

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jan Slouka; P. Peč; Jana Urbanová

Die Synthese einiger weiteren I-Oxo-2-aryl-1,2-dihydro-(as-triazino) [4,5-a]
benzimidazol-4-karbonsäurenitrilen

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 481--483

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120012>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



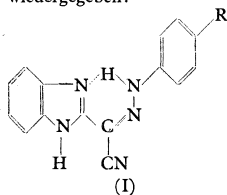
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

DIE SYNTHESE EINIGER WEITEREN 1-OXO-2-ARYL-1,2-DIHYDRO-(AS-TRIAZINO) [4,5-a] BENZIMIDAZOL-4-KARBONSÄURENITRILEN

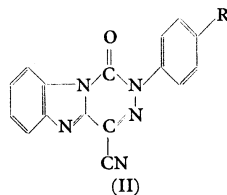
JAN SLOUKA, PAVEL PEČ UND JANA URBANOVÁ
(Eingelangt am 31. Mai 1971)

In den vorangehenden Mitteilungen ^{1,2} wurde die Herstellung des 1-Oxo-2-phenyl-1,2-dihydro-(as-triazino) [4,5-a] benzimidazol-4-karbonsäurenitrils und analogischer p-Methyl-, p-Methoxy-, p-Ethoxy- und p-Bromphenylderivats beschrieben.

In dieser Arbeit ist die Herstellung einiger weiteren Derivate diesen Typs wiedergegeben:



- a) R = -F
b) R = -Cl
c) R = -J



- d) R = -NH-CO-CH₃
e) R = -COOC₂H₅

Durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit 2-Kyanmethylbenzimidazol wurden in einer sehr guten Ausbeute die entsprechende Arylhydrazono-2-kyanmethylbenzimidazole (I) gewonnen. Diese Substanzen wurden durch Einwirkung des Chlorameisensäureäthylesters im Pyridinmedium zu den entsprechenden (as-Triazino)-[4, 5-a] benzimidazolen (II) cyclisiert. Die angeführten Stoffe wurden gleichfalls auch durch Kupplung der Diazoniumsalzen mit 1-Carbäthoxy-2-kyanmethylbenzimidazol, ohne Isolierung des zwischengebildetes Hydrazons, gewonnen.

Experimenteller Teil

Arylhydrazono-2-kyanmethylbenzimidazole (I)

Eine Lösung von 2,0 g (12,7 mMol) 2-Kyanmethylbenzimidazols³ und 25 g CH₃COONa in 900 ml heißen Wassers wurde auf 0° abgekühlt und nach der

Zugabe von 200 g Eis wurde zu dieser Lösung teilweise unter ständigem Umrühren und Kühlen eine Lösung von Diazoniumsalz, die aus 10 mMol des entsprechenden aromatischen Amins, 20–50 ml Eiswasser, 7 ml konz HCl, 10–20 g Eis und 690 mg (10 mMol) NaNO_2 vorbereitet wurde, zugegeben. Nach 24 Stdn. wurde der gelbe kristalline Niederschlag der entsprechenden Hydrazone (I) abgesaugt, gründlich mit Wasser durchgewaschen, ausgetrocknet und gewogen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurden die Hydrazone I im Form der gelben verfilzten Nadeln gewonnen. Nähere Einzelheiten sind in Tabelle 1 angegeben.

1-Oxo-2-aryl-1,2-dihydro- (as-triazino) | 4,5-a | benzimidazol-4-carbonsäurenitrile (II)

a) Durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit 1-Carbäthoxy-2-kaynmethylbenzimidazol (Methode A): Zu einer im Eisbad auf 0° abgekühlten Lösung von 250 mg (1,1 mMol) 1-Carbäthoxy-2-kaynmethylbenzimidazol¹ in 20–30 ml Pyridin wurde unter ständigem Kühlen und Rühren eine aus 1 mMol des entsprechenden aromatischen Amins, 0,5 ml konz. HCl, 5 ml Eiswasser, 5 g Eis und 70 mg (1 mMol) NaNO_2 bereitete Diazoniumsalzlösung hinzugefügt. Nach 6 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (50–70 ml) versetzt

Tabelle 1

Substanz	R	Formel (Mol. Gew.)	% C Ber. Gef.	% H Ber. Gef.	% N Ber. Bef.	Ausb. % d. Th. (Methode)	Schmp. ($^\circ\text{C}$)
Ia	F	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{F}$ (279,28)	64,51 64,22	3,61 3,89	25,07 24,96	100	268–70
Ib	Cl	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$ (295,73)	60,92 61,19	3,41 3,66	23,68 23,89	100	279–81
Ic	J	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}$ (387,18)	46,53 46,88	2,60 2,79	18,09 17,89	100	292–4
Id	NH CO CH ₃	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (318,33)	64,14 63,98	4,43 4,52	26,40 26,20	98,5	306–8
Ie	COOC ₂ H ₅	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (333,34)	64,85 64,70	4,54 4,66	21,01 20,98	100	258–60
IIa	F	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{OF}$ (305,27)	62,95 62,69	2,64 2,64	22,94 23,02	97,5(A) 98,3(B)	198–8
IIb	Cl	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{OCl}$ (321,73)	59,73 59,51	2,51 2,73	21,77 21,68	98,0(A) 99,5(B)	251–3
IIc	J	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{OJ}$ (413,19)	46,51 46,68	1,95 2,20	16,95 16,96	95,6(A) 92,0(B)	252–4
IIId	NH CO CH ₃	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (344,32)	62,78 62,65	3,51 3,63	24,41 24,23	93,5(A)	291–3
IIe	COOC ₂ H ₅	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (359,33)	63,51 63,35	3,65 3,71	19,49 19,39	90,1(A) 88,3(B)	212–14

und der ausgeschiedene kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analysenproben wurden durch Umkristallisieren aus Toluol gewonnen. Nähere Einzelheiten sind in Tab. I angeführt.

b) Durch Reaktion der Hydrazone I mit Chlorameisensäureäthylester (Methode B): Eine Lösung von 0,5 mMol des entsprechenden Hydrazons I in 8–10 ml wasserfr. Pyridin wurden im Eisbad abgekühlt; dann wurde zu dieser Lösung binnen 5 Min. unter ständigem Kühlen und Rühren $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ (1 ml) zuge tropft, das Reaktionsgemisch 3 Stdn. im Eisbad, dann 15–20 Stdn. bei Zimmertemp. belassen, schliesslich 3 Stdn. unter Rückflusskühler gekocht. Zuletzt wurde in 40–50 ml H_2O eingegossen, der kristalline Niederschlag nach einigen Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Analysenproben wurden durch Umkristallisieren aus Toluol gewonnen. Weiter Einzelheiten führt Tab. I an.

LITERATUR

- [1] Slouka J.: Tetrahedron Letters 1968 4007.
- [2] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 100 91 (1969).
- [3] Copeland R. A. B., Day A. R.: J. Am. Chem. Soc. 65 1072 (1943).

SOUHRN

SYNTHESA NĚKTERÝCH DALŠÍCH NITRILŮ KYSELIN 1-OXO-2-ARYL-1,2-DIHYDRO-(AS-TRIAZINO) [4,5-a] BENZIMIDAZOL-4-KARBONOVÝCH

JAN SLOUKA, PAVEL PEČ A JANA URBANOVÁ

V práci je popsána příprava nitrilu kyseliny 1-oxo-2-(p-fluorfenyl)-1,2-dihydro-(as-triazino) [4,5-a] benzimidazol-4-karbonové (IIa) a analogického p-chlor- (IIb), p-jod- (IIc), p-acetamino- (IIId) a p-karboethoxy-fenylderivátu (IIE). Tyto látky byly získány jednak přímo, kopulací diazoniových solí s 1-karboethoxy-2-kyanmethylbenzimidazolem, jednak nepřímou přes odpovídající arylhydrazo- no-2-kyanmethylbenzimidazoly (Ia–Ie).