внутримолекулярное замещение *N*-фениламинов [11, 12] или родственных им соединений [13–15]. Кроме реакции Филлипса–Ладенбурга [16, 17] практически отсутствуют общие доступные методы введения бензимидазольного фрагмента в различные гетероциклические системы.

Ранее нами было найдено, что реакция 3-бензоилхиноксалин-2-онов **1** с *о*-фенилендиамином **2** в кипящей уксусной кислоте протекает с образованием вместо ожидаемых хиноксалино[2,3-*b*]бензо-1,5-дiazепинов **3** продуктов хиноксалин–бензимидазольной перегруппировки – 2-(бензимидазол-2-ил)-3-фенилхиноксалинов **4** [18, 19] (схема 1).

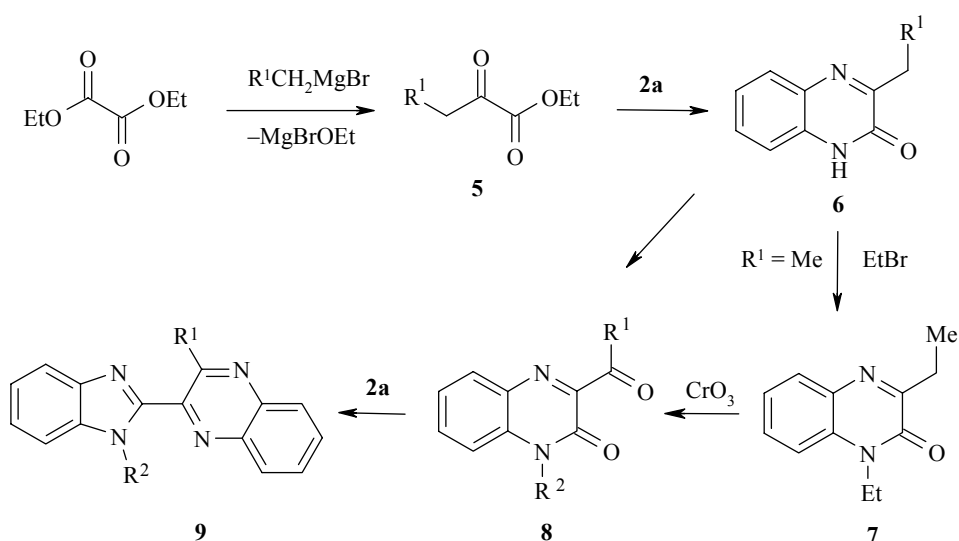
Схема 1



В данной работе мы распространяем эту перегруппировку на 3-алканоилхиноксалины.

На схеме 2 представлен синтез 3-алканоилхиноксалин-2-онов на основе эфиров α -кетокислот **5** – продуктов реакций диэтилоксалата с алкилмагнидбромидами. Последние были превращены в 3-алкилхиноксалин-2-оны **6** и **7** [20], окисление которых с помощью CrO_3 привело к алканоилхиноксалинонам **8**. Конденсация соединений **8** с *o*-фенилендиамином **2a** по ранее разработанной нами методике [19] (нагревание в течение 1 ч в уксусной кислоте) приводит к образованию кристаллических 3-алкил-2-бензимидазолхиноксалинов **9** – алкильных аналогов соединения **4**. Отсутствие кислорода в их составе подтверждается данными элементного анализа и исчезновением карбонильного поглощения в ИК спектрах.

Схема 2



5, 6 a $R^1 = \text{Me}$, **b** $R^1 = \text{Pr}$; **8, 9 a** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, **b** $R^1 = \text{Pr}$, $R^2 = \text{H}$, **c** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$

Обращает на себя внимание смещение на ~ 0.7 м. д. в слабые поля синглетного сигнала метильной (соединения **9a,c**) и квартетного сигнала метиленовой (соединение **9b**) групп в спектрах ЯМР ^1H продуктов по сравнению с сигналами протонов аналогичных групп в спектрах исходных алканоилхиноксалин-2-онов **8a,c**, что свидетельствует о протекании перегруппировки с перемещением этих заместителей от алканоильных групп в непосредственное окружение гетероароматических систем, где благодаря "эффекту кольцевого тока" происходит дополнительное дезэкранирование атомов водорода в них [21].

В результате реакции углеродный фрагмент $\text{Alk}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(3)-\text{C}(2)$ исходных алканоилхиноксалинонов **8** полностью переходит в соединения **9**, входя в структуры возникающего алкилзамещенного хиноксалинового цикла в виде фрагмента $\text{Alk}-\text{C}(3)-\text{C}(2)$ и вновь построенного

Характеристики синтезированных соединений 6–14

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	N		
6b	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	<u>71.34</u>	<u>7.09</u>	<u>14.04</u>	258–260	78
		71.26	6.98	13.85		
8b	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	<u>66.78</u>	<u>5.73</u>	<u>12.89</u>	165–166	28
		66.65	5.59	12.95		
9a	C ₁₆ H ₁₂ N ₄	<u>73.90</u>	<u>4.52</u>	<u>21.46</u>	176–178	72
		73.83	4.64	21.52		
9b	C ₁₈ H ₁₆ N ₄	<u>74.99</u>	<u>5.43</u>	<u>19.38</u>	186–188	75
		74.97	5.59	19.43		
9c	C ₁₈ H ₁₆ N ₄	<u>74.82</u>	<u>5.47</u>	<u>19.57</u>	125–127	99
		74.97	5.59	19.43		
10	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₃	<u>68.73</u>	<u>6.35</u>	<u>13.24</u>	164–166	89
		68.88	6.26	13.39		
11	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₅	<u>64.67</u>	<u>5.04</u>	<u>12.42</u>	162–164	60
		64.57	4.97	12.55		
12	C ₃₆ H ₃₀ N ₈ O	<u>73.35</u>	<u>5.02</u>	<u>19.07</u>	189–191	75
		73.20	5.12	18.97		
13a + 14a	C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₂	<u>63.06</u>	<u>3.57</u>	<u>23.08</u>	299–339	52
		62.95	3.63	22.94		
13b + 14b	C ₁₇ H ₁₄ N ₄	<u>73.34</u>	<u>5.23</u>	<u>20.56</u>	203–205	72
		73.43	5.14	20.42		

* Растворитель: *i*-PrOH (соединения **6b**, **9a**), MeOH (соединение **9b**), EtOH (соединение **9c**), ацетон (соединения **10–12**).

бензимидазольного цикла в виде μ -атома углерода. Такая реакция подпадает под наиболее общее определение молекулярной перегруппировки как химической реакции с изменением скелета молекулы и нарушением принципа минимальности структурных изменений [22].

Данная перегруппировка распространяется и на поданды с концевыми 3-ацетилхиноксалиноновыми фрагментами. Например, легко получаемый алкилированием 3-этилхиноксалин-3-она **6** [20] бис(2-бромэтиловым)-эфиром и окислением образующегося продукта **10** CrO₃ 1,5-бис(3-ацетил-2-оксохиноксалин-1-ил)-3-оксапентан (**11**) [23] при взаимодействии с *o*-фенилендиамином с хорошим выходом превращается в 1,5-бис[2-(3-метилхиноксалин-2-ил)бензимидазол-1-ил]-3-оксапентан (**12**) (схема 3).

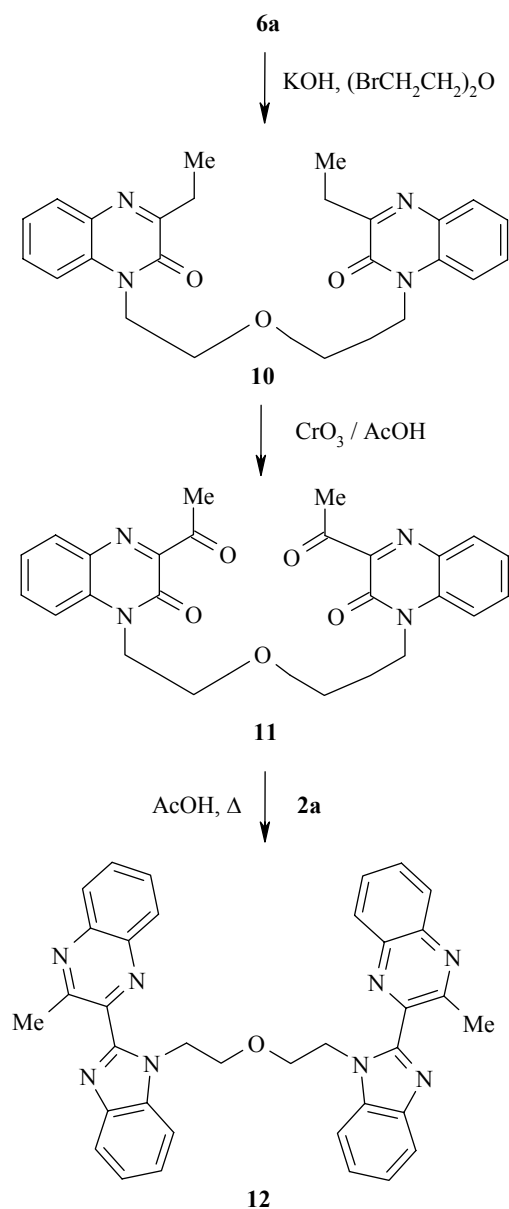
Все реакции, включенные в цепочки превращения **6a** → **10** → **11** → **12**, протекают с хорошими выходами. Характерными признаками, свидетельствующими об образовании указанных продуктов в этих реакциях, на первой стадии являются наличие в спектре ЯМР ¹H наряду с другими сигналами двух триплетных сигналов фрагмента CH₂CH₂OCH₂CH₂ при δ 3.82 и 4.39 м. д. и наличие в ИК спектре полос поглощения карбамоильной карбонильной группы ($\nu_{C=O} = 1649 \text{ см}^{-1}$), на второй стадии – исчезновение в спектре ЯМР ¹H триплетного и квартетного сигналов при δ 1.32 и 2.95 м. д. протонов этильной группы, появление синглетного сигнала

Спектральные характеристики хиноксалинов 6–14

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (КССВ, J , Гц)*
1	2	3
6b	469, 590, 624, 706, 751, 893, 943, 1150, 1287, 1565, 1608, 1666, 2500–3300	0.93 (3H, т, $J = 7.28$, CH_3), 1.33–1.45 (2H, м, CH_3CH_2), 1.63–1.77 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.80 (2H, т, $J = 7.28$, $\text{C}(3)\text{CH}_2$), 7.24 (1H, д, $J = 8.28$, $J = 6.96$, Н-6 или Н-7), 7.28 (1H, д, $J = 7.64$, Н-8), 7.45 (1H, д. д. д, $J = 7.96$, $J = 7.28$, $J = 1.00$, Н-6 или Н-7), 7.69 (1H, д, $J = 8.28$, Н-5), 12.08 (1H, уш. с, NH)
8b	416, 475, 542, 555, 593, 728, 768, 792, 832, 892, 968, 1140, 1179, 1264, 1300, 1336, 1400, 1421, 1464, 1490, 1611, 1643, 1710, 2500–3200	1.05 (3H, т, $J = 7.54$, CH_3), 1.77–1.85 (2H, м, CH_3CH_2), 3.15 (2H, т, $J = 7.20$, CH_2CO), 7.42 (1H, д. д, $J = 7.55$, $J = 7.54$, Н-6 или Н-7), 7.47 (1H, д, $J = 7.89$, Н-8), 7.64 (1H, д. д, $J = 7.55$, $J = 6.85$, Н-6 или Н-7), 7.93 (1H, д, $J = 7.54$, Н-5), 12.73 (1H, уш. с, NH)
9a	430, 738, 766, 955, 1010, 1073, 1133, 1180, 1214, 1253, 1274, 1320, 1338, 1486, 2600–3400	3.43 (3H, с, CH_3), 7.33–7.40 (2H, м, Н-5,6 бензимидазол), 7.70–7.80 (4H, м, Н-4,7 бензимидазол, Н-6,7 хиноксалин), 8.05–8.11 (2H, м, Н-5,8 хиноксалин)
9b	433, 578, 608, 729, 746, 764, 954, 1063, 1089, 1145, 1172, 1209, 1277, 1317, 1344, 1422, 1485, 1549, 3397	1.06 (3H, т, $J = 7.56$, CH_3), 1.80–2.00 (2H, м, CH_3CH_2), 3.80 (2H, т, $J = 7.56$, $\text{C}(3)\text{CH}_2$), 7.28–7.38 (2H, м, бензимидазол), 7.70–7.80 (2H, м, бензимидазол), 7.89–7.93 (2H, м, хиноксалин), 8.10–8.15 (1H, м, хиноксалин), 8.16–8.25 (1H, м, хиноксалин)
9c	433, 738, 754, 767, 1008, 1038, 1123, 1138, 1174, 1209, 1289, 1309, 1334, 1376, 1412, 1451, 1484, 1559, 1611	1.53 (3H, т, $J = 7.28$, CH_2CH_3), 2.97 (2H, с, $\text{C}(3)\text{CH}_3$), 4.49 (2H, к, $J = 7.28$, CH_2CH_3), 7.36 (1H, д. д. д, $J = 7.32$, $J = 6.88$, $J = 0.88$, Н-5 или Н-6 бензимидазол), 7.43 (1H, д. д. д, $J = 8.16$, $J = 7.32$, $J = 0.84$, Н-5 или Н-6 бензимидазол), 7.67 (1H, д, $J = 8.16$, Н-4 или Н-7 бензимидазол), 7.81 (1H, д, $J = 8.16$, Н-4 или Н-7 бензимидазол), 7.82–7.91 (2H, м, Н-6 или Н-7 хиноксалин), 8.09 (1H, д. д, $J = 8.56$, $J = 1.68$, Н-5 или Н-8 хиноксалин), 8.14 (1H, д. д, $J = 7.72$, $J = 1.72$, Н-5 или Н-8 хиноксалин)
10	442, 460, 522, 562, 581, 635, 717, 748, 888, 940, 954, 986, 1049, 1075, 1192, 1114, 1177, 1224, 1262, 1313, 1353, 1371, 1424, 1467, 1487, 1569, 1604, 1649	1.32 (6H, т, $J = 7.30$, CH_3), 2.95 (4H, к, $J = 7.30$, CH_2CH_3), 3.82 (4H, т, $J = 5.60$, OCH_2), 4.39 (4H, т, $J = 5.60$, NCH_2), 7.12–7.49 (6H, м, Н-6–8 хиноксалин), 7.82 (2H, д, $J = 8.15$, Н-5 хиноксалин)

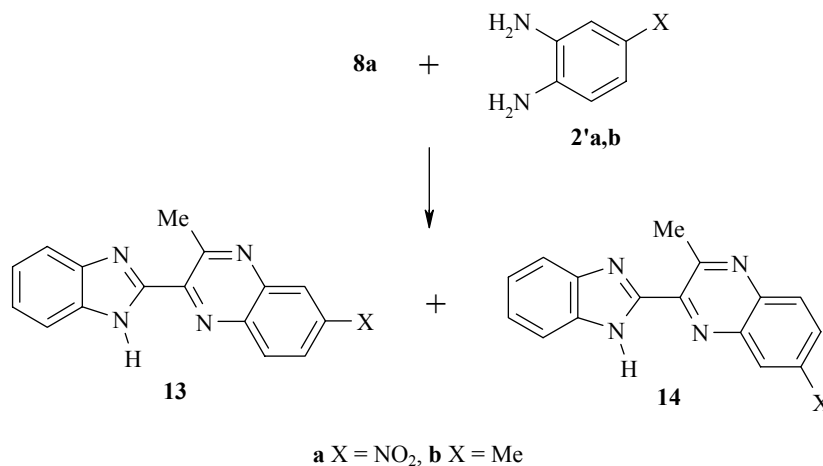
1	2	3
11	462, 513, 542, 556, 594, 625, 661, 718, 762, 859, 888, 943, 1008, 1038, 1083, 1111, 1127, 1142, 1162, 1201, 1240, 1276, 1317, 1340, 1539, 1583, 1603, 1649, 1714	2.70 (6H, с, CH ₃), 3.84 (4H, т, $J = 5.63$, OCH ₂), 4.41 (4H, т, $J = 5.63$, NCH ₂), 7.32 (2H, д, $J = 7.30$, Н-6 или Н-7 хиноксалин), 7.37 (2H, д, $J = 7.80$, Н-8 хиноксалин), 7.53 (2H, д. д. д, $J = 7.80$, $J = 7.15$, $J = 1.30$, Н-6 или Н-7 хиноксалин), 7.91 (2H, д. д, $J = 8.20$, $J = 1.30$, Н-5 хиноксалин)
12	432, 736, 763, 1006, 1033, 1120, 1165, 1308, 1334, 1407, 1482, 1561, 1610	2.84 (6H, с, CH ₃), 3.69 (4H, т, $J = 5.54$, OCH ₂), 4.50 (4H, т, $J = 5.54$, NCH ₂), 7.22 (2H, д. д, $J = 7.20$, $J = 7.16$, Н-5 или Н-6 бензимидазол), 7.29 (2H, д. д, $J = 7.64$, $J = 7.16$, Н-5 или Н-6 бензимидазол), 7.46 (2H, д, $J = 8.04$, Н-4 или Н-7 бензимидазол), 7.77 (2H, д, $J = 8.04$, Н-4 или Н-7 бензимидазол), 7.82 (2H, д. д. д, $J = 7.62$, $J = 7.48$, $J = 1.48$, Н-6 или Н-7 хиноксалин), 7.89 (2H, д. д. д, $J = 7.62$, $J = 7.62$, $J = 1.48$, Н-6 или Н-7 хиноксалин), 7.98 (2H, д, $J = 8.36$, Н-5 или Н-8 хиноксалин), 8.06 (2H, д, $J = 8.36$, Н-5 или Н-8 хиноксалин)
13a + 14a	430, 587, 623, 652, 693, 723, 740, 788, 900, 935, 968, 1016, 1068, 1144, 1193, 1234, 1345, 1514, 1557, 1581, 1616	3.29 (3H, с, CH ₃ C(3) в соед. 13a или CH ₃ C(3) в соед. 14a), 3.295 (3H, с, CH ₃ C(3) в соед. 13a или CH ₃ C(3) в соед. 14a), 7.25–7.40 (4H, м, Н-5,6 бензимидазол), 7.70–7.80 (4H, м, Н-4,7 бензимидазол), 8.29 (1H, д, $J = 9.28$, Н-8 в соед. 13a или Н-5 в соед. 14a), 8.34 (1H, д, $J = 9.28$, Н-8 в соед. 13a или Н-5 в соед. 14a), 8.55 (2H, д. д, $J = 9.28$, $J = 2.32$, Н-7, в соед. 13a или Н-6 в соед. 14a), 8.82 (1H, д, $J = 2.32$, Н-5 в соед. 13a или Н-8 в соед. 14a), 8.89 (1H, д, $J = 2.32$, Н-5 в соед. 13a или Н-8 в соед. 14a), 12.22 (2H, уш. с, NH)
13b+ 14b	432, 654, 721, 741, 791, 849, 901, 969, 1015, 1070, 1192, 1324, 1347, 1514, 1558, 1616	2.62 (3H, с, CH ₃ C(6) в соед. 13b или CH ₃ C(7) в соед. 14b), 2.63 (3H, с, CH ₃ C(6) в соед. 13b или CH ₃ C(7) в соед. 14b), 3.29 (3H, с, CH ₃ C(3)), 3.295 (3H, с, CH ₃ C(3)), 7.33–7.39 (4H, м, Н-5,6 бензимидазол), 7.68 (1H, д. д, $J = 8.40$, $J = 1.56$, Н-7 в соед. 13b или Н-6 в соед. 14b), 7.69 (1H, д. д, $J = 8.40$, $J = 1.80$, Н-7 в соед. 13b или Н-6 в соед. 14b), 7.72–7.79 (4H, м, Н-4,7 бензимидазол), 7.84 (1H, с, Н-5 в соед. 13b или Н-8 в соед. 14b), 7.91 (1H, с, Н-5 в соед. 13b или Н-8 в соед. 14b), 7.94 (1H, д, $J = 8.6$, 4H-8, в соед. 13b или Н-5 в соед. 14b), 8.02 (1H, д, $J = 8.40$, Н-8 в соед. 13b или Н-5 в соед. 14b)

* Спектры ЯМР ¹H снимали в DMSO-d₆ (соединения **6b**, **9b**, **12**, **13a + 14a**), CDCl₃ (соединения **8b**, **9a**, **10**, **11**) и CD₃CN (соединения **9c**, **13b + 14b**).



в области 2.70 м. д. ацетильной группы и появление в ИК спектре полосы поглощения в области 1714 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$), на третьей стадии – перемещение в спектре ЯМР ¹H синглетного сигнала метильной группы и триплетного сигнала N-метиленовых групп в 3-оксапентановом фрагменте в более слабые поля по сравнению с исходным соединением **11** (табл. 2) и исчезновение в ИК спектре полосы поглощения кетонной и карбамоильных групп ($\nu_{C=O}$).

Изучение реакции 3-ацетил-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалинов **8a** с 1,2-фенилендиаминами, сильно различающимися по характеру электронного влияния



заместителей в бензольном кольце (нитро- (**2'a**) и метильным (**2'b**) заместителями), показало, что, как и в случае 3-бензоил-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалинов [19], в этих реакциях, независимо от природы заместителя в бензольном кольце 1,2-фенилендиаминов, образуются примерно в равных количествах изомерные продукты перегруппировки **13** и **14**, различающиеся заместителями в положениях 6 и 7 хиноксалиновой системы (схема 4).

Это означает, что либо вероятность атаки аминогруппы на атом С(3) и на алканоильный в ходе хиноксалин–бензимидазольной перегруппировки примерно равна, либо эта и последующая стадия не являются лимитирующими, либо не реализуется ни один из этих вариантов атаки на начальных стадиях перегруппировки.

Таким образом найдено, что взаимодействие 3-алканоилхиноксалин-2-онов и его N'-алкилпроизводных с 1,2-фенилендиаминами протекает с хиноксалин–бензимидазольной перегруппировкой, приводящей к 2-бензимидазолзамещенным хиноксалинам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на столике Voetius. ИК спектры синтезированных соединений зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker Vector-22 (в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker-MSL-400 (400 МГц). Химические сдвиги приведены относительно ТМС с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных сигналов соответствующего растворителя.

Этиловый эфир 2-оксобутановой кислоты (5a) получен по методике, приведенной в работе [20].

Этиловый эфир 2-оксогексановой кислоты (5b). К смеси 9.00 г (370 ммоль) магниевых стружек и 100 мл абсолютного ТГФ добавляют по каплям в течение 1 ч при перемешивании раствор 50.74 г (370 ммоль) 1-бромбутана в 50 мл ТГФ. При этом наблюдается помутнение реакционной смеси и кипение ТГФ. После добавления всего

количества 1-бромбутана реакционную смесь кипятят 10 мин. Затем к охлажденному до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 54.74 г (375 ммоль) диэтилоксалата в 50 мл ТГФ при перемешивании по каплям добавляют в течение 0.5 ч свежеприготовленный раствор *n*-BuMgBr в ТГФ. При этом происходит разогревание реакционной смеси, температуру которой поддерживают не выше $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, приливают раствор 60 мл 6 М HCl в 60 мл воды. Органический слой отделяют и промывают водой (3 \times 100 мл). Водный слой экстрагируют бензолом (3 \times 70 мл), бензольный экстракт объединяют с органическим слоем, сушат MgSO_4 и растворители отгоняют в вакууме. Получают 49.00 г смеси диэтилоксалата и соединения **5b** с 54% содержанием последнего в реакционной смеси (по данным спектров ЯМР ^1H).

3-Этил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалин (6a) получают по методике, приведенной в работе [20].

3-Бутил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалин (6b). К 49 г смеси диэтилоксалата и соединения **5b** приливают 250 мл 2-пропанола и добавляют 30.86 г (291 ммоль) *o*-фенилендиамина. Реакционную смесь перемешивают 6 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь (при этом уже через 5 мин наблюдается выпадение осадка). Выпавшие кристаллы хиноксалинона **6b** отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и перекристаллизовывают. Фильтрат выливают в воду и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы соединений **6b** отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают.

1,3-Диэтил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалин (7) получают по методике, приведенной в работе [20].

3-Ацетил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалин (8a) получают по методике, приведенной в работе [20].

3-Бутаноил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалин (8b). К нагретому до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 1 г (4.95 ммоль) соединения **7b** в 17 мл уксусной кислоты при перемешивании приливают раствор 1 г (10 ммоль) хромового ангидрида в 1 мл воды и 2 мл уксусной кислоты и перемешивают в течение 2 ч при температуре $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь охлаждают, выливают в воду и экстрагируют хлороформом (3 \times 15 мл). Экстракт промывают водой (3 \times 10 мл), органический слой сушат над MgSO_4 , затем пропускают через колонку (300 \times 15 мм), заполненную 3 г силикагеля (L 100/160 μ), и промывают 80 мл хлороформа. Растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса, получают аналитически чистое соединение **8b**.

3-Ацетил-1,2-дигидро-2-оксо-1-этилхиноксалин (8c) получают по методике, приведенной в работе [20].

2-(2-Замещенные бензимидазол-3-алкил-6- и -7-замещенные хиноксалины 9, 13, 14 (общая методика). К раствору 0.50 ммоль алканоилхиноксалин-2-она **8** в 5 мл уксусной кислоты прибавляют 0.55 ммоль соответствующего 1,2-фенилендиамина и кипятят 1 ч, охлаждают и выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой.

1,5-Бис(2-оксо-3-этилхиноксалин-1-ил)-3-оксапентан (10). Смесь 8.0 г (45.98 ммоль) 3-этилхиноксалин-2-она и 3.9 г (68.4 ммоль) KOH в 200 мл диоксана нагревают до кипения, прибавляют 5.6 г (24.10 ммоль) 1,5-дибром-3-оксапентана и кипятят 3 ч, охлаждают, выливают в воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают раствором KOH, водой и перекристаллизовывают.

1,5-Бис(3-ацетил-2-оксохиноксалин-1-ил)-3-оксапентан (11). К раствору 4.0 г (9.53 ммоль) соединения **10** в 20 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляют 2.8 г (28 ммоль) CrO_3 в 3 мл воды и 3 мл уксусной кислоты, перемешивают 1 ч при температуре $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 ч при температуре $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выливают в воду, экстрагируют хлороформом (5 \times 20 мл), органический слой сушат над сульфатом натрия, фильтруют через колонку, заполненную 3 г силикагеля (L 100/160 μ), промывают 100 мл хлороформа и объединенный раствор упаривают в вакууме.

1,5-Бис(3-метилхиноксалинил-2)бензимидазол-2-ил]-3-оксапентан (12). К раствору 100 мг (0.22 ммоль) соединения **11** в 5 мл уксусной кислоты прибавляют 55 мг (0.51 ммоль) *o*-фенилендиамина, кипятят 1 ч, затем охлаждают и выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-03-32865).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Д. Машковский, *Лекарственные средства*, Медицина, Москва, 1993, т. 2, с. 18.
2. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, с. 245.
3. N. Negwer, H.-G. Scharnow, *Organic-Chemical Drugs and Their Synonyms*. 8th, Extensively Enlarged Ed. WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto, 2001, vol. 1–6.
4. Ф. Г. Набиев, Р. Н. Ахмадеев, *Лекарственные препараты для ветеринарии*, Казань, 2000.
5. Н. Н. Мельников, *Пестициды (химия, технология и применение)*, Химия, Москва, 1987, с. 554.
6. И. В. Сомин, А. С. Петров, *ЖОХ*, **34**, 3177 (1964).
7. А. С. Петров, И. Н. Сомин, С. Г. Кузнецов, *ЖОрХ*, 1434 (1965).
8. R. Garner, H. Suschitzky, *Chem. Commun.*, 129 (1967).
9. O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, 2609 (1964).
10. J. I. G. Cadogan, R. Marshall, D. M. Smith, M. J. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2441 (1970).
11. M. W. Partridge, H. A. Turner, *J. Chem. Soc.*, 2086 (1958).
12. V. J. Grenda, R. E. Jones, G. Gal, M. Sletzing, *J. Org. Chem.*, **30**, 259 (1965).
13. C. A. Ramsden, H. L. J. Rose, *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 615 (1995).
14. T. Aotsuka, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 485 (1991).
15. In-S. H. Lee, E. H. Jeoung, C. K. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 1711 (1996).
16. L. A. Cescon, A. R. Day, *J. Org. Chem.*, **27**, 581 (1962).
17. M. Kamel, *J. Prakt. Chem.*, **312**, 737 (1970).
18. А. А. Калинин, В. А. Мамедов, Я. А. Левин, *ХГС*, 995 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 882 (2000)].
19. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, А. Т. Губайдуллин, А. В. Чернова, И. А. Литвинов, Я. А. Левин, Р. Р. Шагидуллин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 159 (2004).
20. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, А. Т. Губайдуллин, О. Г. Исаякина, И. А. Литвинов, *ЖОрХ*, 609 (2005).
21. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, с. 28.
22. P. Müller, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1077 (1994).
23. А. А. Kalinin, O. G. Isaykina, V. A. Mamedov, in *2nd Internatinal Symposium "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures"*, Kazan, 2002, p. 80.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Казань 420088
e-mail: mamedov@iopc.kcn.ru

Поступило 07.07.2005
После доработки 28.06.2006