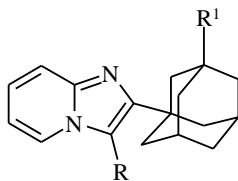


## 2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)ИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИН И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

**Ключевые слова:** 2-(адамантил-1)имидазо[1,2-*a*]пиридин; бромирование, нитрозирование, реакция Риттера.

Имидазопиридины и многие производные адамантана обладают заметными физиологически активными свойствами, важную роль в которых играет природа заместителей в молекуле.

2-(Адамantan-1-ил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (**1a**) был описан ранее [1], но функциональные производные его до сих пор не известны. В настоящем сообщении предложен улучшенный метод получения соединения **1a** и приведены результаты исследования некоторых его химических превращений. Нагреванием 2-аминопиридина с бромметил(адамantan-1-ил)-кетонном в этилацетате с последующим кипячением продукта алкилирования (**2**) в уксусной кислоте соединение **1a** синтезировано нами с выходом 84% (ср. [1]). Мы установили, что соединение **1a** проявляет характерные для имидазо[1,2-*a*]пиридинов химические свойства [2]: при действии элементарного брома в условиях, описанных в работе [2], образует монобромпроизводное **1b**, нитрозируется нитритом натрия, превращаясь в соединение **1c**.



**a** R = H, **b,d** Br, **c** NO; **a-c** R<sup>1</sup> = H, **d** NHCOCH<sub>3</sub>

Кипячение соединения **1a** в жидком бrome в течение 4 ч также приводит к образованию соединения **1b**, но с более высоким выходом. Ввести атом брома в адамантановое ядро нам не удалось даже при использовании, обычно применяемых при затрудненных реакциях бромирования, катализаторов – кислот Льюиса. Независимо от условий реакции можно было наблюдать образование только соединения **1b**. Введя же атом брома в адамантановое ядро, мы надеялись использовать лабильность связи C–Br для дальнейшей функционализации полученных соединений. Однако совершенно неожиданно мы обнаружили, что для этой цели не обязательно наличие атома брома или другой легко уходящей группы в адамантановом ядре. Так, реакцией Риттера соединение **1b** было превращено нами в ацетаминопроизводное **1f**.

Строение полученных соединений подтверждено данными спектров ЯМР <sup>1</sup>H.

**2-(Адамantan-1-ил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (1a).** Раствор 0.035 моль пиридиний-бромид **2** в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 1 ч. На следующий день образовавшийся осадок отделяют и кипятят его 2 ч в 1н. водном растворе едкого натра. Выход 84%, т. пл. 195–197 °С (по данным работы [1], выход 25%, т. пл. 189–191 °С).

**2-(Адамantan-1-ил)-3-бромимидазо[1,2-*a*]пиридин (1b).** А. Получают как описано в работе [2] из 0.0012 моль соединения **1a**. Выход 25%, т. пл. 168–170 °С (водный спирт). Найдено, %: Br 24.16. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>. Вычислено, %: Br 24.13.

Б. Кипятят 0.0015 моль соединения **1a** в 4 мл брома в течение 4 ч, а затем реакционную

массу выливают на смесь льда и метабисульфита натрия. Осадок отделяют, промывают его водой до нейтральной реакции. Выход 71%, по т. пл. и спектральным характеристикам идентичен полученному по методу А.

**2-(Адамантан-1-ил)-3-нитрозоимидазо[1,2-а]пиридин (1f).** К раствору 0.002 моль соединения **1a** в 8 мл уксусной кислоты при охлаждении до 0–5 °С и перемешивании добавляют раствор 0.002 моль нитрита натрия в 1 мл воды. Через 1 ч реакцию массу выливают в воду и оставляют до следующего дня. Выход 29%, т. пл. 220–222 °С (водный спирт). Найдено, %: N 14.79. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: N 14.94.

**2-(3-Ацетилаадамантан-1-ил)-3-бромимидазо[1,2-а]пиридин (1d).** К смеси 10 мл концентрированной кислоты и 5 мл олеума при температуре 0–5 °С постепенно добавляют 0.002 моль соединения **1b**, а затем 3 мл ацетонитрила. Реакционную массу выдерживают, продолжая перемешивание, при 45–50 °С в течение 9 ч, затем выливают на лед, нейтрализуют бикарбонатом натрия, осадок отделяют. Выход 65%, т. пл. 159–160 °С (диоксан+спирт+вода). Найдено, %: N 10.69. C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: N 10.82.

**1-(2-Адамантан-1-ил-2-оксоэтил)-2-аминопиридинийбромид (2).** К раствору 0.044 моль бромметилаадамантилкетона в 30 мл этилацетата при перемешивании постепенно добавляют раствор 0.044 моль 2-аминопиридина в 10 мл этилацетата. Реакционную массу нагревают до 80 °С, выдерживают при этой температуре, продолжая перемешивание, в течение 1.5 ч, осадок отделяют. Выход 75%, т. пл. 238–240 °С (по данным работы [1], т. пл. 114–115 °С).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. В. Макарова, М. Н. Земцова, И. К. Моисеев, *ХГС*, 1580 (1993).
2. Н. О. Салдабол, Л. Л. Зелигман, С. А. Гиллер, Ю. Ю. Попелис, А. Э. Абеле, Л. Н. Алексеева, *ХГС*, 1353 (1972).

**Р. И. Юрченко, Н. Н. Сваровская,  
А. Д. Пономаренко, А. А. Толмачев**

*Национальный технический  
университет  
«Киевский политехнический  
институт», Киев 03056  
e-mail: ag@xf.ntu-kpi.kiev.ua*

*Украины,*

*Поступило в редакцию 08.03.2001*