

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547(771:79)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
3[(2-МЕТОКСИКАРБОНИЛЭТИЛ)-(2-ПИРАЗОЛ-3-МЕТИЛ-1-ИЛЭТИЛ)-АМИ-
НО]ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О. С. АТТАРЯН

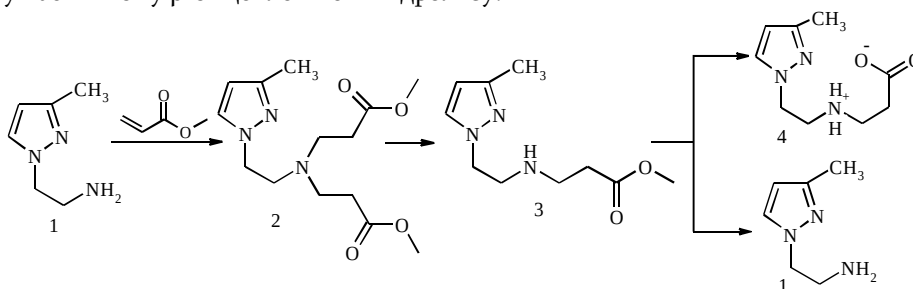
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. Закария Саркавага, 167а
E-mail: angelabaltayan@mail.ru

Показано, что метиловый эфир 3-[2-(3-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)амино]пропионо-
вой кислоты при перегонке не стабилен и разлагается до исходных соединений.

Рентгеноструктурным анализом показано, что одно из промежуточных соединений разложения – 3-[2-(3-ме-
тилпиразол-1-ил)-этиламино]пропионовая кислота, существует в солевой форме.

Рис. 1, библи. ссылок 1.

Нами установлено, что при перегонке соединения **2** наблюдается β -отщепление метило-
вого эфира пропионовой кислоты с образованием соединения **3**, которое подвергается даль-
нейшему частичному β -отщеплению и гидролизу.



С помощью рентгеноструктурного анализа соединения **4** установлено, что оно существует исключительно в солевой форме. Вид молекулы соединения **4** приведен на рисунке.

До перегонки строение и состав продукта **2**, полученного в реакции 1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (**1**) с метилакрилатом (МА), подтверждены спектрами ЯМР ^1H и данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получены на приборе "Specord UR-75" в тонком слое и в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на "Varian Mercury-300".

Метилловый эфир 3-[2-(3-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)амино]пропионовой кислоты (2**)**. К 12.5 г (0.1 моля) 1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (**1**) при 5-10°C прикапывали 43 г (0.5 моля) МА. Через сутки смесь нагревали 6 ч с обратным холодильником, затем под вакуумом отгоняли избыток МА. Получили 29.1 г (98%) соединения **2**, n_D^{20} 1.4850. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1510 (кольцо), 1750 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 2.17 с (3H, CH₃), 2.31 т (4H, COCH₂, $J=6.9$), 2.72 т (4H, NCH₂CH₂CO, $J=6.9$), 2.79 т (2H, N_{пир}CH₂CH₂N, $J=6.9$), 3.60 с (6H, OCH₃), 4.00 т (2H, N_{пир}CH₂CH₂N, $J=6.9$), 5.82 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.29 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$). Найдено, %: C 56.48; H 7.83; N 14.21. C₁₄H₂₃N₃O₄. Вычислено, %: C 56.57; H 7.74; N 14.14.

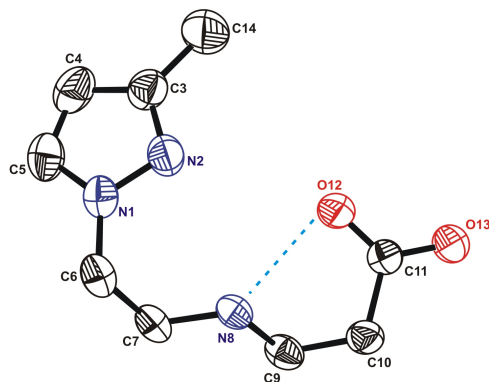


Рис. Вид молекулы соединения **4** без атомов водорода. Внутримолекулярные водородные связи показаны прерывистыми линиями.

Термическое расщепление соединения **2** осуществляли в температурном интервале 160-190°C (1 мм рт.ст.). Из 29.7 г (0.1 моля) соединения **2** получили 18 г продукта. После стояния в течение недели образовавшиеся кристаллы соединения **4** отфильтровывали. Выход 2.0 г (10.15%), т. пл. 173°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1540 (кольцо), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 2.14 с (3H, CH₃), 2.29 т (2H, CH₂CO, $J=6.6$), 2.74 т (2H, NHCH₂CH₂CO, $J=6.6$), 2.91 т (2H, NHCH₂CH₂Ar, $J=6.3$), 4.08 т (2H, CH₂Ar, $J=6.3$), 4.36 ш (2H, NH и COOH), 5.97 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.55 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$). Найдено, %: C 54.56; H 7.83; N 21.89. C₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: C 54.82; H 7.61; N 21.32.

При повторной перегонке фильтрата получили:

3.7 г **1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (1)** с т. кип. 60°C (1 мм рт.ст), n_D^{20} 1.5030, спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 1.40 ш (2H, NH₂), 2.18 с (3H, 3-CH₃), 2.95 т (2H, CH₂NH₂, $J=5.9$), 3.98 т (2H, NCH₂, $J=5.9$), 5.88 д (1H, 4-H, $J=2.2$), 7.34 д (1H, 5-H, $J=2.2$).

8.0 г продукта с т. кип. 140-190°C (1 мм рт.ст), представляющего собой, по данным ЯМР ^1H спектроскопии, смесь соединений **2** и **3** в соотношении 3:2.

Метилловый эфир 3-[2-(3-метилпиразол-1-ил)-этиламино]пропионовой кислоты (3). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 1.65 ш (1H, NH), 2.19 с (3H, 3-CH₃), 2.36 т (2H, CH₂CO, $J=6.6$), 2.80 т (2H, NCH₂CH₂CO, $J=6.2$), 2.91 т (2H, NCH₂, $J=6.2$), 3.60 с (3H, OCH₃), 4.00 т (2H, CH₂Ar, $J=6.2$), 5.82 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.38 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$).

Исходное соединение **1** синтезировано по известной методике [1], т. кип. 60°C (1 мм рт.ст), n_D^{20} 1.5030.

3[(2-ՄԵԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼԷԹԻԼ)-(2-ՊԻՐԱԶՈՒ-3-ՄԵԹԻԼ-1-ԻԼԷԹԻԼ)-ԱՄԻՆՈ]ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԵՎԻ ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 3-[2-(3-մեթօքսիկարբոնիլէթիլ)-(2-պիրազոլ-3-մեթիլ-1-իլէթիլ)ամինո]-պրոպիոնաթթվի մեթիլ էսթերը թորելիս անկայուն է և քայքայվում է մինչև ելանյութերի: Ռենտգենակառուցվածքային անալիզով ցույց է տրվել, որ քայքայման միջանկյալ արգասիքներից մեկը՝ 3-[2-(3-մեթիլպիրազոլ-1-իլ)-էթիլամինո]պրոպիոնաթթուն, գոյություն ունի միայն աղային ձևով:

THERMOLYSIS OF METHYL ETHER OF 3-[2-(3-METHOKSIKARBONYLETHYL)-(2-PYRAZOLE-3-METHYL-1-YLETHYL)AMINO]PROPIONIC ACID

H. S. ATTARYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry
NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Zacaria Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia
E – mail: angelabaltayan@mail.ru

It has been shown that methyl ether of 3-[2-(3-methoxikarbonylethyl)-(2-pyrazole-3-methyl-1-ylethyl)amino]propionic acid is not stable during distillation and decompose to inters.

By the instrumentality of X-ray it is established that one of the decomposed intermediate compounds – 3-[2-(3-methylpyrazole-1-yl)-ethylamino]propionic acid exists in the salt form.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Аттарян О.С., Балтаян А.О., Сагателян Р.Е., Тагмазян К.Ц.* // ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 1, с. 144.