УДК 547.789.61:547.379.2

СИНТЕЗ ПОЛИИОДИДОВ *N*- И *S*–*S*-АЦЕТОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-(ДИТИО)- И 2,2'-(ОРГАНИЛДИТИО)БИСБЕНЗИМИДАЗОЛИЯ

© 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 СО РАН», 664033,Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
**e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru*

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.
После доработки 4 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

По реакции 2,2'-(дитио)- и 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолов с α-иодкетонами алифатического, ароматического, гетероциклического рядов и элементным иодом в отсутствие растворителей, основных сред и катализаторов получены полииодиды их *N*- и *S*–*S*-ацетонильных производных. Селективность алкилирования зависит от строения исходного субстрата. В случае дисульфида реакция протекает по атомам серы, приводя к ранее неизвестным дисульфоний-дикатионовым производным. При введении органического мостика между атомами серы образуются полииодиды *N*-ацетонильных производных 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолов.

Ключевые слова: ди(2-бензимидазолил)дисульфид, 1-иодпропан-2-он, 2-иод-1-фенил-1-этанон, 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанон, дисульфоний-дикатионы, полииодиды.

DOI: 10.1134/S0514749219080159

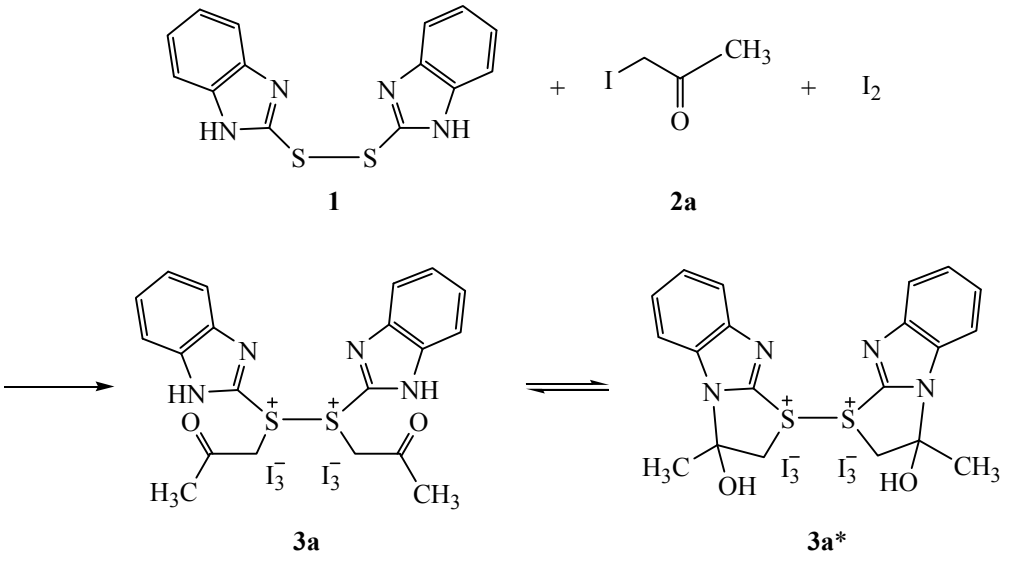
Одним из важных направлений современного органического синтеза является получение гетероциклических соединений с различным сочетанием функций, поскольку их наличие создает предпосылки для конструирования соединений с практически полезными свойствами. Известно, что бензимидазол и его производные входят в состав многих лекарственных препаратов, обладающих антипаразитарной [1], антидиабетической и противосудорожной [2], противораковой [3–5], анальгетической [6], антибактериальной [7–11], антиоксидантной [11] и противовирусной [12, 13] активностями. Не менее важными в биологическом аспекте являются соли 1,3-ди(алкил)-производных бензимидазолия. Так, их трииодиды являются основной субстанцией при создании инновационных противовирусных и антибактериальных препаратов [14]. Они отличаются от несолевых аналогов способностью высвобождать биологически активный йод с определенной скоростью, что существенно снижает их токсичность [15]. Сведения о синтезе полииодпроизводных 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолия, объединяющих в себе биологическую активность иода двух трииодид-анионов и двух органических составляющих отсутствуют, что и явилось целью наших исследований.

Для получения целевых продуктов нами впервые изучены трехкомпонентные реакции 2,2'-(дитио)- **1** и 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолов **6**, **8** с α-иодкетонами алифатического, ароматического, гетероциклического рядов и элементным иодом в отсутствие растворителей, основных сред и катализаторов. Мы предполагали, что функцию растворителя и катализатора будут выполнять образующиеся в процессе алкилирования жидкие трииодиды.

При взаимодействии ди(2-бензимидазолил)дисульфида **1** с 1-иодпропан-2-оном **2a** в присутствии иода селективно алкилируются оба атома серы дисульфидного мостика с образованием 1,2-бис-(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1-(2-оксопропил)-2-пропионил-1,2-дисульфония **3a**, который в результате карбиноламин-аминокетоновой таутомерии переходит в циклическую форму **3a***, что подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N спектроскопии в ацетоне-d_6 (схема 1).

В спектре ЯМР ^{1}H присутствуют сигналы протонов метиленовых групп в виде синглета при

Схема 1.



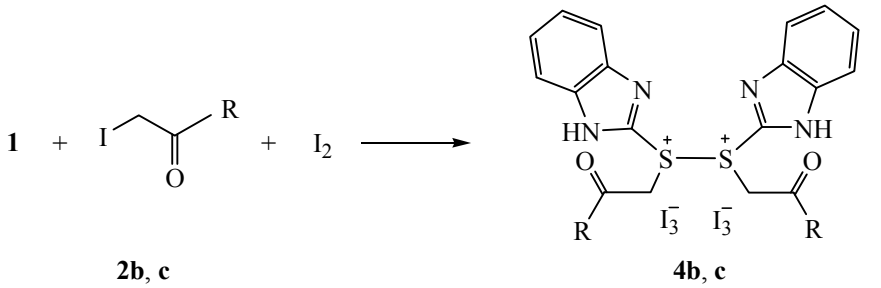
4.84 линейной **3a** и дублет-дублетов при 4.35, 4.51 м.д. циклической формы **3a***, причем таутомерное равновесие сдвинуто в пользу циклического продукта **3a***. На его образование также указывает наличие в спектрах ЯМР ^{13}C сигнала четвертичного атома углерода при 94.81 м.д. В двумерном спектре ЯМР ^{15}N {^{1}H–^{15}N}HMBC таутомеров зафиксирован кросс-пик атома азота циклической формы **3a*** при –191.0 м.д. с протонами метильной и метиленовой групп.

Введение в реакцию с ди(2-бензимидазолил)дисульфидом **1** 2-иод-1-фенил-1-этанона **2b** или 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанона **2c**, содержащих ароматические и гетероароматические заместители позволило подавить процесс кольчато-цепной таутомерии, по-видимому, из-за снижения активности карбоцентра и пространственых затруднений, что привело к образованию исключительно линейных полииодидов 1,2-ди(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1,2-бис(2-оксо-2-фенилэтил)-1,2-дисульфония **4b** и 1,2-ди(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1,2-бис[2-оксо-2-тиенил)этил]-1,2-дисульфония **4c**, содержащих в молекуле два трииодид-аниона с выходом 98 и 92% соответственно (схема 2).

Обнаруженная реакция является первым примером синтеза стабильных бензимидазольных производных с дисульфоний-дикатионной функцией.

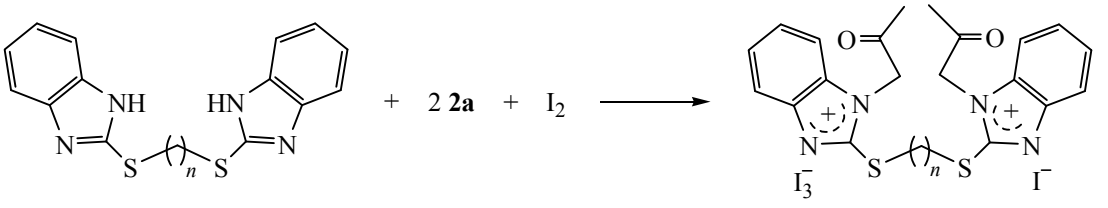
Для получения новых сведений об особенностях алкилирования биспроизводных бензимидазола в зависимости от их строения впервые исследована реакция 1-иодпропан-2-она **2a** с 2,2'-(органилдитио)дибензотиазолами, в молекуле которых между атомами серы введен органический мостик. Мы предполагали, что его наличие может привести к снижению вероятности электрофильной атаки по атомам серы и созданию благоприятных условий для синтеза полииодидов *N*-производных. Как и ожидалось, взаимодействие 2{[1*H*-1,3-бензимида-

Схема 2.



R = фенил (**b**), тиенил (**c**).

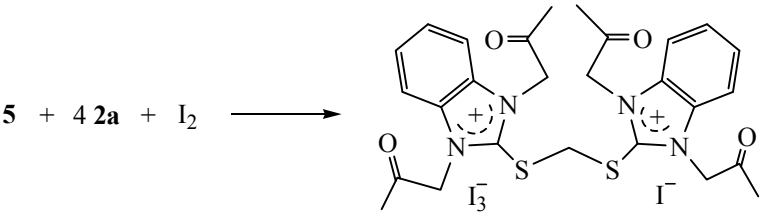
Схема 3.



5, **6** **7**, **8**

n = 1 (**5**, **7**); n = 2 (**6**, **8**).

Схема 4.



9

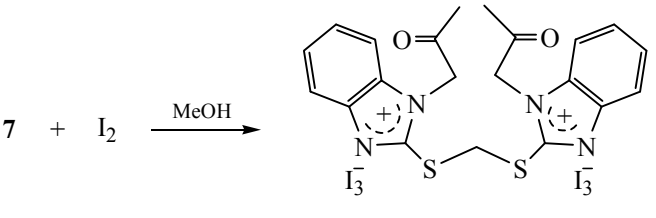
зол-2-илсульфанил)метил]сульфанил}-1*H*-1,3-бензимидазола **5** или 2{[1*H*-1,3-бензимидазол-2-илсульфанил)этил]сульфанил}-1*H*-1,3-бензимидазола **6** с 1-иодпропан-2-оном **2a** в мольном соотношении реагентов **5(6)**:**2** = 1:2 протекает по одному из атомов азота двух бензимидазольных фрагментов с образованием ранее неизвестных полииодидов 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]сульфанил}-метил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия **7** и 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]-сульфанил}этил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия **8** с выходом 82 и 70% (схема 3).

При соотношении реагентов **5**:**2** = 1:4 электрофильной атаке подвергаются все атомы азота субстрата **5** в одну препаративную стадию, что приводит к полииодиду 2-[({[1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-1-2-ил]сульфанил}-метил)сульфанил]-1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-1 **9** с выходом 73%. Успешному протеканию реакции способствует образующийся полииодид **9**, который, являясь ионной жидкостью, выполняет функцию растворителя и катализатора (схема 4).

Полииодиды с двумя трииодид анионами в этих реакциях не образуются, поэтому мы изучили возможность их получения на примере полииодида **7**, содержащего в качестве противоионов иодид и трииодид анионы. Его реакция с эквимольным количеством иода в растворе ацетона приводит к полииодиду 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]сульфанил}метил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия **10** с двумя трииодид анионами в виде густого темно-красного масла с выходом 93% (схема 5).

Состав и строение синтезированных полиидидов **7–10** подтверждено совокупностью данных элементного анализа, двумерных спектров гомо- и гетероядерного ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, а также УФ-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{1}H

Схема 5.



10

соединений **4b**, **c** и **7**, **8** наблюдаются сигналы протонов фениленового фрагмента бензимидазола и протонов метиленовых групп дисульфоний-дикатионной и *N*-ацетонильной функций в соотношении 8:4 соответственно. В двумерных спектрах ЯМР {^{1}H-^{15}N}HMBC соединений **7–9** присутствует кросс-пик атома азота при –227.8, –227.3, –218.2 м.д. с протонами метиленовых фрагментов *N*-ацетонильной функции. В УФ спектрах новых полииодидов **7–10** наблюдаются характерные для анионов (I^-) и (I_3^-) полосы поглощения в области 194, 226 и 291, 361–362 нм [19].

Таким образом, алкилирование 2,2'-(дитио)- и 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолов иодкетонами в присутствии иода является удобным методом синтеза их *S*- и *N*-функционализированных производных, содержащих в молекуле два трииодид аниона. Наличие органического мостика между дисульфидными атомами серы в субстрате обуславливает региоселективное протекание реакции по атомам азота. Синтезированные соединения могут быть рекомендованы в качестве биологически активных веществ при создании малотоксичных лекарственных препаратов обладающих противогрибковой, антибактериальной, антивирусной активностью, способных с определенной скоростью высвобождать молекулярный йод [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 в тонком слое. Одно- и двумерные спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, и ^{15}N зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.61, и 40.56 Мгц соответственно) в ДМСО-d_6 и Me_2CO-d_6 при 298 K. Химические сдвиги сигналов ЯМР ^{1}H и ^{13}C измерены относительно ТМС с точностью 0.01 и 0.02 соответственно, а сигналы ЯМР ^{15}N – относительно нитрометана с точностью 0.1 м.д. Двумерные спектры ЯМР ^{15}N сняты с использованием методики HMBC-gp ^{1}H–^{15}N. Отнесение сигналов в спектрах ^{1}H и ^{13}C проводилось с использованием двумерных гомоядерных и гетероядерных методик COSY-gp, HMBC и HSQC ^{13}C–^{1}H. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Содержание иода определено меркурометрическим методом объемного анализа. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. УФ спектры записаны на спектрометре UV-Vis Lambda 35 в MeCN. Ход реакций контролировали по спектрам ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм парами иода).

Соединения **2**{[1*H*-1,3-бензимидазол-2-илсульфанил)метил]сульфанил}-1*H*-1,3-бензимидазол **5** и 2{[1*H*-1,3-бензимидазол-2-илсульфанил)этил]сульфанил}-1*H*-1,3-бензимидазол **6** получены по методике [7].

Взаимодействие 2,2'-(дитио)- и 2,2'-(органилдитио)бисбензимидазолов 1, 5, 6 с иодкетонами 2a–c (*общая методика*). К 0.6 ммоль иодкетона **2a–c** (1.2 ммоль иодкетона **2a** для синтеза соединения **9**) при перемешивании присыпали 0.3 ммоль азолов **1**, **5**, **6** и 0.6 ммоль иода. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 40–45°C до исчезновения исходных **2a–c** охлаждали и растворяли в 5 мл ацетона. Полииодиды **3a**, **4b**, **c**, **7–9** осаждали 35 мл гексана, промывали охлажденным эфиром, высушивали в вакууме.

Полииодиды 1,2-бис(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1,2-бис(2-оксопропил)-1,2-дисульфония 3a и 3-гидрокси-1-(3-гидрокси-3-метил-2,3-дигидро-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3]-бензимидазолия-1)-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3]бензимидазолия-1 (3a)*. Выделили 0.3 г (85%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.08 с (6H, CH_3)*, 2.39 с (6H, CH_3), 4.35 д (2H, CH_2, $^2J_{HH}$ 12.0 Гц)*, 4.51 д (2H, CH_2, $^2J_{HH}$ 12.0 Гц)*, 4.84 с (4H, CH_2), 7.58 м (4H, $H^{5,6}$)*, 7.80 м (4H, $H^{5,6}$), 7.96 м (4H, $H^{4,7}$)*, 7.98 м (4H, $H^{4,7}$), 9.67 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 26.02 (CH_3), 29.43 (CH_3)*, 44.86 (CH_2), 50.28 (CH_2)*, 94.81 (C–OH)*, 112.92 (C^7)*, 114.33 ($C^{4,7}$), 115.41 (C^7)*, 126.84 ($C^{5,6}$), 127.19, 127.52 ($C^{5,6}$)*, 129.59, 132.60 ($C^{8,9}$)*, 136.97 ($C^{8,9}$), 151.70 (C^2), 157.72 (C^2)*, 200.73 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон-d_6), δ, м.д.: –191.0*. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 292, 360 (I_3^-). Найдено, %: C 20.30; H 1.82; I 64.85; N 4.58; S 5.25. $C_{20}H_{20}I_6N_4O_2S_2$. Вычислено, %: C 20.46; H 1.72; I 64.86; N 4.77; S 5.46.

Полииодид 1,2-бис(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1,2-бис(2-оксо-2-фенилэтил)-1,2-дисульфония (4b). Выделили 0.38 г (98%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 4.90 с (4H, CH_2), 7.37 м (6H, *n*, *м*-C_6H_5), 7.52 д (4H, *o*-C_6H_5, $^3J_{HH}$ 7.4 Гц), 7.63 м (4H, $H^{5,6}$), 7.82 м (4H, $H^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 37.98 (CH_2), 113.53 ($C^{4,7}$), 126.70 ($C^{5,6}$), 128.78 (*n*-C_6H_5), 129.27 (*o*, *м*-C_6H_5), 131.99 ($C^{8,9}$), 134.26 (*ипсо*-C_6H_5), 150.39

(C^2), 188.00 (C=O). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 27.55; H 1.76; I 58.96; N 4.21; S 4.74. $C_{20}H_{24}I_6N_4O_2S_2$. Вычислено, %: C 27.76; H 1.86; I 58.66; N 4.32; S 4.94.

Полииодид 1,2-бис(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил)-1,2-бис[2-оксо-2-тиенил)этил]-1,2-дисульфония (4c). Выделили 0.37 г (92%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 5.37 с (4H, CH_2), 7.34 д.д (2H, $H^{4'}$, $^3J_{HH}$ 3.2, 5.0 Гц), 7.62 м (4H, $H^{5,6}$), 7.83 м (4H, $H^{4,7}$), 8.09 д (2H, $H^{3'}$, $^3J_{HH}$ 5.0 Гц), 8.15 д (2H, $H^{5'}$, $^3J_{HH}$ 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 40.78 (CH_2), 112.82 ($C^{4'}$), 114.12 ($C^{4,7}$), 125.85 ($C^{3'}$), 127.25 ($C^{5,6}$), 129.76 ($C^{5'}$), 132.58 ($C^{2'}$), 137.22 ($C^{8,9}$), 150.39 (C^2), 184.95 (C=O). УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 292, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 23.65; H 1.44; I 58.56; N 4.15; S 9.84. $C_{26}H_{20}I_6N_4O_2S_4$. Вычислено, %: C 23.84; H 1.54; I 58.12; N 4.28; S 9.79.

Полииодид 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]сульфанил}-метил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия (7). Выделили 0.23 г (82%), темно-красный порошок, т.пл. 55°C. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.41 с (6H, CH_3), 5.54 с (4H, CH_2), 5.63 с (2H, SCH_2), 7.52 м (4H, $H^{5,6}$), 7.85 м (4H, $H^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 26.85 (CH_3), 38.82 (SCH_2), 53.78 (CH_2), 113.87 ($C^{4,7}$), 125.43 ($C^{5,6}$), 134.63 ($C^{8,9}$), 149.22 (C^2), 199.61 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон-d_6), δ, м.д.: –227.8. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 194, 226 (I^-); 291, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 26.95; H 2.34; I 55.05; N 5.85; S 6.94. $C_{21}H_{22}I_4N_4O_2S_2$. Вычислено, %: C 27.00; H 2.37; I 54.84; N 6.00;S 6.86.

Полииодид 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]сульфанил}этил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия (8). Выделили 0.20 г (70%), темно-красный порошок, т.пл. 57°C. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.46 с (6H, CH_3), 4.15 с (4H, SCH_2), 5.62 с (4H, CH_2), 7.57 м (4H, $H^{5,6}$), 7.80 м (4H, $H^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 27.11 (CH_3), 31.88 (SCH_2), 54.35 (CH_2), 113.55 ($C^{4,7}$), 125.88($C^{5,6}$), 133.30 ($C^{8,9}$), 150.40 (C^2), 199.11 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон-d_6), δ, м.д.: –227.3. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 194, 226 (I^-); 291, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 25.95; H 2.35; I 50.15; N 5.35; S 6.85. $C_{22}H_{24}I_4N_4O_2S_2$. Вычислено, %: C 27.87; H 2.55; I 53.53; N 5.91; S 6.76.

Полииодид 2-[({[1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-1-2-ил]сульфанил}-метил)сульфанил]-1,3-бис(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-1 (9). Выделили 0.23 г (73%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.45 с (12H, CH_3), 5.67 с (4H, NCH_2), 5.78 с (2H, SCH_2), 7.66 м (4H, $H^{5,6}$), 7.90 м (4H, $H^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 26.95 (CH_3), 39.59 (SCH_2), 54.90 (NCH_2), 113.59 ($C^{4,7}$), 126.88 ($C^{5,6}$), 131.68 ($C^{8,9}$), 145.74 (C^2), 198.39 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон-d_6), δ, м.д.: –227.8. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 194, 226 (I^-); 291, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 29.95; H 2.74; I 48.55; N 5.75; S 6.04. $C_{27}H_{29}I_4N_4O_4S_2$. Вычислено, %: C 31.02; H 2.80; I 48.56; N 5.36; S 6.13.

Полииодид 3-(2-оксопропил)-2-[({3-(2-оксопропил)-3*H*-1,3-бензимидазолия-2-ил]сульфанил}метил)сульфанил]-3*H*-1,3-бензимидазолия 10. К 0.1 ммоль полииодида **7** в 5 мл ацетона при перемешивании присыпали 0.1 ммоль иода. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при 40–45°C, охлаждали и полииодид **10** осаждали 45 мл гексана, промывали охлажденным эфиром, высушивали в вакууме. Выделили 0.11 г (93%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^{1}H (ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.45 с (6H, CH_3), 5.58 с (4H, CH_2), 5.66 с (2H, SCH_2), 7.53 м (4H, $H^{5,6}$), 7.87 м (4H, $H^{4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон-d_6), δ, м.д.: 26.88 (CH_3), 38.81 (SCH_2), 57.79 (CH_2), 113.89 ($C^{4,7}$), 125.44 ($C^{5,6}$), 134.65 ($C^{8,9}$), 149.28 (C^2), 199.65 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон-d_6), δ, м.д.: –227.8. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{макс}$, нм: 291, 361 (I_3^-). Найдено, %: C 21.19; H 1.78; I 64.15; N 4.69; S 5.34. $C_{21}H_{22}I_6N_4O_2S_2$. Вычислено, %: C 21.23; H 1.87; I 64.09; N 4.72; S 5.40.

БЛАГОДАРНОСТИ

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valdez J., Cedillo R., Hernández-Campos A., Yépez L., Hernández-Luis F., Navarrete-Vázquez G., Tapia A., Cortés R., Hernández M., Castilloa R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2221. doi 10.1016/S0960-894X (02)00346-3

2. Shingalapur R.V., Hosamani K.M., Keri R.S., Hugar M.H. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1753. doi 10.1016/j.ejmech.2010.01.007
3. Abdel-Mohsen H.T., Ragab F.A.F., Ramla M.M., El-Diwani H.I. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2336. doi 10.1016/j.ejmech.2010.02.011
4. Reffat H.M. *Med. Chem. Res.* **2011**, *21*, 1253. doi 10.1007/s00044-011-9636-y
5. Hranjec M., Pavlovic G., Marjanovic M., Kralj M., Karminski-Zamola G. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2405. doi 10.1016/j.ejmech.2010.02.022
6. Dixit S., Sharma P.K., Kaushik N. *Med. Chem. Res*. **2013**, *22*, 900. doi 10.1007/s00044-012-0083-1
7. Zniber R., Moussaif A., Achour R., El Ghoul M., Maltouf A.F., Mekkak A.I., Harrata A. *Rev. Roumaine Chim*., **2009**, *54*, 643.
8. Goud V.M., Sreenivasulu N., Rao A.S., Chigiri S. *Pharm. Chem*. **2011**, *3*, 446.
9. Gatta L., Perna F., Figura N., Ricci C., Holton J., D'Anna L., Miglioli M., Vaira D. *J. Antimicrob. Chemother.* **2003**, *51*, 439. doi 10.1093/jac/dkg085
10. De Almeida M.V., Cardoso S.H., De Assis J.V., De Souza M.V.N. *J. Sulfur Chem*., **2007**, *28*, 17. doi 10.1080/17415990601055291
11. El Ouasif L., Bouyahya A., Zniber R., El Ghoul M., Achour R., Chakchak H., Talbaoui A., El Boury H., Dakka N., Bakri Y. *Med. J. Chem*. **2017**, *6*, 77. doi 10.13171/mjc61/01704011035
12. Tebbe M.J., Spiyzer W.A. *J. Med. Chem*. **1997**, *40*, 3937. doi 10.1021/jm970423k
13. Li Y.F., Wang G.F., Luo Y., Huang W.G., Tang W., Feng C.L., Shi L.P., Ren Y.D., Zuo J.P., Lu W. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 1358. doi 10.1016/j.ejmech.2007.03.005
14. Ливицкий В.И., Мартыненко Л.Д., Константинченко А.А., Казарян Ж.В. Пат. 2198880 (2000) РФ. *Б.И.* **2003**, № 5.
15. Страдомский Б.В. Пат. № 2237469 (2003). РФ. *Б.И.* **2004**, № 28.

Synthesis of Polyiodides of *N*- and *S*–*S*-Acetonyl Derivatives of 2,2'-(Dithio)- and 2,2'-(Organyldithio)bisbenzimidazolium

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

Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1
**e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru*

Received February 26, 2018; revised April 4, 2019; accepted April 23, 2019

2,2'-(Dithio)- and 2,2'-(organldithio)bisbenzimidazoles react with aliphatic, aromatic, and heterocyclic α-iodoketones in the presence of elemental iodine without solvents, basic media and catalysts to afford polyiodides of *N*- and *S*–*S*-acetonyl derivatives. The selectivity of alkylation depends on the structure of the starting substrates. In the case of disulfide, the reaction proceeds at the sulfur atoms delivering hitherto unknown disulfonium-dicationic derivatives. Introduction of an organic bridge between sulfur atoms leads to the formation of polyiodides of 2,2'-(organylldithio)bisbenzimidazole *N*-acetonyl derivatives.

Keywords: di(2-benzimidazolyl)disulfide, 1-iodopropan-2-one, 2-iodo-1-phenyl-1-ethanone, 2-iodo-1-(2-thienyl)-1-ethanone, disulfonium-dications, polyodides