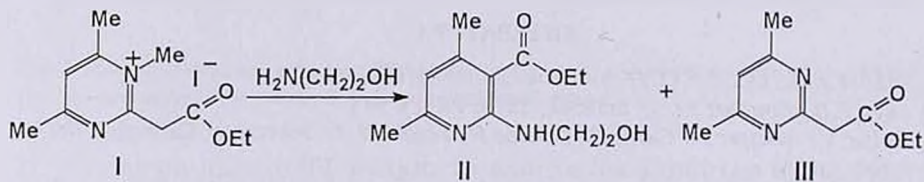


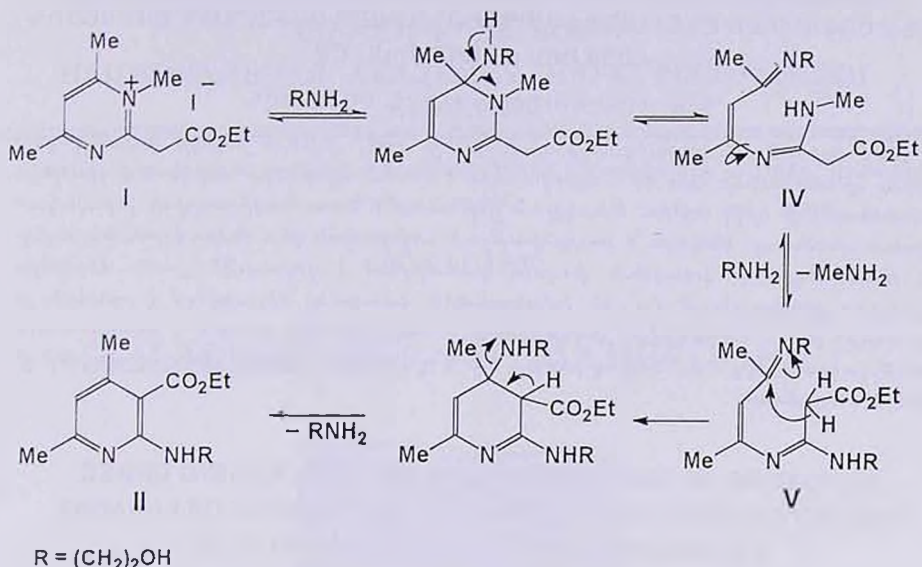
ОБМЕН АМИННОГО ФРАГМЕНТА, ПРОТЕКАЮЩИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭТАНОЛАМИНА, В ПРОЦЕССЕ ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРИМИДИНИЕВОЙ СОЛИ

Недавно мы сообщили о превращении иодметилатов производных 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты в производные 4,6-диметил-2-бензиламиноникотиновой кислоты, протекающем под действием бензиламина [1]. Такого рода трансформация пиримидиниевых систем, идущая по схеме перегруппировки Коста-Сагитуллина, но с обменом аминного фрагмента, ранее не отмечалась [2-4].

Продолжая исследование замеченного явления (включения аминного реагента в продукт трансформации), мы обнаружили, что иодид этилового эфира 1,4,6-триметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (I), взаимодействуя с этаноламином, с выходом 40% образует эфир 2-N-(2'-оксиэтил)амино-4,6-диметилникотиновой кислоты (II). Как отмечалось ранее [1-3,5], частично идет также конкурентный процесс деметилирования исходной соли.



По-видимому, на стадии раскрытой формы IV происходит переаминирование (аддукт V), что приводит за счет последующей циклизации к включению фрагмента этаноламина в продукт реакции.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир 2-N-(2¹-оксиэтил)амино-4,6-диметилникотиновой кислоты (II). Раствор 0,5 г (0,0015 моля) иодида (I) в 6 мл этаноламина нагревают при 90-100° в запаянной ампуле 20 ч. Далее отгоняют растворитель, остаток обрабатывают 20 мл бензола. Отгоняют растворитель, остаток делят на колонке в системе бензол:ацетон, 3:1. Получают 0,14 г (40%) соединения II, R_f 0,55 (бензол:ацетон, 2:1) и 0,03 г (10%) этилового эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (III), который по хроматографической подвижности идентичен заведомому образцу.

Спектр ПМР (Varian "Mercury 300") соединения II (CDCl_3), δ , м.д.: 1,39 т (3H, $J=7,2$ Гц, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,35 с (3H, 4(6)- CH_3), 2,45 с (3H, 6(4)- CH_3), 3,63 д. т. (2H, $J_1=4,8$ Гц, $J_2=1,1$ Гц, CH_2), 3,81 д. т. (2H, $J_1=4,8$ Гц, $J_2=0,85$ Гц, CH_2), 4,35 к (2H, $J=7,2$ Гц, CH_2CH_3), 5,99 уш (1H, OH), 6,30 с (1H, 5-H), 8,22 уш (1H, NH). Найдено, %: С 60,84; Н 7,38; N 11,98. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 60,51; Н 7,56; N 11,76.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA — US CRDF, грант АСН 006-98/АС1 — 955), а также гранта 96-559 Государственного централизованного финансирования Республики Армения.

Авторы благодарят проф. Алана Р. Катрицкого (Университет Флориды, США) за поддержку и сотрудничество.

**ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻՈՒՍԱՅԻՆ ԱՂԻ ԵՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽԱՐԱՎՈՐՄԱՆ
ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՏԱՐՎՈՂ ԱՄԻՆԱՅԻՆ
ՀԱՏՎԱԾԻ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ**

Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Լ. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

1,4,6-Տրիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի էթիլ էսթերի յոդիդի փոխազդեցությունը էթանոլամինի հետ 40% ելքով տալիս է 2-N-(2'-օքսիէթիլ)-ամինա-4,6-դիմեթիլ-նիկոտինաթթվի էթիլ էսթեր: Ռեակցիան ընթանում է Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորման սխեմայով: Սակայն, ի տարբերություն սովորական վերախմբավորումից, ացիլ-լիկ ինտերմեդիատի զրկացման փուլում կատարվում է վերաամինացում: Վերջինիս հաջորդող ցիկլիզացիայի հաշվին էթանոլամինի հատվածը ներառվում է ռեակցիայի արգասիքի մեջ: Նկարագրված փոխարկման համար մրցակից պրոցես է հանդիսանում դիմեթիլացումը, որը 10 % ելքով բերում է 4,6-դիմեթիլ-2- պիրիմիդինիլքացախաթթվի էսթերի ստացմանը:

**EXCHANGE OF THE AMINE FRAGMENT PROCEEDING UNDER
THE ACTION OF ETHANOLAMINE IN THE PROCESS OF ENAMINE
REARRANGEMENT OF PYRIMIDINIUM SALT**

G. G. DANAGULYAN and L. G. SAHAKYAN

On interaction of iodide of 1,4,6-trimethyl-2-pyrimidinylacetic ether with ethanolamine 2-N-(2¹-oxyethyl)amino-4,6-dimethylnicotinic ether was obtained in 40% yield. The reaction proceeds according to Kost-Sagitullin enamine rearrangement. However, unlike the regular rearrangement, at the stage of acyclic intermediate formation reamination occurs, resulting in involvement of ethanolamine fragment into the reaction product due to further cyclization. Rival to the described rearrangement reaction the demethylation process takes place resulting in the formation of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic ether in 10% yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г. // ХГС, 1999, №10, с.1434.*
- [2] *Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G. // Tetrah. Lett., 1978, №43, p.1435.*
- [3] *Кост А.Н., Сагитумян Р.С., Данагулян Г.Г. // ХГС, 1978, №10, с.1400.*
- [4] *Кост А.Н., Кожевников Ю.В., Коншин М.Е. // ХГС, 1980, №9, с.1286.*
- [5] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н. // ХГС, 1999, №11, с.1572.*

Երևանский государственный институт
народного хозяйства

**Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ
Լ. Գ. ՏԱԿՅԱՆ**

Поступило 22 XII 1999