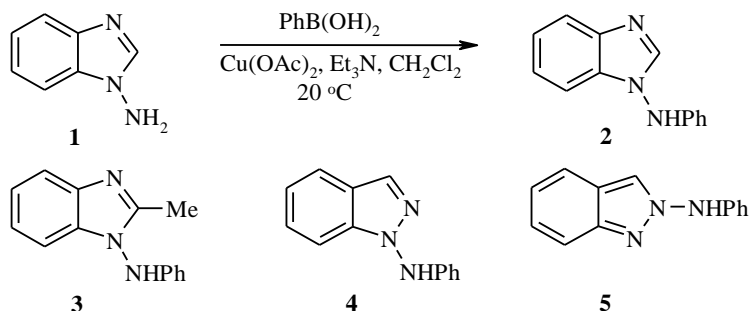


## СПОСОБ АРИЛИРОВАНИЯ АМИНОГРУППЫ В N-АМИНОАЗОЛАХ

**Ключевые слова:** N-аминоазолы, фенилбороновая кислота, арилирование, реакция Сузуки.

В отличие от реакции алкилирования [1–3], прямое арилирование N-аминогруппы в N-аминоазолах протекает более трудно. До сих пор все успешные примеры таких реакций были связаны с использованием арилгалогенидов, активированных сильными электроноакцепторными группами типа NO<sub>2</sub> или CN. Так, в частности, были получены некоторые 2-(арил-амино)бензотриазолы [4], 1-(ариламино)бензимидазолы [5] и 1-(ариламино)-1,2,4-триазолы [6]. Поскольку недавно появилось сообщение [7] о возможности N-арилирования ариламинов арилбороновыми кислотами по модифицированному методу Сузуки, нам показалось интересным распространить его на N-аминоазолы. Как известно [1], природа аминогрупп в ариламинах и N-аминоазолах с точки зрения геометрии и степени взаимодействия с ароматической π-системой существенно различается, поэтому предсказать заранее результат запланированных опытов не представлялось возможным.

Мы установили, что при взаимодействии 1-аминобензимидазола (**1**) с фенилбороновой кислотой в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub> и Et<sub>3</sub>N с выходом 18 % образуется ранее неизвестный 1-фениламинобензимидазол (**2**). Аналогично, из соответствующих аминов были получены 2-метил-1-фениламинобензимидазол (**3**), а также 1- и 2-фениламиноиндазолы (**4**, **5**). Несмотря на невысокие выходы (16–29 %), данный метод на наш взгляд является полезным, поскольку других способов получения N-фениламиноазолов в настоящее время нет (например, нам не удалось получить соединение **2** арилированием амина **1** по Ульману или нагреванием калиевой соли 1-формиламинобензимидазола с галогенбензолами). В то же время, реакция Сузуки имеет, по-видимому, ограничения и в N-аминоазольном ряду. Так, при попытке арилирования 1-аминобензотриазола фенилбороновой кислотой мы выделили только исходный амин.



**Общая методика синтеза N-фениламиноазолов.** К раствору 1 ммоль N-аминоазола в минимальном количестве CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3–10 мл) добавляют 0.182 г (1 ммоль) безводного ацетата меди, 0.244 г (2 ммоль) фенилбороновой кислоты и 0.14 мл (1 ммоль) Et<sub>3</sub>N. Смесь перемешивают при 20 °С в течение 17–96 ч, до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). Растворитель отгоняют, сухой остаток экстрагируют 10 мл хлороформа. Хлороформный раствор пропускают через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*l* = 25 см, *d* = 1.5 см), собирая фракцию с *R<sub>f</sub>* 0.4–0.6. После испарения хлороформа получают бесцветные кристаллы N-фенил-аминоазолов.

**1-Фениламинобензимидазол (2).** Время проведения реакции – 70 ч. Выход 18 %. Т. пл. 203–205 °С (из этилацетата). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu_{\text{NH}}$ , см<sup>-1</sup>: 3166. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 МГц),  $\delta$ , м. д.: 6.59 (2H, м, 2'-, 6'-H), 6.87 (1H, уш. с, NH), 6.95 (1H, м, 4'-H), 7.26 (5H, м, 4- – 6-H, 3'-, 5'-H), 7.74 (1H, м, 7-H), 8.05 (1H, с, 2-H).

**2-Метил-1-фениламинобензимидазол (3).** Время проведения реакции – 96 ч. Выход 27%. Т. пл. 225–227 °С (из CH<sub>3</sub>CN). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu_{\text{NH}}$ , см<sup>-1</sup>: 3193. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 МГц),  $\delta$ , м. д.: 2.55 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.54 (2H, м, 2'-, 6'-H), 6.63 (1H, уш. с, NH), 6.94 (1H, м, 4'-H), 7.20 (5H, м, 4- – 6-H, 3'-, 5'-H), 7.70 (1H, м, 7-H).

**1-Фениламиноиндазол (4).** Время проведения реакции – 17 ч. Выход 29%. Т. пл. 139–140 °С (из октана). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu_{\text{NH}}$ , см<sup>-1</sup>: 3190. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 МГц),  $\delta$ , м. д.: 6.48 (2H, м, 2'-, 6'-H), 6.92 (1H, м, 4'-H), 7.10 (1H, уш. с, NH), 7.19 (3H, м, 5-H, 3'-, 5'-H), 7.41 (1H, м, 6-H), 7.52 (1H, м, 4-H), 7.74 (1H, м, 7-H), 8.03 (1H, д, *J* = 0.66 Гц, 2-H).

**2-Фениламиноиндазол (5).** Время проведения реакции – 17 ч. Выход 16%. Т. пл. 140–142 °С (из октана). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu_{\text{NH}}$ , см<sup>-1</sup>: 3180. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 МГц),  $\delta$ , м. д.: 6.51 (2H, м, 2'-, 6'-H), 6.95 (1H, м, 4'-H), 7.16 (3H, м, 5-H, 3'-, 5'-H), 7.33 (1H, м, 6-H), 7.68 (2H, м, 4-, 7-H), 7.72 (1H, уш. с, NH), 8.12 (1H, д, *J* = 0.77 Гц, 2-H).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.V. Kuzmenko, A.F. Pozharskii, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **53**, 85 (1992).
2. В. В. Кузьменко, И. А. Филагова, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1196 (1992).
3. О. В. Дябло, А. Ф. Пожарский, В. В. Кузьменко, *Изв. РАН, Сер. хим.*, 2231 (1995).
4. R. A. Carboni, US Pat. 3184472; *Chem. Abstr.*, **63**, 4306 (1965).
5. А. Ф. Пожарский, О. В. Дябло, В. В. Кузьменко, Е. Ю. Евграфова, *ХГС*, 1347 (1996).
6. M. Okada, T. Yoder, E. Kawaminami, Y. Shimada, M. Kudoh, Y. Isomura, *Chem. Pharm. Bull.*, **45**, 333 (1997).
7. D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2933 (1998).

**О. В. Дябло, А. Ф. Пожарский, М. Г. Королева**

*Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: [ODyablo@chimfak.rsu.ru](mailto:ODyablo@chimfak.rsu.ru)*

*Поступило в редакцию 06.02.2002*

ХГС. – 2002. – № 5. – С. 705

---