

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ 1-АЛЛИЛ- И 1-(2-БРОМПРОПИЛ)-2-АМИНО- 3-КАРБОКСИ(КАРБАЛКОКСИ)- МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛИЯ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА

© 2021 г. О. Н. Жуковская, А. С. Морковник*, Г. С. Бородкин

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
e-mail: asmork@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2021 г.

После доработки 22 мая 2021 г.

Принято к печати 7 июня 2021 г.

Синтезированы галогениды 1-аллил(2-бромпропил)-3-карбалкокси(карбокси)метил-2-аминобензимидазолия и их 2-иминобензимидазолиновые формы. Изучена их циклизация в функционализированные производные имидазо[1,2-*a*]бензимидазола, а также некоторые дальнейшие трансформации полученных имидазобензимидазолов с участием реакционноспособных заместителей и активированной метиленовой группы.

Ключевые слова: четвертичные соли бензимидазолия, 2-иминобензимидазолины, циклизация, имидазо[1,2-*a*]бензимидазолы, 2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]бензимидазолы, имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2-оны

DOI: 10.31857/S0044460X21070039

Соли бензимидазолия обладают на удивление разнообразной биологической активностью [1–9], а также способностью, при наличии необходимых структурных предпосылок, циклизироваться, обычно через промежуточное образование основных форм, в трициклические бензимидазолы. Таким путем получают, в частности, различные имидазо[1,2-*a*]бензимидазолы, среди которых обнаружено немало фармакологически активных структур. Некоторые из них рекомендованы к клиническим испытаниям, а 9-диэтиламино-2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]бензимидазол (диабенол) [10], уже успешно прошел их. В плане дальнейшей диверсификации доступных для исследований имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов существенный интерес представляют его производные, содержащие те или иные реакционноспособные либо специфически активирующие трициклическую систему функциональные группы (заместители).

В настоящей работе описан синтез и некоторые трансформации ряда новых, отвечающих указанным критериям, производных имидазо[1,2-*a*]бензимидазола, а также 2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]бензимидазола, основанных на имидазольной циклизации четвертичных солей 1-аллил(2-бромпропил)-2-амино-3-карбалкокси(карбокси)метилбензимидазолия и их 2-иминобензимидазолиновых форм. Данный синтетический подход позволяет существенно расширить ряд имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов, представляющих интерес для проведения их дальнейших трансформаций с сохранением трициклической системы.

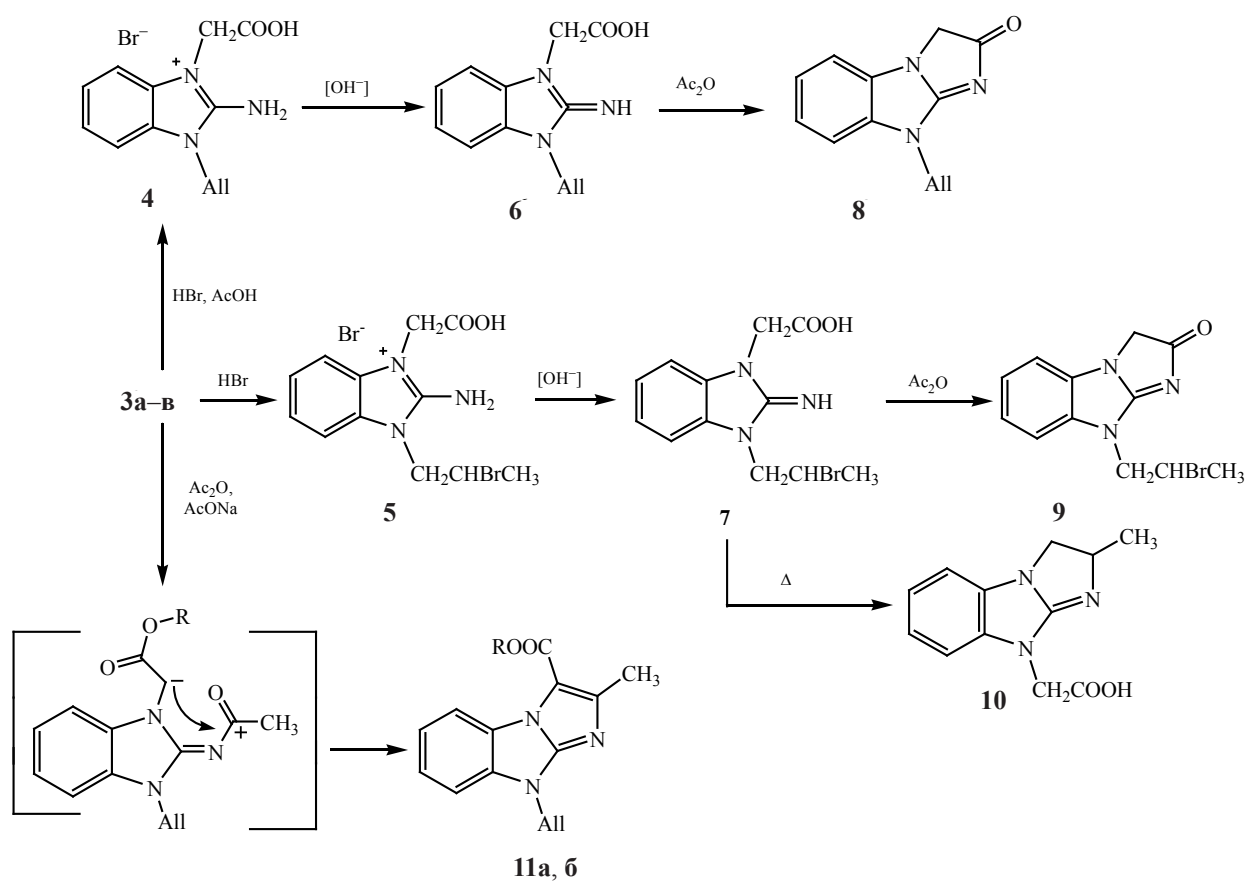
Исходные четвертичные соли, а также их основные 2-иминобензимидазолиновые формы, были получены из 1-аллил-2-аминобензимидазола 1 [11]. Вначале его подвергали кватернизации под

Схема 1.



$X = Br, R = Me$ (**3a**), Et (**3б**); $X = Cl, R = n-Bu$ (**3в**).

Схема 2.



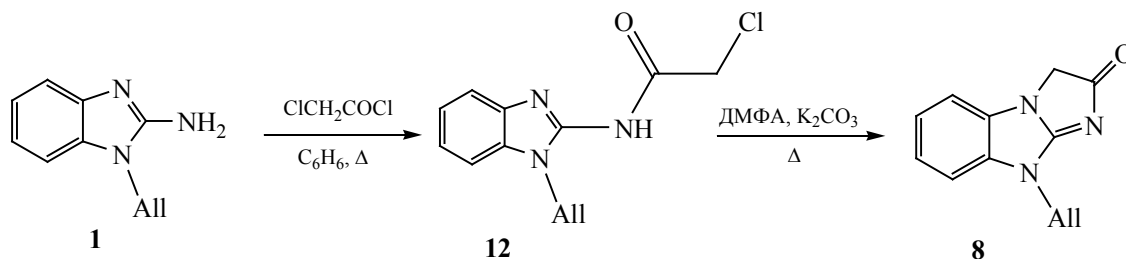
$X = Br, R = Me$ (**3a**), Et (**3б**); $X = Cl, R = n-Bu$ (**3в**); $R = Me$ (**11a**), Et (**11б**).

действием алкилбром(хлор)ацетатов **2a-b** с образованием соответствующих бромидов (хлоридов) **3a-b** с выходами 83–99% (схема 1).

Реакция с бромацетатами протекает легко, при комнатной температуре в ацетоне, и значительно труднее (105–110°C, без растворителя) в случае

хлорацетатов. Получаемые таким путем соли **3a-b** с целью расширения ряда циклизуемых структур предварительно подвергали некоторым превращениям. Они включали O-деалкилирование солей либо само по себе при действии кипящей смеси 48%-ной HBr и ледяной уксусной кислоты (1:4, по объему), либо с одновременно протекающим при-

Схема 3.



соединением HBr по аллильной группе (по правилу Марковникова) при кипячении растворов солей в 48%-ной HBr. Продуктами этих реакций, образующимися с выходами около 87–90%, являются четвертичная соль **4** и ее 2-бромпропилный аналог **5**. Действием водного аммиака эти соли были превращены в соответствующие 2-иминобензимидазолиновые формы **6** и **7** (схема 2). 2-Бромпропилсодержащие субстраты **5** и **7** интересны в том отношении, что имеющаяся в них бромпропильная группа при подходящих условиях может служить альтернативным реакционным центром по отношению к карбалкокси(карбоксии)метильной группе, тоже участвуя в построении дополнительного имидазольного цикла, а также (при ее сохранении в условиях циклизации) в различных трансформациях с модификацией указанного галогеналкильного заместителя.

Имины **6** и **7**, подобно их N-фенацильным аналогам [12], легко циклизуются под действием уксусного ангидрида (3–5 мин, кипячение) с образованием N⁹-аллил-(2-бромпропил)имидазо[1,2-а]-бензимидазол-2-онов **8** и **9** с выходом 76–78% (схема 2).

2-Бромпропилсодержащий имин **7**, действительно, способен и к альтернативной имидазольной циклизации по механизму внутримолекулярного S_N2-алкилирования 2-бромпропильной группой аналогично N-фенацилсодержащим аналогам [13]. В этом случае циклизация протекает в отсутствие Ac₂O и в довольно жестких условиях (расплав соединения **7**, 215–220°C, 3.5 ч), что можно объяснить стерической жесткостью переходного состояния алкилирования, препятствующей достижению оптимального для S_N2-процессов, либо достаточно близкого к нему угла нуклеофильной атаки. Продуктом циклизации является 2,3-диги-

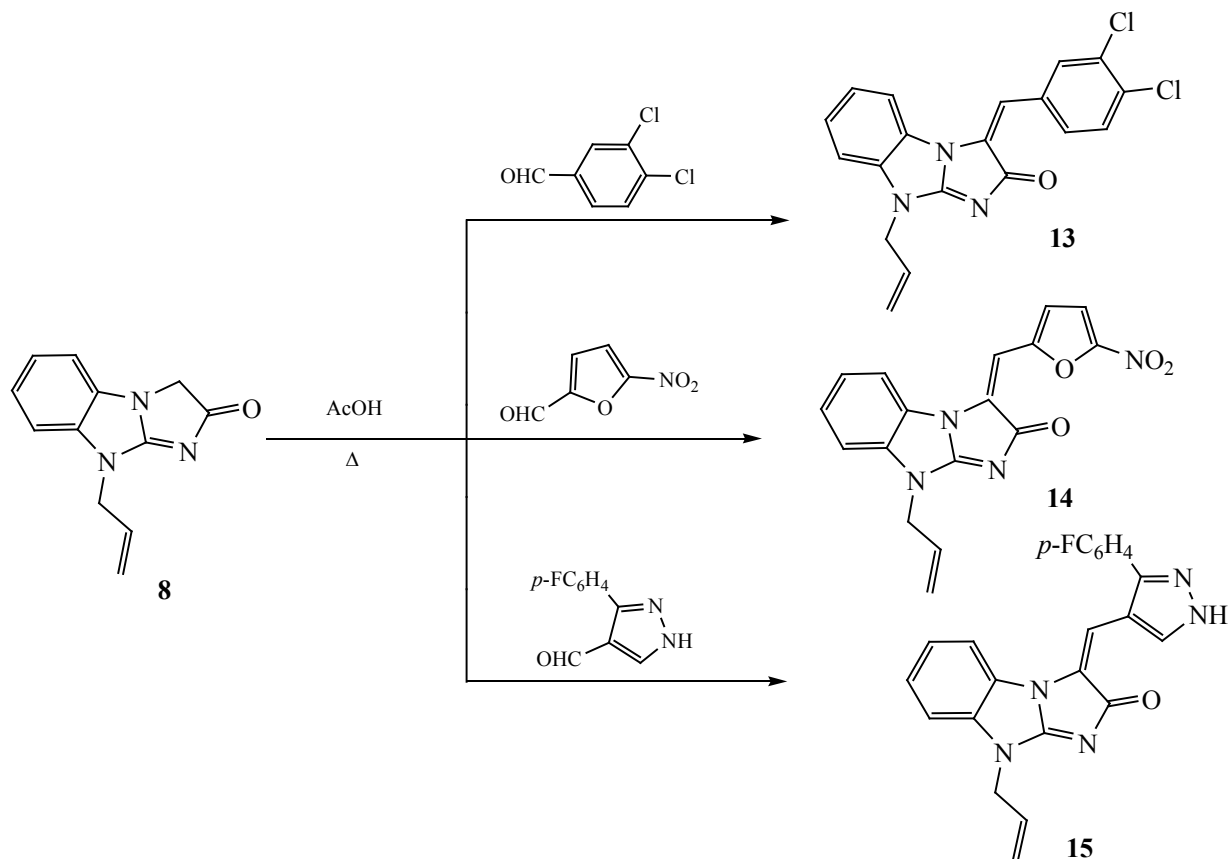
дроимидазобензимидазол-9-илуксусная кислота **10** (выход 60%).

Для структур **3а–в** возможен еще один путь построения имидазо[1,2-а]бензимидазольного трицикла, предполагающий предварительное N-ацилирование отвечающих этим структурам 2-иминобензимидазолиновых форм, – точно также, как и для N-фенацилсодержащих аналогов этих иминов [12]. Такая циклизация основана на взаимодействии активированной метиленовой группы СО-группой ацилиминового фрагмента. Реакция объединяет стадии генерирования 2-иминоформ, N-ацилирования и циклизации в составе одnoreакторного процесса [13]. Таким образом реагируют соли **3а, б** при нагревании в среде уксусного ангидрида в присутствии безводного ацетата натрия (5 ч). При этом образуются функционализированные аллилсодержащие имидазобензимидазолы **11а, б** выходами 78 и 85% соответственно (схема 2).

Имидазобензимидазолон **8**, как и другие имидазобензимидазолы [14], может быть получен термической циклизацией соответствующего 2-хлорацетиламинобензимидазола **12** в среде ДМФА в присутствии K₂CO₃ (схема 3). Однако в этом случае выход конечного продукта существенно ниже (42%).

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Так, в ИК спектрах солей **3–5** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний групп C=O (1760–1765) и NH₂ (3170 и 3220 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H этих солей наряду с сигналами четырех протонов ароматического ядра присутствуют весьма характерные сигналы аллильной (либо 2-бромпропильной) группы, а также синглеты первичной аминогруппы (9.04–9.45 м. д.), а в случае солей **3**

Схема 4.



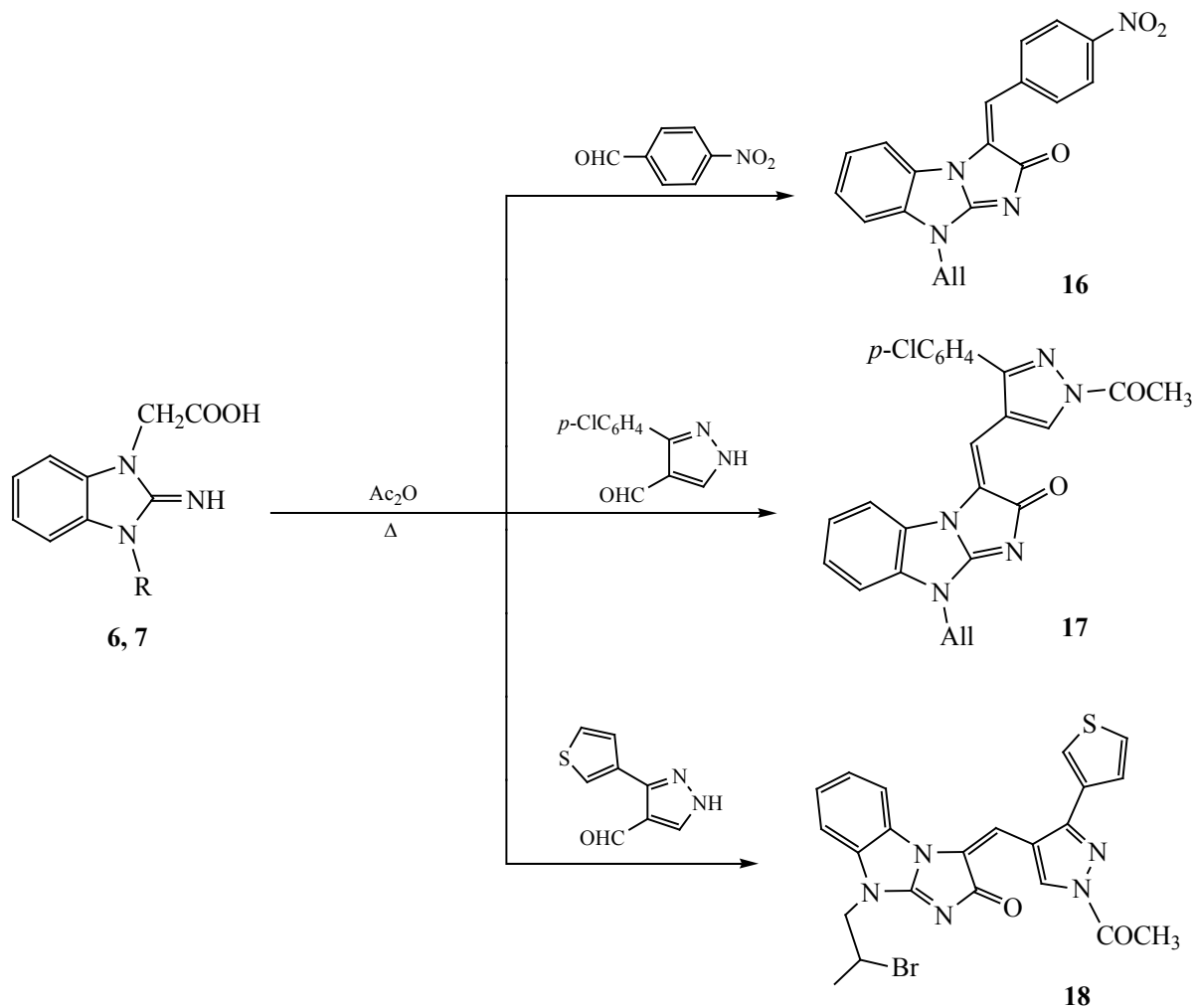
еще и сигналы алкоксигрупп в области 0.85–4.2 м. д. Спектры иминов **6** и **7** по числу и мультиплетности сигналов аналогичны спектрам солей **4**, **5**. В спектрах ЯМР ^1H имидазобензимидазолонов **8** и **9** трициклический каркас представлен сигналами с химическими сдвигами, близкими к таковым для родоначальника ряда, незамещенного 2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2-она [15]. В спектрах ЯМР ^1H дигидропроизводного **10** присутствует сигнал циклической метиленовой группы в виде двух однопротонных триплетов при 3.46 и 4.05 м. д. В ИК спектрах имидазобензимидазолонов **11a**, **6** присутствуют полосы валентных колебаний СО-группы при 1700–1705 см^{-1} , а также одинарных связей С–О в области около 1100 см^{-1} . Кроме того, имеются также полосы связей С=С и С=N трициклического ядра в областях 1455–1595 и 1600–1615 см^{-1} соответственно. В их спектрах ЯМР ^1H наряду с другими ожидаемыми сигналами присутствуют синглеты метильной группы в поло-

жении 2 трицикла (2.62 и 2.63 м. д.) и мультиплеты аллильной группы при 4.8 (NCH_2), 5.2 ($=\text{CH}_2$) и 5.9–6.0 м. д. ($\text{CH}=\text{}$).

ИК спектры соединений **9** и **10** содержат полосы поглощения карбонильной группы в области 1710 и 1750 см^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H присутствуют, в частности, сигналы протонов бромпропильной и аллильной групп, а также циклической метиленовой группы при 4.36 м. д.

По сравнению с уже известными производными пиримидо[1,6-*b*][1,2,4]триазепин-5-онов [16] и пиримидо[5,4-*e*][1,2,4]триазин-5,7-дионон [17] активность метиленовой группы в соединениях **9** и **10** понижена. Так, они не реагируют с диметилацеталем диметилформамида при кипячении реакционной смеси в диметилформамиде. В то же время с более реакционноспособными агентами, альдегидами (4-нитробензальдегидом, 3,4-дихлорбензальдегидом, 5-нитрофурфуролом и пиразол-4-альдегидом), реакция по метиленовой

Схема 5.



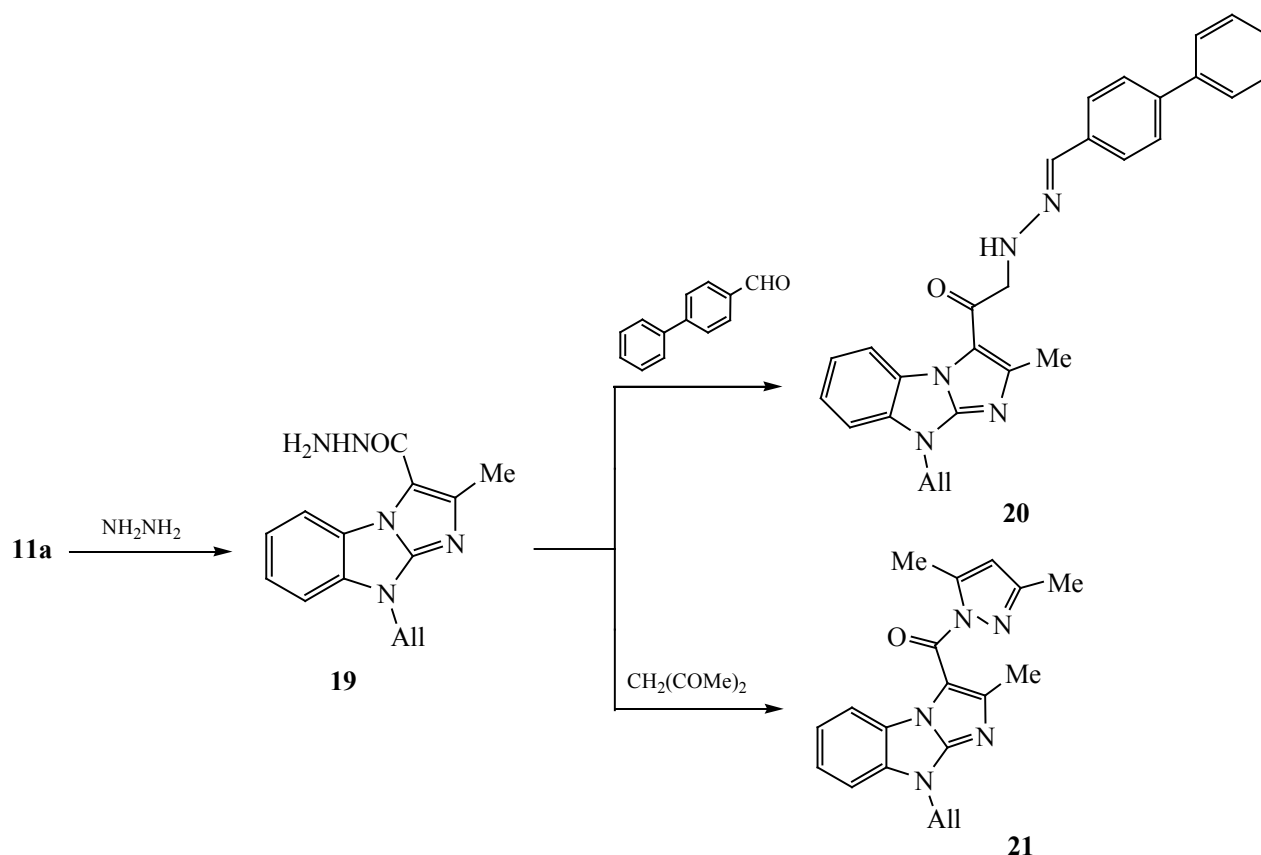
$\text{R} = \text{All}$ (6); $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ (7).

группе протекает достаточно легко при кипячении в уксусной кислоте в течение 0.5 ч. В результате образуются 3-арилиден-9R-2-оксоимидазо[1,2-а]-бензимидазолы **14–16** (схема 4). Их можно получить и непосредственно из иминов **6** и **7** (схема 5), объединив стадии циклизации и конденсации по Кнёвенагелю в одnoreакторный процесс, нагревая смесь имина с альдегидом в среде уксусного ангидрида. В случае пиразол-4-карбальдегидов реакция сопровождается N-ацетилированием пиразольного цикла с образованием соединений **18** и **19**.

Алкоксигруппа в эфирах **11a**, **6** довольно инертна по отношению к нуклеофильному замещению.

Ее не удастся заместить аминогруппой при действии аммиака, как на холоду, так и при нагревании. Не реагирует она и с пиперидином и морфолином, даже в отсутствие растворителя и при кипячении реакционных смесей. Инертность данной группы можно связать со значительным снижением ее электрофильности, обусловленным энергичным электронодонорным [18] влиянием соседнего имидазобензимидазол-3-ильного заместителя. В то же время с более нуклеофильным гидразингидратом реакция протекает достаточно легко, приводя к образованию гидразида **19** с выходом 54% (схема 6). Структура полученного гидразида подтверждается данными ИК спектроскопии. В спектре присут-

Схема 6.



ствуют полосы валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ (1648 см^{-1}) и NH_2 в области $3323\text{--}3264\text{ см}^{-1}$). В спектре ЯМР ^1H эти группы проявляются в виде двух- и однопротонных синглетов при 4.50 и 8.96 м. д. соответственно.

Полученный гидразид **19** при кипячении в спирте с формиларенами легко образует потенциально биологически активные гидразоны типа **20**. В спектре ЯМР ^1H гидразона **20** соединений наряду с другими сигналами присутствуют синглеты протона альдиминовой группы при 8.09 м. д. и NH -группы при 11.34 м. д.

Поскольку пиразольный цикл в составе сложных структур в фармакологическом отношении весьма привлекателен [19–21], гидразид **19** был использован в качестве предшественника для построения на основе его гидразинового остатка пиразольного цикла. Достаточно успешно это удается сделать, используя в качестве циклизующего реагента 2,4-пентандион, при реакции с которым

наблюдается образование пиразол-1-ил производного **21** (схема 6). В его ИК спектре отсутствуют присущие гидразиду **19** характеристические полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям карбогидразидного фрагмента CONHNH_2 . В спектре ЯМР ^1H помимо других ожидаемых сигналов наблюдаются трехпротонные синглеты метильных групп при 2.10, 2.19 м. д. и однопротонный синглет протона в положении 4 пиразольного цикла при 6.25 м. д.

Таким образом, галогениды 1-аллил(2-бромпропил)-3-(карбокси)алкоксикарбонилметил-2-аминобензимидазолия и их 2-иминобензимидазолиновые формы при взаимодействии с рядом циклизующих агентов являются удобными предшественниками для синтеза производных имидазо[1,2-*a*]бензимидазола, содержащих либо легко трансформируемые боковые группы, либо входящую в состав имидазо[1,2-*a*]бензимидазольного трицикла реакциюноспособную метиленовую группу. Такие соединения представляют, в част-

ности, интерес для получения привлекательных в фармакологическом отношении гетарилированных имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR в твердой фазе в суспензии с вазелиновым маслом. Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометрах Varian Unity 300 (300 МГц) для соединений **3a**, **12–19** в растворе ДМСО- d_6 и Bruker Avance 600 N (600 МГц) для соединений **8**, **9**, **11a**, **б** в CDCl_3 , для остальных – в ДМСО- d_6 . Температуры плавления определяли на приборе Fisher Johns Melting Point Apparatus. Элементный анализ проводили классическим методом микроанализа. Контроль за ходом реакции и индивидуальность синтезированных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии (пластины с Al_2O_3 III степени активности, элюент – CHCl_3 , проявление парами иода во влажной камере).

Все использованные в работе реагенты коммерчески доступны.

Синтез бромидов бензимидазолия 3a, б (общая методика). К раствору амина **1** (10 ммоль) в 30 мл ацетона прибавляли 12 ммоль метилового или этилового эфира монобромуксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали до начала образования белого осадка и оставляли при комнатной температуре на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили.

Бромид 2-амино-3-(2-метокси-2-оксоэтил)-1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-бензимидазол-3-илия (3a). Выход 3.2 г (98.1%), т. пл. 237–238°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3215, 3170 (NH_2), 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1675 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1475 ($\text{C}=\text{C}$), 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.8 с (3H, OMe), 4.92 д (2H, CH_2 , J 5.3 Гц), 5.12–5.30 м (4H, $=\text{CH}_2$, CH_2CO), 5.95–6.02 м (1H, CH), 7.23–7.63 м (4H_{Ar}), 9.08 с (2H, NH_2). Найдено, %: C 48.07; H 4.74; Br 24.35; N 13.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 47.86; H 4.94; Br 24.50; N 12.88.

Бромид 2-амино-3-(2-этокси-2-оксоэтил)-1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-бензимидазол-3-илия (3б). Выход 1.7 г (100%), т. пл. 234–235°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3220, 3175 (NH_2), 1765 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1480 ($\text{C}=\text{C}$), 1235 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23 т (3H, Me, J 7.1 Гц),

4.19 к (2H, OCH_2 , J 7.1 Гц), 4.92 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 5.0 Гц), 5.09 д. д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, J 17.2 Гц), 5.24 с (2H, CH_2CO), 5.24 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $=\text{CH}_2$, J 9.3 Гц), 5.94 д. д. д (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 9.3, 4.9 Гц), 7.29–7.40 м (2H, $\text{H}^{6,7}$), 7.54 д. д (1H, $\text{H}^{5(8)}$, J 6.4, 2.4 Гц), 7.62 д. д (1H, $\text{H}^{8(5)}$, J 6.4, 2.4 Гц), 9.07 с (2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.91, 44.16, 44.49, 61.74, 110.51, 110.56, 117.54, 123.74, 123.87, 129.16, 129.70, 130.30, 150.03, 166.52. Найдено, %: C 49.22; H 5.12; Br 23.34; N 12.48. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 49.43; H 5.33; Br 23.49; N 12.35.

Хлорид 2-амино-3-(2-бутоксис-2-оксоэтил)-1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-бензимидазол-3-илия (3в). Смесь 0.87 г (5 ммоль) амина **1** и 2 мл бутилового эфира монохлоруксусной кислоты нагревали при 105–110°C в течение 15 мин. Полученный плав охлаждали до 30–35°C и обрабатывали ацетоном (15 мл). Осадок отфильтровывали, промывали многократно ацетоном для удаления избытка эфира монохлоруксусной кислоты. Выход четвертичной соли **3в** 1.35 г (83.3%). Хлорид перекристаллизовывали из 25 мл ацетонитрила с несколькими каплями воды, которую прибавляли в кипящую суспензию соли в ацетонитриле до растворения осадка, затем сушили при 100–105°C, т. пл. 240–241°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3215, 3170 (NH_2), 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1665 ($\text{C}=\text{N}$), 1605, 1480 ($\text{C}=\text{C}$), 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.85 т (3H, Me, J 7.4 Гц), 1.29 секстет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, J 7.7 Гц), 1.55 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, J 7.5 Гц), 4.12 т (2H, OCH_2 , J 6.5 Гц), 4.97 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 4.9 Гц), 5.12 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, J 17.2 Гц), 5.23 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, J 11.2 Гц), 5.93 д. д. д (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 11.2, 4.9 Гц), 7.37–7.28 м (2H, $\text{H}^{6,7}$), 7.52 д. д (1H, $\text{H}^{5(8)}$, J 6.5, 2.4 Гц), 7.57 д. д (1H, $\text{H}^{8(5)}$, J 6.4, 2.5 Гц), 9.49 с (2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.39, 18.35, 29.94, 44.22, 44.49, 65.23, 110.38, 110.50, 117.61, 123.64, 123.77, 129.26, 129.79, 130.43, 150.19, 166.63. Найдено, %: C 59.08; H 7.05; Cl 10.80; N 12.85. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 59.30; H 6.85; Cl 10.95; N 12.98.

Бромид 2-амино-3-(карбоксиметил)-1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-бензимидазолия (4). Смесь 1.63 г (5 ммоль) бромид **3a**, 10 мл уксусной кислоты и 2.5 мл 48%-ной HBr (т. кип. 128°C.) кипятили 1 ч. На следующий день осадок бромид **4** отфильтровывали, тщательно отмывали от кислоты ацетоном и сушили на воздухе. Выход 1.47 г (90%),

т. пл. 258–259°C (EtOH, 1 г/30 мл). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3265, 3200 (NH_2), 3125 (OH), 1765 (C=O), 1670 (C=N), 1600 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.92 д (2H, NCH_2 , J 4.9 Гц), 5.12 с (2H, $\text{CH}_2^{\text{cycl}}$), 5.12 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $=\text{CH}_2$, J 17.0 Гц), 5.24 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $=\text{CH}_2$, J 10.4 Гц), 5.93 м (1H, CH= , J 5.4, 10.4, 17.0 Гц), 7.29–7.34 м (2H, H_{Ar}), 7.51–7.55 м (1H, H_{Ar}), 7.58–7.62 м (1H, H_{Ar}), 9.05 с (2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 39.50, 44.25, 44.51, 110.47, 110.54, 117.71, 123.73, 123.77, 129.17, 129.85, 130.35, 150.0, 167.79. Найдено, %: C 46.08; H 4.74; Br 25.22; N 13.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46.30; H 4.54; Br 25.37; N 13.51.

Бромид 2-амино-1-(2-бромпропил)-3-(карбоксиметил)-1H-бензимидазол-3-илия (5).

Смесь 1.63 г (5 ммоль) бромида **3a** и 20 мл 48%-ной HBr кипятили 8 ч, затем охлаждали. Осадок бромида **5** отфильтровывали, тщательно промывали ацетоном до достижения pH 7 промывной жидкости и сушили. Выход 1.7 г (87%), т. пл. 220–221°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3245, 3190 (NH_2), 3125 (OH), 1750 (C=O), 1675 (C=N), 1600 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.75 д (3H, Me, J 5.6 Гц), 4.53–4.62 м (1H, CHMe), 4.64 д (2H, CH_2CH , J 8.6 Гц), 5.08 д (2H, CH_2CO , J 18.7 Гц), 7.30–7.38 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 7.59 д (1H, $\text{H}^{4(7)}$, J 7.6 Гц), 7.71 д (1H, $\text{H}^{7(4)}$, J 7.7 Гц), 9.11 с (2H, NH_2), 13.5 уш. с. (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.74, 44.19, 46.27, 49.35, 110.41, 111.18, 123.68, 123.81, 129.24, 129.64, 150.20, 167.64. Найдено, %: C 36.62; H 3.73; Br 40.05; N 10.62. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 36.83; H 3.87; Br 40.37; N 10.75.

[2-Имино-3-(проп-2-ен-1-ил)-2,3-дигидро-1H-бензимидазолинил-1-ил]уксусная кислота (6). Растворяли при нагревании 1.25 г (4 ммоль) бромида **5** в 10 мл воды. Раствор подщелачивали 22%-ным раствором аммиака до pH 9–10, фильтровали в горячем виде от механических примесей и охлаждали на ледяной бане. Через 2 ч выпавший осадок соединения **6** отфильтровывали, промывали холодной водой и сушили при 100–105°C. Выход 0.79 г (85%), т. пл. 245–246°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3245 (NH), 3125 (OH), 1750 (C=O), 1675 (C=N), 1600 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.46 уш. с (2H, $\text{NCH}_2\text{CH=CH}_2$), 4.82 уш. с (2H, CH_2CO), 5.13 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $\text{CH}_2=$, J 17.1 Гц), 5.20 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $\text{CH}_2=$, J 9.5 Гц), 5.89 уш. м (1H, CH=CH_2), 7.25 уш. м (2H, H_{Ar}), 7.38

уш. м (1H, H_{Ar}), 7.43 уш. м (1H, H_{Ar}), 8.90 уш. с (1H, OH или $=\text{NH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 44.14, 47.00, 109.99, 110.52, 117.69, 122.90, 123.22, 129.25, 130.56, 130.65, 150.03, 165.71. Найдено, %: C 62.11; H 5.84; N 18.45. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 62.33; H 5.67; N 18.32.

[3-(2-Бромпропил)-2-имино-2,3-дигидро-1H-бензимидазол-1-ил]уксусная кислота (7). К горячему раствору 1.58 г (4 ммоль) бромида **5** в 10 мл воды прибавляли 22%-ный раствор аммиака до pH 9–10 и охлаждали на ледяной бане. Через 2 ч выпавший осадок имина **7** отфильтровывали и промывали холодной водой. Выход 1.08 г (70%), т. пл. 215–216°C (EtOH– H_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3245 (NH), 3125 (OH), 1750 (C=O), 1673 (C=N), 1609 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.62 д (3H, Me, J 6.0 Гц), 3.96–4.08 м (2H, $\text{NCH}_2\text{CHBrMe}$), 4.23 с (2H, NCH_2), 4.44–4.54 м (1H, $\text{NCH}_2\text{CHBrMe}$), 7.15–7.23 м (2H, H_{Ar}), 7.61–7.63 м (1H, H_{Ar}), 7.73–7.76 м (1H, H_{Ar}), 8.63 уш. с (2H, OH, NH). Найдено, %: C 46.09; H 4.73; Br 25.22; N 13.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46.30; H 4.54; Br 25.37; N 13.51.

9-(Проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (8). а. Смесь 0.92 г (4 ммоль) [2-амино-3-(проп-2-ен-1-ил)-2,3-дигидро-1H-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты **6** и 6 мл уксусного ангидрида кипятили 5 мин. При этом вначале происходило растворение исходного соединения, а затем начинал выделяться слегка желтоватый крупнокристаллический осадок. Его отфильтровывали после охлаждения реакционной массы, тщательно промывали от избытка уксусного ангидрида диэтиловым эфиром и сушили. Выход 0.65 г (76%), т. пл. 192–193°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O), 1610, 1555, 1500 (C=C , C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.37 с (2H, $\text{CH}_2^{\text{cycl}}$), 4.72 уш. д (2H, NCH_2 , J 6.7 Гц), 5.32 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $=\text{CH}_2$, J 10.1 Гц), 5.33 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $=\text{CH}_2$, J 17.2 Гц), 5.95 д. д. д (1H, CH=CH_2 , J 17.2, 10.1, 6.7 Гц), 7.14 д (1H, $\text{H}^{5(8)}$, J 7.8 Гц), 7.18 уш. д (1H, $\text{H}^{8(5)}$, J 7.7 Гц), 7.21–7.27 м (2H, $\text{H}^{6,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 46.05, 50.74, 109.06, 110.88, 119.38, 122.37, 123.67, 128.97, 130.27, 132.49, 168.04, 185.36. Найдено, %: C 67.38; H 5.41; N 19.58. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 67.59; H 5.20; N 19.71.

б. Предварительно из амина **1** и хлорацетилхлорида получали 2-хлор-N-[1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-

бензимидазол-2-ил]ацетамид **12**. Для этого к теплomu раствору 5.19 г (30 ммоль) амина **1** [11] и 4.2 мл (30 ммоль) триэтиламина в 100 мл абсолютного бензола при перемешивании прибавляли в течение 30 мин 2.39 мл (30 ммоль) хлорацетилхлорида в 10 мл бензола. Реакционную смесь кипятили 4 ч и охлаждали. Волокнистый осадок амида **12** отфильтровывали и промывали гексаном. Выход амида 3.36 г (50%), т. пл. 161.0–161.5°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3210 (NH), 1623 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.24 с (2H, CCH₂), 4.76 д (2H, NCH₂, *J* 5.1 Гц), 5.07 д (1H, H^{trans}, CH₂=, *J* 17.3 Гц), 5.17 д (1H, H^{cis}, CH₂=, *J* 10.3 Гц), 5.92 д. д (1H, *J* 17.3, 10.3, 5.1 Гц), 7.17–7.26 м (2H, H^{5,6}), 7.33–7.43 м (1H, H⁴⁽⁷⁾), 7.55–7.47 м (1H, H⁷⁽⁴⁾), 12.62 с (1H, NH). Найдено, %: C 57.01; H 5.04; Cl 14.05; N 16.70. C₁₂H₁₂ClN₃O. Вычислено, %: C 57.22; H 4.84; Cl 14.20; N 16.83.

Для проведения циклизации полученный амид **12** (1.0 г, 4 ммоль) растворяли в 10 мл ДМФА, добавляли 1.0 г безводного K₂CO₃. Полученную смесь кипятили в течение 4 ч, затем неорганический осадок отфильтровывали и промывали 2 мл ДМФ. Остаток после упаривания ДМФА при пониженном давлении промывали водой и сушили при 100°C. Выход 0.36 г (42%), т. пл. 190–191°C (*i*-PrOH). Проба смешения с образцом соединения **8**, полученным по способу *a*, плавится без депрессии.

9-(2-Бромпропил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (9). Раствор 0.94 г (3 ммоль) [3-(2-бромпропил)-2-имино-2,3-дигидро-1H-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты **7** в 8 мл уксусного ангидрида кипятили 5 мин, затем охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Выход 0.68 г (78%), т. пл. 175–176°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1725 (C=O), 1635, 1570, 1510 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.77 д (3H, Me, *J* 6.7 Гц), 4.36 д (2H, NCH₂CH, *J* 6.7 Гц), 4.36 д (1H, CH₂^{cycl}, *J* 16.5 Гц), 4.38 д (1H, CH₂^{cycl}, *J* 16.5 Гц), 4.59 секстет (1H, CHBr, *J* 6.9 Гц), 7.11–7.14 м (1H, H⁵⁽⁸⁾), 7.21 т. д (1H, H⁶⁽⁷⁾, *J* 7.5, 1.6 Гц), 7.24 т. д (1H, H⁷⁽⁶⁾, *J* 7.7, 1.5 Гц), 7.35 д. д (1H, H⁸⁽⁵⁾, *J* 7.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 23.46, 44.53, 50.78, 51.56, 109.26, 110.80, 122.57, 123.92, 128.76, 132.81, 168.22, 185.43. Найдено, %: C 48.79; H 4.31; Br 27.01; N 14.16. C₁₂H₁₂N₃O. Вычислено, %: C 49.00; H 4.11; Br 27.16; N 14.29.

(2-Метил-2,3-дигидро-9H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-9-ил)уксусная кислота (10). В откры-

той пробирке нагревали 1.25 г (4 ммоль) 2-иминобензимидазолина **7** при 215–220°C 3.5 ч. После охлаждения плав растирали с 15 мл ацетона. Осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Полученный гидробромид (2-метил-2,3-дигидрокси-9H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-9-ил)уксусной кислоты **10** растворяли в 10 мл 22%-ного раствора аммиака и образовавшийся раствор упаривали досуха. Остаток кристаллизовали из этанола. Выход 60%, т. пл. 265–267°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (C=O), 2200–3500 (OH, N⁺H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.68 д (3H, Me, *J* 6.0 Гц), 3.46–3.66 м (2H, 3-CH₂^{cycl}), 4.6–4.71 м (1H, CH), 5.43 с (2H, NCH₂), 7.20–7.31 м (2H, H^{6,7}), 7.35–7.53 м (2H, H^{5,8}), 9.03 уш. с (1H, OH). Найдено, %: C 62.23; H 5.75; N 18.04. C₁₂H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C 62.33; H 5.67; N 18.17.

Синтез имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбоксилатов 11а, б (общая методика). Смесь 5 ммоль бромида **3а** или **3б**, 2 г безводного ацетата натрия и 15 мл уксусного ангидрида кипятили 5 ч. Реакционную массу охлаждали, выливали в 50 мл воды и после разложения избытка уксусного ангидрида раствор нейтрализовали содой. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом и очищали на хроматографической колонке (*h* 12 см, *d* 2 см) с γ -Al₂O₃, элюент – CHCl₃.

Метилимидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбоксилат (11а). Выход 2.1 г (78%), т. пл. 103–104°C (MeCN). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (C=O), 1615, 1585, 1455 (C=C, C=N), 1100 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.62 с (3H, CMe), 3.94 с (3H, OMe), 4.82 д. т (2H, NCH₂, *J* 5.4, 1.6 Гц), 5.21 д (1H, H^{trans}, CH₂=, *J* 17.1 Гц), 5.24 д (1H, H^{cis}, CH₂=, *J* 10.3 Гц), 5.97 д. д (1H, *J* 17.1, 10.3, 5.4 Гц), 7.18–7.32 м (3H, H_{Ar}), 8.44 д (1H, H⁵, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 16.42, 45.36, 51.11, 109.91, 115.18, 118.18, 121.04, 123.49, 123.67, 125.87, 131.13, 134.73, 149.28, 152.51, 161.43. Найдено, %: C 66.69; H 5.80; N 15.47. C₁₅H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: C 66.90; H 5.61; N 15.60.

Этилимидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбоксилат (11б). Выход 1.2 г (85%). Кристаллизовали из легкокипящего петролейного эфира и сушили при 60°C. Т. пл. 70–72°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1705 (C=O), 1615, 1595, 1455 (C=C, C=N), 1100 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.43 т (3H, CH₂Me, *J* 7.1 Гц), 2.64 с (3H, 2-Me), 4.42 к (2H, OCH₂, *J*

7.1 Гц), 4.82 д (2H, NCH₂, *J* 5.3 Гц), 5.21 д (1H, H^{транс}, CH₂=, *J* 17.2 Гц), 5.24 д (1H, H^{цис}, CH₂=, *J* 9.9 Гц), 5.97 д. д. д (1H, CH, *J* 17.2, 9.9, 5.3 Гц), 7.18–7.30 м (3H, H_{Ar}), 8.49 д (1H, H⁵, *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.60, 16.55, 45.34, 60.10, 109.86, 112.99, 115.27, 118.14, 120.96, 123.42, 125.91, 131.17, 134.75, 149.26, 152.38, 161.08. Найдено, %: C 67.71; H 6.18; N 14.70. C₁₆H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: C 67.83; H 6.05; N 14.83.

Синтез 3-арилиден-2-оксоимидазо[1,2-*a*]бензимидазолонов 13–15 (общая методика). Смесь 2 ммоль 9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-она **8** и 2 ммоль соответствующего альдегида в 3 мл ледяной уксусной кислоте кипятили 30 мин. Выделившийся после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили.

(3E)-3-[(3,4-Дихлорфенил)метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (13). Выход 70%, т. пл. 205–207°C (MeNO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.69 с (2H, NCH₂, *J* 5.1 Гц), 5.26 д (1H, H^{цис}, =CH₂, *J* 9.4 Гц), 5.28 д (1H, H^{транс}, =CH₂, *J* 17.7 Гц), 5.98 д. д. д (1H, *J* 17.7, 9.4, 5.1 Гц), 7.32 с (1H, ArC=CH), 7.18–7.33 м (2H, H^{6,7}), 7.46 д (1H, H⁵⁽⁸⁾, *J* 7.9 Гц), 7.64 д (1H, H^{3'}, *J* 8.5 Гц), 8.00 д (1H, H⁸⁽⁵⁾, *J* 7.4 Гц), 8.29 д. д (1H, H^{2'}, *J* 8.5, 1.7 Гц), 8.68 д (1H, H^{6'}, *J* 1.7 Гц). Найдено, %: C 61.43; H 3.75; Cl 19.02; N 11.22. C₁₉H₁₃Cl₂N₃O. Вычислено, %: C 61.64; H 3.54; Cl 19.15; N 11.35.

(3E)-3-[(5-Нитрофуран-2-ил)метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (14). Выход 50%, т. пл. 217–219°C (ДМФА). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1727 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.72 д (2H, NCH₂, *J* 5.1 Гц), 5.21–5.39 м (2H, CH₂=), 5.99 д. д. д (1H, CH=CH₂, *J* 15.4, 9.9, 4.8 Гц), 7.34–7.26 м (2H, H^{6,7}), 7.71 с (1H, =CH_{Het}), 7.45–7.55 м (1H, H⁵⁽⁸⁾), 7.81 д (1H, H^{3'}, *J* 3.9 Гц), 8.08–8.15 м (1H, H⁸⁽⁵⁾), 8.17 д (1H, H⁴, *J* 3.9 Гц). Найдено, %: C 60.50; H 3.81; N 16.53. C₁₇H₁₂N₄O₄. Вычислено, %: C 60.71; H 3.60; N 16.66.

(3E)-3-[[3-(4-Фторфенил)-1H-пиразол-4-ил]-метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (15). Выход 55%, т. пл. 247–248°C (ДМФА). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.72 д

(2H, NCH₂, *J* 4.6 Гц), 5.24 д (1H, H^{транс}, =CH₂, *J* 16.6 Гц), 5.25 д (1H, H^{цис}, =CH₂, *J* 10.8 Гц), 5.98 д. д. д (1H, CH=CH₂, *J* 16.6, 10.8, 4.6 Гц), 7.09 с (1H, =CH_{Het}), 7.15–7.36 м (3H, H^{6,7} + H⁵⁽⁸⁾), 7.40 т (2H, H^{3',5}, *J* 8.7 Гц), 7.48 д (1H, H⁸⁽⁵⁾, *J* 7.4 Гц), 7.71 д. д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.1, 5.7 Гц), 9.02 с (1H, NH), 13.5 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 68.35; H 4.38; N 18.05. C₂₂H₁₆N₅O. Вычислено, %: C 68.56; H 4.18; F 4.93; N 18.17.

Синтез 3-арилиден-2-оксоимидазо[1,2-*a*]бензимидазолонов 16–18 (общая методика). Смесь 2 ммоль имида **6** или **7** и 2 ммоль соответствующего альдегида в 2 мл уксусного ангидрида кипятили в течение 25 мин, затем охлаждали. Ярко окрашенный осадок арилиденового производного отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили.

3-[(4-Нитрофенил)метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (16). Выход 61%, желто-красные кристаллы, т. пл. 251–252°C (MeNO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.72 д (2H, CH₂, *J* 2.6 Гц), 5.29 д (2H, =CH₂, *J* 6.3 Гц), 5.95–6.02 м (1H, CH=), 7.26–7.50 м (4H, H_{Ar}), 8.04 с (1H, CHC₆H₄) 8.21–8.30 м (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 46.02 (CH₂), 109.98, 111.45, 118.31 (=CC₆H₄), 119.94 (CH₂=), 123.51, 123.81, 124.21, 126.69, 129.84 (=CHCH₂), 131.43, 133.16, 133.25, 138.53, 147.75, 164.39, 175.30 (C=O). Найдено, %: C 65.68; H 4.27; N 16.05. Вычислено, %: C₁₉H₁₄N₄O₃. Вычислено, %: C 65.89; H 4.07; N 16.18.

(3E)-3-[[1-Ацетил-3-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-4-ил]метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (17). Выход 45%, ярко-желтые кристаллы, т. пл. 210–212°C (MeNO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1737, 1709 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.71 с (3H, Me), 4.71 д (2H, NCH₂, *J* 5.4 Гц), 5.23–5.28 м (2H, CH₂), 5.93–6.02 м (1H, CH=), 6.96 с (1H, =CH), 7.20–7.78 м (8H, H_{Ar}), 9.54 с (1H, H_{Ar}). Найдено, %: C 64.73; H 4.29; Cl 7.85; N 15.65. C₂₄H₁₈ClN₅O₂. Вычислено, %: C 64.94; H 4.09; Cl 7.99; N 15.78.

(3E)-3-[[1-Ацетил-3-(тиен-3-ил)-1H-пиразол-4-ил]метилен]-9-(2-бромпропил)-3H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-2(9H)-он (18). Выход 45%, ярко-желтые кристаллы, т. пл. 231.5–233.5°C (MeNO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1737, 1709 (C=O).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.78 д (3H, Me, J 6.6 Гц), 2.7 с (3H, MeCO), 4.45 д (2H, NCH_2 , J 6.7 Гц), 4.76 секстет (1H, CHMe), 7.24 с (1H, $=\text{CHNet}$), 7.26–7.37 м (3H, $\text{H}^{6,7} + \text{H}_{\text{тиенил}}$), 7.54 д (1H, $\text{H}^{5(8)}$, J 7.7 Гц), 7.68 д. д (1H, $\text{H}_{\text{тиенил}}$, J 3.7, 1.1), 7.73 д (1H, $\text{H}^{8(5)}$, J 7.8 Гц), 7.78 д (1H, $\text{H}_{\text{тиенил}}$, J 5.2 Гц), 9.55 с (1H, $\text{H}_{\text{пиразол}}$). Найдено, %: C 53.02; H 3.86; Br 15.89; N 13.98; S 6.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrN}_5\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 53.23; H 3.66; Br 16.10; N 14.11; S 6.46.

2-Метил-9-(проп-2-ен-1-ил)-9H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбогидразид (19). Раствор 2.5 г (9.2 ммоль) эфира **11a** в 10 мл этанола и 5 мл гидразингидрата кипятили 10 ч. Выделившийся осадок после охлаждения отфильтровывали, промывали ледяной водой и сушили. Выход 1.36 г (54%), бесцветные волокнистые кристаллы, т. пл. 179–180°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3323, 3264, 3021(NH_2 , NH), 1647 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.45 с (3H, Me), 4.51 с (2H, NH_2), 4.82 д (2H, NCH_2 , J 4.8 Гц), 5.11 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, CH_2 , J 17.8 Гц), 5.17 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, CH_2 , J 10.5 Гц), 5.98 д. д (1H, J 17.8, 10.5, 4.8 Гц), 7.18 т (1H, $\text{H}^{6(7)}$, J 7.6 Гц), 7.29 т (1H, $\text{H}^{7(6)}$, J 7.7 Гц), 7.47 д (1H, H^8 , J 8.0 Гц), 8.17 д (1H, H^5 , J 8.0 Гц), 8.96 с (1H, NH). Найдено, %: C 62.23; H 5.81; N 25.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 62.44; H 5.61; N 26.01.

2-Метил-N'-[(1,1'-бифенил-4-ил)метилен]-9-(проп-2-ен-1-ил)-9H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбогидразид (20). Раствор 0.39 г (1.4 ммоль) карбогидразида **19** и 0.27 г (1.4 ммоль) бифенил-4-карбальдегида в 7 мл этанола кипятили в течение 3.5–4 часов. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь охлаждали, гидразон отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Выход 0.4 г (64%), т. пл. 219–221°C (ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3227 (NH), 1661 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.53 с (3H, Me), 4.87 уш. д (2H, NCH_2 , J 5.7 Гц), 5.5 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17.1 Гц), 5.20 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 10.2 Гц), 6.02 д. д. д (1 H, CH, J 17.1, 10.2, 5.5 Гц), 7.38 т (1H, H_{Ar} , J 7.2 Гц), 7.33 т (1H, H_{Ar} , J 7.6 Гц), 7.21 т (1H, H_{Ar} , J 7.7 Гц), 7.47 т (2H, H_{Ar} , J 7.4 Гц), 7.53 д (1H, H_{Ar} , J 8.0 Гц), 7.74 д (2H, H_{Ar} , J 7.8 Гц), 7.78 д (2H, H_{Ar} , J 7.3 Гц), 8.09 уш. д (1H, H^5 , J 8.3 Гц), 8.38 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.34 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.40, 44.71, 110.62, 114.10, 114.70, 117.53, 120.47, 123.37, 124.70, 126.63, 127.02, 127.45, 127.82, 129.00, 132.07, 133.53,

134.67, 139.33, 141.32, 145.56, 146.16, 148.68. Найдено, %: C 74.60; H 5.57; N 14.73. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 74.81; H 5.35; N 14.86.

(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)[2-метил-9-(проп-2-ен-1-ил)-9H-имидазо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил]метанон (21). Смесь 0.54 г (2 ммоль) гидразида **19** и 0.21 мл (2 ммоль) 2,4-пентандиона кипятили в 3 мл этанола в течение 9–9.5 ч. Реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали холодным спиртом и сушили на воздухе. Выход 0.4 г (60%), т. пл. 132–133°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1657 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.11 с (3H, Me), 2.20 с (3H, Me), 2.51 с (3H, Me), 4.91 д (1H, NCH_2 , J 5.2 Гц), 5.17 д (1H, $\text{H}^{\text{транс}}$, $\text{CH}_2=$, J 17.2 Гц), 5.22 д (1H, $\text{H}^{\text{цис}}$, $\text{CH}_2=$, J 10.2 Гц), 6.03 д. д. д (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 10.2, 5.2 Гц), 6.24 с (1H, $\text{H}^4_{\text{пиразол}}$), 7.20 т (1H, $\text{H}^{5(8)}$, J 7.8), 7.35 т (1 H, $\text{H}^{8(5)}$, J 7.7 Гц), 7.52 д (1H, $\text{H}^{6(7)}$, J 8.1 Гц), 7.58 д (1H, J 8.1, $\text{H}^{7(6)}$). Найдено, %: C 68.24; H 5.94; N 20.88. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 68.45; H 5.74; N 21.01.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жуковская Ольга Николаевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2485-2139>

Морковник Анатолий Савельевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9182-6101>

Бородкин Геннадий Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5886-7825>

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ БАЗ 0110/20-3-11ИХ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gravel J., Schmitzer A.R. // Org. Biomol. Chem. 2017. Vol. 15. P. 1051. doi 10.1039/C6OB02293F

2. Sangeeta G.P.V., Purna N.K., Risy N.J., Murali M., Kumarn K. // *Microb. Pathogen*. 2018. Vol. 124. P. 258. doi 10.1016/j.micpath.2018.08.046
3. Zarubaev V.V., Morkovnik A. S., Divaeva L.N., Karpinskaya L.A. Borodkin G.S. // *Bioorg. Med. Chem*. 2016. Vol. 24. P. 5796. doi 10.1016/j.bmc.2016.09.036
4. Shelton K.L., DeBord M.A., Wagers P.O., Southerland M.R., Williams T.M., Robishaw N.K., Shriver L.P., Tessier C.A., Panzner M.J., Youngs W.J. // *Bioorg. Med. Chem*. 2017. Vol. 25. P. 421. doi 10.1016/j.bmc.2016.11.009
5. Yigit M., Yigit B., Taslimi P., Ozdemir I., Karaman M., Gulcin L. // *J. Mol. Struct*. 2020. Vol. 1207. P. 127802. doi 10.1016/j.molstruct.2020.127802
6. Spasov A.A., Kucheryavenko A.F., Gaidukova K.A., Kosolapov V.A., Zhukovskaya O.N. // *Res. Results Pharmacol*. 2020. Vol. 6. N 1. P. 1. doi 10.3897/rpharmacology.6.503732
7. Спасов А.А., Жуковская О.Н., Бабков Д.А., Бригадирова А.А., Бабкова В.А., Морковник А.С., Литвинов Р.Л., Соколова Е.В. // *Изв. АН*. 2020. Т. 4. С. 774; Spasov A.A., Zhukovskaya O.N., Babkov D.A., Brigadirova A.A., Babkova V.A., Morkovnik A.S., Litvinov R.A., Sokolova E.V. // *Russ. Chem. Bull*. 2020. Vol. 4. P. 774. doi 10.1007/s11172-020-2832-5
8. Анисимова В.А., Жуковская О.Н., Петров В.И., Спасов А.А., Косолапов В.А., Кучерявенко А.Ф., Гайдуклова К.А., Сороцкий Д.В. Пат. 2623439 (2017). РФ // Б. И. 2017. № 18.
9. Спасов А.А., Анисимова В.А., Гурова Н.А., Тимофеева А.С., Федорчук В.Ю., Минкин В.И. Пат. 2526902 (2014). РФ // Б. И. 2014. № 24.
10. Anisimova V.A., Balabolkin M.I., Vdovina G.P., Dedov I.I., Minkin V.I., Petrov V.I., Spasov A.A. Пат. 2386634C2 (2010). РФ // Б. И. 2010. № 11.
11. Анисимова В.А., Толпыгин И.Е. // *ЖОрХ*. 2011. Т. 47. С. 1326; Anisimova V.A., Tolpygin I.E. *Russ. J. Org.Chem*. 2011. Vol. 47. P. 1346. doi 10.1134/S1070428011090156
12. Симонов А.М., Анисимова В.А., Борисова Т.А. // *ХГС*. 1973. С. 111; Simonov A.M., Anisimova V.A., Borisova T.A. // *Chem. Heterocycl. Compd*. 1973. Vol. 9. P. 99. doi 10.1007/BF00476162
13. Анисимова В.А., Кузьменко Т.А., Спасов А.А., Боcharова И.А., Оробинская Т.А. // *Хим.-фарм. ж*. 1999. Т. 33. С. 21; Anisimova V.A., Kuz'menko T.A., Spasov A.A., Bocharova I.A., Orobinskaya T.A. // *Pharm. Chem. J*. 1999. Vol. 33. P. 361.
14. Descours D., Festa D. // *Synthesis*. 1983. Vol. 12. P. 1033. doi 10.1055/s-1983-30617
15. Mobinikhaledi A., Foroughifar N., Kalhor M., Mirabolfathy M. // *J. Heterocycl. Chem*. 2010. Vol. 47. P. 77. doi 10.1002/jhet.264
16. Riyadh S.M., Farghaly T.A., Gomha S. M. // *Arch. Pharm. Res*. 2010. Vol. 33. P. 1721. doi 10.1007/s12272-010-1102-8
17. El-Kalyoubi S.A. // *Chem. Central J*. 2018. Vol. Vol. 12. Article 64. doi 10.1186/s13065-018-0424-3
18. Анисимова В.А., Симонов А.М., Пожарский А.Ф. // *ХГС*. 1973. Vol. 6. P. 797; Anisimova V.A., Simonov A.M., Pozharskii A.F. // *Chem. Heterocycl. Compd*. 1973. Vol. 9. P. 731. doi 10.1007/BF00472318
19. Karrouchi K., Radi S., Ramli Y., Taoufik J., Mabkhot Y.N., Al-aizari F.A., Ansar M. // *Molecules*. 2018. Vol. 23. N 1. P. 134. doi 10.3390/molecules23010134
20. Rizk S.A., El-Sayed A.A., Mounier M.M. // *J. Heterocycl. Chem*. 2017. Vol. 54. P. 3358. doi 10.1002/jhet.2956
21. El-Sehemi A.G., Bondock S., Ammar Y.A. // *Med. Chem. Res*. 2014. Vol. 23. P. 827. doi 10.1007/s00044-013-0650-0

1-Allyl- and 1-(2-Bromopropyl)-2-amino-3-carboxy(carbalkoxy)-methylbenzimidazolium Quaternary Salts in the Synthesis of Imidazo[1,2-*a*]benzimidazole Derivatives

O. N. Zhukovskaya, A. S. Morkovnik*, and G. S. Borodkin

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: asmork@mail.ru

Received May 22, 2021; revised May 22, 2021; accepted June 7, 2021

1-Allyl(2-bromopropyl)-3-carboxy(carbalkoxy)methyl-2-aminobenzimidazolium halides and their 2-iminobenzimidazoline forms were synthesized. Their cyclization into functionalized imidazo[1,2-*a*]benzimidazole derivatives was studied. Some further transformations of obtained imidazobenzimidazoles with the participation of reactive substituents and an activated methylene group were studied.

Keywords: benzimidazolium quaternary salts, 2-iminobenzimidazolines, cyclization, imidazo[1,2-*a*]benzimidazoles, 2,3-dihydroimidazo[1,2-*a*]benzimidazoles, imidazo[1,2-*a*]benzimidazol-2-ones