

СИНТЕЗ ТРИИОДИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И БЕНЗИМИДАЗОЛА

© 2019 г. Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, Л. В. Жилицкая*, Н. О. Ярош, Л. И. Ларина

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН»,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 11 января 2019 г.
После доработки 1 марта 2019 г.
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

По реакции имидазола, 3-(1*H*-имидазол-4-ил)-2-пропеновой кислоты, бензимидазола, 2-амино-1,3-бензимидазола, 2-этил-1,3-бензимидазола с 1-иодпропан-2-оном и элементарным иодом в отсутствие растворителей, основных сред и катализаторов при комнатной температуре получены трииодиды $N^{1,3}$ -ацетонильных производных имидазолия и бензимидазолия в одну препаративную стадию. При взаимодействии 2-меркаптобензимидазола с 1-иодпропан-2-оном образуются трииодиды *S*-ацетонильных производных. Замена метильной группы в α -иодкетоне на тиенильную не влияет на направление алкилирования и выход образующихся трииодидов.

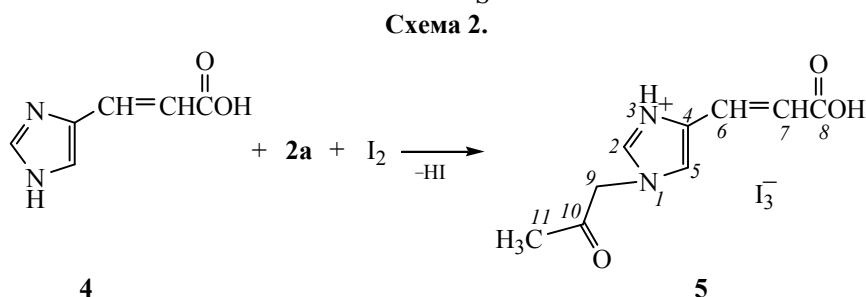
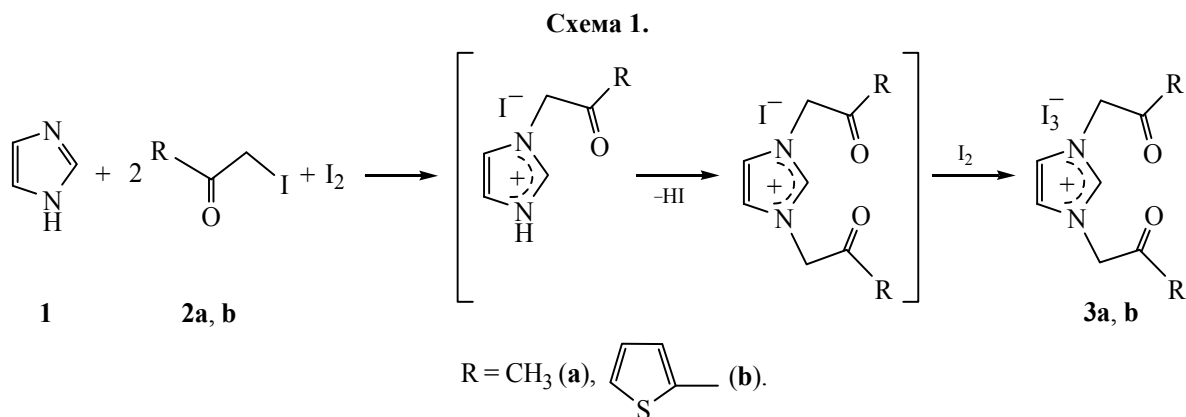
Ключевые слова: трииодиды, имидазол, 3-(1*H*-имидазол-4-ил)-2-пропеновая кислота, бензимидазол, 2-амино-1,3-бензимидазол, 2-этил-1,3-бензимидазол, 2-меркаптобензимидазол, 1-иодпропан-2-он, элементарный иод, алкилирование.

DOI: 10.1134/S0514749219070115

Лечебные свойства молекулярного йода и его препараты занимают важное место в медицине благодаря широкому фармакологическому спектру действия [1–3]. Высокая биологическая активность свободного йода и, вместе с тем, его токсическое и аллергическое действие на организм приводит к необходимости поиска новых менее токсичных лекарственных препаратов, способных с определенной скоростью высвобождать молекулярный йод. К таким биологически активным соединениям относятся трииодиды 1,3-бис(алкил)бензимидазолия, 1,3-бис(карбоксиметил)имидазолия, *N*-децилпиридиния, *N*-цетилпиридиния, *N*-метилуротропиния [4, 5], полученные при алкилировании азолов диалкилсульфатом или иодистым алкилом в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия с последующим добавлением в реакционную смесь иодида калия и кристаллического йода при 50–75°C [6, 7]. На основе субстанции трииодида 1,3-диэтилбензимидазолия разработаны и зарегистрированы мазевые нетоксичные лекарственные формы препарата Стелланина [8–12]. Несмотря на значимые инновационные результаты, химия трииодидов остается малоизученной. С целью расширения существующего арсенала

трииодидов и способов их получения нами впервые изучена трехкомпонентная реакция имидазола **1**, 3-(1*H*-имидазол-4-ил)-2-пропеновой кислоты **4**, бензимидазола **6a**, 2-амино-1,3-бензимидазола **6b**, 2-этил-1,3-бензимидазола **6c**, 2-меркаптобензимидазола **8** с 1-иодпропан-2-оном **2a** и элементарным иодом в отсутствие растворителей, основных сред и катализаторов при комнатной температуре. Мы предположили, что в этих реакциях функцию растворителя и катализатора будут выполнять образующиеся в процессе алкилирования трииодиды.

Взаимодействие имидазола **1** с алифатическим иодкетонем **2a** протекает по пиррольному и пиридиновому атомам азота в одну препаративную стадию с образованием трииодида 1,3-бис(оксопропил)-1*H*-имидазолия **3a** (выход 76%). Реакция с гетероароматическим иодкетонем 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанолом **2b** протекает аналогично образуя 1,3-бис[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1*H*-имидазолия **3b** с выходом 77%. Замена метильной группы в иодкетоне **1a** на тиенильную не влияет на направление алкилирования, время реакции и выход трииодидов **3a, b** (схема 1).



Первой стадией процесса является N^3 -кватернизация имидазола **1**, о чем свидетельствует отсутствие в продуктах реакции солей, образованных за счёт протонирования пиридинового атома азота иодоводородной кислоты. На второй стадии протекает алкилирование пиррольного атома азота иодкетонами **2a, b** и формирование трииодид аниона. Выделившийся в процессе N^1 -алкилирования иодоводород частично восстанавливает исходные иодкетоны **2a, b**, что несколько снижает выход целевых продуктов **3a, b**.

Взаимодействие 1-иодпропан-2-она **2a** с 3-(1*H*-имидазол-4-ил)-2-пропеновой кислотой **4** протекает не столь однозначно и по данным ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N приводит к трудноразделимой смеси N^1 -, N^3 - и O -алкилированных продуктов. В спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C присутствуют сигналы метиленовых групп при 3.42, 4.88, 5.59 и 52.13, 57.76, 67.96 м.д. Первой стадией процесса является N^1 -алкилирование, поскольку нуклеофильность N^3 -атома значительно снижена за счет смещения электронной плотности на кислотный остаток. Образовавшаяся при этом иодоводородная кислота в присутствии иода образует стабильную кристаллическую соль трииодида 4-[(*E*)-2-карбоксиэтинил]-1-(2-оксопропил)-1*H*-имидазолия **5** (выход 25%) (схема 2), выделить которую из смеси продуктов удалось благодаря ограниченной растворимости в смеси ацетон-эфир.

С целью получения трииодидов бензимидазолия с различным сочетанием функций изучены реакции 1-иодпропан-2-она **2a** с бензимидазолом **6a**, 2-аминобензимидазолом **6b** и 2-этилбензимидазолом **6c**, у которых нуклеофильность N^3 атома, связанного с ароматической системой ниже, чем в имидазоле **1**. Однако взаимодействие протекает по обоим атомам азота в одну препаративную стадию с образованием трииодидов 1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия **7a**, 2-амино-1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия **7b**, 2-этил-1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия **7c** с выходами 71, 75 и 78% соответственно (схема 3).

Как показал эксперимент, выходы соединений **7a–c** находятся в симбатной зависимости от донорной способности C^2 -заместителя.

2-Меркаптопроизводное бензимидазола **8** при взаимодействии с 1-иодпропан-2-оном **2a** подвергается региоселективному алкилированию по атому серы с образованием трииодида 2-[(2-оксопропил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия **9a**, который в результате карбиноламин-аминокетонной таутомерии переходит в циклическую форму **9b** [13, 14] (схема 4).

В спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы метиленовых групп линейной и циклической форм при 4.83 и 4.34, 4.49 м.д. соответственно, причем

Схема 3.

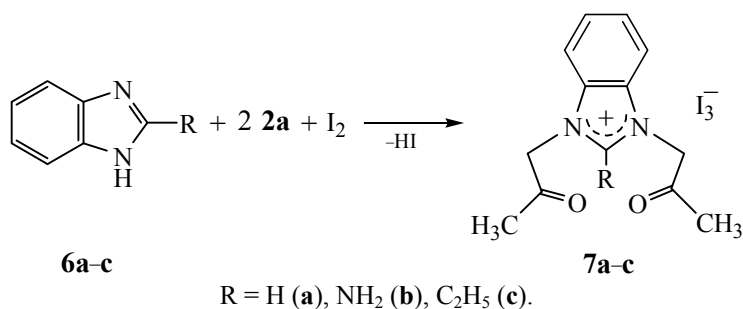
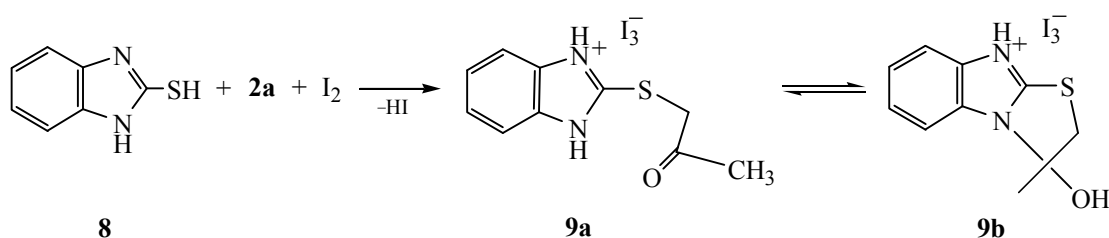


Схема 4.



по их интегральной интенсивности равновесие в ацетоне-*d*₆ сдвинуто в пользу таутомера **9b**. На образование аннелированной гетероциклической структуры **9b** указывает наличие в спектрах ЯМР ¹³C сигнала четвертичного атома углерода при 94.20 м.д. В двумерном спектре ЯМР ¹⁵N {¹H–¹⁵N}HMBC таутомеров **9a, b** зафиксирован кросс-пик атома азота циклической формы **9b** при –192.2 м.д. с протонами метильной и метиленовой групп.

Строение всех синтезированных соединений доказано методами мультядерной и двумерной спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N (COSY-*gr*, NOESY-*gr*, HSQC-*gr*, HMBC-*gr*) и подтверждено данными элементного анализа, УФ и ИК спектрами. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a, b, 7a–c** наблюдаются сигналы метиленовых групп в области 5.43–5.83 м.д. и 3.42 м.д. для соединения **5**. В их спектрах ЯМР ¹³C имеются сигналы метиленовых групп в области 52.80–58.67 м.д. В спектрах ЯМР {¹H–¹⁵N}HMBC соединений **3a, b, 7a–c** появляются кросс-пики атомов азота N¹ и N³ как с протонами азольных циклов, так и с протонами метиленовых фрагментов. В спектре ЯМР {¹H–¹⁵N}HMBC соли **5** наблюдаются кросс пики атома азота N¹ при –174.8 м.д. с протонами имидазольного кольца и протонами CH₂-группы, для атома азота N³ – кросс пики при –211.8 м.д. с протонами кольца и C⁶ протоном акрилового фрагмента. В УФ спектрах соединений **3a, b, 5, 7a–c** наблюдаются характерные для аниона (I₃[–]) полосы поглощения в области 291–292 и 360–361 нм [15].

Таким образом, на основе трехкомпонентной реакции диазолов с α-иодкетонами и молекулярным иодом предложен одностадийный метод синтеза N^{1,3}-и S-ацетонильных трииодидов производных имидазолия и бензимидазолия, преимуществом которого являются мягкие условия синтеза, отсутствие растворителей, основных сред и катализаторов. Разработанная методология может быть использована для синтеза биологически активных соединений объединяющих в себе биологическую активность иода и органической составляющей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 в тонком слое. Одно- и двумерные спектры ЯМР ¹H, ¹³C, и ¹⁵N зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.61, и 40.56 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆ и Me₂CO-*d*₆ при 298 К. Химические сдвиги сигналов ЯМР ¹H и ¹³C измерены относительно ТМС с точностью 0.01 и 0.02 соответственно, а сигналы ЯМР ¹⁵N – относительно нитрометана с точностью 0.1 м.д. Двумерные спектры ЯМР ¹⁵N сняты с использованием методики HMBC-*gr* ¹H–¹⁵N. Отнесение сигналов в спектрах ¹H и ¹³C проводилось с использованием двумерных гомоядерных и гетероядерных методик COSY-*gr*, HMBC и HSQC ¹³C–¹H. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе ThermoScientificFlash 2000. Содержание

иода определено меркурометрическим методом объемного анализа. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-StagePolyTherm А. УФ спектры записаны на спектрометре UV-VisLambda 35 в MeCN. Ход реакций контролировали по спектрам ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм парами иода).

Взаимодействие имидазола 1 с иодкетонами 2а, в и бензимидазолов 4, 6а–с, 8а, в с иодкетонами 2а (общая методика). К 2 ммоль иодкетона 2а, в при перемешивании присыпали 1 ммоль азолов 1, 4, 6а–с, 8а, в и 1 ммоль иода. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 20–23°C до исчезновения иодкетона 2а, в. Образовавшиеся темно красные маслообразные трииодиды растворяли в ацетоне, осаждали гексаном (1:5), промывали охлажденным эфиром, высушивали в вакууме.

Трииодид 1,3-бис(оксопропил)-1H-имидазолия 3а. Выход 0.44 г (78%), темно-бордовый порошок, т.пл. 95–96°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2.33 с (6H, CH_3), 5.57 с (4H, CH_2), 7.66 с (2H, $\text{H}^{4,5}$), 8.90 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 27.15 (CH_3), 58.67 (CH_2), 124.20 ($\text{C}^{4,5}$), 138.75 (C^2), 199.03 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –206.8 ($\text{N}^{1,3}$). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 19.11; Н 2.22; I 67.89; N 4.81. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 19.24; Н 2.33; I 67.75; N 4.98.

Трииодид 1,3-бис[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1H-имидазолия 3б. Выход 0.52 г (75%), темно-бордовый порошок, т.пл. 78–80°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 6.21 с (4H, CH_2), 7.37 д (2H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 3.7, 4.8 Гц), 7.82 с (2H, $\text{H}^{4,5}$), 8.09 д (2H, H^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 4.8 Гц), 8.17 д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 3.7 Гц), 9.18 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 56.11 (CH_2), 120.49 ($\text{C}^{4,5}$), 124.75 (C^4), 128.59 (C^4), 134.76 (C^3), 136.72 (C^5), 139.71 (C^2), 140.52 (C^2), 183.87 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –209.6 ($\text{N}^{1,3}$). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 291, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 25.62; Н 1.75; I 54.81; N 3.92; S 9.02. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 25.81; Н 1.88; I 54.53; N 4.01; S 9.19.

Трииодид 4-[(E)-2-карбоксиэтинил]-1-(2-оксопропил)-1H-имидазолия 5. Выход 0.14 г (25%), темно-бордовый порошок, т.пл. 189–192°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1697 ($\text{C}=\text{O}$). 1651 (COOH). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.84 с (3H, CH_3), 3.42 с (2H, CH_2), 6.63 д (2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 7.55 д (2H,

H^6 , $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 8.34 с (1H, H^5), 9.05 уш.с (1H, NH), 9.30 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 27.20 (CH_3), 52.13 (CH_2), 121.75 (C^5), 122.83 (C^7), 128.64 (C^6), 129.94 (C^4), 136.39 (C^2), 166.22 (C^8 , $\text{C}=\text{O}$), 205.20 (C^{10} , $\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –174.8 (N^1), –211.8 (N^3). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 18.85; Н 2.12; I 66.39; N 4.81. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 18.77; Н 1.92; I 66.11; N 4.86.

Трииодид 1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,3-бензимидазолия 7а. Выход 0.44 г (71%), темно-бордовый порошок, т.пл. 97–98°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2.38 с (6H, CH_3), 5.82 с (4H, CH_2), 7.65 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 7.91 м (2H, $\text{H}^{4,7}$), 9.32 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 27.43 (CH_3), 56.20 (CH_2), 114.05 ($\text{C}^{4,7}$), 127.43 ($\text{C}^{5,6}$), 131.91 ($\text{C}^{8,9}$), 143.95 (C^2), 198.81 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –222.8 ($\text{N}^{1,3}$). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 25.46; Н 2.55; I 62.35; N 4.45. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 25.51; Н 2.47; I 62.21; N 4.58.

Трииодид 2-амино-1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,3-бензимидазолия 7б. Выход 0.47 г (75%), темно-бордовый порошок, т.пл. 99–100°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2.33 с (6H, CH_3), 5.43 с (4H, CH_2), 7.42 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 8.19 м (2H, $\text{H}^{4,7}$), 11.79 (2H, NH₂). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 27.09 (CH_3), 52.80 (CH_2), 112.12 ($\text{C}^{4,7}$), 124.85 ($\text{C}^{5,6}$), 130.36 ($\text{C}^{8,9}$), 151.07 (C^2), 199.24 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –260.2 ($\text{N}^{1,3}$), –316 (NH₂). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 24.86; Н 2.61; I 60.75; N 6.59. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 24.90; Н 2.57; I 60.72; N 6.70.

Трииодид 2-этил-1,3-бис(2-оксопропил)-3H-1,3-бензимидазолия 7с. Выход 0.46 г (72%), темно-бордовое масло. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.51 т (3H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 2.49 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.31 к (2H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 5.83 с (2H, CH_2), 7.65 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 7.88 м (2H, $\text{H}^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: 10.98 (CH_2CH_3), 19.86 (CH_2CH_3), 27.59 (CH_3), 54.44 (CH_2), 114.38 ($\text{C}^{4,7}$), 126.81 ($\text{C}^{5,6}$), 132.13 ($\text{C}^{8,9}$), 156.97 (C^2), 199.62 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м.д.: –225.3 ($\text{N}^{1,3}$). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: С 27.97; Н 2.75; I 59.68; N 4.24. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 28.15; Н 2.99; I 59.48; N 4.38.

Трииодиды 2-[(2-оксопропил)сульфанил]-3H-1,3-бензимидазолия 9а и 3-гидрокси-3 метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]бензимидазолия (9б)*.

Выход 0.51 г (87%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 2.25 с (3H, CH_3)*, 2.39 с (3H, CH_3), 4.34 д (2H, CH_2)*, 4.49 д (2H, CH_2)*, 4.83 с (2H, CH_2), 6.0 уш.с [3H, NH (**9a**, **9b***)], 7.58 м (2H, $\text{H}^{5,6}$)*, 7.78 м (2H, $\text{H}^{5,7}$)*, 7.80 м (2H, $\text{H}^{3,6}$), 7.96 м (2H, $\text{H}^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 25.48 (CH_3), 29.91 (CH_3)*, 44.32 (CH_2), 49.76 (CH_2)*, 94.20 (C–OH)*, 114.10 ($\text{C}^{4,7}$)*, 114.79 ($\text{C}^{4,7}$), 126.56 ($\text{C}^{5,6}$), 126.80 ($\text{C}^{5,6}$)*, 132.20 ($\text{C}^{8,9}$)*, 136.55 ($\text{C}^{8,9}$), 151.23 (C^2), 157.05 ($\text{C}-2$)*, 200.12 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6), δ , м. д.: –192.2*. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 292, 360 (I_3). Найдено, %: C 20.30; H 1.82; I 64.85; N 4.58; S 5.25. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{I}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 20.42; H 1.88; I 64.75; N 4.76; S 5.45.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calissendorff J., Falhammar H. *Endocrine*. **2017**, *58*, 467. doi 10.1007/s12020-017-1461-8
2. Давыдов А.Б., Белых С.И., Кравец В.В. *Медицинская техника*. **2012**, *6*, 18.
3. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. Изд. 14-е, перераб., испр. и доп. М.: Новая волна. **2008**. 1208 с.

4. Stang P.J., Zhdankin V.V. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123. doi 10.1021/cr940424+
5. Miao J., Hu C., Chen H., Yuan G., Nie Y., *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, o1780. doi 10.1107/S1600536809025239
6. Ливицкий В.И., Вилков Г.А., Страдомский Б.В., Климонтова Н.Г. Пат. 2128989 (1997). РФ. *Б.И.* **1999**, № 11.
7. Ливицкий В.И., Мартыненко Л.Д., Константинченко А.А., Казарян Ж.В. Пат. 2198880 (2000) РФ. *Б.И.* **2003**, *Б.И.* № 5.
8. Аверин К.М., Солодунов Ю.Ю., Страдомский Б.В. Евр. пат. 013691 В1 (2009). *Б.И.* **2010**, № 3.
9. Страдомский Б.В., Солодунов Ю.Ю. *Экспериментальная и клиническая фармакология мазевых форм Стеллана (1,3-диэтилбензимидазолия трийодида)*. Ростов на Дону: Изд. ЮНЦ РАН, **2013**. 89 с.
10. Кательницкий И.И., Грандофилов А.М., Страдомский Б.В., Лыкова Е.О. *Флебология*. **2009**, *1*, 30.
11. Блатун Л.А., Терехова Р.П., Страдомский Б.В., Лыкова Е.О., Солодунов Ю.Ю. *Антибиотики и химиотерапия*. **2008**, *53*, 16.
12. Страдомский Б.В. Пат. № 2237469 (2003). РФ. *Б.И.* **2004**, № 28.
13. Borowiecki P., Wlozczewska M., Zbigniew O. *J. Mol. Cat. B: Enzym.* **2014**, *109*, 9. doi 10.1016/j.molcatb.2014.07.015
14. Дианов В.М., Сибиряк С.В., Садиков Р.Ф., Строкин Ю.В., Хайбуллина С.Ф. *Хим.-фарм. ж.* **1991**, *25*, 40. [Dianov V.M., Sibiryak S.V., Sadykov R.F., Strokin Y.V., Khaibullina S.F. *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 34.]
15. Reiller P., Mercier-Bion F., Gimenez N., Barre N., Miserque F. *Radiochim. Acta.* **2006**, *94*, 739. doi 10.1524/ract.2006.94.9.739

Synthesis of Triiodides from Imidazole and Benzimidazole Derivatives

L. G. Shagun, I. A. Dorofeev, L. V. Zhilitskaya*, N. O. Yarosh, and L. I. Larina

A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1

*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Received January 1, 2019; revised March 1, 2019; accepted March 15, 2019

The reactions of imidazole, 3-(1*H*-imidazol-4-yl)-2-propenoic acid, benzimidazole, 2-amino-1,3-benzimidazole, 2-ethyl-1,3-benzimidazole with 1-iodopropan-2-one and elemental iodine are carried out at room temperature without solvents, basic media and catalysts to afford triiodides of imidazolium and benzimidazolium $\text{N}^{1,3}$ -acetyl derivatives in one synthetic operation. The reaction of 2-mercaptobenzimidazole with 1-iodopropan-2-one delivers triiodides of S-acetyl derivatives. Substitution of the methyl group in α -iodoketone by the thienyl does not affect the direction of alkylation and yield of the target triiodides.

Keywords: triiodide, imidazole, 3-(1*H*-imidazol-4-yl)-2-propenoic acid, benzimidazole, 2-amino-1,3-benzimidazole, 2-ethyl-1,3-benzimidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 1-iodopropan-2-one, elemental iodine, alkylation