

СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 5,7-БИС(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2,3,4,4 a ,5-ГЕКСА- ГИДРО-13Н-БЕНЗИМИДАЗО[2,1- j]ХИНОЛИНА

© 2024 г. Л. Н. Харченко, К. В. Маслов, О. Ю. Слабко*

Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690922 Владивосток, о. Русский, Университетский пр., L901

*e-mail: slabko.oyu@dvfu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 18.05.2024 г.

1,5-Дикетон, полученный реакцией 4,4'-диметоксихалкона с циклогексаноном, взаимодействует с *o*-фенилендиамином, давая 5,7-бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4 a ,5-гексагидро-13Н-бензимидазо[2,1- j]хинолин. Изучены реакции окисления и окислительного сочетания с некоторыми первичными аминами и бензоилацетонитрилом, в результате образуются гетероциклические *n*-хиноидные соединения.

Ключевые слова: пиридо[1,2- a]бензимидазолы, бензимидазо[2,1- j]хинолины, 4,4'-диметоксихалкон, хинонимины, окислительное сочетание, метиленхинонимины

DOI: 10.31857/S0514749224120066 **EDN:** AQBDPF

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические пиридо[1,2- a]бензимидазолы, относящиеся к гетероциклическим соединениям с узловым атомом азота, вызывают интерес благодаря своей биологической активности, прежде всего потому, что являются биоизостерными аналогами азотистых нуклеиновых оснований. Кроме того, некоторые соединения данного гетероциклического ряда проявляют противоопухолевую, противовоспалительную, антибактериальную, фунгицидную, иммуномодулирующую и анксиолитическую активность [1]. Поэтому функционализация представителей этого ряда может привести к получению новых биологически активных производных. Целью данной работы являлось получение нового соединения данного гетероциклического ряда и его функционализация с помощью реакций окисления и окислительного сочетания.

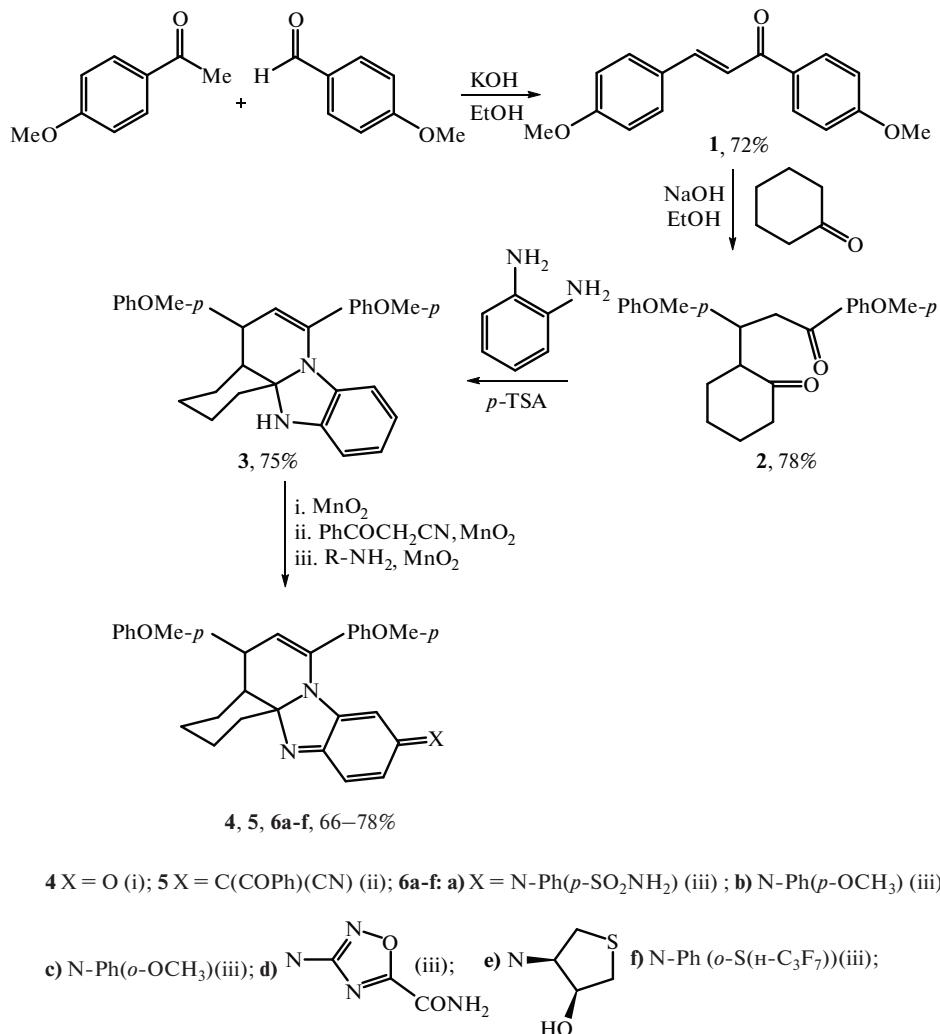
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из подходов к синтезу пиридо[1,2- a]бензимидазолов является одновременное форми-

рование имидазольного и пиридинового цикла в результате взаимодействия 1,5-дикетонов с *o*-фенилендиамином [2]. С целью возможного повышения биологической активности синтез дикетона проводили на основе природного флавоноида 4,4'-диметоксихалкона (**1**) (схема), который проявляет гепатопротекторные и кардиопротекторные [3,4], антисекреторные [5] свойства, ингибирующую активность к белок-протеинфосфатазе РТР1В, что может быть использовано в регулировании ангиогенеза [6].

Соединение **1** получали альдольной конденсацией *n*-метоксицетофенона с анисовым альдегидом по методике из литературы [7]. На стадии выделения и очистки продукта авторы использовали экстракцию и колоночную фланш-хроматографию, однако если использовать более длительную экспозицию реакционной смеси (72 ч), халкон кристаллизуется с выходом 72%. Дикетон **2** был получен реакцией Михээля диметоксихалкона **1** и циклогексанона по методике из литературы [8].

Схема



Пиридо[1,2-*a*]бензимидазол **3**, не описанный ранее, получали реакцией “двойной” гетероциклизации дикетона **2** с *o*-фенилендиамином в результате кипячения в ксилоле по методике из литературы [2]. Дикетон **2** обладает пониженной электрофильностью одной из карбонильных групп вследствие мезомерного влияния электронодонорной метоксигруппы, что могло привести к замедлению реакции образования пиридинового цикла и уменьшению выхода. Однако с учетом термодинамических условий реакции (длительное нагревание) этот фактор, вероятно, имеет незначительное влияние на выход целевого продукта, который оказался даже несколько выше, в сравнении с выходом в реакции аналогичного метоксинезамещенного семициклического дикетона с *o*-фенилендиамином. Циклизация имидазольного фрагмента также происходит в направлении циклогексанового кольца. С учетом аналогии строения и спектральных данных ранее

полученного пиридобензимидазола, для которого был выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА) [9], считаем, что и в этом случае циклогексановый цикл находится в конформации *кресло* в *цис*-сочлении с гидропиридиновым циклом.

Структура полученного соединения **3** подтверждена данными спектральных исследований. Так, в ИК спектре наблюдаются характерные полосы поглощения валентных колебаний групп NH при 3382 см⁻¹, енаминной связи C=C при 1639 см⁻¹ и группы C-O-C при 1247 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H присутствуют одиночные сигналы ароматических протонов *n*-дизамещенных бензольных колец и бензимидазольного фрагмента, NH и 2 метоксигрупп. Также в спектре наблюдаются дублетный сигнал енаминового протона H⁶ при 5.2 м.д и дублет-дублетный сигнал протона H⁵ при 3.6 м.д.

Ранее было показано, что аналогичные производные пиридо[1,2-*a*]бензимидазола легко вступают в реакцию окисления и окислительного сочетания с разнообразными первичными аминами и метиленактивными соединениями в присутствии MnO_2 [10, 11]. В продолжение этих работ мы сосредоточили внимание на изучении окислительного сочетания с неиспользуемыми ранее бензоилацетонитрилом и реагентами, содержащими первичную аминогруппу. Все реакции, в том числе и реакцию окисления, проводили в ацетоне в присутствии MnO_2 при комнатной температуре. В результате были получены продукты хиноидного строения: хинонмоноимин **4**, метиленхинонимин **5** и хинондиимины **6a–f**. Метиленхинонимины, содержащие экзоциклический бензоилацетонитрильный фрагмент, в литературе не описаны.

В ИК спектрах полученных соединений отсутствовала полоса поглощения валентных колебаний NH имидазольного цикла и отмечены полосы C=C, C=O и C=N хиноидной системы. В ИК спектре соединения **5** наблюдались полосы колебаний групп C=O бензоильного фрагмента при 1610 cm^{-1} и CN при 2188 cm^{-1} . В ИК спектрах хинондииминов **6** наблюдались полосы колебаний функциональных групп иминового фрагмента.

В спектрах ЯМР 1H соединений **4–6** присутствуют сигналы протонов хиноидной системы H⁹, H¹¹ и H¹² соответствующей мультиплетности, сигналы протонов H⁵, H⁶ тетрагидропиридинового фрагмента, ароматических протонов, метоксигрупп и протонов экзоциклических фрагментов реагента. В спектре метиленхинонимина **5** наблюдается дублирование сигналов некоторых протонов, что мы связываем с неделимой смесью геометрических изомеров относительно экзоциклической связи C²=C¹⁰ в соотношении 0.54 : 0.46 с преобладанием более стерически выгодного *E*-изомера. В этом случае протон H⁹ экранируется магнитно-анизотропным полем *n*-метоксифенильного заместителя в положении 7 и дает сигнал при 5.70 м.д. Напротив, в *Z*-изомере бензоильный заместитель экзоциклического фрагмента уменьшает экранирование этого протона (по данным моделей) и сигнал проявляется при 6.29 м.д. В спектрах хинондииминов **6c** и **6e** также отмечено дублирование сигналов аналогичных протонов, что является следствием π -диастереомерии относительно экзоциклической связи C¹⁰=N с преобладанием стерически более выгодного *E*-изомера. Отсутствие π -диастереомерии у остальных хинондииминов **6** мы связываем с более низким значением инверсионного барьера. В спектре хинондиимина **6d** наблюдается дублирование сигнала протонов CONH₂, что, вероятно, связано с наличием ротамеров относительно связи карбоксамидного фрагмента и оксадиазольного цикла.

В спектрах ЯМР ^{13}C присутствуют характеристические сигналы экзоциклических групп C=O, C=C, C=N хиноидной системы, OCH₃. В спектре соединения **5** присутствуют дублированные сигналы углеродов CN (114.5, 114.9 м.д.) и COPh (189.5, 190.1 м.д.), в спектре хинондиимина **6d** – CONH₂ (164.4, 161.7 м.д.).

Электронные спектры соединений **4–6** содержат полосы поглощения внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) от атома N⁸ к экзоциклическому атому O (C, N) хиноидной системы в видимой области. В спектре хинонмоноимина **4** максимум этой полосы находится при наименьшем значении (475 нм), что связано с самой короткой сопряженной системой. Напротив, в наиболее длинноволновой части спектра находятся максимумы полос поглощения в спектрах хинондиимина **6d** (523 нм, оптимальное перераспределение электронной плотности с участием планарного оксадиазольного цикла) и метиленхинонимина **5** (591 нм, усиление ВПЗ с участием планарных сопряженных электроноакцепторных групп). Масс-спектры всех полученных соединений соответствуют предложенными структурам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker V25 (Германия) в КBr. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (Германия) (400 МГц и 100 МГц, соответственно) в CDCl₃ и (CD₃)₂SO, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на времязапорном хроматомасс-спектрометре высокого разрешения Agilent Technologies LC/TOF 6210 Series (США), колонка Hypersil ODS (4 × 125 мм), подвижная фаза – пропан-2-ол–вода, 60:40, скорость потока 0.3 мл/мин., температура 55°C, диодная матрица. Условия записи масс-спектра: источник – API-ES, полярность – положительная. Электронные спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 (Япония) в этаноле. Температуру плавления полученных соединений определяли на приборе Buchi B-540 (Швейцария) в капилляре и не корректировали. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом TCX на пластинах Silufol UV-254, Sorbfil в системе петролейный эфир–этилацетат. Для разделения смесей полученных соединений и для их очистки использовали препаративную TCX на пластинах 25 × 30 см на оксиде алюминия (III степень по Брокману) и силикагеле (40 × 100 мкм), толщина слоя 1.5–2.5 мм, разовая загрузка 0.10–0.15 г.

Коммерчески доступные реагенты (Aldrich, Fluka) применяли без дополнительной очистки.

Халкон **1** был получен по методике [7] с выходом 72%. Дикетон **2** был получен по методике [8] с выходом 75%.

5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин (3). Синтез проводили по методике из литературы [2]. В раствор 5.0 г (0.013 моль) дикетона **2** и 1.7 г (0.015 моль) *o*-фенилендиамина в 130 мл *o*-ксилола прибавляли 0.06 г (0.35 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты, кипятили с ловушкой Дина–Старка и обратным ходильником в течение 4 ч, после чего продували колбу аргоном, остужали и выдерживали 12 ч в ходильнике при 5°C. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали при пониженном давлении при 60°C, к остатку прибавляли 30 мл этанола и оставляли на 12 ч. Кристаллический осадок отфильтровывали и объединяли с выпавшим из маточного раствора. Перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМФА. Выход 4.5 г (75%), бежевые кристаллы, т.пл. 197–198°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3383 сп (NH), 1639 сп (C⁶=C⁷), 1248 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.50–2.30 м (9H), 3.60 д.д. (1H, H⁵, J 10.3, 3.0 Гц), 3.79 с (3H, OCH₃), 3.84 с (3H, OCH₃), 4.21 уш.с (1H, NH), 5.20 д (1H, H⁶, J 3.0 Гц), 5.70 (1H, H⁹, J 7.7 Гц), 6.40 м (1H, H¹⁰), 6.56 м (2H, H¹¹, H¹²), 6.82 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 6.89 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.15 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 7.46 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 439.2379. C₂₉H₃₁N₂O₂. [M + H]⁺ 439.2386.

5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-он (4). В раствор 0.1 г (0.23 ммоль) соединения **3** в 30 мл ацетона при перемешивании добавляли 0.3 г (3.5 ммоль) MnO₂. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 1.5 ч. После исчезновения исходного соединения **3** (контроль ТСХ) отфильтровывали MnO₂ на фильтре Шотта и промывали ацетоном до обесцвечивания промывного раствора. Ацетон упаривали при пониженном давлении, остаток подвергали препаративной ТСХ на силикагеле в системе гексан–этилацетат, 3 : 1. Выход 0.075 г (73%), порошок красного цвета, т.пл. 184–185°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1649 сп (C⁶=C⁷), 1610, 1585 с (C=O_{хин}, C=N_{хин}), 1248 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.25–2.25 м (9H), 3.78 д.д. (1H, H⁵, J 9.9, 3.0 Гц), 3.80 с (3H, OCH₃), 3.83 с (3H, OCH₃), 4.78 д (1H, H⁹, J 1.7 Гц), 5.43 д (1H, H⁶, J 3.0 Гц), 6.60 д.д. (1H, H¹¹, J 9.9, 1.7 Гц), 6.87 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.88 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.12 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.20 (1H, H¹², J 9.9 Гц), 7.24 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 453.2174. C₂₉H₃₁N₂O₂. [M + H]⁺ 453.2178.

2-[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-илиден]-3-оксо-3-фенилпропанонитрил (5), смесь *E*- и *Z*-изомеров, 0.54 : 0.46. В раствор 0.043 г (0.3 ммоль) бензоилацетонитрила в 30 мл ацетона при перемешивании добавляли 0.1 г (0.23 ммоль) соединения **3** и сразу 0.3 г (3.5 ммоль) MnO₂. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 1.5 ч. После исчезновения исходного соединения **3** (контроль ТСХ) отфильтровывали MnO₂ на фильтре Шотта и промывали ацетоном до обесцвечивания промывного раствора. Ацетон упаривали при пониженном давлении, остаток подвергали препаративной ТСХ на Al₂O₃ в системе гексан–этилацетат, 4 : 1. Выход 0.084 г (72%), порошок фиолетового цвета, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2191 сп (CN), 1634 сп (C⁶=C⁷), 1611 с (C=O), 1558, 1512 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1244 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 0.46:0.54): 1.25–2.22 м (9H), 3.69 с (*E*, 3.24H, OCH₃), 3.71 с (*Z*, 2.76H, OCH₃), 3.92 м (1H, H⁵), 5.27 д (*E*, 0.54H, H⁹, J 1.4 Гц), 5.43 д (*Z*, 0.54H, H⁶, J 3.2 Гц), 5.45 д (*E*, 0.46H, H⁶, J 3.2 Гц), 6.29 д (*Z*, 0.46H, H⁹, J 1.4 Гц), 6.85–7.67 м (13H_{аром}, 1H¹², 0.46 H¹¹), 7.93 д.д. (*E*, 0.54H, H¹¹, J 9.9, 1.7 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 580.2594. C₃₈H₃₄N₃O₃. [M + H]⁺ 580.2600.

Хинондиимины 6а–f. Общая методика. В раствор 0.3 ммоль соответствующего амина (0.052 г сульфаниламида, 0.037 г *o*- и *n*-анизидина, 0.038 г 4-амино-1,2,5-оксадиазол-3-карбоксамида, 0.036 г (3*R*,4*S*)-4-аминотетрагидротиофен-3-ола, 0.088 г 2-[гептафторпропил]сульфанилјанилина) в 30–40 мл ацетона при перемешивании добавляли 0.1 г (0.23 ммоль) соединения **3** и сразу 0.3 г (3.5 ммоль) MnO₂. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 2 ч. После исчезновения исходного соединения **3** (контроль ТСХ) отфильтровывали MnO₂ на фильтре Шотта и промывали ацетоном до обесцвечивания промывного раствора. Ацетон упаривали при пониженном давлении, остаток подвергали препаративной ТСХ на силикагеле в системе гексан–ацетон, 1:1 (соединение **6a**), бензол–этилацетат, 3:2 (соединение **6b**), гексан–этилацетат, 1 : 1 (соединения **6c,d,f**), хлороформ–этанол, 20 : 1 (соединение **6e**).

4-{{[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-илиден]амино}бензолсульфонамид (6a)}. Выход 0.094 г (68%). Темно-красный порошок, т.пл. 206–207°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3320, 3285 сл (NH₂), 1640 сп (C⁶=C⁷), 1585, 1510 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1240 с

(C—O—C), 1150, 1048 с (SO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.30–2.20 м (9H), 3.76 д.д (1H, H⁵, J 10.2, 2.8 Гц), 3.79 с (3H, OCH₃), 3.91 с (3H, OCH₃), 4.30 с (1H, H⁹), 5.20 уш.с (2H, NH₂), 5.22 д (1H, H⁶, J 2.8 Гц), 6.68 д (2H_{аром}, J 8.3 Гц), 6.73 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.85 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.96 д (1H, H¹¹, J 9.7 Гц), 7.09 д (4H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.11 д (1H, H¹², J 9.7 Гц), 7.68 д (2H_{аром}, J 8.3 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 607.2372. C₃₅H₃₅N₄O₄S. [M + H]⁺ 607.2379.

N-[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-и-лиден]-4-метоксианилин (6b). Выход 0.097 г (76%). Темно-красный порошок, т.пл. 184–185°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1645 ср (C⁶=C⁷), 1585, 1510 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1230 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.26–2.20 м (9H), 3.75 д.д (1H, H⁵, J 10.0, 3.0 Гц), 3.80 с (3H, OCH₃), 3.82 с (3H, OCH₃), 3.84 с (3H, OCH₃), 4.79 д (1H, H⁹, J 1.4 Гц), 5.23 д (1H, H⁶, J 3.0 Гц), 6.60 д (2H_{аром}, J 8.9 Гц), 6.69 д (2H_{аром}, J 8.9 Гц), 6.81 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.85 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 6.95 д.д (1H, H¹¹, J 9.7, 1.4 Гц), 7.04 д (1H, H¹², J 9.7 Гц), 7.11 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 7.18 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 558.2751. C₃₆H₃₆N₃O₃. [M + H]⁺ 558.2757.

N-[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-и-лиден]-2-метоксианилин (6c), смесь Z- и E-изомеров, 0.17 : 0.83. Выход 0.1 г (79%). Порошок красного цвета, т.пл. 205–206°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1643 ср (C⁶=C⁷), 1581, 1510 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1240 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (смесь Z- и E-изомеров в соотношении 0.17:0.83): 1.26–2.18 м (9H), 3.74 д.д (1H, H⁵, J 10.3, 3.1 Гц), 3.76 с (3H, OCH₃), 3.80 с (3H, OCH₃), 3.83 с (3H, OCH₃), 4.53 д (E, 0.87H, H⁹, J 1.4 Гц), 5.19 д (E, 0.87H, H⁶, J 3.1 Гц), 5.22 д (Z, 0.13H, H⁹, J 1.4 Гц), 5.31 д (Z, 0.13H, H⁶, J 3.1 Гц), 6.45 д (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.66–6.88 м (7H_{аром}), 6.91 д.д (1H, H¹¹, J 9.7, 1.4 Гц), 7.03–7.18 м (4H_{аром}, 1H¹²). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 558.2753. C₃₆H₃₆N₃O₃. [M + H]⁺ 558.2757.

4-{{[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-и-лиден]амино}-1,2,5-оксадиазол-3-карбоксамид (6d). Выход 0.087 г (66%). Порошок фиолетового цвета, т.пл. 214–215°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3277, 3214 уш. (NH₂), 1697 ср (C=O), 1642 ср (C⁶=C⁷), 1609 ср (C=N), 1568, 1511 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}),

1497 с (N—O), 1244 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.25–2.18 м (9H), 3.80 с (3H, OCH₃), 3.85 д.д (1H, H⁵, J 10.0, 2.9 Гц), 3.91 с (3H, OCH₃), 5.48 д (1H, H⁶, J 2.9 Гц), 5.92 д (1H, H⁹, J 1.5 Гц), 5.94 уш.с (1H, NH₂), 6.87 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 6.97 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 7.00 д.д (1H, H¹¹, J 9.8, 1.6 Гц), 7.12 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 7.17 д (1H, H¹², J 9.8 Гц), 7.26 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 8.81 уш.с (1H, NH₂). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 563.2413. C₃₂H₃₁N₆O₄. [M + H]⁺ 563.2407.

(3R,4S)-4-{{[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-и-лиден]амино}тетрагидротиофен-3-ол (6e), смесь Z- и E-изомеров, 0.5 : 0.5. Выход 0.087 г (69%). Темно-красный порошок, т.пл. 139–140°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3430 шир. (OH), 1630 ср (C⁶=C⁷), 1570, 1510 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1250 с (C—O—C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (смесь Z- и E-изомеров в соотношении 0.5:0.5): 1.26–2.30 м (9H), 2.18 м (1H), 2.36 д.д (0.5H, J 10.1, 6.6 Гц), 2.56 д.д (0.5H, J 10.1, 6.6 Гц), 2.75 д.д (0.5H, J 10.1, 9.2 Гц), 2.90 д.д (0.5H, J 10.1, 9.2 Гц), 2.96–3.10 м (2H), 3.25 м (0.5H, CH—OH), 3.36 м (0.5H, CH—OH), 3.81 с (3H, OCH₃), 3.87 д.д (1H, H⁵, J 10.0, 3.0 Гц), 3.89 с (1.5H, OCH₃), 3.90 с (1.5H, OCH₃), 4.53 д (0.5H, H⁹, J 1.7 Гц), 4.58 уш.с (0.5H, OH), 4.65 уш.с (0.5H, OH), 4.67 д (0.5H, H⁹, J 1.7 Гц), 5.62 д (0.5H, H⁶, J 3.0 Гц), 5.66 д (1H, H⁶, J 3.0 Гц), 6.89 д (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.90 д (1H_{аром}, J 8.8 Гц), 7.00 м (4H_{аром}), 7.10 д (1H_{аром}, J 8.6 Гц), 7.12 д (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.23 д (0.5H, H¹², J 10.5 Гц), 7.26 д (0.5H, H¹², J 10.5 Гц), 7.81 м (1H, H¹¹). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 554.2470. C₃₃H₃₆N₃O₃. [M + H]⁺ 554.2477.

N-[5,7-Бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-10Н-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин-10-и-лиден]-2-(гептафторпропил)анилин (6f). Выход 0.116 г (73%). Порошок красного цвета, т.пл. 50–51°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1649 ср (C⁶=C⁷), 1569, 1512 с (C=N_{хин}, C=C_{хин}), 1248 с (C—O—C), 1207 с (C—F). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.26–2.18 м (9H), 3.74 д.д (1H, H⁵, J 10.2, 2.9 Гц), 3.79 с (3H, OCH₃), 3.80 с (3H, OCH₃), 4.12 д (1H, H⁹, J 1.7 Гц), 5.19 д (1H, H⁶, J 2.9 Гц), 6.58 д (1H_{аром}, J 7.9 Гц), 6.67 д (2H_{аром}, J 8.8 Гц), 6.84 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 6.97 т (1H_{аром}, J 7.9 Гц), 7.01 д.д (1H, H¹¹, J 9.8, 1.7 Гц), 7.05 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.07 д (1H, H¹², J 9.8 Гц), 7.09 д (2H_{аром}, J 8.8 Гц), 7.22 т (1H_{аром}, J 7.9 Гц), 7.50 д (1H_{аром}, J 7.9 Гц). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z* (*I_{отн.}*, %): 696.2468. C₃₈H₃₃F₇N₃O₂. [M + H]⁺ 696.2461.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен 5,7-бис(4-метоксифенил)-1,2,3,4,4a,5-гексагидро-13*H*-бензимидазо[2,1-*j*]хинолин, относящийся к ряду производных пиридо[1,2-*a*]бензимидазола. В результате окисления в присутствии MnO₂ получен *n*-хинономоноимин этого же ряда, окислительное сочетание которого с бензоилацетонитрилом привело к получению не описанных ранее метиленхинониминов; в результате окислительного сочетания с первичными аминами синтезированы соответствующие *n*-хинондиимины.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маслов Константин Викторович,
ORCID: 0000-0001-6760-2733

Слабко Олег Юрьевич,
ORCID: 0000-0002-4463-1555

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бегунов Р.С., Рызванович Г.А. *Усп. хим.* **2013**, *82*, 77–97. doi 10.1070/RC2013v082n01ABEH004295
2. Еремеева Л.М., Московкина Т.В., Василенко Ю.В., Саверченко А.Н., Каминский В.А., Тиличенко М.Н. *XTC*. **1979**, 240–245. [Eremeeva L.M., Moskovkina T.V., Vasilenko Y.V., Saverchenko A.N., Kaminskii V.A., Tilichenko M.N. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1979**, *15*, 202–207]. doi 10.1007/BF00480368
3. Zimmermann A., Kainz K., Hofer S.J., Bauer M.A., Schroeder S., Dengel J., Pietrocola F., Kepp O., Ruckenstuhl C., Eisenberg T., Sigrist S.J., Madeo F., Carmona-Gutierrez D., Kroemer G. *Autophagy*. **2019**, *15*, 1662–1664. doi 10.1080/15548627.2019.1632623
4. Carmona-Gutierrez D., Zimmermann A., Kainz K., Pietrocola F., Chen G., Maglioni S., Schiavi A., Nah J., Mertel S., Beuschel C.B., Castoldi F., Sica V., Trausinger G., Raml R., Sommer C., Schroeder S., Hofer S.J., Bauer M., Pendl T., Tadic J., Damembrueck C., Hu Z., Ruckenstuhl C., Eisenberg T., Durand S., Bossut N., Aprahamian F., Abdellatif M., Sedej S., Enot D.P., Wolinski J., Kepp O., Magnes C., Sinner F., Pieber T.R., Sadoshima J., Ventura N., Sigrist S.J., Kroemer G., Madeo F. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 651. doi: 10.1038/s41467-019-08555-w
5. Yibcharoenporn C., Chusuth P., Jakakul C., Rungrommongkol T., Chavasiri W., Muanprasat C. *J. Pharm. Sci.* **2019**, *140*, 273–283. doi: 10.1016/j.jphs.2019.07.012
6. Zhao F., Zhao O.-J., Zhang D.-Z., Jin Y.-S., Zhang W. *Asian J. Chem.* **2011**, *23*, 5339–5342
7. Mellado M., Madrid A., Martínez U., Mella J., Salas C. O., Cuellar M. *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 703–709. doi: 10.1007/s11696-017-0316-3
8. Gezegen H., Tutar U., Ceylan M. *Helv. Chim. Acta*. **2016**, *99*, 608–616 doi: 10.1002/hlca.201600048
9. Ильин С.Г., Решетняк М.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Слабко О.Ю., Вербицкий Г.А., Каминский В.А. *XTC*. **2001**, 114–126. [Il'in S.G., Reshetnyak M.V., Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Slabko O.Yu., Verbitskii G.A., Kaminskii V.A., *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 109–119] doi: 10.1023/A:1017501219800
10. Слабко О.Ю., Агеенко Н.В., Каминский В.А. *ЖОрХ*. **2009**, *45*, 276–279. [Slabko O.Y., Ageenko N.V., Kaminskii V.A. *Russ. J. Org. Chem.*, **2009**, *45*, 266–269] doi: 10.1134/S1070428009020195
11. Слабко О.Ю., Агеенко Н.В., Каминский В.А. *ЖОрХ*. **2009**, *45*, 1223–1227. [Slabko O.Y., Ageenko N.V., Kaminskii V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1214–1218] doi: 10.1134/S107042800908017X

Synthesis and Oxidative Transformations of 5,7-bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4,4a,5-hexahydro-13H-benzimidazo[2,1-j]-quinoline

L. N. Harchenko, K. V. Maslov, and O. Yu. Slabko*

Far-Eastern Federal University, Universitetskii pr., L901, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russia
*e-mail: slabko.oyu@dvfu.ru

Received April 26, 2024; revised May 15, 2024; accepted May 18, 2024

1,5-Diketone, obtained by the reaction of 4,4'-dimethoxychalcone with cyclohexanone, interacts with o-phenylenediamine to give 5,7-bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4,4a,5-hexahydro-13H-benzimidazo[2,1-j]quinoline. Oxidation and oxidative coupling reactions with some primary amines and benzoylacetonitrile have been studied, resulting in the formation of heterocyclic *p*-quinonoid compounds.

Keywords: pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles, benzimidazo[2,1-*j*]quinolones, 4,4'-dimethoxychalcone, quinoneimines, oxidative coupling, methylenequinoneimines