

Синтез похідних краункарбеноїдів

М.І. Короткіх^{1*}, К.О. Марічев², А.В. Кисельов¹, О.П. Швайка²

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглекислоти ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Р. Люксембург, 70, Донецьк, 83114, Україна

² Донецький національний університет
вул. Університетська, 24, Донецьк, 83055, Україна

Резюме. На основі моноокса-, діоксаалкіленхлоридів і азолів синтезовано макроциклічні похідні краункарбеноїдних сполук ряду імідазолу і бензімідазолу, зокрема макроциклічні солі, бісазолони, бісазоліони, бісазолселенони та бісазолін із фармакофорними структурами.

Ключові слова: краун-солі, краун-бісазолхалькогенони, краун-бісазолін, імідазоли, бензімідазоли.

Вступ. Краун-етери є відомими комплексонами металів [1]. Водночас розвиток хімії стабільних карбенів створив нові можливості для розробки комплексоутворювачів завдяки високій електронодонорній дії карбенового атома вуглецю [2]. Зокрема було встановлено, що карбени здатні ефективно зв'язувати не лише перехідні метали, а й катіони лужних металів [3–5], що не було відомо для краун-етерних сполук. Подальші дослідження були спрямовані на збільшення в структурі числа карбенових центрів, які повинні покращити комплексуючу дію сполуки [6–13]. Досі відома тільки невелика кількість стабільних полікарбенових систем, які використовувалися з метою комплексування виключно перехідних металів [14]. Для зв'язування лужних металів і неметалів їх не застосовували. Стабільні карбенові структури краунівського типу досі невідомі, але в роботі [15] проводили сполучення етерних (подандних) і карбенових фрагментів, передбачаючи їх сумісну (кооперативну) дію як комплексонів. Таким чином, отримано срібний комплекс 3-оксапентиленбісіміда-

зол-2-ілідену дією Ag₂O на розчин іодиду відповідної бісімідазолієвої солі в дихлорметані. Перспективними слід вважати краункарбенові комплекси металів у каталізі органічних реакцій, які, однак, ще не досліджено [16]. Зовсім невідомі похідні на основі краунбіскарбенових систем і неметалів.

Отже, розвиток хімії краункарбенових систем набуває значення для пошуку нових типів комплексонів і каталізаторів органічних реакцій. Мета нашої роботи — об'єднати комплексотвірні можливості краунів і карбенів, синтезувавши краункарбени з високою комплексотвірною здатністю. Для розв'язання цієї задачі нами одержано краунбіскарбеноїди ряду імідазолу й бензімідазолу. Останні можуть бути прекурсорами в синтезі стабільних карбенів (солі, азоліни, халькогенони).

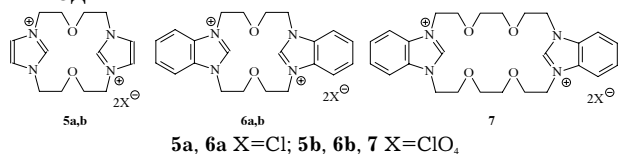
Результати й обговорення. Для досягнення поставленої мети шляхом реакцій кватернізації подандних структур 1,5-біс(1-імідазоліл)- і 1,5-біс-(1-бензімідазоліл)-3-оксапентанів **1a,б**, 1,8-біс(1-імідазоліл)- і 1,8-біс-(1-бензімідазоліл)-3,6-діоксаоктанів **2a,б** при нагріванні з 1,5-дихлор-3-оксапентаном (β,β-дихлордіетиловим етером) **3** і 1,8-дихлор-3,6-діоксаоктаном **4** в о-дихлорбензені отримано 16-членні краунбісазолієві солі **5a, бa** і 22-членну краунбісазолієву сіль **7** із виходами 72–100 %.

* Corresponding author.

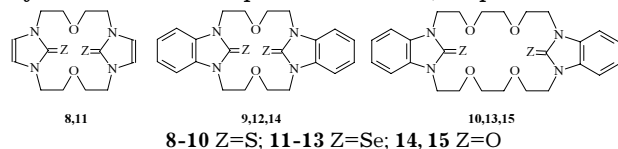
Tel.: +38062-3116835; fax: +38062-3116830

E-mail address: nkorotkikh@ua.fm

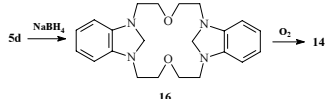
Слід зазначити, що для синтезу цих структур не потрібно використовувати методики із великим розведенням для досягнення високих виходів.



Одержані сольові сполуки **5-7** є карбеноїдними реагентами, які можна використовувати для синтезу краун-похідних, зокрема шляхом зв'язування халькогенів карбеноїдними центрами. Нами показано, що за дії на солі **5a,b** і **6a,b** сірки й селену в присутності 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану (DAVCO) синтезовано бісхалькогенони — відповідно тіони **8-10** і селенони **11-13**. Кип'ятінням розчину селенонів **12, 13** з епіхлоргідрином у метанолі одержано бісазолони **14, 15**, що є продуктами зв'язування кисню карбеноїдними центрами.



Відновлення солі **5b** привело до утворення бісазоліну **16**, який, наскільки нам відомо, є першим стабільним макроциклічним бісазоліном. На повітрі відбувається реакція його окислення в бісазолон **14**.



Склад отриманих сполук **5-16** підтверджено елементним аналізом, а будову доведено методами ¹H і ¹³C ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії. У спектрах ¹H ЯМР солей **5b, 6b, 7** спостерігаються типові сигнали C²H протонів, причому для солі **6b** сигнал зміщений у слабке поле (δ 10,44 м.ч. для **6b** проти 9,05 м.ч. для **5b**). У спектрі перхлорату **7** у розчині трифлуороцтової кислоти цей сигнал зміщується в сильне поле (δ 9,30 м.ч.) по відношенню до такого для **6b**. Сигнали місткових протонів сильнопольніші для краун-імідазолієвої солі **5b** (δ 3,8-4,5 м.ч.) і слабкопольніші для обох видів бісбензімідазолієвих солей **6b, 7** (δ 3,9- 4,9 м.ч.). У спектрі ¹³C ЯМР солі **5a**, крім сигналів атомів вуглецю алкіленового ланцюга (δ 46,1 і 67,2 м.ч. для груп CH₂N і CH₂O відповідно) й атомів ароматичного кільця (δ 113,3-130,4 м.ч.), вияв-

ляється сигнал карбеноїдного атома вуглецю C² (δ 142,6 м.ч.).

Для спектрів ¹³C ЯМР тіонів **8-10** характерними є сигнали атомів вуглецю тіонової групи δ 162,0-169,3 м.ч., причому для двох конформерів **9** один із сигналів спостерігається в області такого для сполуки **8** (162 м.ч.), а другий споріднений такому для 22-членного тіону **10** (169 м.ч.). Останнє спостереження може вказувати на конформаційно різні форми сполук **8** і **10** (імовірно, *цис*- і *транс*-конформери) та обидві форми тіону **9**. У мас-спектрі **9** спостерігаються однакові молекулярні піки (440,9) для двох конформерів (вміст компонентів 48,1 і 51,9 %). Після трьох перекристалізацій із диметилформаміду отримали молекулярний пік із вмістом основної форми 93,6 %. Згідно з даними розрахунків методом РМ-3 найбільш стабільними (із близькою енергією) формами є конформери з екзо-екзо- (А) і майже перпендикулярним розташуванням азолтіонових фрагментів (В). Отже, одна з них, імовірно, виділяється в індивідуальному стані.

У спектрах селенонів **11-13**, залежно від будови, сигнал карбеноїдного атома вуглецю істотно змінює своє положення. Так, для 16-членного краун-імідазолселенону **11** він проявляється при δ 155,5 м.ч., для краунбензімідазолселенону **12** — при δ 165,9 м.ч., для 22-членного краунбензімідазолселенону **13** — при δ 186,3 м.ч. Причина вказаних змін для сполук **11-13** поки що не відома, але, імовірно, це може бути пов'язано з різною конформацією отриманих сполук у зв'язку зі значним збільшенням атомного розміру селену.

Для спектра ¹H ЯМР бісазолону **15**, що подібний до бісселенону **12**, характерні сигнали протонів оксапентиленового містка (δ 3,0-4,5 м.ч.). Сигнали протонів алкіленових містків у спектрі бісазолону **14** зміщені в слабке поле (δ 3,7-3,8 м.ч. для протонів CH₂O і 4,0-4,5 м.ч. для протонів CH₂N) по відношенню до аналогічних сигналів бісазолону **15** (δ 3,5-3,7 і 4,0 м.ч.). У спектрі сполуки ¹³C ЯМР **15** сигнали атомів вуглецю групи CH₂N проявляються в області δ 41 м.ч., сигнали CH₂O — у вузькій області δ 69-70 м.ч., а сигнал карбеноїдного атома вуглецю C²=O — при δ 154,0 м.ч.

У спектрі ¹H ЯМР бісазоліну **16** спостерігаються сигнали метиленових протонів (C²-H) (δ

4,72 м.ч.), сильнополюсно зміщені по відношенню до спектрів халькогенонів сигнали протонів ароматичних груп (δ 6,35, 6,61 м.ч.) та оксапентиленового містка (δ 3,23, 3,66 м.ч.). У спектрі ^{13}C ЯМР сигнал вуглецю C^2 демонструє хімічний зсув 79,0 м.ч., що значно нижче значення δ C^2 142,6 м.ч. у вихідній біссолі.

За даними досліджень за програмою PASS передбачається висока вірогідність кардіоваскулярної аналептичної, антигіпоксичної, протишемічної, протипухлинної, протинефритної активності для солей **5-7**. Для селенонів **8-10** з високою вірогідністю можливі антиконвульсивна, кардіоваскулярна аналептична, антигіпоксична, цитотоксична дії. Бістіони **11-13** найбільш перспективні як кардіоваскулярні аналептики, антигіпоксичні засоби, антиконвульсанти, антинеуротики й анестетики. Бісазолони **14, 15** передбачаються як антиепілептики, антиконвульсанти, анксиолітичні та психотропні засоби. Для бісазоліну **16** із високою вірогідністю прогнозується противірусна, антиепілептична, антимутагенна активність.

Таким чином, нами синтезовано похідні краун-карбеноїдних систем, що містять у структурі нуклеофільні атоми кисню, сірки і селену, а також азолінові фрагменти. Передбачається, що ці системи будуть цікаві для пошуку нових біологічно активних сполук і каталізаторів органічних реакцій.

Роботу виконано за підтримки ДФФД і МОН України (грант № Ф25.3/049).

Експериментальна частина. Спектри ^1H ЯМР записано на спектрометрі «Gemini 200» фірми «Varian» (США) (200 МГц для спектрів ^1H ЯМР і 50,3 МГц для спектрів ^{13}C ЯМР) і «Bruker Avance II 400» (400 МГц для спектрів ^1H ЯМР і 100 МГц для спектрів ^{13}C ЯМР), внутрішній стандарт ТМС. Мас-спектри записано на хромато-мас-спектрометрі «Agilent 1100 Series» (APCI, 3 kV). Хроматографічне розділення виконано на колонці «Zorbax SB C18» 95,5 % ацетонітрилом, що містив 0,1 % мурашиної кислоти. Чистоту речовин оцінено методом тонкошарової хроматографії на силікагелі «Силуфол» (Чехія), елюент — суміш хлороформ — метанол (10:1).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію хлорид (5a). Суміш 3,5 г (17 ммоль) 1,5-біс(імідазол-1-іл)-3-оксапентану **1**, 2,43 г

(17 ммоль) 2,2'-дихлордіетилового етеру, 11 мл о-дихлорбензену нагрівали протягом 8 год за температури 160 °С в атмосфері азоту. Продукт розтирали з петролейним етером, потім — з ацетонітрилом в атмосфері азоту (сполука гіроскопічна), сушили у вакуумі до повного видалення розчинників. Вихід 5,45 г (92 %). $T_{\text{пл}}$ 145-147 °С. Знайдено, %: С 47,8; Н 6,5; Cl 20,7; N 16,5. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Обчислено, %: С 48,1; Н 6,3; Cl 20,4; N 16,1.

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію перхлорат (5b). Отримано обміном хлорид-іону на перхлорат у солі **5a** під дією перхлорату натрію у воді. Вихід **5b** 88 %. $T_{\text{пл}}$ 184-186 °С (вода). Знайдено, %: С 35,0; Н 4,8; Cl 15,1; N 11,7. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$. Обчислено, %: С 35,2; Н 4,7; Cl 14,9; N 11,7. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,81 м (8H, CH_2O); 4,31 м (8H, CH_2N); 7,67 с (4H, $\text{CH}=\text{CH}$); 9,05 с (2H, CHN).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію хлорид (6a). Отримано аналогічно до солі **5a** з еквівалентних кількостей 1,5-біс(бензімідазол-1-іл)-3-оксапентану **2** і 2,2'-дихлордіетилового етеру в о-дихлорбензені. Вихід 72 %. $T_{\text{пл}}$ 180-182 °С (*i*-PrOH). Знайдено, %: С 58,6; Н 6,0; Cl 15,6; N 12,5. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Обчислено, %: С 58,8; Н 5,8; Cl 15,8; N 12,5. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,94 м (8H, CH_2O); 4,78 с (8H, CH_2N); 7,41 м, 8,03 м (8H, Ar); 10,44 м (2H, CHN). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 46,1 (CH_2N); 67,2 (CH_2O); 113,3 ($\text{C}^{4,7}$); 125,7 ($\text{C}^{5,6}$); 130,4 (*ipso*-C, Ar); 142,6 (C^2).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію перхлорат (6b). Отримано аналогічно до солі **5b** із хлориду **6a** і перхлорату натрію у воді (**6b**). Вихід перхлорату **6b** 100 %. $T_{\text{пл}}$ 238-240 °С. Знайдено, %: С 46,1; Н 4,7; Cl 12,4; N 9,7. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$. Обчислено, %: С 45,8; Н 4,5; Cl 12,3; N 9,7. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,98 м (8H, CH_2O); 4,83 с (8H, CH_2N); 7,48 м, 7,93 м (8H, Ar); 10,46 с (2H, CHN).

1,1',3,3'-Біс(3,6-діокса-1,8-октилен)бісбензімідазолію перхлорат (7). Отримано аналогічно до сполук **5a,b** і **6a,b** із еквівалентних кількостей 1,8-біс(бензімідазол-1-іл)-3,6-діоксаоктану **2b** і 1,8-дихлор-3,6-діоксаоктану в о-дихлорбензені. Вихід 76 %. $T_{\text{пл}}$ 80-82 °С. Знайдено, %: С 46,9; Н 4,9; Cl 10,5; N 8,4. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$. Обчислено, %: С 46,9; Н 5,2; Cl 10,7; N 8,4. ^1H ЯМР (CF_3COOD), δ , м.ч.: 3,92 с

(8H, C^{4,5}H₂O); 4,26 с (8H, C^{2,7}H₂O); 4,85 с (8H, CH₂N); 7,82, 7,96 с (8H, Ar); 9,30 с (2H, C²H).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-тіон (8). Розчин 0,39 г (0,8 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію **5b**, 0,157 г (4,9 ммоль) елементної сірки і 0,18 г (1,6 ммоль) 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану в 5 мл диметилформаміду кип'ятили протягом 8 год в атмосфері азоту. За даними ТШХ реакційної суміші маємо два продукти (R_f 0,8-0,9). Реакційну масу виливали у 50 мл води. Випадав маслоподібний продукт, який екстрагували хлороформом. Розчин у хлороформі фільтрували через оксид алюмінію, потім випаровували. Продукт перекристалізовували з ацетонітрилу з відділенням сірки, що була у надлишку. Вихід 0,11 г (40 %). T_{пл} 126-128 °С (ацетонітрил). R_f 0,90. Знайдено, %: С 49,1; Н 6,3; S 19,2; N 16,4. C₁₄H₂₀N₄O₂S₂. Обчислено, %: С 49,4; Н 5,9; S 18,8; N 16,5. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 3,76 т (8H, CH₂O); 4,40 т (8H, CH₂N); 7,42 м (4H, CH=CH). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 47,8 (CH₂N); 68,8 (CH₂O); 118,0 (C^{4,5}, Im); 162,0 (C²=S).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-тіон (9). Отримано аналогічно до сполуки **8** із солі **6a**, елементної сірки, 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану в піридині. Вихід 67 %. T_{пл} 133-135 °С (толуен). R_f 0,85. Знайдено, %: С 60,6; Н 5,6; S 14,2; N 12,6. C₂₂H₂₄N₄O₂S₂. Обчислено, %: С 60,0; Н 5,5; S 14,5; N 12,7. MS (APCI) m/z: Знайдено для C₂₂H₂₄N₄O₂S₂ 440,8. Обчислено: 440,8. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 3,72, 3,79, 4,00 м (8H, CH₂O); 4,33, 4,35, 4,37, 4,39 м (8H, CH₂N); 6,74, 6,78, 7,11, 7,26 м (8H, Ar). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч. (сигнали для двох конформерів): 44,1, 44,8 (CH₂N); 67,5, 68,6 (CH₂O); 108,5, 109,6 (C^{4,7}); 122,6, 122,7 (C^{5,6}); 132,7, 143,4 (ipso-C, Ar); 162,5, 169,3 (C²).

1,1',3,3'-Біс(3,6-діокса-1,8-октилен)бісбензімідазол-2-тіон (10). Отримано аналогічно до сполуки **8** із солі **7**, елементної сірки та 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану в суміші диметилформаміду і піридину (2:1). Вихід 75 %. T_{пл} 138-140 °С (диметилформамід). R_f 0,90. Знайдено, %: С 59,2; Н 6,0; S 12,2; N 10,7. C₂₆H₃₂N₄O₄S₂. Обчислено, %: С 59,1; Н 6,1; S 12,1; N 10,6. ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.ч.: 3,35 м (8H, C^{4,5}H₂O); 3,72 м (8H, C^{2,7}H₂O); 4,43 с (8H, CH₂N); 7,15, 7,38 с (8H, Ar). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 45,1 (CH₂N);

68,81 (C^{2,7}H₂O); 70,6 (C^{4,5}H₂O); 110,0 (C^{4,7}, Ar); 122,7 (C^{5,6}, Ar); 132,7 (ipso-C, Ar); 169,1 (C²=S).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-селенон (11). Отримано аналогічно до сполуки **8** із солі **5b**, аморфного селену, 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану у 3 мл диметилформаміду. Вихід 68 %. T_{пл} 234-237 °С (ацетонітрил). R_f 0,90. Знайдено, %: С 38,4; Н 4,4; N 12,9; Se 36,3. C₁₄H₂₀N₄O₂Se₂. Обчислено, %: С 38,7; Н 4,6; N 12,9; Se 36,4. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 3,71 т (8H, CH₂O); 4,33 т (8H, CH₂N); 7,22 т (4H, CH=CH). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 49,6 (CH₂N); 69,0 (CH₂O); 120,0 (C⁴, Im); 128,6 (C⁵, Im), 155,5 (C²=Se).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-селенон (12). Отримано аналогічно до сполуки **8** із солі **6a**, аморфного селену, 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану в піридині. Вихід 59 %. T_{пл} 223-225 °С (ацетонітрил). R_f 0,85. Знайдено, %: С 49,3; Н 4,1; N 10,2; Se 29,3. C₂₂H₂₄N₄O₂Se₂. Обчислено, %: С 49,5; Н 4,5; N 10,5; Se 29,6. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 3,58 с, 3,92 м (8H, CH₂O); 3,95, 4,18, 4,19, 4,23 м (8H, CH₂N); 6,57, 6,58, 6,85, 6,87, 6,92, 6,94, 7,00, 7,44 м (8H, Ar). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 45,1 (CH₂N); 68,6 (CH₂O); 109,4 (C^{4,7}, Ar); 123,3 (C^{5,6}, Ar); 133,5 (ipso-C, Ar); 165,9 (C²=Se).

1,1',3,3'-Біс(3,6-діокса-1,8-октилен)бісбензімідазол-2-селенон (13). Отримано аналогічно до сполуки **8** із солі **7**, аморфного селену і 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октану в диметилформаміді. Вихід 74 %. T_{пл} 110-112 °С (диметилформамід). R_f 0,90. Знайдено, %: С 50,3; Н 5,2; N 9,2; Se 25,3. C₂₆H₃₂N₄O₄Se₂. Обчислено, %: С 50,2; Н 5,2; N 9,0; Se 25,4. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 3,45 с (8H, C^{4,5}H₂O); 3,75 с (8H, C^{2,7}H₂O); 4,42 с (8H, CH₂N); 7,12, 7,36 с (8H, Ar). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 47,0 (CH₂N); 69,1 (C^{2,7}H₂O); 70,6 (C^{4,5}H₂O); 110,6 (C^{4,7}, Ar); 123,2 (C^{5,6}, Ar); 133,7 (ipso-C, Ar); 186,3 (C²=Se).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-он (14). Суміш 0,4 г (0,75 ммоль) 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-селенону **12**, 3,6 г (39 ммоль) епіхлоргідрину і 2 мл толуену кип'ятили протягом 2 год. Осад селену відфільтровували, фільтрат випаровували у вакуумі. Продукт розтирали з діетиловим етером до кристалізації, розчиняли у хлороформі. Розчин фільтрували через оксид алюмінію, потім випаровували. R_f 0,7. Вихід 0,19 г (62 %). T_{пл} 245-247 °С (діоксан).

Знайдено, %: С 64,9; Н 6,0; N 13,7. $C_{22}H_{24}N_4O_4$. Обчислено, %: С 64,7; Н 5,9; N 13,7. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3,72 с, 3,82 м (8H, CH_2O); 3,96, 4,50 м (8H, CH_2N); 6,82, 6,83, 6,84, 6,96, 6,99 м (8H, Ar). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 41,0 (CH_2N); 67,1 ($C^{2,4}H_2O$); 107,3 ($C^{4,7}$, Ar); 120,7 ($C^{5,6}$, Ar); 129,6 (ipso-C, Ar); 153,8 ($C^2=O$).

1,1',3,3'-Біс(3,6-діокса-1,8-октилен)біс-бензімідазол-2-он (15). Отримано аналогічно до сполуки **14** із селенону **13** та епіхлоргідрину. Вихід 72 %. $T_{пл}$ 132-134 °С (ацетонітрил-диметилформамід, 10:1). R_f 0,70. Знайдено, %: С 62,5; Н 6,2; N 11,2. $C_{26}H_{32}N_4O_6$. Обчислено, %: С 62,9; Н 6,5; N 11,3. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3,52 с (8H, $C^{4,5}H_2O$); 3,68 с (8H, $C^{2,7}H_2O$); 3,98 с (8H, CH_2N); 7,03 м (8H, Ar). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 41,0 (CH_2N); 69,0 ($C^{2,7}H_2O$); 70,3 ($C^{4,5}H_2O$); 108,2 ($C^{4,7}$, Ar); 120,9 ($C^{5,6}$, Ar); 129,5 (ipso-C, Ar); 154,0 ($C^2=O$).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)біс-2Н-

бензімідазолін (16). Суміш 1 г (2,23 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **6a**, 0,17 г (4,46 ммоль) борогідриду натрію кип'ятили в 6 мл ізопропанолу протягом 1 год в атмосфері азоту. До реакційної суміші додавали 20 мл води, потім 10 мл хлороформу. Органічну фазу з продуктом відділяли, промивали водою, сушили безводним сульфатом натрію і фільтрували через силікагель, потім випаровували. Вихід 0,25 г (30 %). $T_{пл}$ 92-94 °С (хлороформ). R_f 0,90. Знайдено, %: С 69,4; Н 7,2; N 14,7. $C_{22}H_{28}N_4O_2$. Обчислено, %: С 69,5; Н 7,4; N 14,7. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3,22 с (8H, CH_2O); 3,66 с (8H, CH_2N); 4,72 с (4H, C^2); 6,19, 6,34, 6,61 м (8H, Ar). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 48,6 (CH_2N); 72,1 (CH_2O); 79,0 (C^2-H); 105,7 ($C^{4,7}$, Ar); 118,8 ($C^{5,6}$, Ar); 141,9 (ipso-C, Ar).

Надійшла в редакцію 31.07.2008 р.

Synthesis of crown-carbenoid derivatives

N.I. Korotkikh¹, K.A. Marichev², A.V. Kiselyov¹, O.P. Shvaika²

¹ L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine
70 R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114, Ukraine

² Donetsk National University
24 Universytetska Str., Donetsk, 83055, Ukraine

Summary. Macrocylic derivatives of crown-carbenoid compounds of the imidazole and benzimidazole series were synthesized on the base of the respective mono-oxa- and dioxaalkylenchlorides and azoles. Among them there are macrocylic salts, bisazolones, bisazolthiones, bisazolselenones and a macrocylic bisazoline with pharmacophor structures.

Keywords: crown-salts, crown-bisazolchalcogenones, crown-bisazoline, imidazoles, benzimidazoles.

Перелік літератури

- (a) Pedersen S.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89, No. 26. — P. 7017-7036; (б) Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. — М.: Мир, 1980. — 327 с. (в) Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. — М.: Мир, 1987. — 486 с. (г) Химия комплексов «гость-хозяин». — М.: Мир, 1988. — 511 с. (д) Грагеров И.П. Краун-соединения в органическом синтезе. — К.: Наукова думка, 1994. — 343 с.
- Bourissou D., Guerret O., Gabbai P., Bertrand G. Stable carbenes // Chem. Rev. — 2000. — Vol. 100, No. 1. — P. 39-91.
- Arduengo A.J. Nucleophile carbene: gestern, heute und morgen // Report at the International congress 96 ORCHEM (Bad Nauheim, Germany), 14-17 September, 1996. — P. 16.
- Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C.P., Linehan E., Oliva J.M., Orpen A.G., Quayle M.J. Complexation of stable carbenes with alkali metals // Chem. Commun. — 1999. — No. 3. — P. 241-242.
- Коротких М.І., Кисельов А.В., Пехтерева Т.М., Швайка О.П., Каулі А.Г., Джонс Дж.Н. Желатні гетероароматичні аніонокарбенові комплекси — новий тип карбеноїдних структур // Доп. НАН України. — 2005. — № 6. — С. 150-155.
- Herrmann W.A., Kocher C., Goossen L.J., Artus G.R.J. Heterocyclic carbenes: a high-yielding synthesis of novel, functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia // Chem. Eur. J. — 1996. — Vol. 2. — P. 1627-1636.
- Herrmann W.A., Elison M., Fischer J., Kocher C., Artus G.R.J. N-heterocyclic carbenes: generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis // Chem. Eur. J. — 1996. — Vol. 2. — P. 772-779.
- Danopoulos A.A., Winston S., Motherwell W.B. Stable N-functionalized «pincer» biscarbene ligands and their ruthenium complexes; synthesis and catalytic studies // Chem. Commun. — 2002. — No. 13. — P. 1376-1377.
- Caballero A., Diez-Barra E., Jalon F.A., Merino S., Tejeda J. 1,1-(Pyridine-2,6-diyl)bis(3-benzyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene), a new multidentate N-het-

erocyclic biscarbene and its silver (I) complex derivative // *J. Organomet. Chem.* — 2001. — Vol. 617-618. — P.395-398.

10. *Albrecht M., Crabtree R.H., Mata J., Peris E.* Chelating bis-carbene rhodium(III) complexes in transfer hydrogenation of ketones and imines // *Chem. Commun.* — 2002. — No. 1. — P. 32-33.

11. *Vargas V.C., Rubio R.J., Hollis T.K., Salcido M.E.* Efficient route to 1,3-di-N-imidazolylbenzene. A comparison of monodentate vs bidentate carbenes in Pd-catalyzed cross coupling // *Org. Lett.* — 2003. — Vol. 5. — P. 4847-4849.

12. *Mata J.A., Incarvito C., Crabtree R.H.* A methylene-bis-triazolium ligand precursor in an unusual rearrangement of norbornadiene to nortricyclyl // *Chem. Commun.* — 2003. — No. 2. — P. 184-185.

13. *Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P.* Copper (I) halide complexes of the new 4,4'-bridged heteroaromatic biscarbenes of the 1,2,4-triazole series // *J. Organomet. Chem.* — 2008. — Vol. 693. — P. 1405-1411.

14. *Dias H.V.R., Jin W.* A stable tridentate carbene ligand // *Tetrah. Lett.* — 1994. — Vol. 35, No. 9. — P. 1365-1367.

15. *Nielsen D.J., Cavell K.J., Skelton B.W., White A.H.* Tetrafluoroborate anion; B-F bond activation; unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene:BF₃ adduct // *Inorg. Chim. Acta.* — 2003. — Vol. 352, No. 2. — P. 143-150.

16. *Herrmann W.A.* N-Heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2002. — Vol. 41. — P. 1293-1309.