

14. Дяченко В.Д. // Тез. докл. 2-й конф. молодых ученых-химиков. 28–31 мая 1990 г. -Донецк, 1990. -С. 66.
15. Нестеров В.Н., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 2. -С. 521—523.
16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977.
17. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Ленинград: Химия, 1986.
18. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрологии органических соединений. -М.: МАИК "Наука"/Интерпериодика, 2001.

Луганский национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 10.03.2004

УДК 547.753.823:542.958

Н.Н. Смоляр, Х.Я. Лопатинская, Ю.М. Ютилов, С.В. Гресько

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 5-АМИНО- И 5-ОКСОПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИНА

Установлено, что галогенирование 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов свободным хлором или бромом в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию 6,7-дигалогенпроизводных, а при бромировании пиридиний бромид-пербромидом в аналогичных условиях образуются 6-бром-производные данного гетероцикла. Показано, что бромирование 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридинов как свободным бромом, так и пиридиний бромид-пербромидом протекает с образованием 7-бромпроизводных. Для подтверждения строения синтезированных соединений приведены ЯМР ¹H спектры.

Выявление в ряду галогенпроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридина фармакологических свойств вызвало интерес у исследователей к данному гетероциклу, связанный с поиском новых, более совершенных и избирательных по терапевтическому действию средств.

В качестве эффективных анальгетических, противовоспалительных и жаропонижающих средств рекомендованы 5(6)-галогензамещенные N-алкилпроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она [1, 2]. Некоторые галогенсодержащие имидазопиридины обладают противовирусной активностью, например N-алкилированные 2-фторметил-5(6)-моноили 5,6-дигалогензамещенные имидазо[4,5-*b*]пиридинов, которые особенно эффективны против цитомегаловируса герпеса (HCMV) [3].

Обнаружение среди галогензамещенных имидазо[4,5-*b*]пиридинов антигипертензивных свойств стимулировало поиск более совершенных по своему действию блокаторов ангиотензин II рецепторов, необходимых для лечения тяжелых форм гипертензии у человека [4—6].

Методы получения 6-галогензамещенных имидазо[4,5-*b*]пиридинов сводятся к циклизации соответствующих *o*-диаминопиридинов, заведомо содержащих атомы галогена в пиридиновом ядре [7—9], либо к прямому галогенированию про-

изводных имидазо[4,5-*b*]пиридина в уксусной кислоте. Так, бромирование 1,2-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридина в 50 %-й уксусной кислоте приводит к образованию 6-бромзамещенного данного гетероцикла [10]. Напротив, при бромировании и хлорировании 2H-имидазо[4,5-*b*]пиридинов в ледяной уксусной кислоте происходит образование 5,6-дибром(дихлор)имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов [11, 12]. Бромирование 2-метилзамещенных имидазопиридинов приводит к продуктам замещения как по пиридиновому ядру, так и в боковой метильной группе с образованием 2-трибромметил-6-бромимидазо[4,5-*b*]пиридинов [13].

Хлорирование и бромирование имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и его N-метильных аналогов в ледяной уксусной кислоте ведет к получению 5,6-дихлор(дибром)имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов, тогда как иодирование тех же соединений в аналогичных условиях протекает с образованием 6-иодопроизводных [14—16].

Продолжая работу по изучению галогенирования производных имидазо[4,5-*b*]пиридина нам представлялось целесообразным ввести в данный процесс соединения, содержащие активизирующие амино- и оксогруппы, например производные 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридина. В качестве галогенирующих

© Н.Н. Смоляр, Х.Я. Лопатинская, Ю.М. Ютилов, С.В. Гресько, 2006

средств предполагалось использовать свободные хлор и бром, а также и пиридиний бромид-пербромид (ПБП).

Сведения об изучении реакции прямого галогенирования 5-амино и 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридинов в литературе отсутствуют. Можно ожидать, что введение amino- и оксогруппы в пиридиновый фрагмент имидазо[4,5-*b*]пиридина активирует данную структуру и этот фактор будет оказывать решающее влияние на протекание процесса галогенирования, на образование как моно-, так и дигалогенпроизводных изучаемых объектов.

Действительно, бромирование и хлорирование 5-амино-1,3-дигидро- (1 а), 5-амино-1,3-диметил- (1 б) и 5-амино-3-метил-(1 в)-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов в ледяной уксусной кислоте может приводить к образованию 6,7-дигалогенпроизводных 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (2 а-в, 3 б) с выходами 21—55 %.

При бромировании 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (1 а,б) мы применили не только свободный бром, но и ПБП [17]. Кипячением стехиометрических количеств оснований (1 а,б) и ПБП

в ледяной уксусной кислоте нами получены 6-монобромзамещенные исходных оснований (4 а,б) с выходами соответственно 83 и 53 % (схема 1).

Свободный иод оказался неактивным в реакции с 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онами (1 а,б), а в случае применения однохлористого иода нам не удалось выделить из сильноокрашенной смолообразной реакционной смеси индивидуальные продукты реакции.

Структура полученных соединений 4 а,б подтверждена данными ЯМР ^1H и ИК-спектров. Так, в ЯМР ^1H спектрах соединений 4 а,б присутствуют синглетный сигнал протона (7-Н) пиридинового ядра и уширенный синглет аминогруппы.

Введение активирующей аминогруппы в 5-ое положение структуры имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она способствует вхождению двух атомов галогена в положения 6 и 7 пиридинового ядра [18], тогда как производные имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она в аналогичных условиях подвергаются дигалогенированию в положения 5 и 6 пиридинового фрагмента [14—16].

Представлялось интересным выяснить, как будет протекать реакция галогенирования производных имидазо[4,5-*b*]пиридина, содержащих оксогруппу только в положении 5 пиридинового фрагмента.

Оказалось, что бромирование оснований (5, 7 а,б) как бромом в ледяной уксусной кислоте, так и ПБП ведет исключительно к образованию 6-монобром производных (6, 8 а,б) (схема 2).

Структура продуктов реакции (6, 8 а,б) доказана данными их ЯМР ^1H спектров. Спектры ЯМР ^1H полученных соединений характеризуются наличием лишь одного синглетного сигнала ароматического протона на 7-Н пиридинового фрагмента в области 7.83—8.23 м.д. Полученные данные ЯМР ^1H спектров хорошо согласуются со сведениями о химическом сдвиге протона 7-Н, в орто-положении к которому находится атом брома [9].

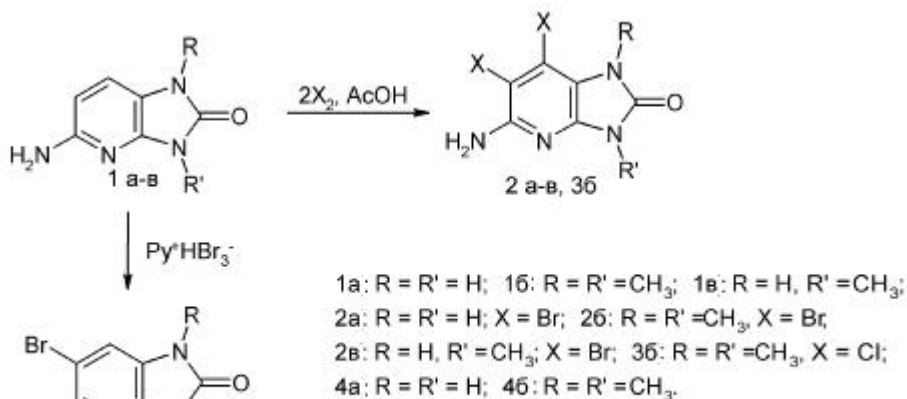


Схема 1.

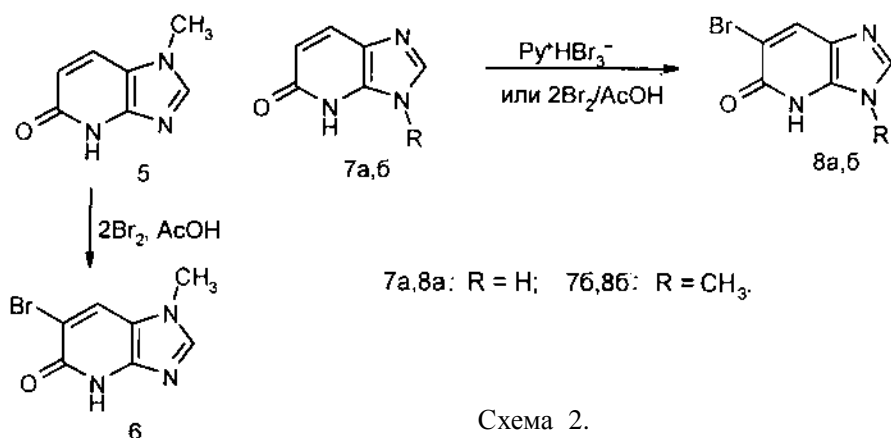


Схема 2.

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений сняты на спектрометре Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в $\text{DMCO-}d_6$ и CDCl_3 . Внутренний стандарт — ГДМС. ИК-спектры записаны на спектрометре Spcoord 75 IR в таблетках КВг. Контроль за чистотой и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент — спирт, хлороформ). Анализируемые вещества проявляли в УФ-свете или парами иода. Синтез исходных соединений (1 а–в, 7 а) описан в работах [7, 19, 20].

*6,7-Дибром-5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 а)*. К раствору 0.75 г (5 ммоль) 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 а) и 0.9 г (11 ммоль) ацетата натрия в 15 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании и комнатной температуре прибавили раствор 0.55 мл (11 ммоль) брома в 6 мл ледяной уксусной кислоты. Затем смесь нагревали при 80–85 °С в течение 5 ч. Выпавший при охлаждении черный осадок отфильтровали, суспензировали в 20 мл воды и подщелачивали 7 %-м водным раствором NaOH. Полученный раствор обработали активированным углем, отфильтровали, а фильтрат нейтрализовали 10 %-м раствором соляной кислоты. Выпавший осадок выделяли и сушили. Выход продукта реакции 0.35 г (23 %). Т.пл. >340 °С (разл.). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 5.38 с. (2H, 5- NH_2); 10.30 уш.с. (1H, $\text{N}^1\text{-H}$); 10.90 уш.с. (1H, $\text{N}^3\text{-H}$).

Найдено, %: С 23.21; Н 1.24; N 18.03. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 23.40; Н 1.31; N 18.19.

*6,7-Дибром-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 б)* получали аналогично соединению 2 а, исходя из 5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 б). Выход продукта реакции 37 %. Т.пл. 210–213 °С (разл.). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 3.36 с. (6H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$ и $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.30 с. (2H, 5- NH_2).

Найдено, %: С 28.39; Н 2.34; N 16.45. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 28.60; Н 2.40; N 16.68.

*6,7-Дибром-5-амино-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 в)* получали подобно соединению 2 а, используя 5-амино-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 б). Выход продукта реакции 55 %. Т.пл. 293–296 °С (разл.) (ДМФА–вода (1:1)). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 3.31 с. (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.27 с. (2H, 5- NH_2); 10.29 уш.с. (1H, $\text{N}^1\text{-H}$).

Найдено, %: С 25.90; Н 1.83; N 17.22.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 26.11; Н 1.88; N 17.40.

*6,7-Дихлор-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (3 б)*. Через раствор 0.35 г (2 ммоль) имидазолона (1 б) и 0.41 г (5 ммоль) ацетата натрия в 8 мл ледяной уксусной кислоты пропускали ток сухого хлора при комнатной температуре в течение 20 мин. Полученную суспензию нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 ч. На следующий день смесь фильтровали. Остаток обрабатывали 5 мл воды и нейтрализовали 25 %-м водным раствором аммиака. Выпавший осадок выделяли, сушили и кристаллизовали из 2-пропанола. Выход продукта реакции 0.1 г (21 %). Т.пл. 245–247 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.45 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 3.48 с (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.14 с (2H, 5- NH_2).

Найдено, %: С 38.67; Н 3.19; N 22.51. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 38.39; Н 3.26; N 22.68.

*6-Бром-5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (4 а)*. Смесь 0.25 г (1.5 ммоль) 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 а) и 0.64 г (2 ммоль) пиридиний бромид-пербромид в 17 мл уксусной кислоты нагревали при 75 °С в течение 3.5 ч, а затем упаривали досуха. Остаток обрабатывали 10 мл воды и нейтрализовали 2 %-м водным раствором аммиака. Выпавший осадок выделяли и сушили. Выход 0.38 г (83 %). Т.пл. 315 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 4.45 уш.с. (2H, 5- NH_2); 7.21 с (1H, 7-Н); 10.34 с (1H, $\text{N}^1\text{-H}$); 11.01 с (1H, $\text{N}^5\text{-H}$).

Найдено, % С: 31.30; Н 2.12; Br 34.78. $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 31.44; Н 2.18; Br 34.90.

*6-Бром-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (4 б)* получали аналогично соединению 4 а, исходя из 5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 б) и пиридиний бромид-пербромид. Выход 0.2 г (53 %). Т.пл. 195–196 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 3.19 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 3.21 с (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.15 уш.с. (2H, 5- NH_2); 7.56 с (1H, 7-Н).

Найдено, % С: 37.16; Н 3.47; N 21.58. $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 37.37; Н 3.53; N 21.79.

*1-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (5)* получали аналогично соединению 7 а, исходя из N_5 -окси 1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина [8]. Выход 60 %. Т.пл. 270–272 °С (спирт : вода = 1:1). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 3.75 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 6.23 д (1H, 6-Н, $J=8.0$ Гц); 7.79 д (1H, 7-Н, $J=8.0$ Гц); 7.95 с (1H, 2-Н); 11.80 уш.с. (1H, $\text{N}^4\text{-H}$).

Найдено, %: С 56.16; Н 4.68; N 28.02. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 56.37; Н 4.73; N 28.17.

*3-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б)* получали по следующей схеме: 2-метиламино-3-

нитро-6-хлорпиридин (9) → 2-метиламино-3-нитро-1Н-6-оксопиридин (10) → дигидрохлорид 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11) → 3-метил-имидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б).

2-Метиламино-3-нитро-1-Н-6-оксопиридин (10). Смесь 2 г (11 ммоль) 2-метиламино-3-нитро-6-хлорпиридина (9) [21] и 10 мл 75 %-го водного раствора NaOH кипятили в течение 2 ч. Раствор охлаждали и нейтрализовали концентрированной соляной кислотой. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 0.8 г (44 %). Т.пл. 268—272 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1350 (NO, асим.); 1530 (NO, сим.); 1610 (C=N); 1710 (C=O); 3200—3230 (NH).

Найдено, %: С 42.42; Н 4.11; N 24.69. C₆H₇N₃O₃. Вычислено, %: С 42.61; Н 4.17; N 24.84.

Дигидрохлорид 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11). Помещали в "утку" для каталитического гидрирования раствор 0.8 г (4.7 ммоль) 2-метиламино-3-нитро-1Н-6-оксопиридина (10) в 20 мл метилового спирта, 20 мл ледяной уксусной кислоты и 0.2 г 25 %-го палладия на угле. Вытесняли воздух и процесс гидрирования проводили при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 4—6 ч до поглощения необходимого объема водорода. Отфильтровывали катализатор и промывали его 5 мл метилового спирта и 5 мл ледяной уксусной кислоты. К фильтрату прибавляли 3 мл концентрированной соляной кислоты и данный раствор упаривали досуха. Темно-синий остаток обрабатывали 2 мл этилового спирта, а затем троекратно — по 5 мл сухого эфира. Выход 0.6 г (61 %). Т.пл. 240—242 °С (разл.).

Найдено, %: С 34.06; Н 5.20; N 19.78. C₆H₉N₃O·2HCl. Вычислено, %: С 34.30; Н 5.28; N 20.00.

*3-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б)*. Суспензию 0.6 г (2.8 ммоль) дигидрохлорида 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11) в 30 мл ортомуравьиного эфира и 1 мл муравьиной кислоты нагревали при температуре 135 °С в течение 12 ч. Охлаждали. Осадок темно-синего цвета отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме до одной трети первоначального объема. Охлаждали. Выпавший осадок выделяли и очищали из воды с активированным углем. Выход 0.21 г (47 %). Т.пл. 215—217 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, δ , м.д.): 3.78 с. (3H, N³-CH₃); 6.55 д. (1H, 6-Н, *J*=8.0 Гц); 7.89 д. (1H, 7-Н, *J*=8.0 Гц); 8.10 с. (1H, 2-Н).

Найдено, %: С 56.15; Н 4.68; N 27.99. C₇H₇N₃O. Вычислено, %: С 56.37; Н 4.73; N 28.17.

*6-Бром-1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (б)*.

К суспензии 0.21 г (1.4 ммоль) 1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-она (5) и 0.25 г ацетата натрия в 4 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прибавляли раствор 0.16 мл (3.1 ммоль) брома в 1 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 4 ч. Охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме досуха. Остаток суспензировали в 10 мл воды и нейтрализовали 25 %-м водным раствором аммиака. Осадок выделяли, сушили и кристаллизовали из ДМФА. Выход 0.16 г (50 %). Т.пл. 275—277 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, δ , м.д.): 3.83 с (3H, N¹-CH₃); 7.95 с (1H, 7-Н); 8.39 с (1H, 2-Н); 12.40 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 36.71; Н 2.59; N 18.25. C₆H₆BrN₃O. Вычислено, %: С 36.87; Н 2.65; N 18.43.

*6-Бромимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (8 а)*. Смесь 0.55 г (4 ммоль) имидазо[4,5-*b*]пиридин-5-она (7 а) и 1.28 г (4 ммоль) пиридиний бромид-пербромид в 4 мл ледяной уксусной кислоты нагревали при 70 °С в течение 2.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1 мл уксусной кислоты и воды. Выход 0.66 г (78 %). Т.пл. 365 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, δ , м.д.): 8.23 с (1H, 7-Н); 8.57 с (1H, 2-Н); 12.30 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 33.47; Н 1.82; N 19.44. C₆H₅BrN₄O. Вычислено, %: С 33.67; Н 1.88; N 19.63.

*6-Бром-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (8 б)* получали аналогично соединению б, исходя из основания 7 б. Выход 0.18 г (57 %). Т.пл. 285—287 °С (DMFA-вода). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, δ , м.д.): 3.89 с (3H, N³-CH₃); 7.83 с (1H, 7-Н); 8.41 с (1H, 2-Н); 12.10 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 36.68; Н 2.61; N 18.21. C₇H₆BrN₃O. Вычислено, %: С 36.87; Н 2.65; N 18.43.

РЕЗЮМЕ. Галогенування 5-аміноімідазо[4,5-*b*]пиридин-2-онів вільним хлором або бромом у льодовій оцтовій кислоті призводить до утворення 6,7-дигалогенпохідних, а при бромованні піридинійбромід-пербромідом за подібних умов утворюються 6-бромпохідні даного гетероциклу. Показано, що бромовання 5-оксоімідазо[4,5-*b*]пиридинів як вільним бромом, так і піридинійбромід-пербромідом перебігає з утворенням тільки 7-бромпохідних. Для підтвердження будови синтезованих сполук приведені ЯМР ¹H спектри.

SUMMARY. Halogenation of 5-aminoimidazo[4,5-*b*]pyridin-2-ones by free chlorine and bromine in glacial acetic acid leads to formation of their 6,7-dihalogeno derivatives, but bromination of the same heterocycles by pyridinium bromide-perbromide in the similar conditions affords their 6-bromoderivatives. Bromination of 5-oxoimi-

dazo[4,5-*b*]pyridines with bromine or pyridinium bromide-perbromide leads to formation of their 7-bromoderivatives only. The structures of synthesized compound was confirmed by PMR spectrometry.

1. *El-Gendy M.A., Farag H.H., Ahmed A.N. et al.* // Bull. Pharm. Sci., Assiut Univ. -1992. -**15**, № 1. -P. 9—21.
2. *Ebeid M.Y., Abou T., Nageh A. et al.* // Zagazig J. Pharm. Sci. -1993. -**2**, № 1. -P. 129—138.
3. *Cundy D.J., Holan G., Otaegui M.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1997. -**7**, № 6. -P. 669—674.
4. *Nicolai E., Claude S., Teulon J.M.* // J. Heterocyclic Chem. -1994. -**31**, № 1. -P. 73—75.
5. *Mantlo N.B., Kim D., Ondeyka D. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1994. -**4**, № 1. -P. 17—22.
6. *Kim D., Mantlo N.B., Chang R.S.L. et al.* // Ibid. -1994. -**4**, № 1. -P. 41—47.
7. *Middleton R.W., Wibberley D.G.* // J. Heterocyclic Chem. -1980. -**17**, № 8. -P. 1757—1760.
8. *Itoh T., Ono K., Sugawara T., Mizuno Y.* // Ibid. -1982. -**19**, № 5. -P. 513—517.
9. *Grivas S., Lindstrom S.* // Ibid. -1995. -**32**, № 3. -P. 467—471.
10. *Казымов А.В., Щелкина Л.П., Кабинова Н.Г.* // Химия гетероцикл. соединений. -1971. -№ 2. -С. 279, 280.
11. *Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В.* // Журн. орган. химии. -2003. -**39**, № 2. -С. 302—303.
12. *Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 62, 63.
13. *Lopatinskaya K.Ya., Yutilov Yu.M., Smolyar N.N.* // Thesis of the Report Int. Conf. Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles. CNH-2003. -Kharkiv, Ukraine. -2003. -P. 182.
14. *Ютилов Ю.М., Малютина В.Ф., Лопатинская Х.Я., Свертилова И.А.* // Журн. орган. химии. -1998. -**34**, № 9. -С. 1420, 1421.
15. *Ютилов Ю.М., Лопатинська Х.Я., Малютина В.Ф., Свертилова І.О.* / Тез. доп. Міжнарод. конф. "Хімія азотовмісних гетероциклів" (ХАГ-2000). -Харків, 2000. -С. 197.
16. *Yutilov Yu.M., Lopatinskaya K.Ya., Smolyar N.N.* // Thesis of the Report Int. Conf. Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles. CNH-2003. -Kharkiv, Ukraine. -2003. -P. 223.
17. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. -М.: Мир, 1970. -Т. 3. -С. 119.
18. *Лопатинська Х.Я., Спіридонова Ю.В., Смоляр М.М., Ютилов Ю.М.* // Тез. доп. ХІХ Укр. конф. з органічної хімії. -Львів, 2001. -С. 284.
19. *А.с. № 521277 СССР МКИ С 07 Д 741/41.* -Опубл. 15.07.76.
20. *Itoh T., Ono K., Sugawara T., Mizuno Y.* // Heterocycles. -1978. -**9**, № 1. -P. 113—117.
21. *Bebenburg W., Steinmetz G., Thiele K.* // Chem. Zeitung. -1979. -**103**, № 12. -S. 387—399.

Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 12.07.2004

УДК 547.313-31 + 547.729.7

Г.І. Єлагін, О.І. Гевусь, В.Л. Мизюк, Л.О. Кобрин, Ю.І. Сидоров

ХІМІЗМ УТВОРЕННЯ α -ЕПОКСИПЕРОКСИДУ З ЕПІХЛОРГІДРИНУ, ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДУ ТА КАЛІЙ ГІДРОКСИДУ

Методами формальної кінетики, паперової і газорідинної хроматографії та ЯМР ^1H спектроскопії доведено, що з двох можливих схем процесу утворення 1,2-епокси-3-трет-алкілпероксипропану за реакцією епіхлоргідрину з трет-алкілгідропероксидами та КОН більш вірогідною є двостадійна — приєднання алкілгідропероксиду і наступне відщеплення гідроген хлориду.

Неординарні властивості, доступність і простота одержання α -епоксипероксидів, синтезованих вперше у 1971 році при взаємодії епіхлоргідрину і алкілгідропероксидів [1], обумовили широкий розвиток досліджень, присвячених вивченню різних аспектів їх застосування. Зокрема, такі епоксипероксиди використовуються як ініціатори полімеризації для одержання олігомерів з кінцевими епоксидними групами, реаген-

ти-модифікатори для одержання пероксидовмісних полімерів [2, 3].

Однак особливості хімізму утворення цих сполук з епіхлоргідрину (ЕХГ), алкілгідропероксиду (АГП) і калій гідроксиду у різних середовищах залишаються нез'ясованими.

Слід зазначити, що утворення епоксипероксиду може проходити двома шляхами. Перший з них — це безпосереднє нуклеофільне заміщення ато-

© Г.І. Єлагін, О.І. Гевусь, В.Л. Мизюк, Л.О. Кобрин, Ю.І. Сидоров, 2006