

СИНТЕЗ 2,3-ДИГИДРО-1*H*-ИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНИЕВЫХ СИСТЕМ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЕЙ ГАЛОГЕНИДОВ 1-АЛКЕНИЛ(ПРОПАРГИЛ)-2-АМИНОПИРИДИНИЯ

© 2019 г. Е. В. Калита*, Д. Г. Ким, Д. А. Рахматуллина, М. А. Пыльнева, Е. М. Крынина

*Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия
e-mail: berdnik_lena@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2019 г.
После доработки 4 февраля 2019 г.
Принято к печати 10 февраля 2019 г.

Взаимодействием 2-аминопиридина с аллилбромидом, металлilhлоридом, 2-бромаллилбромидом и пропаргилбромидом в ацетоне синтезированы галогениды 2-амино-1-аллил-, металлilh-, (2-бромаллил)- и пропаргилпиридиния. Галогениды 2-амино-1-аллил(металлilh)пиридиния реагируют с бромом и иодом с образованием 2-галогенметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиниевых систем. Бромид 2-амино-1-(2-бромаллил)пиридиния вступает в реакцию гетероциклизации под действием брома, а с иодом не реагирует. Бромид 2-амино-1-пропаргилпиридиния вступает в реакцию с бромом и иодом с образованием 2-галогенметилено-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиниевых систем.

Ключевые слова: 2-аминопиридин, галогенид 2-амино-1-алкенил(пропаргил)пиридиния, галогенциклизация, галогенид 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния

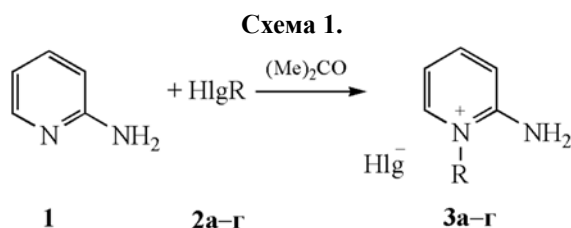
DOI: 10.1134/S0044460X19080055

Производные 2-аминопиридина нашли широкое применение в качестве лекарственных средств. Например, пироксикам, теноксикам, сульфасалазин обладают противовоспалительными свойствами, делавирдин используется как анти-ВИЧ препарат, сульфамиридин в качестве антибактериального и трипеленамин в качестве антигистаминного препаратов [1]. Также соединения, содержащие в своей структуре фрагмент 2-аминопиридина, проявляют антибактериальную, противогрибковую, антигистаминную, кардиотоническую, противовирусную, противосудорожную, анальгетическую, противопаразитарную, противовоспалительную активность [2]. Производные 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиновых систем используются для обнаружения бета-амилоидных бляшек в головном мозге [3], а также обладают противоопухолевой активностью [4]. Целью настоящей работы является синтез 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиниевых систем электрофильной гетероциклизацией галогенидов 2-амино-1-алкенил(пропаргил)пиридиния под действием галогенов.

Известно, что 2-аминопиридин **1** алкилируется галогеналканами в отсутствие основания по эндоциклическому атому азота. В литературе имеются примеры синтеза галогенидов 2-амино-1-метил- [5], этил- [6], бутил- [5], гептил- [5] и додецилпиридиния [7] взаимодействием 2-аминопиридина с соответствующими алкилирующими агентами. Также известно, что пиридин **1** реагирует с аллил-бромидом **2a**, металлilhлоридом **2b** и пропаргил-бромидом **2г** с образованием бромида 1-аллил-2-аминопиридиния **3a** [8, 9], хлорида 2-амино-1-металлilhпиридиния **3б** [10] и бромида 2-амино-1-пропаргилпиридиния **3г** [11] соответственно (схема 1). Структура соединений **3a, б** подтверждена данными РСА.

В настоящей работе нами впервые взаимодействием пиридина **1** с 2-бромаллилбромидом **2в** в ацетоне в отсутствие основания получен бромид 2-амино-1-(2-бромаллил)пиридиния **3в** (схема 1).

В спектрах ЯМР ¹H галогенидов **3a–г** химические сдвиги сигналов протонов кольца по срав-

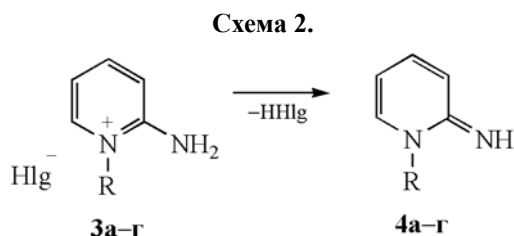


Hlg = Br (**a**, **в**, **г**); =Cl (**б**); R = CH₂CH=CH₂ (**a**), CH₂C(CH₃)=CH₂ (**б**), CH₂C(Br)=CH₂ (**в**), CH₂C≡CH (**г**).

нению с соответствующими сигналами 2-аминопиридина смещены в слабое поле на 0.2–0.6 м. д., а также наблюдается сильное смещение сигналов протонов NH₂-группы (Δδ = 3.8–4.2 м. д.), что обусловлено появлением положительного заряда на атоме азота. Сигналы протонов NCH₂-группы находятся в области 4.84–5.20 м. д. В наиболее слабом поле находятся сигналы протонов бром-аллильной группы для бромида **3в**, что обусловлено влиянием электроноакцепторного атома брома.

Галогениды **3a–г** были исследованы методом масс-спектрометрии путем прямого ввода образца в ионный источник. В условиях съемки происходит элиминирование молекулы галогеноводорода с образованием оснований **4a–г** (схема 2), масс-спектры которых мы и наблюдаем.

Общим в масс-спектрах иминов **4a–г** является наличие пиков молекулярного иона, а также пиков, соответствующих образованию катионов 2-аминопиридина с *m/z* 94 и пиридина с *m/z* 79 (см. таблицу). Максимальными в спектрах соединений **4a** и **4б** являются пики, соответствующие элиминированию метильного радикала и образованию ароматического катиона 1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния. Также присутствует пик катиона 2-имино-1-метилено-1,2-дигидропиридиния с *m/z* 107, соответствующий элиминированию винильного и метилвинильного радикалов. В спектрах соеди-



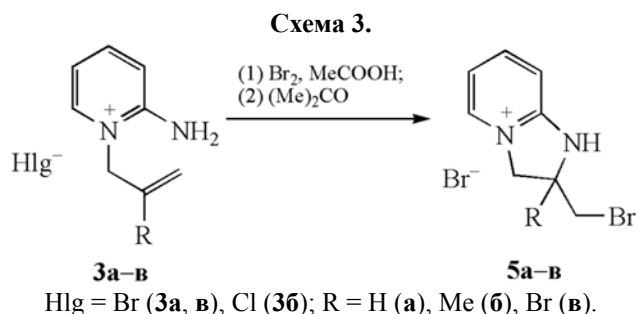
Hlg = Br (**a**, **в**, **г**); =Cl (**б**); R = CH₂CH=CH₂ (**a**), CH₂C(CH₃)=CH₂ (**б**), CH₂C(Br)=CH₂ (**в**), CH₂C≡CH (**г**)

нений **4a**, **б**, **г** имеется пик иона [M – H]⁺. Масс-спектр имина **4в** характеризуется наличием пиков молекулярного иона [M]⁺ с *m/z* 212 и *m/z* 214, содержащих бром, а также пиков элиминирования бром-радикала [M – Br]⁺ с *m/z* 133 и молекулы бромоводорода [M – HBr]⁺ с *m/z* 132.

В литературе имеется большое количество работ, посвященных синтезу 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиниевых систем на основе 2-аминопиридина и его производных путем достройки дигидроимидазольного кольца [12–16]. Однако практически отсутствуют данные о гетероциклизации N-алкенильных производных 2-аминопиридина под действием галогенов.

Ранее нами было установлено, что гетероциклизация N-аллильного производного **3a** под действием брома в хлороформе протекает с образованием бромида 2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния **5a** [8]. В настоящей работе данная реакция изучена в уксусной кислоте и установлено, что реакция протекает также с образованием бромида **5a**. Нам удалось установить мультиплетность сигналов и КССВ, что не было осуществлено в работе [8].

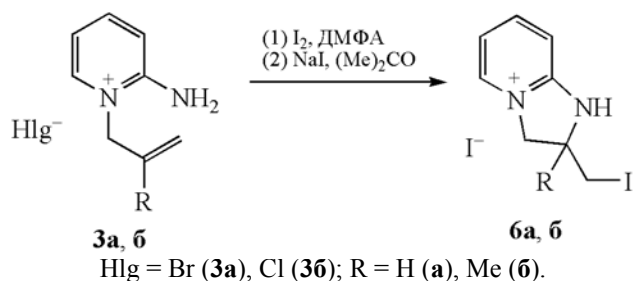
По аналогичной схеме протекает внутримолекулярная электрофильная гетероциклизация хлорида **3б** и бромида **3в** под действием брома в уксусной кислоте. При этом впервые синтезированы бромиды 2-метил-2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния **5б** и 2-бром-2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния **5в** (схема 3) с выходом 88 и 69% соответственно. В спектре ЯМР ¹H бромида **5в** по сравнению с бромидом **5б** наблюдается слабopольное смещение синглетов групп CH₂Br (4.68 м. д.) и NCH₂ (5.28 м. д.), что связано с влиянием электроноакцепторного атома брома.



Данные масс-спектрологии соединений **4а–г**

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
4а $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$	135 (5) $[M + 1]^+$, 134 (48) $[M]^+$, 133 (39) $[M - \text{H}]^+$, 132 (6), 131 (5), 120 (9), 119 (100) $[M - \text{CH}_3]^+$, 118 (7), 117 (3), 116 (5), 107 (21), 106 (12), 94 (4) $[M - \text{C}_3\text{H}_4]^+$, 93 (4), 92 (4), 80 (9), 79 (31) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 78 (47), 67 (8), 66 (7), 65 (3), 56 (16), 54 (3), 53 (6), 52 (15), 51 (13)
4б $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	149 (7) $[M + 1]^+$, 148 (67) $[M]^+$, 147 (74) $[M - \text{H}]^+$, 146 (3), 145 (4), 134 (9), 133 (100) $[M - \text{CH}_3]^+$, 132 (44), 131 (8), 130 (6), 120 (4), 119 (4), 118 (6), 117 (8), 116 (3), 108 (5), 107 (34), 106 (11), 105 (4), 95 (3), 94 (7) $[M - \text{C}_3\text{H}_6]^+$, 93 (6), 92 (3), 81 (5), 80 (13), 79 (15) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 78 (37), 77 (3), 73 (4), 70 (6), 67 (15), 66 (17), 65 (4), 60 (3), 55 (7), 54 (3), 53 (12), 52 (10), 51 (11)
4в $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrN}_2$	214 (6) $[M + 2]^+$, 212 (6) $[M]^+$, 134 (41), 133 (100) $[M - \text{Br}]^+$, 132 (52) $[M - \text{HBr}]^+$, 131 (34) $[M - \text{HBr} - \text{H}]^+$, 119 (4), 118 (19), 117 (7), 116 (18), 107 (11), 106 (12), 105 (17), 104 (8), 95 (8), 94 (26) $[M - \text{C}_3\text{H}_3\text{Br}]^+$, 93 (13), 92 (12), 91 (3), 89 (3), 82 (36), 81 (16), 80 (46), 79 (39) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 78 (92), 77 (11), 76 (3), 68 (3), 67 (47), 66 (47), 65 (14), 64 (7), 63 (3), 54 (6), 52 (22), 51 (24), 50 (8)
4г $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$	133 (5) $[M + 1]^+$, 132 (50) $[M]^+$, 131 (64) $[M - \text{H}]^+$, 105 (10), 104 (37), 94 (3) $[M - \text{C}_3\text{H}_2]^+$, 93 (3), 92 (4), 82 (29), 81 (12), 80 (43), 79 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 78 (38), 77 (14), 76 (4), 67 (13), 66 (16), 65 (11), 64 (4), 54 (17), 53 (10), 52 (34), 51 (19), 50 (7)

Схема 4.



Нами впервые осуществлена иодциклизация галогенидов **3а, б** в ДМФА. Установлено, что реакция протекает по схеме реакции галогенирования с образованием иодидов 2-иодметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-а]пиридиния **6а** и 2-метил-2-иодметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-а]пиридиния **6б** (схема 4).

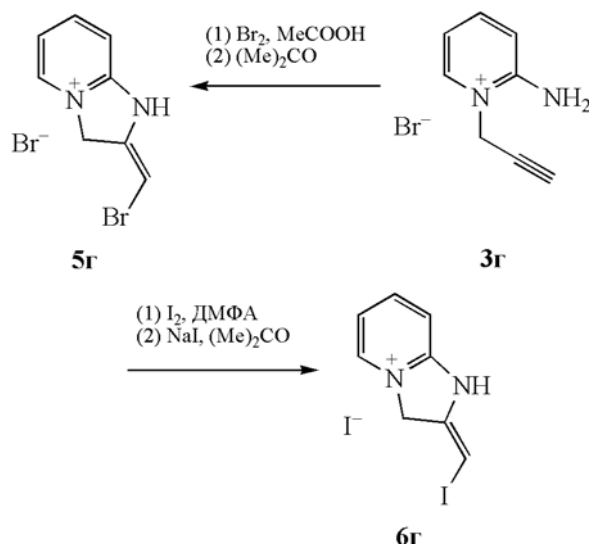
При взаимодействии бромидов **3в** с иодом электрофильная гетероциклизация не происходит что, по-видимому, обусловлено ослаблением нуклеофильности двойной связи из-за влияния электроноакцепторного атома брома.

В литературе описан синтез 2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-а]пиридиниевой системы на основе взаимодействия 2-пропаргиламинопиридина с иодом [17]. Нами при взаимодействии бромидов **3г** с бромом получен бромид 2-бромметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-а]пиридиния **5г**, а с иодом – иодид 2-иодметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-а]пиридиния **6г** (схема 5).

Мы полагаем, что, как и при галогенировании 6-пропаргилсульфанилпурина [18], реакция протекает как сопряженное *транс*-присоединение с образованием *E*-изомеров. В спектрах ЯМР ^1H соединений **5г** и **6г** имеются химические сдвиги протонов групп CHBr (7.34 м. д.) и CHI (7.72 м. д.) экзоциклической двойной связи.

Таким образом, при взаимодействии галогенидов 2-амино-1-аллил-, метил- и пропаргилпиридиния с бромом и иодом, а также бромидов 2-амино-1-(2-бромаллил)пиридиния с бромом происходит аннелирование пятичленного цикла с

Схема 5.



образованием 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиневых систем. Иодциклизация бромид 2-амино-1-(2-бромаллил)пиридиния в данных условиях не протекает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры записаны на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu (ЭУ, 70 эВ). Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) записаны на приборе Bruker DRX-400, внутренний стандарт – ТМС, растворитель – $\text{DMSO}-d_6$. ИК спектры записаны на ИК Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Элементный анализ выполнен на анализаторе Carlo Erba 1108. Температуры плавления определены на приборе ПТП (М).

Синтез галогенидов 2-амино-1-алкенил(пропаргил)пиридиния (3а–г). К раствору 0.47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина в 5 мл ацетона добавляли 5 ммоль алкенил(пропаргил)галогенида. Полученную смесь перемешивали 24 ч, затем отфильтровывали кристаллы и прекристаллизовывали из изопропанола.

Бромид 2-амино-1-аллилпиридиния (3а). Выход 0.914 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 140–142°C (т. пл. 146–148°C [9]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.84 д (2H, NCH_2 , $J = 5.1$ Гц), 5.08 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J = 17.2$, 0.9 Гц), 5.33 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J = 10.5$, 0.9 Гц), 6.00 т. д. д (1H, $\text{CH}=\text{}$, $J = 17.1$, 10.4, 5.1 Гц), 6.95 д. т (1H, H^5 , $J = 6.9$, 1.3 Гц), 7.11 д (1H, H^3 , $J = 8.8$ Гц), 7.91 д. д. д (1H, H^4 , $J = 8.7$, 7.1, 1.4 Гц), 8.06 д. д (1H, H^6 , $J = 6.7$, 1.0 Гц), 8.47 уш. с (2H, NH_2).

Хлорид 2-амино-1-металлилпиридиния (3б). Выход 0.481 г (52%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 213–215°C. (т. пл. 215°C [10]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.78 с (3H, Me), 4.34 с (1H, $=\text{CH}$), 4.83 с (2H, NCH_2), 4.95 с (1H, $=\text{CH}$), 6.93 т (1H, H^5 , $J = 6.8$ Гц), 7.23 д (1H, H^3 , $J = 8.7$ Гц), 7.90 т (H^4 , $J = 7.9$ Гц), 7.99 д (1H, H^6 , $J = 6.3$ Гц), 8.81 уш. с (2H, NH_2).

Бромид 2-амино-1-(2-бромаллил)пиридиния (3в). Выход 1.367 г (93%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 197–200°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.24 с (2H, NCH_2), 5.88 д (1H, $=\text{CH}$, $J = 2.8$ Гц), 6.13 с (1H, $=\text{CH}$), 6.98 д. т (1H, H^5 , $J = 6.9$, 1.3 Гц), 7.18 д (1H, H^3 , $J = 8.9$ Гц), 7.95 д. д. д (1H, H^4 , $J = 8.6$, 7.1, 1.4 Гц), 8.07 д (1H, H^6 , $J = 6.7$ Гц), 8.65 уш.

с (2H, NH_2). Найдено, %: С 32.72; Н 3.48; N 9.50. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: С 32.68; Н 3.43; N 9.53.

Бромид 2-амино-1-пропаргилпиридиния (3г). Выход 0.788 г (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 168–170°C (т. пл. 168–169°C [11]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.84 т (1H, $\equiv\text{CH}$, $J = 2.5$ Гц), 5.11 д (2H, NCH_2 , $J = 2.5$ Гц), 6.96 д. т (1H, H^5 , $J = 6.9$, 1.3 Гц), 7.15 д (1H, H^3 , $J = 8.9$ Гц), 7.92 д. д. д (1H, H^4 , $J = 8.7$, 7.0, 1.5 Гц), 8.19 д. д (1H, H^6 , $J = 6.7$, 0.9 Гц), 8.69 уш. с (1H, NH_2).

Синтез бромидов 2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния (5а–г). К раствору 2 ммоль галогенида 2-амино-1-алкенил(пропаргил)пиридиния 3а–г в 3 мл уксусной кислоты, при охлаждении и перемешивании добавляли раствор 0.21 мл (4 ммоль) брома в 2 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали 24 ч, затем отфильтровывали кристаллы, сушили, обрабатывали ацетоном, отфильтровывали и сушили.

Бромид 2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния (5а). Выход 0.382 г (65%), белый порошок, т. пл. 173–175°C (разл.) (т. пл. 171°C [8]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.10 д. к (2H, CH_2Br , $J = 11.4$, 5.0 Гц), 4.58 д. д (1H, NCH , $J = 15.2$, 10.3 Гц), 4.75 (1H, NCH , $J = 15.2$, 4.3 Гц), 4.89 д. т (1H, H^2 , $J = 9.8$, 4.6 Гц), 6.94 д. т (1H, H^7 , $J = 6.9$, 1.2 Гц), 7.12 д (1H, H^8 , $J = 8.9$ Гц), 7.92 д. д. д (1H, H^7 , $J = 8.6$, 7.1, 1.3 Гц), 8.07 д. д (1H, H^5 , $J = 6.7$, 0.8 Гц), 8.70 с (1H, NH).

Бромид 2-метил-2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния (6б). Выход 0.542 г (88%), белый порошок, т. пл. 187–189°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.98–1.70 м (3H, Me), 4.26–3.99 м (2H, CH_2Br), 4.90–4.76 м (1H, NCH), 4.97 д. д (1H, NCH , $J = 15.5$, 11.6 Гц), 6.88 т (1H, H^6 , $J = 6.9$ Гц), 7.21 д (1H, H^8 , $J = 9.0$ Гц), 7.89 т (1H, H^7 , $J = 7.4$ Гц), 8.04 д. д (1H, H^5 , $J = 12.4$, 6.5 Гц), 9.01 с (1H, NH). Найдено, %: С 35.13; Н 3.89; N 9.05. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: С 35.09; Н 3.93; N 9.09.

Бромид 2-бром-2-бромметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния (6в). Выход 0.515 г (69%), белый порошок, т. пл. 213–215°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.68 с (2H, CH_2Br), 5.28 с (2H, NCH_2), 6.94 д. т (1H, H^6 , $J = 6.9$, 1.2 Гц), 7.19 д (1H, H^8 , $J = 8.4$ Гц), 7.94 т (1H, H^7 , $J = 7.9$ Гц), 8.13 д (1H, H^5 , $J = 6.0$ Гц), 9.03 с (1H, NH). Найдено, %:

C 25.80; H 2.46; N 7.45. $C_8H_9Br_3N_2$. Вычислено, %: C 25.77; H 2.43; N 7.51.

Бромид (E)-2-бромметилено-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-a]пиридиния (6г). Выход 0.514 г (88%), светло-желтый порошок, т. пл. 206–208°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 5.36 с (2H, NCH_2), 6.94 д. т (1H, H^7 , $J = 6.8, 0.9$ Гц), 7.28 д (1H, H^8 , $J = 8.9$ Гц), 7.35 с (1H, $=CHBr$), 7.85 д (1H, H^5 , $J = 6.7$ Гц), 7.91 т (1H, H^6 , $J = 7.9$ Гц), 8.80 с (1H, NH). Найдено, %: C 32.87; H 2.80; N 9.62. $C_8H_8Br_2N_2$. Вычислено, %: C 32.91; H 2.76; N 9.59.

Синтез иодидов 2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-a]пиридиния (6а, б, г). К раствору 2 ммоль галогенида 2-амино-1-алкенил(пропарил)пиридиния **3а–г** в 3 мл ДМФА добавляли раствор 1.016 г (4 ммоль) иода в 3 мл ДМФА. Через 48 ч растворитель отгоняли, образующееся масло растворяли в 2 мл ацетона и добавляли раствор 0.744 г (4 ммоль) $NaI \cdot 2H_2O$ в 4 мл ацетона. Соответствующие иодиды отфильтровывали и сушили.

Иодид 2-иодметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-a]пиридиния (6а). Выход 0.334 г (43%), светло-желтый порошок, т. пл. 198–200°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.51 д (2H, CH_2I , $J = 5.0$ Гц), 4.34 д. д (1H, NCH , $J = 12.8, 6.3$ Гц), 4.45 т. д (1H, H^2 , $J = 10.8, 4.9$ Гц), 4.80 д. д (1H, NCH , $J = 12.7, 10.4$ Гц), 6.98 т (1H, H^6 , $J = 6.4$ Гц), 7.08 д (1H, H^8 , $J = 8.9$ Гц), 7.98 д. д (1H, H^7 , $J = 8.6, 7.2, 1.2$ Гц), 8.26 д (1H, H^5 , $J = 6.5$ Гц), 9.47 с (1H, NH). Найдено, %: C 24.80; H 2.64; N 7.18. $C_8H_{10}I_2N_2$. Вычислено, %: C 24.77; H 2.60; N 7.22.

Иодид 2-метил-2-иодметил-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-a]пиридиния (6б). Выход 0.314 г (39%), белый порошок, т. пл. 202–204°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.91–1.67 м (3H, Me), 4.08 д. д (1H, CHI , $J = 27.8, 11.0$ Гц), 4.20 д (1H, CHI , $J = 14.9$ Гц), 4.85–4.68 м (2H, NCH_2), 6.94 т (1H, H^6 , $J = 6.9$ Гц), 7.12 д (1H, H^8 , $J = 8.9$ Гц), 7.92 т (1H, H^7 , $J = 7.9$ Гц), 8.00 д (1H, H^5 , $J = 6.9$ Гц), 8.81 с (1H, NH). Найдено, %: C 26.85; H 3.04; N 7.00. $C_9H_{12}I_2N_2$. Вычислено, %: C 26.89; H 3.01; N 6.97.

Иодид (E)-2-иодметилено-2,3-дигидро-1H-имидазо[1,2-a]пиридиния (6г). Выход 0.517 г (67%), светло-коричневый порошок, т. пл. 200–202°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 5.07 с (2H, NCH_2), 6.96 т (1H, H^6 , $J = 6.8$ Гц), 7.25 д (1H, H^8 ,

$J = 9.0$ Гц), 7.72 с (1H, $=CHI$), 7.78 д (1H, H^5 , $J = 6.7$ Гц), 7.92 т (1H, H^7 , $J = 7.8$ Гц), 8.68 с (1H, NH). Найдено, %: C 24.85; H 2.04; N 7.30. $C_8H_8I_2N_2$. Вычислено, %: C 24.89; H 2.09; N 7.26.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г., соглашение № 02.A03.21.0011) и в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 4.9665.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marinescu M.* // Int. J. Pharm. and Bio Sci. 2017. Vol. 8. N 2. P. 338. doi 10.22376/ijpbs.2017.8.2.p338-355
2. *Cai Z.W., Wei D., Schroeder G.M., Cornelius L.A.M., Kim K., Chen X.T., Schmidt R.J. Williams D.K., Tokarski J.S., An Y., Sack J.S., Manne V., Kamath A., Zhang Y., Marathe P., Hunt J.T., Lombardo L.J., Fagnoli J., Borzilleri R.M.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. Vol. 18. N 11. P. 3224. doi 10.1016/j.bmcl.2008.04.047
3. *Hranjec M., Sovic I., Ratkaj I., Pavlovic G., Ilic N., Valjalo L., Pavelic K., Kraljevic Pavelic S., Karminski-Zamola G.* // Eur. J. Med. Chem. 2013. Vol. 59. P. 111. doi 10.1016/j.ejmech.2012.11.009
4. *Amedeo I. C. Jr., Lee G. T., Prasad K., Repic O.* // Synth. Commun. 1995. Vol. 25. P. 2599. doi 10.1080/00397919508011806
5. *Борисова И.А., Зубарев А.А., Родиновская Л.А., Шестопалов А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 1. С. 168; *Borisova I.A., Zubarev A.A., Rodinovskaya L.A., Shestopalov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 1. P. 168. doi 10.1007/s11172-018-2054-2.
6. *Kabra V., Meel A., Mathur R., Kaushik P.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 2007. Vol. 182. N 6. P. 1403. doi 10.1080/10426500601161056
7. *Patil R.S., Kokate M.R., Salvi P.P., Kolekar S.S.* // C. R. Chimie. 2011. Vol. 14. N. 12. P. 1122. doi 10.1016/j.crci.2011.07.009
8. *Ким Д.Г., Успенская С.Е.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1993. Вып. 9. С. 121.

9. Seethalakshmi T., Venkatesan P., Nallu M., Lynch D.E., Thamotharan S. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2013. Vol. 69. N 6. P. 884. doi 10.1107/S1600536813012452
10. Ким Д.Г., Бердникова Е.В., Слепухин П.А. // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Хим.* 2014. Т. 6. № 4. С. 5.
11. Bakherad M., Nasr-Isfahani H., Keivanloo A., Doostmohammadi N. // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49. N 23. P. 3819. doi 10.1016/j.tetlet.2008.03.141
12. Paira R., Maity A., Mondal S., Naskar S., Sahu K.B., Saha P., Hazra A., Padmanaban E., Banerjee S., Mondal N.B. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 14. P. 1653. doi 10.1016/j.tetlet.2011.01.134
13. Viscomi G.C., Campana M., Folegatti M., Cannata V., Righi P., Rosini G. Pat. WO 122436 (2010). Canada.
14. Dolzhenko A.V., Kolotova N.V., Kozminykh V.O., Chui W.K., Heng P.W.S., Khrustalev V.N. // *Heterocycles*. 2004. Vol. 63. N 1. P. 55. doi 10.3987/COM-03-9909
15. Kovalenko N.V., Cherepakha A.Yu., Kutrov G.P., Shishkin O.V., Shishkina S.V. // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2012. Vol. 47. N 10. P. 1280. doi 10.1007/s10593-012-0903-8
16. Groselj U., Bezensek J., Meden A., Svete J., Stanovnik B., Oblak M., Anderluh P.S., Urleb U. // *Heterocycles*. 2008. Vol. 75. N 6. P. 1355. doi 10.3987/COM-07-11303
17. Sucunza D., Samadi A., Chioua M., Silva D.B., Yunta C., Infantes L., Carmo Carreiras M., Soriano E., Marco-Contelles J. // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. N 17. P. 5043. doi 10.1039/c1cc10641d
18. Ошеко К.Ю., Ким Д.Г., Ельцов О.С., Штуккина Т.С. // *ЖОрХ*. 2018. Т. 54. Вып. 9. С. 1390. doi 10.7868/S0514749218090236; Oshenko K.Yu., Kim D.G., El'tsov O.S., Shtukina T.S. // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54. N 9. P. 1406. doi 10.1134/S1070428018090233

Synthesis of 2,3-Dihydro-1H-imidazo[1,2-a]Pyridinium Systems by Halocyclization of 1-Alkenyl(propargyl)-2-aminopyridinium Halides

E. V. Kalita*, D. G. Kim, D. A. Rakhmatullina, M. A. Pylneva, and E. M. Krynina

South Ural State University (National Research University), pr. Lenina 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: berdnik_lena@mail.ru

Received February 4, 2019; revised February 4, 2019; accepted February 10, 2019

Reaction of 2-aminopyridine with allyl bromide, methallyl chloride, 2-bromoallyl bromide and propargyl bromide in acetone furnished 2-amino-1-allyl-, methallyl-, (2-bromoallyl)- and propargylpyridinium halides. 2-Amino-1-allyl(methallyl)pyridinium halides reacted with bromine and iodine to form 2-halomethyl-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pyridinium systems. 2-Amino-1-(2-bromoallyl)pyridinium bromide underwent heterocyclization under the action of bromine, and did not react with iodine. 2-Amino-1-propargylpyridinium bromide reacted with bromine and iodine to form 2-halomethylene-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pyridinium systems.

Keywords: 2-aminopyridine, 2-amino-1-alkenyl(propargyl)pyridinium halide, halocyclization, 2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pyridinium halide