

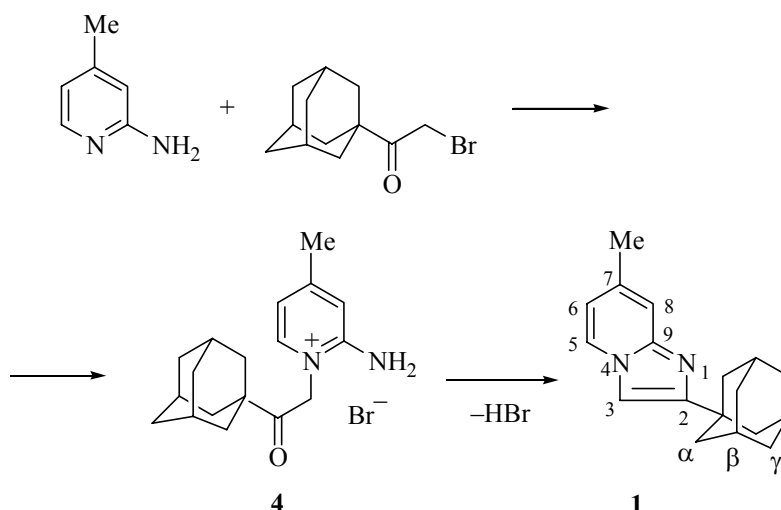
Р. И. Юрченко, А. Д. Пономаренко, Н. С. Савина, А. А. Толмачев

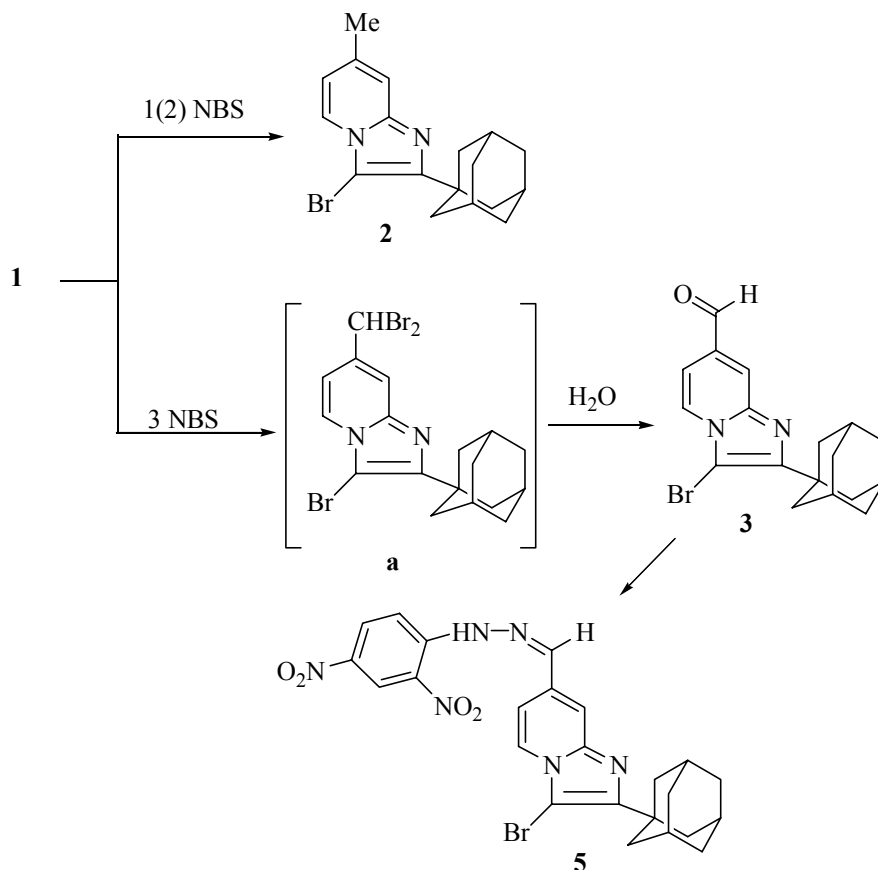
2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)-7-МЕТИЛИМИДАЗО[1,2-*α*]ПИРИДИН
И ЕГО РЕАКЦИИ С N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ

2-(Адамантан-1-ил)-7-метилимидазо[1,2-*α*]пиридин, полученный из 2-амино-4-метилпиридина и бромметил(адамантан-1-ил)кетона, при взаимодействии с эквимолярным или удвоенным количеством N-бромсукцинимид превращается в 2-(адамантан-1-ил)-3-бром-7-метилимидазо[1,2-*α*]пиридин, а с утроенным – в 2-(адамантан-1-ил)-3-бром-7-формилимидазо[1,2-*α*]пиридин.

Ключевые слова: 2-(адамантан-1-ил)-7-метилимидазо[1,2-*α*]пиридин, N-бромсукцинимид, бромирование

Исследования реакции 2-(адамантан-1-ил)-7-метилимидазо[1,2-*α*]пиридина (**1**), полученного нами [1], с N-бромсукцинимидом (NBS) показали, что взаимодействие его с 1 или 2 моль N-бромсукцинимид приводит, не затрагивая метильную группу, к введению атома брома только в положение 3 имидазольного кольца – соединению **2**. При проведении реакции с утроенным количеством N-бромсукцинимид в присутствии следовых количеств воды образуется 2-(адамантан-1-ил)-3-бром-7-формилимидазо[1,2-*α*]пиридин (**3**). Мы полагаем, что соединение **3** является продуктом гидролиза образующегося в процессе реакции 2-(адамантан-1-ил)-3-бром-7-дибромметилимидазо[1,2-*α*]пиридина (**а**).





Соединение **3** проявляет характерные для карбонильных соединений химические свойства. Так, с 2,4-динитрофенилгидразином оно образует гидразон **5**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе JNM-FX900 (90 МГц), внутренний стандарт ТМС.

2-(Адамантан-1-ил)-7-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин (1). После кипячения раствора 10 ммоль пиридинийбромида **4** в ледяной уксусной кислоте в течение 1 ч реакционную массу обрабатывают водой, осадок отделяют, а затем выдерживают 1 ч в 40% растворе NaOH. Выход 90%, т. пл. 143–145 °С (из водного этанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.80 (6H, с, α -H); 2.02 (6H, с, β -H); 2.08 (3H, с, γ -H); 2.35 (3H, с, CH_3); 6.54 (1H, д, $J_{65} = 7.2$, H-6); 7.20 (1H, с, H-8); 7.32 (1H, с, H-3); 7.90 (1H, д, $J_{56} = 7.2$, H-5). Найдено, %: N 10.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Вычислено, %: N 10.52.

2-(Адамантан-1-ил)-3-бром-7-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин (2). Смесь эквимолярных количеств (3.8 ммоль) соединения **1** и N-бромсукцинимид, каталитических количеств пероксида бензоила и 30 мл четыреххлористого углерода кипятят до полного исчезновения осадка N-бромсукцинимид, отделяют осадок сукцинимид, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают гексаном, осадок отделяют. Выход 51%, т. пл. 161–163 °С (из водного этанола). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.80 (6H, с, α -H); 2.12 (3H, с, γ -H); 2.20 (6H, с, β -H); 2.44 (3H, с, CH_3); 6.90 (1H, д, $J_{65} = 7.2$, H-6); 7.33 (1H, с, H-8); 8.18 (1H, д, $J_{56} = 7.2$, H-5). Найдено, %: Br 22.95. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$. Вычислено, %: Br 23.14.

2-(Адамантан-1-ил)-3-бром-7-формилимидазо[1,2-*a*]пиридин (3) получают аналогично соединению **2** из 3 ммоль соединения **1** и 9 ммоль N-бромсукцинимиды с добавлением 1 капли воды. Выход 57%, т. пл. 129–131 °С (из водного этанола). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.80 (6H, с, α-H); 2.10 (3H, с, γ-H); 2.17 (6H, с, β-H); 7.40 (1H, д, *J*₆₅ = 7.2, *J*₆₈ = 1.5, H-6); 8.24 (1H, с, H-8); 8.40 (1H, д, *J*₅₆ = 7.2, H-5); 10.01 (1H, с, CHO). Найдено, %: Br 22.00. C₁₈H₁₉BrN₂O. Вычислено, %: Br 22.24.

N-[2-(Адамантан-1-ил)-3-бромимидазо[1,2-*a*]пиридин-7-илметиле]-N-(2,4-динитрофенил)гидразин (5). Смесь растворов эквимольных количеств (3 ммоль) соединения **3** и 2,4-динитрофенилгидразина в диоксане кипятят 1 ч, обрабатывают небольшим количеством воды, выпавший после охлаждения осадок отделяют. Выход 40%, т. пл. 273–275 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.78 (6H, с, α-H); 2.10 (3H, с, γ-H); 2.18 (6H, с, β-H); 7.68–8.85 (7H, м, ArH, CH=N); 11.70 (1H, с, NH). Найдено, %: Br 14.70. C₂₄H₂₃BrN₆O₄. Вычислено, %: Br 14.81.

Бромид 1-[3-(адамантан-1-ил)-2-оксоэтил]-2-амино-3-метилпиридиния (4). К кипящему раствору 3.2 ммоль 2-амино-4-метилпиридина в 10 мл этилацетата прибавляют при перемешивании раствор 3.2 ммоль бромметил(адамантан-1-ил)кетона в 3 мл этилацетата, реакционную массу кипятят 1 ч, осадок отделяют. Выход 75%, т. пл. 248–250 °С (из этанола с эфиром). Найдено, %: Br 22.54. C₁₇H₂₃BrN₂O. Вычислено, %: Br 22.75.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. И. Юрченко, Н. Н. Сваровская, А. Д. Пономаренко, А. А. Толмачев, *XTC*, 852 (2001).

*Национальный технический университет
Украины, "Киевский политехнический
институт", Киев 03056
e-mail: ag@xtf.ntu-kpi.kiev.ua*

Поступило в редакцию 13.12.2002