

CYCLISIERUNGSREAKTIONEN VON HYDRAZONEN I.

SYNTHESE VON 1-OXO-2-ARYL-1,2-DIHYDRO-(as-TRIAZINO) [5,4-a] BENZIMIDAZOL-4-CARBONSÄURENITRILEN.

Jan Sleuka

Institut für Organische, Analytische und Physikalische Chemie der Palacký-Universität Olomouc, ČSSR.

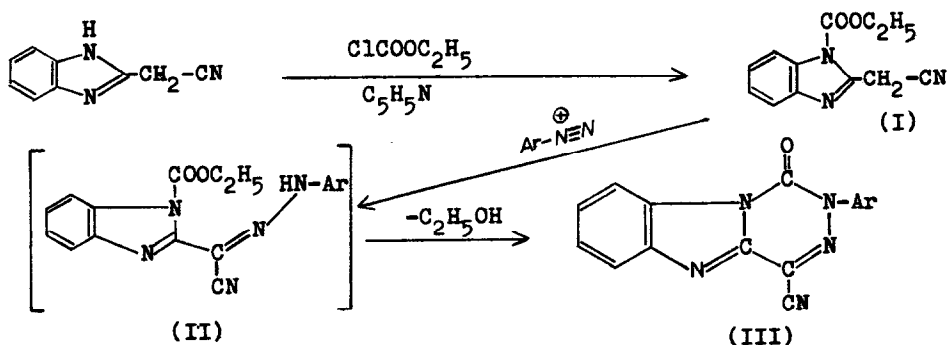
(Received in Germany 10 June 1968; received in UK for publication 17 June 1968)

Die Hydrazone von Carbenylverbindungen haben sich als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese einer ganzen Reihe von heterocyclischen Verbindungen erwiesen.

In den vorangehenden Mitteilungen (1,2) haben wir Cyclisierungsreaktionen von einigen Arylhydrazonen beschrieben, die zu den Stoffen mit nichtkondensiertem asymmetrischen Triazincyclus führten.

In der vorliegenden Arbeit wird über analoge, zum (as-Triazino) [5,4-a] benzimidazolcyclus führenden Cyclisierung, berichtet.

Durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit 1-Carbäthoxy-2-cyanmethylbenzimidazol (I) im Pyridinmedium wurden statt der erwarteten Hydrazone (II) direkt ihre Cyclisierungsprodukte, 1-Oxo-2-aryl-1,2-dihydro-(as-triazino) [5,4-a] benzimidazol-4-carbonsäurenitrile (III), gewonnen. Der Ausgangstoff, 1-Carbäthoxy-2-cyanmethylbenzimidazol I, wurde in guter Ausbeute durch Reaktion von 2-Benzimidazolylacetonitril mit Chlorameisensäureäthylester im Pyridin gewonnen.



1-Carboäthoxy-2-cyanmethyl-benzimidazol (I): Zu einer Lösung von 1,57 g 2-Benzimidazolylacetonitril (3) in 20 ml Pyridin wurden unter ständigem Kühlen und Rühren tropfenweise 2 ml von Chlorameisensäureäthylester zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 10 Min. mit Wasser bis zum 400 ml verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt. Die Ausbeute 1,65 g (72,0%). Nach Umkristallisieren aus Äthanol hellgelbe Kriställchen vom Schmp. 138-139°. Anal. Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3O$ : C, 62,87; H, 4,84; N, 18,33. Gef.: C, 63,01; H, 4,95; N, 18,15.

1-Oxe-2-phenyl-1.2-dihydro-(as-triazino)[5.4-a]benzimidazol-4-carbonsäurenitril (IIIa): Zu einer Lösung von 250 mg Benzimidazol I in 20 ml Pyridin wurde unter Kühlen im Eisbad und unter Rühren eine Benzoldiazoniumchloridlösung hinzugefügt, die aus 100 mg Anilin, 0,5 ml 37%igen HCl, 2 ml Eiswasser und 70 mg  $NaNO_2$  hergestellt wurde. Nach 24 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (100 ml) verdünnt und der ausgeschiedene kristalline Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute 280 mg (97,5%). Nach Umkristallisieren aus Äthanol hellgelbe Kriställchen vom Schmp. 170-171°. Anal. Ber. für  $C_{16}H_9N_5O$ : C, 66,89; H, 3,13; N, 24,38. Gef.: C, 66,90; H, 3,30; N, 24,18. UV (in Äthanol): 226 nm ( $\log \epsilon$  4,48), 252 (4,30), 258 (4,31), 349 (4,09).

1-Oxe-2-(p-tolyl)-1.2-dihydro-(as-triazino)[5.4-a]benzimidazol-4-carbonsäurenitril (IIIb): Der Stoff wurde analog wie IIIa in einer Ausbeute von 96,2% hergestellt. Hellgelbe Kriställchen (aus Äthanol). Schmp. 221-222°. Anal. Ber. für  $C_{17}H_{11}N_5O$ : C, 67,76; H, 3,68; N, 23,25. Gef.: C, 67,50; H, 3,92; N, 22,98.

### L i t e r a t u r

- (1) J. Slouka und I. Sloukeová, Mh.Chem. 97 1238 (1966)
- (2) J. Slouka, Mh.Chem. 99 im Druck
- (3) R.A.B. Copeland, A.R. Day, J.Am.Chem.Soc. 65 1072 (1943)