

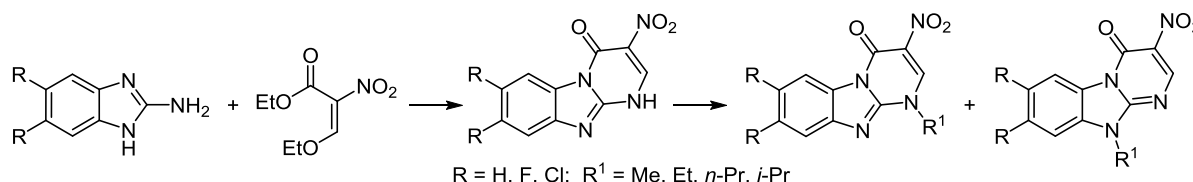
3-Нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-оны: синтез и исследование реакции алкилирования

Виктор В. Федотов¹, Евгений Н. Уломский^{1*}, Евгений Б. Горбунов²,
Олег С. Ельцов¹, Егор К. Воинков¹, Константин В. Саватеев¹,
Роман А. Дрокин¹, Светлана К. Котовская¹, Владимир Л. Русинов¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: ulomsky@yandex.ru

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620990, Россия
e-mail: ulomsky@yandex.ru

Поступило 24.10.2016
Принято 1.12.2016



Взаимодействием бензимидазол-2-аминов с этил-2-нитро-3-этоксакрилатом синтезирован ряд пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов, исследована реакция алкилирования полученных производных.

Ключевые слова: бензимидазолы, пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-оны, алкилирование, stretched-out.

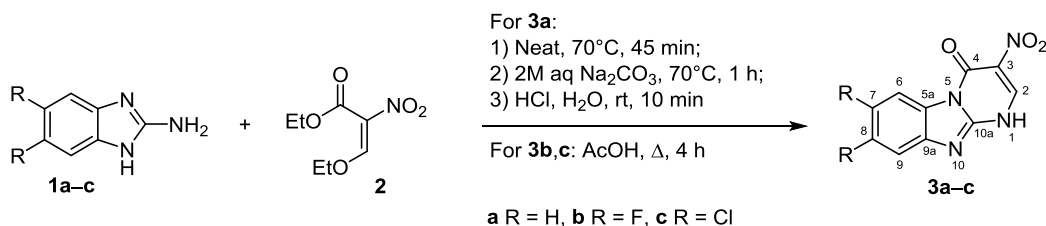
Пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-оны принадлежат к малоизученной группе азолоазинов, имеющих структурное сходство как с бензимидазолами, так и с азоло[1,5-*a*]пиримидинами. Известно, что многочисленные представители бензимидазолов проявляют широкий спектр биологической активности, включая противовирусное действие.^{1,2} Азоло[1,5-*a*]пиримидины также известны в качестве противовирусных соединений.³ Кроме того, ангулярные пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы обладают противоопухолевым действием, обусловленным способностью к интеркалированию ДНК.^{4–10} Описано также противомикробное и антиВИЧ-действие соединений этого ряда.^{11,12} Способность пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов к интеркалированию ДНК указывает на возможность их структурного сходства с хинолонами, для которых исследуемые объекты являются аналогами по принципу stretched-out.¹³ Продуктивность такого подхода к построению ангулярных азолоазинов, содержащих в своей структуре мостиковый атом азота, показана на примере азолопуринов, проявивших ингибирующее действие в отношении аденозиновых рецепторов.¹⁴ Следует также отметить, что азотсодержащие гетероциклические соединения используются в качестве эффективных лигандов для получения активных палладиевых ката-

лизаторов реакций кросс-сочетания в водных средах.^{15–20} Таким образом, разработка методов синтеза пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-онов и исследование их химических свойств является актуальной синтетической задачей.

Синтез целевых соединений **3a–c**, ключевых для дальнейших превращений, был осуществлен взаимодействием бензимидазол-2-аминов **1a–c** с этил-2-нитро-3-этоксакрилатом (**2**) (схема 1).

Условия циклоконденсации оптимизированы в зависимости от заместителя R. Для бензимидазол-2-амина (**1a**) (R = H) наилучшим синтетическим приемом оказалось сплавление компонентов **1a** и **2** с последующей обработкой 2 M раствором Na₂CO₃ при 70 °C. Выход продукта **3a** при этом составил 73%. Для галогензамещенных бензимидазол-2-аминов **1b,c** (R = F, Cl) этот способ оказался непродуктивным, так как в щелочных условиях атом галогена подвергается гидролитическому замещению. При этом получается смесь продуктов не только циклизации, но и гидролиза галогенпроизводных. Для получения соединений **3b,c** пришлось искать другие условия целевого превращения. Для циклоконденсации бензимидазол-2-аминов с β-кетозфирами описан универсальный способ синтеза, заключающийся в кипячении реагентов в

Схема 1



ДМФА.²¹ Однако для дигалогензамещенных бензимидазол-2-аминов **1b,c** этот способ оказался непродуктивным поскольку выходы продуктов были ниже удовлетворительных (30–40%). Нами разработан способ синтеза, исключая нуклеофильное замещение галогена, заключающийся в кипячении реагентов в уксусной кислоте. При этом время реакции составляет 4 ч, а выходы соединений **3b,c** – 65–78%.

Строение синтезированных соединений установлено на основании ИК спектров, спектров ЯМР ¹H, ¹³C и элементного анализа.

В спектре ЯМР ¹H соединения **3a** присутствуют мультиплетные сигналы бензольного фрагмента в области 7.46–8.46 м. д, а также сигнал протона Н-2 при 9.11 м. д. Ароматический фрагмент соединения **3c** представлен в спектре ЯМР ¹H двумя синглетами при 7.89 и 8.54 м. д. Химические сдвиги протонов Н-2 хлорсодержащего соединения **3c** и соединения **3a** отличаются незначительно и составляют 9.16 и 9.11 м. д. соответственно. Дифторзамещенный ароматический фрагмент пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-она **3b** представлен в спектре ЯМР ¹H двумя дублетами протонов Н-6 и Н-9 при 8.41 и 7.79 м. д. соответственно.

ИК спектры соединений **3a–c** представлены характерными полосами поглощения карбонильной группы при 1698–1709 см⁻¹, полосами, соответствующими колебаниям нитрофрагмента, при 1529–1533 и 1314–1365 см⁻¹, а в спектрах соединений **3b,c** – также полосами поглощения связей С–F и С–Cl при 1294 и 1100 см⁻¹ соответственно.

Следующим аспектом исследования стало алкилирование пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-онов **3a–c**. Алкилирование NH-кислотных азолазинов представляет интерес в качестве модельной реакции с точки зрения возможности получения неприродных нуклеозидов – структурных аналогов пуринов, а также для выяснения таутомерного статуса этих соединений.

Литературные данные однозначно указывают на то, что алкилирование пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-онов алкилгалогенидами протекает исключительно или преимущественно по имидазольному атому N-10.^{21–23}

В отличие от описанных в литературе прецедентов, нами было установлено, что алкилирование пиримидобензимидазолов **3a–c** алкилгалогенидами в ДМФА в присутствии диизопропилэтиламина протекает с образованием двух региоизомеров (схема 2), причем 1-алкил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-оны **4–7 a–c** оказываются доминирующими.

Это несоответствие с результатами предыдущих работ²⁴ объясняется, по всей вероятности, наличием в положении С-2 использованных ранее пиримидобензимидазолов объемного заместителя, что создает пространственные затруднения для протекания алкилирования по положению N-1. При исчезновении пространственных затруднений продукт алкилирования по положению N-1 оказывается преобладающим. Соотношение региоизомеров незначительно зависит от природы алкилиодида. В случае алкилирования метил-, этил- или *n*-пропилиодидом соотношение продуктов **4–6** : **8–10** составляет 1:0.7 (установлено на основании спектров ЯМР ¹H). В реакции с 2-иодпропаном соотношение региоизомеров **7** : **11** составляет 1:0.5. Это указывает на важность пространственной доступности реакционного центра в процессах алкилирования. О роли структуры алкилирующего агента свидетельствует увеличение времени реакции алкилирования при возрастании объема заместителя R¹ (Me < Et < *n*-Pr < *i*-Pr) (табл. 1). Так, метилирование пиримидобензимидазолов **3a–c** метилиодидом протекает очень быстро, и нам не удалось зафиксировать время полупревращения, которое составляет меньше 5 мин. Более объемные алкилиодиды реагируют значительно медленнее. Галогенсодержащие пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы **3b,c** вступают в реакцию алкилирования медленнее, причем хлорпроизводное **3c** реагирует медленнее, чем фторпроизводное **3b**.

Время полупревращения в реакциях этилирования соединений **3a–c** составляет 180, 180 и 360 мин соответственно. Взаимодействие пиримидобензимидазола **3a** с 2-иодпропаном достигает полупревращения в течение 1 сут (табл. 1). Для фтор- и хлорпроизводных **3b,c** время полупревращения в реакции с 2-иодпропаном составляет более 5 сут (данные в таблице не приведены).

Схема 2

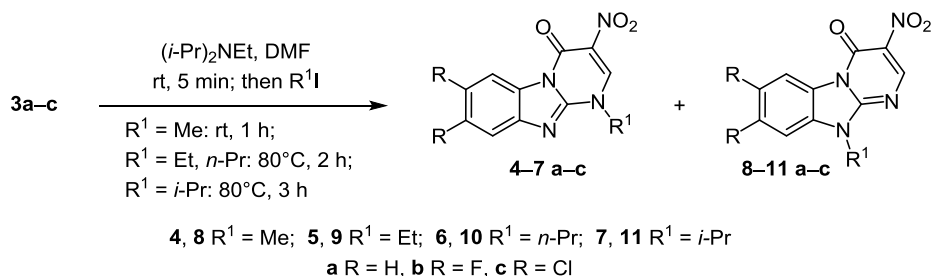


Таблица 1. Соотношение содержания исходных соединений и продуктов (*D*) в реакциях алкилирования соединений **3a–c** в зависимости от времени реакции*

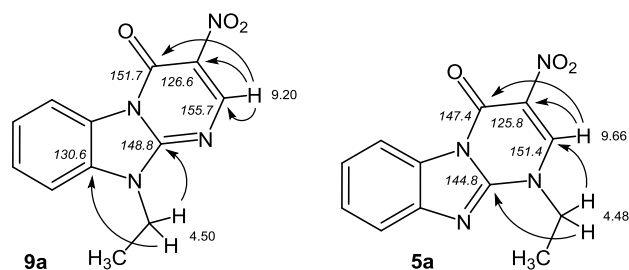
Реакция	Время, мин							
	10	30	60	90	180	360	720	1440
3a + MeI	1.00	–	–	–	–	–	–	–
3a + EtI	50.00	5.56	1.96	1.22	1.00	–	–	–
3a + <i>n</i> -PrI	100.00	25.00	5.55	3.45	1.31	1.00	–	–
3a + <i>i</i> -PrI	100.00	–	–	–	–	4.00	2.00	1.00
3b + MeI	1.00	–	–	–	–	–	–	–
3b + EtI	15.00	6.66	2.27	1.30	1.00	–	–	–
3b + <i>n</i> -PrI	25.00	10.00	5.55	5.00	1.50	1.00	–	–
3c + MeI	1.00	–	–	–	–	–	–	–
3c + EtI	50.00	15.00	11.11	7.69	1.33	1.00	–	–
3c + <i>n</i> -PrI	100.00	20.00	15.00	11.70	5.55	5.30	1.00	–

* Значения вычислены по формуле $D = n_3 / (n_{N1} + n_{N10})$, где n_3 , n_{N1} и n_{N10} – относительные интегральные интенсивности сигналов протона Н-2 исходного соединения **3**, 1-алкилпроизводного **4–7** и 10-алкилпроизводного **8–11** в спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей. Значение $D = 1.00$ соответствует времени полупревращения.

Таким образом, присутствие галогенов в бензольном цикле понижает реакционную способность пиримидо-бензимидазол-4-онов **3b,c** в реакции алкилирования. Следует отметить, что соотношение региоизомерных продуктов алкилирования соединений **3a–c** постоянно для метил-, этил- и *n*-пропильных производных, а для изопропильных производных преобладание продукта замещения по атому N-1 оказывается более выраженным.

Строение продуктов алкилирования **4–11 a–c** установлено на основании данных спектров ЯМР, в том числе с использованием корреляционных методов ^1H – ^{13}C НМВС и ^1H – ^{13}C НМҚС, а также по данным ИК спектров и элементного анализа.

В спектре ^1H – ^{13}C НМВС 3-нитро-10-этилпиримидо-[1,2-*a*]бензимидазол-4-она (**9a**) однозначно установлено положение атомов углерода С-2 (155.7 м. д.), метиленовой (37.9 м. д.) и метильной (13.3 м. д.) групп, имеющих кросс-пики с соответствующими протонами (рис. 1). В спектре ^1H – ^{13}C НМҚС присутствуют корреляционные пики протонов NCH₂ (4.50 м. д.) с ближайшими атомами углерода С-10а (148.8 м. д.) и С-9а (130.6 м. д.). При этом атом С-9 (116.3 м. д.) дает кросс-пики с протонами Н-9 (8.56 м. д.) и Н-8 (7.68 м. д.). Таким образом, методом исключения удалось установить положение сигналов протонов Н-6 (7.95 м. д.) и Н-7 (7.56 м. д.) в спектре ЯМР ^1H и атомов углерода С-6 (111.4 м. д.) и С-7 (124.3 м. д.) в спектре ЯМР ^{13}C . Наличие в спектре ^1H – ^{13}C НМҚС кросс-пигов с протоном Н-2 (9.20 м. д.) позволило установить положение сигналов атомов С-3 (126.6 м. д.) и С-4 (151.7 м. д.). Таким образом, сигнал при 125.9 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C , имеющий единственный кросс-пик с атомом С-6 (111.4 м. д.), принадлежит атому С-5а.

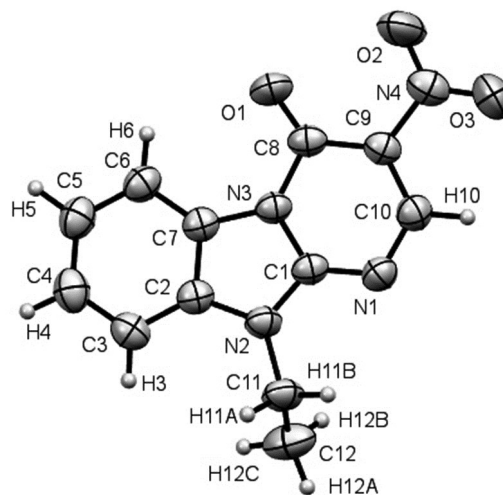
**Рисунок 1.** Ключевые взаимодействия в спектрах ^1H – ^{13}C НМВС и ^1H – ^{13}C НМҚС соединений **9a** и **5a**.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C 3-нитро-1-этилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-она (**5a**) осуществлено на основании следующих данных корреляционного спектра ^1H – ^{13}C НМҚС (рис. 1). Протоны группы NCH₂ (4.48 м. д.) имеют кросс-пики с атомами углерода С-2 (151.4 м. д.) и С-10а (144.8 м. д.). Отнесение остальных сигналов, принадлежащих атомам С и Н гетероцикла, не удалось провести столь же достоверно, как для региоизомера **9a**. Однако, если допустить, что дублет при 8.39 м. д. принадлежит атому Н-9 (по аналогии с соответствующим сигналом в спектре ЯМР ^1H региоизомера **9a** при 8.56 м. д.), то все остальные сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C удастся отнести с высокой степенью достоверности.

Методами корреляций ^1H – ^{13}C НМВС и ^1H – ^{13}C НМҚС также подтверждено строение соединений **5b,c**, **9b,c**.

Установлено, что характерным спектральным признаком всех полученных продуктов алкилирования по атому N-1, соединений **4–7 a–c**, является нахождение однопротонного синглета атома Н-2 в области 9.40–9.70 м. д. в спектрах ЯМР ^1H , в то время как в спектрах региоизомеров **8–11 a–c** соответствующий сигнал находится в области 9.18–9.23 м. д.

Завершающим доказательством строения 10-алкилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-онов является рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **9a** (рис. 2).

**Рисунок 2.** Молекулярная структура соединения **9a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таким образом, в ходе исследования разработаны методы синтеза пиримидобензимидазол-4-онов в качестве структурных аналогов бензимидазолов, азоло-[1,5-*a*]пиримидин-7-онов и хинолонов, а также исследовано алкилирование этих соединений.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha, ZnSe (НПВО). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 CHN. Температуры плавления определены на приборе Staffordshire, ST15 0SA. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты CHCl_3 , EtOAc). Региоизомеры 4–11 **a–c** разделены колоночной хроматографией на силикагеле Silica 60 (0.040–0.063 мм), элюент CHCl_3 . Бензимидазол-2-амины **1a–c** синтезированы по ранее описанной методике.²² Соединение **2** получено в соответствии с методикой.²⁵

3-Нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (3a). К 1.33 г (10 ммоль) бензимидазол-2-амин (**1a**) добавляют 1.60 мл (10 ммоль) этил-2-нитро-3-этоксикарилата (**2**). Смесь нагревают при 70 °С (температура бани) в течение 45 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 5 мл (10 ммоль) 2 М раствора Na_2CO_3 , образовавшуюся суспензию выдерживают при 70 °С в течение 1 ч. Суспензию охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают. Полученный осадок суспендируют в 10 мл H_2O , добавляют 0.83 мл (10 ммоль) конц. HCl и перемешивают смесь в течение 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 1.68 г (73%), желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 ($\text{C}=\text{O}$), 1533, 1314 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.11 (1H, с, H-2); 8.46 (1H, д, *J* = 8.1, H-9); 7.61–7.55 (2H, м, H-6,8); 7.46 (1H, д, *J* = 7.7, *J* = 7.3, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.8 (C-2); 151.7 (C-4); 150.3 (C-10a); 130.5 (C-9a); 127.0 (C-8); 126.8 (C-3); 126.3 (C-5a); 123.7 (C-7); 116.2 (C-9); 112.3 (C-6). Найдено, %: C 51.98; H 2.71; N 24.18. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 52.18; H 2.63; N 24.34.

Синтез 3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-онов 3b,c. К суспензии 10 ммоль бензимидазол-2-амин **1b,c** в 10 мл AcOH добавляют 1.60 мл (10 ммоль) этил-2-нитро-3-этоксикарилата (**2**). Смесь кипятят в течение 4 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают МТБЭ и сушат на воздухе.

3-Нитро-7,8-дифторпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (3b). Выход 65%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 ($\text{C}=\text{O}$), 1532, 1337 (NO_2), 1294 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.14 (1H, с, H-2); 8.41 (1H, д, *J* = 10.1, *J* = 7.5, H-6); 7.79 (1H, д, *J* = 10.2, *J* = 7.3, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (*J*, Гц): 155.1 (C-2); 151.6 (C-4); 151.2 (C-10a); 148.8 (д, *J* = 259.8, *J* = 14.7, C-7); 146.3 (д, *J* = 254.6, *J* = 14.5, C-8); 128.5 (д, *J* = 11.2, C-9a); 125.6 (C-3); 122.6 (д, *J* = 11.6, C-5a); 104.9 (д, *J* = 24.4, C-6); 102.4 (д, *J* = 23.2,

C-9). Найдено, %: C 43.53; H 1.81; N 20.23. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 43.65; H 1.83; N 20.36.

3-Нитро-7,8-дихлорпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (3c). Выход 78%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1529, 1365 (NO_2), 1100 ($\text{C}-\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.16 (1H, с, H-2); 8.54 (1H, с, H-6); 7.89 (1H, с, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.4 (C-2); 151.5 (C-4); 151.0 (C-10a); 132.0 (C-9a); 129.4 (C-8); 126.5 (C-7); 126.1 (C-3); 125.7 (C-5a); 116.9 (C-6); 114.8 (C-9). Найдено, %: C 38.02; H 1.73; N 17.50. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 37.88; H 1.91; N 17.67.

Алкилирование соединений 3a–c в условиях эксперимента ЯМР ^1H . В ампулу ЯМР объемом 1 мл помещают 0.043 ммоль бензимидазопиримидина **3a–c**, добавляют 0.5 мл ДМФА-*d*₇, 6.75 мкл (0.043 ммоль, 1 экв.) (*i*-Pr)₂NEt, алкилиодид, и выдерживают реакционную смесь при температуре 40 °С в течение времени, указанного в табл. 1.

Синтез 1(10)-Алкилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов 4–11 a–c (общая методика). К суспензии 1 ммоль 3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-она **3a–c** в 10 мл ДМФА добавляют 0.52 мл (1 ммоль) (*i*-Pr)₂NEt, перемешивают в течение 5 мин при комнатной температуре, затем добавляют 2 ммоль алкилиодида. Реакционную смесь перемешивают при соответствующей температуре в течение времени, приведенного на схеме 2. Смесь охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 50% водным EtOH. Образовавшийся осадок, представляющий собой смесь двух региоизомеров, отфильтровывают, промывают водой, 50% водным EtOH и сушат на воздухе. Полученную смесь разделяют колоночной хроматографией на силикагеле, элюент CHCl_3 .

1-Метил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (4a). Выход 36%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 ($\text{C}=\text{O}$), 1533, 1314 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.66 (1H, с, H-2); 8.40 (1H, д, *J* = 7.7, H-9); 7.79 (1H, д, *J* = 7.7, H-6); 7.52 (1H, д, *J* = 7.7, *J* = 7.3, H-8); 7.44 (1H, д, *J* = 7.7, *J* = 7.3, H-7); 3.99 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.5 (C-2); 148.6 (C-4); 145.6 (C-10a); 141.3 (C-9a); 130.4 (C-8); 125.8 (C-3); 123.3 (C-5a); 122.7 (C-7); 118.8 (C-9); 115.5 (C-6); 39.5 (NCH_3). Найдено, %: C 53.97; H 3.17; N 22.70. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54.10; H 3.30; N 22.94.

10-Метил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (8a). Выход 32%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1562, 1320 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.18 (1H, с, H-2); 8.59 (1H, д, *J* = 8.1, H-9); 7.87 (1H, д, *J* = 8.1, H-6); 7.70 (1H, д, *J* = 8.1, *J* = 7.6, H-8); 7.58 (1H, д, *J* = 8.1, *J* = 7.7, H-7); 3.94 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.5 (C-2); 151.6 (C-4); 149.4 (C-10a); 131.7 (C-9a); 127.0 (C-8); 125.8 (C-3); 124.3 (C-5a); 120.4 (C-7); 119.8 (C-9); 116.1 (C-6); 29.1 (NCH_3). Найдено, %: C 54.34; H 3.41; N 22.75. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54.10; H 3.30; N 22.94.

3-Нитро-1-этилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-он (5a). Выход 33%, желтый порошок, т. пл. 245–248 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1708 ($\text{C}=\text{O}$), 1562, 1317 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.66 (1H, с, H-2); 8.39 (1H, д, *J* = 8.0, H-9); 7.79 (1H, д, *J* = 8.0, H-6); 7.50 (1H,

д. д, $J = 8.0, J = 7.3, H-8$); 7.44 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 7.3, H-7$); 4.48 (2H, к, $J = 7.1, NCH_2CH_3$); 1.51 (3H, т, $J = 7.1, NCH_2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.4 (C-2); 147.4 (C-4); 144.8 (C-10a); 141.3 (C-9a); 130.3 (C-8); 125.8 (C-3); 123.2 (C-5a); 123.1 (C-7); 118.8 (C-9); 115.0 (C-6); 47.9 (NCH_2CH_3); 13.8 (NCH_2CH_3). Найдено, %: C 54.09; H 4.20; N 20.79. $C_{12}H_{10}N_4O_3 \cdot 0.5H_2O$. Вычислено, %: C 53.93; H 4.15; N 20.96

3-Нитро-10-этилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (9a). Выход 30%, желтый порошок, т. пл. 250–253 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1704 (C=O), 1531, 1313 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.20 (1H, с, H-2); 8.56 (1H, д, $J = 8.0, H-9$); 7.95 (1H, д, $J = 8.1, H-6$); 7.68 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 7.7, H-8$); 7.56 (1H, д. д, $J = 8.0, J = 7.7, H-7$); 4.50 (2H, к, $J = 6.9, NCH_2CH_3$); 1.43 (3H, т, $J = 7.0, NCH_2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.7 (C-2); 151.7 (C-4); 148.8 (C-10a); 130.6 (C-9a); 127.0 (C-8); 126.6 (C-3); 125.9 (C-5a); 124.3 (C-7); 116.3 (C-9); 111.4 (C-6); 37.9 (NCH_2CH_3); 13.3 (NCH_2CH_3). Найдено, %: C 52.30; H 4.59; N 20.14. $C_{12}H_{10}N_4O_3 \cdot H_2O$. Вычислено, %: C 52.17; H 4.38; N 20.28.

3-Нитро-1-пропилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (6a). Выход 35%, желтый порошок, т. пл. 187–190 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 (C=O), 1566, 1314 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.66 (1H, с, H-2); 8.42 (1H, д, $J = 8.0, H-9$); 7.81 (1H, т, $J = 8.0, H-6$); 7.53 (1H, т, $J = 7.3, H-8$); 7.45 (1H, т, $J = 7.4, H-7$); 4.41 (2H, т, $J = 7.2, NCH_2CH_2CH_3$); 2.04–1.91 (2H, м, $NCH_2CH_2CH_3$); 0.98 (3H, т, $J = 7.4, NCH_2CH_2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 152.0 (C-2); 148.2 (C-4); 145.5 (C-10a); 141.8 (C-9a); 130.8 (C-5a); 126.3 (C-8); 123.8 (C-7); 123.5 (C-3); 119.3 (C-6); 115.5 (C-9); 54.3 ($NCH_2CH_2CH_3$); 21.2 ($NCH_2CH_2CH_3$); 11.0 ($NCH_2CH_2CH_3$). Найдено, %: C 55.48; H 4.49; N 19.75. $C_{13}H_{12}N_4O_3 \cdot 0.5H_2O$. Вычислено, %: C 55.51; H 4.66; N 19.92

3-Нитро-10-пропилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (10a). Выход 29%, желтый порошок, т. пл. 190–193 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1704 (C=O), 1557, 1314 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.21 (1H, с, H-2); 8.58 (1H, д, $J = 8.1, H-9$); 7.96 (1H, т, $J = 8.2, H-6$); 7.69 (1H, т, $J = 7.8, H-8$); 7.57 (1H, т, $J = 7.7, H-7$); 4.43 (2H, т, $J = 7.1, NCH_2CH_2CH_3$); 1.95–1.80 (2H, м, $NCH_2CH_2CH_3$); 0.95 (3H, т, $J = 7.4, NCH_2CH_2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.8 (C-2); 151.7 (C-10a); 151.3 (C-4); 131.0 (C-9a); 127.0 (C-8); 126.5 (C-3); 125.8 (C-5a); 124.3 (C-7); 116.2 (C-9); 111.5 (C-6); 44.2 ($NCH_2CH_2CH_3$); 21.3 ($NCH_2CH_2CH_3$); 10.9 ($NCH_2CH_2CH_3$). Найдено, %: C 55.45; H 4.45; N 19.85. $C_{13}H_{12}N_4O_3 \cdot 0.5H_2O$. Вычислено, %: C 55.51; H 4.66; N 19.92.

1-Изопропил-3-нитропиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (7a). Выход 27%, желтый порошок, т. пл. 187–190 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1708 (C=O), 1554, 1312 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.41 (1H, с, H-2); 7.39 (1H, д, $J = 8.0, H-9$); 7.77 (1H, д, $J = 8.0, H-6$); 7.50 (1H, д. д, $J = 7.9, J = 1.1, H-8$); 7.46–7.38 (1H, м, H-7); 5.34–5.20 (1H, м, $NCH(CH_3)_2$); 1.61 (6H, т, $J = 6.8, NCH(CH_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.3 (C-2); 144.8 (C-4); 144.3 (C-10a); 141.2 (C-9a); 130.2 (C-5a); 125.8 (C-8); 123.5 (C-7); 123.2 (C-3); 118.8 (C-6); 115.0 (C-9); 54.8 ($NCH(CH_3)_2$); 20.3 ($NCH(CH_3)_2$). Найдено, %: C 55.39;

H 4.65; N 19.70. $C_{13}H_{12}N_4O_3 \cdot 0.5H_2O$. Вычислено, %: C 55.51; H 4.66; N 19.92.

10-Изопропил-3-нитропиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (11a). Выход 25%, желтый порошок, т. пл. 184–189 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1709 (C=O), 1556, 1313 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.18 (1H, с, H-2); 8.66 (1H, д, $J = 8.0, H-9$); 8.03 (1H, д, $J = 8.3, H-6$); 7.67–7.62 (1H, м, H-8); 7.55 (1H, д. д, $J = 11.6, J = 4.2, H-7$); 5.32 (1H, д. д, $J = 14.0, J = 7.0, NCH(CH_3)_2$); 1.65 (6H, т, $J = 7.0, NCH(CH_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.3 (C-2); 151.6 (C-4); 148.8 (C-10a); 144.2 (C-9a); 129.9 (C-8); 126.9 (C-3); 126.2 (C-5a); 124.0 (C-7); 116.4 (C-9); 112.4 (C-6); 48.0 ($NCH(CH_3)_2$); 19.8 ($NCH(CH_3)_2$). Найдено, %: C 55.42; H 4.65; N 19.90. $C_{13}H_{12}N_4O_3 \cdot 0.5H_2O$. Вычислено, %: C 55.51; H 4.66; N 19.92.

1-Метил-3-нитро-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (4b). Выход 36%, желтый порошок, т. пл. 294–297 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 (C=O), 1532, 1337 (NO_2), 1294 (C–F). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.71 (1H, с, H-2); 8.35 (1H, д. д, $J = 10.1, J = 7.7, H-6$); 7.96 (1H, д. д, $J = 10.2, J = 7.7, H-9$); 3.99 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 151.2 (C-2); 148.8 (C-4); 148.6 (д. д, $J = 242.8, J = 15.6, C-7$); 146.7 (C-10a); 146.2 (д. д, $J = 217.9, J = 15.5, C-8$); 137.4 (д. д, $J = 11.5, J = 1.6, C-9a$); 125.7 (д. д, $J = 11.8, J = 1.7, C-5a$); 122.8 (C-3); 107.0 (д, $J = 20.6, C-6$); 103.5 (д, $J = 24.5, C-9$); 30.6 (NCH_3). Найдено, %: C 46.90; H 2.30; N 19.90. $C_{11}H_5F_2N_4O_3$. Вычислено, %: C 47.15; H 2.16; N 20.00.

10-Метил-3-нитро-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (8b). Выход 34%, желтый порошок, т. пл. 289–291 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 (C=O), 1569, 1346 (NO_2), 1346 (C–F). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.23 (1H, с, H-2); 8.54 (1H, д. д, $J = 10.0, J = 7.4, H-6$); 8.26 (1H, д. д, $J = 10.2, J = 7.3, H-9$); 3.90 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 155.9 (C-2); 151.3 (C-4); 150.2 (C-10a); 148.1 (д. д, $J = 246.0, J = 10.8, C-7$); 146.5 (д. д, $J = 237.2, J = 14.6, C-8$); 128.2 (д. д, $J = 11.5, J = 1.6, C-9a$); 126.4 (C-3); 121.1 (д. д, $J = 11.6, J = 1.7, C-5a$); 105.2 (д, $J = 24.7, C-6$); 101.3 (д, $J = 24.6, C-9$); 29.6 (NCH_3). Найдено, %: C 47.00; H 2.25; N 19.70. $C_{11}H_5F_2N_4O_3$. Вычислено, %: C 47.15; H 2.16; N 20.00.

3-Нитро-7,8-дифтор-1-этилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (5b). Выход 29%, желтый порошок, т. пл. 280–283 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1734 (C=O), 1574, 1338 (NO_2), 1284 (C–F). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.70 (1H, с, H-2); 8.34 (1H, д. д, $J = 10.2, J = 7.7, H-6$); 7.96 (1H, д. д, $J = 10.4, J = 7.3, H-9$); 4.47 (2H, к, $J = 7.1, NCH_2CH_3$); 1.50 (3H, т, $J = 7.1, NCH_2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 151.7 (C-2); 149.1 (д. д, $J = 236.6, J = 14.9, C-7$); 148.3 (C-4); 146.8 (д. д, $J = 236.5, J = 14.8, C-8$); 146.6 (C-10a); 137.9 (д. д, $J = 11.6, J = 1.5, C-9a$); 126.1 (д. д, $J = 11.6, J = 1.7, C-5a$); 123.7 (C-3); 107.4 (д, $J = 20.7, C-6$); 104.0 (д, $J = 24.2, C-9$); 31.1 (NCH_2CH_3); 14.3 (NCH_2CH_3). Найдено, %: C 48.87; H 2.60; N 19.01. $C_{12}H_8F_2N_4O_3$. Вычислено, %: C 48.99; H 2.74; N 19.04.

3-Нитро-7,8-дифтор-10-этилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (9b). Выход 28%, желтый порошок, т. пл. 269–272 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 (C=O), 1565, 1366 (NO_2), 1319 (C–F). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц):

9.21 (1H, с, Н-2); 8.51 (1H, д, д, $J = 10.0$, $J = 7.4$, Н-6); 8.31 (1H, д, д, $J = 10.2$, $J = 7.3$, Н-9); 4.47 (2H, к, $J = 7.2$, NCH_2CH_3); 1.41 (3H, т, $J = 7.2$, NCH_2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 155.9 (C-2); 151.3 (C-4); 149.6 (C-10a); 149.0 (д, д, $J = 245.6$, $J = 14.5$, C-7); 146.5 (д, д, $J = 245.5$, $J = 14.6$, C-8); 127.3 (д, д, $J = 11.7$, $J = 1.5$, C-9a); 126.4 (C-3); 121.2 (д, д, $J = 11.6$, $J = 1.7$, C-5a); 105.3 (д, $J = 24.7$, C-6); 101.2 (д, $J = 24.6$, C-9); 38.4 (NCH_2CH_3); 13.2 (NCH_2CH_3). Найдено, %: С 47.54; Н 2.86; N 18.20. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 47.53; Н 2.99; N 18.48.

3-Нитро-1-пропил-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (6b). Выход 32%, желтый порошок, т. пл. 209–212 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1708 (C=O), 1567, 1365 (NO_2), 1321 (C–F). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.69 (1H, с, Н-2); 8.32 (1H, д, д, $J = 10.1$, $J = 7.7$, Н-6); 7.95 (1H, д, д, $J = 10.9$, $J = 7.4$, Н-9); 4.39 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.98–1.93 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0.98 (3H, т, $J = 7.4$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 151.2 (C-2); 148.7 (д, д, $J = 221.8$, $J = 14.6$, C-7); 147.9 (C-4); 146.2 (д, д, $J = 220.6$, $J = 15.1$, C-8); 146.2 (C-10a); 137.4 (д, д, $J = 11.6$, $J = 1.2$, C-9a); 125.6 (д, д, $J = 11.6$, $J = 1.3$, C-5a); 123.1 (C-3); 107.1 (д, $J = 20.8$, C-6); 103.5 (д, $J = 24.1$, C-9); 53.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 21.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 10.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 49.08; Н 3.36; N 17.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 49.22; Н 3.49; N 17.66.

3-Нитро-10-пропил-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (10b). Выход 30%, желтый порошок, т. пл. 217–220 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1712 (C=O), 1523, 1336 (NO_2), 1282 (C–F). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.20 (1H, с, Н-2); 8.49 (1H, д, д, $J = 9.7$, $J = 7.5$, Н-6); 8.33 (1H, д, д, $J = 10.3$, $J = 7.3$, Н-9); 4.39 (2H, т, $J = 7.1$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.89–1.84 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0.95 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 155.8 (C-2); 151.3 (C-4); 149.9 (C-10a); 149.1 (д, д, $J = 231.6$, $J = 14.5$, C-7); 146.5 (д, д, $J = 243.6$, $J = 14.6$, C-8); 127.6 (д, д, $J = 11.7$, $J = 1.0$, C-9a); 126.5 (C-3); 121.2 (д, д, $J = 11.6$, $J = 1.5$, C-5a); 105.3 (д, $J = 24.7$, C-6); 101.3 (д, $J = 24.6$, C-9); 44.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 21.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 10.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 50.55; Н 3.23; N 17.97. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 50.66; Н 3.27; N 18.18.

1-Изопропил-3-нитро-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (7b). Выход 27%, желтый порошок, т. пл. 209–212 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1708 (C=O), 1567, 1365 (NO_2), 1321 (C–F). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.43 (1H, с, Н-2); 8.29 (1H, д, д, $J = 10.2$, $J = 7.6$, Н-6); 7.91 (1H, д, д, $J = 10.9$, $J = 7.4$, Н-9); 5.22–5.27 (1H, м, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 1.63 (6H, д, $J = 6.8$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 150.9 (C-2); 148.7 (д, д, $J = 240.4$, $J = 14.6$, C-7); 146.3 (C-4); 145.9 (д, д, $J = 224.3$, $J = 15.0$, C-8); 144.3 (C-10a); 137.3 (д, д, $J = 11.5$, $J = 1.1$, C-9a); 125.5 (д, д, $J = 11.8$, $J = 1.2$, C-5a); 123.6 (C-3); 106.8 (д, $J = 20.7$, C-6); 103.5 (д, $J = 24.5$, C-9); 53.4 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 20.2 (д, $J = 6.8$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Найдено, %: С 50.82; Н 3.58; N 17.97. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 50.66; Н 3.27; N 18.18.

10-Изопропил-3-нитро-7,8-дифторпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (11b). Выход 25%, желтый порошок, т. пл. 217–220 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1712 (C=O),

1523, 1336 (NO_2), 1282 (C–F). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.37 (1H, с, Н-2); 8.74 (1H, д, д, $J = 8.4$, $J = 7.5$, Н-6); 8.54 (1H, д, д, $J = 10.3$, $J = 7.3$, Н-9); 5.57–5.52 (1H, м, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 1.83 (6H, д, $J = 6.6$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 155.2 (C-2); 151.3 (C-4); 149.6 (C-10a); 149.0 (д, д, $J = 246.0$, $J = 14.5$, C-7); 146.5 (д, д, $J = 248.5$, $J = 14.5$, C-8); 126.6 (C-3); 126.5 (д, д, $J = 11.2$, $J = 1.4$, C-9a); 121.7 (д, д, $J = 11.5$, $J = 1.6$, C-5a); 105.4 (д, $J = 24.7$, C-6); 101.9 (д, $J = 24.9$, C-9); 48.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 19.6 (д, $J = 6.6$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Найдено, %: С 50.87; Н 3.43; N 17.90. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 50.66; Н 3.27; N 18.18.

1-Метил-3-нитро-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (4c). Выход 38%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1709 (C=O), 1529, 1365 (NO_2), 1100 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.68 (1H, с, Н-2); 8.50 (1H, с, Н-6); 8.04 (1H, с, Н-9); 3.98 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.1 (C-2); 149.1 (C-4); 147.1 (C-10a); 141.0 (C-9a); 129.6 (C-8); 128.6 (C-7); 125.5 (C-3); 123.1 (C-5a); 120.1 (C-6); 116.0 (C-9); 30.6 (NCH_3). Найдено, %: С 40.10; Н 2.30; N 16.88. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 39.90; Н 2.44; N 16.92.

10-Метил-3-нитро-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (8c). Выход 32%, желтый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1707 (C=O), 1553, 1340 (NO_2), 1094 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.21 (1H, с, Н-2); 8.68 (1H, с, Н-6); 8.33 (1H, с, Н-9); 3.91 (3H, с, NCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 156.0 (C-2); 151.2 (C-4); 150.1 (C-10a); 131.6 (C-9a); 129.9 (C-8); 127.0 (C-7); 126.5 (C-3); 125.0 (C-5a); 117.1 (C-6); 113.6 (C-9); 29.5 (NCH_3). Найдено, %: С 42.29; Н 1.90; N 17.91. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 42.20; Н 1.93; N 17.89.

3-Нитро-7,8-дихлор-1-этилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (5c). Выход 32%, желтый порошок, т. пл. 287–290 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1698 (C=O), 1554, 1330 (NO_2), 1086 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.70 (1H, с, Н-2); 8.45 (1H, с, Н-6); 8.09 (1H, с, Н-9); 4.38 (2H, к, $J = 5.8$, NCH_2CH_3); 1.93 (3H, т, $J = 5.8$, NCH_2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.1 (C-2); 148.1 (C-4); 146.7 (C-10a); 141.1 (C-9a); 129.5 (C-8); 128.4 (C-7); 125.3 (C-3); 123.5 (C-5a); 120.1 (C-6); 115.9 (C-9); 53.9 (NCH_2CH_3); 21.3 (NCH_2CH_3). Найдено, %: С 43.89; Н 2.35; N 16.90. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 44.06; Н 2.47; N 17.13.

3-Нитро-7,8-дихлор-10-этилпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (9c). Выход 30%, желтый порошок, т. пл. 273–276 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1712 (C=O), 1521, 1348 (NO_2), 1087 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.71 (1H, с, Н-2); 8.45 (1H, с, Н-6); 8.09 (1H, с, Н-9); 4.48 (2H, к, $J = 7.1$, NCH_2CH_3); 1.51 (3H, т, $J = 7.1$, NCH_2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.6 (C-2); 148.6 (C-4); 146.9 (C-10a); 141.6 (C-9a); 129.9 (C-8); 128.9 (C-7); 125.7 (C-3); 123.9 (C-5a); 120.6 (C-6); 116.4 (C-9); 48.6 (NCH_2CH_3); 14.3 (NCH_2CH_3). Найдено, %: С 44.29; Н 2.59; N 16.85. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 44.06; Н 2.47; N 17.13.

3-Нитро-1-пропил-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-он (6c). Выход 34%, желтый порошок, т. пл. 259–262 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1712 (C=O), 1519, 1342 (NO_2), 1099 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц):

9.70 (1H, с, Н-2); 8.45 (1H, с, Н-6); 8.09 (1H, с, Н-9); 4.38 (2H, т, $J = 5.8$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.95–1.89 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0.97 (3H, т, $J = 7.4$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.1 (C-2); 148.1 (C-4); 146.7 (C-10a); 141.1 (C-9a); 129.5 (C-8); 128.4 (C-7); 125.3 (C-3); 123.5 (C-5a); 120.1 (C-6); 115.9 (C-9); 53.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 21.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 10.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 45.60; Н 3.02; N 16.35. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 45.77; Н 2.95; N 16.42.

3-Нитро-10-пропил-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]-бензимидазол-4-он (10с). Выход 29%, желтый порошок, т. пл. 203–206 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 (C=O), 1553, 1340 (NO_2), 1102 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.21 (1H, с, Н-2); 8.63 (1H, с, Н-6); 8.45 (1H, с, Н-9); 4.38 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.87–1.81 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0.93 (3H, т, $J = 7.4$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 156.1 (C-2); 151.4 (C-4); 149.9 (C-10a); 131.0 (C-9a); 129.9 (C-8); 127.0 (C-7); 126.4 (C-3); 125.1 (C-5a); 117.2 (C-6); 113.5 (C-9); 44.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 21.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 10.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 45.68; Н 3.03; N 16.25. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 45.77; Н 2.95; N 16.42.

1-Изопропил-3-нитро-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]-бензимидазол-4-он (7с). Выход 31%, желтый порошок, т. пл. 274–276 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1703 (C=O), 1530, 1344 (NO_2), 1101 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.49 (1H, с, Н-2); 8.50 (1H, с, Н-6); 8.12 (1H, с, Н-9); 5.29–5.24 (1H, м, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 1.63 (6H, д, $J = 6.8$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 150.9 (C-2); 146.5 (C-4); 144.7 (C-10a); 141.1 (C-9a); 129.5 (C-8); 128.5 (C-7); 125.3 (C-3); 124.0 (C-5a); 120.1 (C-6); 116.1 (C-9); 55.4 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 20.3 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Найдено, %: С 45.63; Н 2.86; N 16.20. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 45.77; Н 2.95; N 16.42.

10-Изопропил-3-нитро-7,8-дихлорпиримидо[1,2-а]-бензимидазол-4-он (11с). Выход 28%, желтый порошок, т. пл. 266–269 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1704 (C=O), 1553, 1340 (NO_2), 1082 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.21 (1H, с, Н-2); 8.68 (1H, с, Н-6); 8.45 (1H, с, Н-9); 5.32–5.27 (1H, м, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 1.67 (6H, д, $J = 6.9$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.7 (C-2); 151.4 (C-4); 149.5 (C-10a); 130.0 (C-9a); 129.8 (C-8); 126.9 (C-7); 126.4 (C-3); 125.5 (C-5a); 117.3 (C-6); 114.0 (C-9); 48.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 19.6 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). Найдено, %: С 45.85; Н 3.05; N 16.63. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 45.77; Н 2.95; N 16.42.

Рентгеноструктурное исследование соединения 9а. Кристаллы, пригодные для РСА, получены упариванием из смеси CHCl_3 –ДМФА (9:1). Рентгеноструктурное исследование выполнено на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором (MoK α -излучение, λ 0.71073, 293(2) К). Структура расшифрована прямым методом с использованием пакета программ SHELXL-97.²⁶ Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения 9а депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1517164).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 16-13-00008, 14-13-01301).

Список литературы

- Swan, S. K.; Smith, W. B.; Marbury, T. C.; Schumacher, M.; Dougherty, C.; Mico, B. A.; Villano, S. A. *J. Clin. Pharmacol.* **2007**, *47*, 209.
- Chou, S.; Marousek, G. I. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2006**, *50*, 3470.
- Чупахин, О. Н.; Чарушин, В. Н.; Русинов, В. Л.; Уломский, Е. Н.; Котовская, С. К.; Киселев, О. И.; Деева, Э. Г.; Саватеев, К. В.; Борисов, С. С. Патент РФ 2529487, 2014.
- Dalla Via, L.; Gia, O.; Magno, S. M.; Da Settimo, A.; Marini, A. M.; Primofiore, G.; Da Settimo, F.; Salerno, S. *Farmaco* **2001**, *56*, 159.
- Abdel-monem, A.-h. A. *Arch. Pharm. Res.* **2007**, *30*, 678.
- Da Settimo, A.; Primofiore, G.; Da Settimo, F.; Marini, A. M.; Taliani, S.; Salerno, S.; Dalla Via, L. *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 1091.
- Starcevic, K.; Kralj, M.; Ester, K.; Karminski-Zamola, G. *Heterocycles* **2007**, *71*, 647.
- Vaidyanathan, V. G.; Villalta, P. W.; Sturla, S. J. *Chem. Res. Toxicol.* **2007**, *20*, 913.
- Chiba, T.; Shigeta, S.; Numazaki, Y. *Biol. Pharm. Bull.* **1995**, *18*, 1081.
- Gupta, S. P.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1507.
- Kouadri, Y.; Ouahrani, M. R.; Missaoui, B. E.; Chebrouk, F.; Gherraf, N. *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 3675.
- Ishida, J.; Wang, H.-K.; Oyama, M.; Cosentino, M. L.; Hu, C.-Q.; Lee, K.-H. *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 958.
- Leonard, N. J.; Morrice, A. G.; Sprecker, M. A. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 356.
- Baraldi, P. G.; Tabrizi, M. A.; Gessi, S.; Borea, P. A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 238.
- Bumagin, N. A.; Zelenkovskii, V. M.; Kletskov, A. V.; Petkevich, S. K.; Dikusar, E. A.; Potkin, V. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 68. [*Журн. общ. химии* **2016**, *86*, 75.]
- Bumagin, N. A.; Potkin, V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2016**, *65*, 321. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2016**, 321.]
- Bumagin, N. A. *Catal. Commun.* **2016**, *79*, 17.
- Potkin, V. I.; Bumagin, N. A.; Zelenkovskii, V. M.; Petkevich, S. K.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1782. [*Журн. общ. химии* **2014**, *84*, 1546.]
- Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Kletskov, A. V.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E.; Potkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *49*, 1515. [*Химия гетероцикл. соединений* **2013**, 1633.]
- Potkin, V. I.; Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Lyakhov, A. S.; Rudakov, D. A.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E. *Synthesis* **2012**, *44*, 151.
- Sirko, S. M.; Gorobets, N. Yu.; Musatov, V. I.; Desenko, S. M. *Molecules* **2009**, *14*, 5223.
- Ulomskiy, E. N.; El'tsov, O. S.; Borisov, S. S.; Savateev, K. V.; Voinkov, E. K.; Fedotov, V. V.; Rusinov, V. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 1005. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 1090.]
- Wade, J. J.; Toso, C. B.; Matson, C. J.; Stelzer, V. L. *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 608.
- Ulomskii, E. N.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Rusinov, G. L.; Chernyshev, A. I.; Aleksandrov, G. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 1236. [*Химия гетероцикл. соединений* **1987**, 1543.]
- Межеричкий, В. В.; Олехнович, Е. П.; Лукьянов, С. М.; Дорофеенко, Г. Н. *Ортоэферы в органическом синтезе*; Изд-во Ростов. ун-та, 1976, с. 95.
- <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/download.php>