

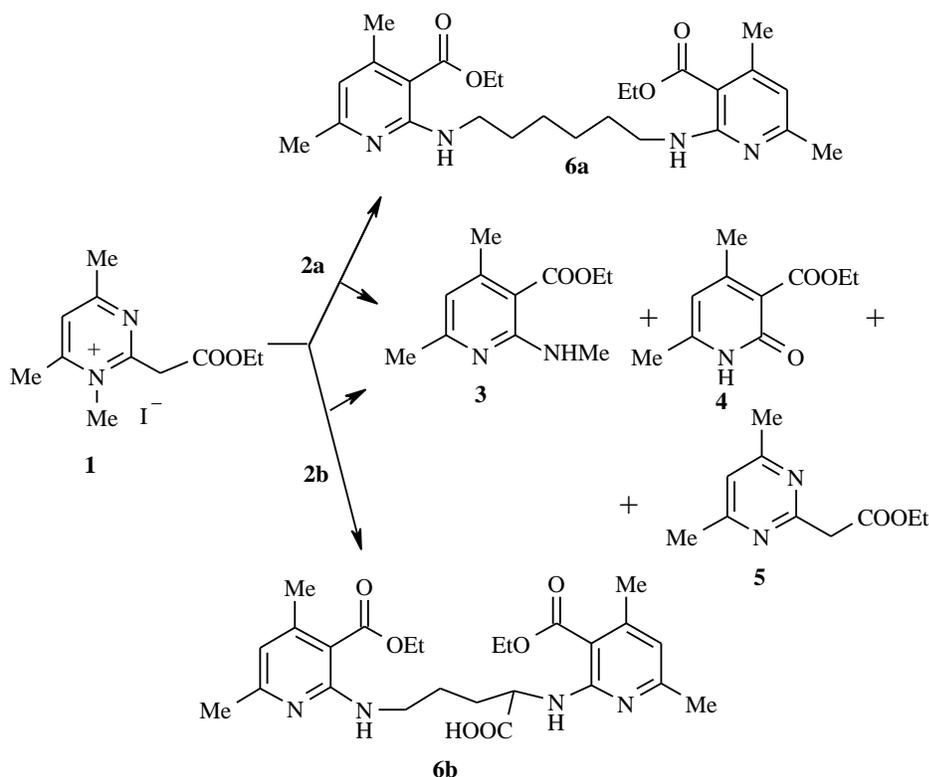
ОБРАЗОВАНИЕ БИПИРИДИЛПРОИЗВОДНЫХ В ПРОЦЕССЕ

ПЕРЕГРУППИРОВКИ КОСТА–САГИТУЛЛИНА

Ключевые слова: бинуклеофилы, биспроизводные никотиновой кислоты, иодид пиридиния, перегруппировка Коста–Сагитуллина.

Перегруппировка Коста–Сагитуллина в ряду азиниевых солей, как правило, исследовалась под действием аминов [1, 2]. Известно, что взаи-модействие солей пиридиния с такими диаминами как производные гидразина и амидина приводит к образованию производных пиразола, триазола или пиридина [3, 4].

Мы изучили реакции иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метил-пиридиния (**1**) с гексаметилендиамином **2a** и орнитином **2b** – соеди-нениями, содержащими две первичные аминогруппы. В обоих опытах, кроме обычных [5] для этих реакций продуктов перегруппировки – пиридина **3** и пиридона **4**, а также пиридина **5**, были выделены соеди-нения (соответственно **6a** и **6b**), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C и данные элемент-ного анализа которых свидетельствовали об участии обеих аминных групп в "перегруппировке с переаминированием". Последнее впервые отмечено не только в перегруппировках Коста–Сагитуллина, но и для более иссле-дованной перегруппировки Димрота.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Varian Mercury 300 (300 и 76 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС.

Взаимодействие соли 1 с гексаметилендиамином 2а. Смесь 1.35 г (4 ммоль) соли 1 и 0.46 г (4 ммоль) амина 2а нагревают в 12 мл абсолютного этанола 30 ч. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы и получают 0.19 г (20%) N,N'-ди(4,6-диметил-3-этоксикарбо-нилпиридил-2)гексаметилендиамина (6а), т. пл. 118–119 °С, *R_f* 0.7 (Silufol, толуол–ацетон, 6:1). Из фильтрата препаративным делением на колонке (толуол–ацетон, 4:1) получают 0.13 г (16%) пиридина 3, 0.05 г (6%) пиридола 4 и 0.1 г (13%) пиримидина 5. Спектр ЯМР ¹H соединения 6а (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.37 (6H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 1.47 (4H, м, γ- и γ'-CH₂); 1.64 (4H, м, β- и β'-CH₂); 2.29 (6H, с, 4- и 4'-CH₃); 2.38 (6H, с, 6- и 6'-CH₃); 3.46 (4H, уш. м, α- и α'-CH₂); 4.29 (4H, к, *J* = 7.1, 3- и 3'-OCH₂); 6.17 (2H, с, H-5 и -5'); 7.89 (2NH, уш. с, 2- и 2'-NH). Найдено, %: С 66.73; Н 7.29; N 12.29. С₂₆Н₃₄Н₄О₄. Вычислено, %: С 66.92; Н 7.35; N 12.01.

Взаимодействие соли 1 с орнитином 2b. К раствору этилата натрия, приготовленного из 0.115 г (5 ммоль) натрия и 7 мл абсолютного этанола, прибавляют 0.9 г (5 ммоль) гидрохлорида орнитина 2b и 1.7 г (5 ммоль) соли 1 и нагревают 35 ч. Отгоняют растворитель, остаток промывают хлороформом и из хлороформенной вытяжки препаративным делением на колонке (гексан–ацетон, 4:1) получают 0.3 г (25%) 2,5-ди[(4',6'-диметил-3'-этоксикарбонилпиридил-2')амино]пентановой кислоты (6b), т. пл. 148–149 °С, *R_f* 0.59 (толуол–ацетон, 3:1), 0.1 г (10%) пиридина 3, 0.2 г (21%) пиридола 4 и 0.18 г (18%) соединения 5.

Соединение 6b. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.38 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 1.39 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 1.74–1.83 (2H, м, 4-CH₂); 1.96 (1H, м, 3-CH₂); 2.21 (1H, м, 3-CH₂); 2.30 (3H, с, 5-(4'-CH₃)); 2.39 (3H, с, 5-(6'-CH₃)); 2.40 (3H, с, 2-(4'-CH₃)); 2.50 (3H, с, 2-(6'-CH₃)); 3.55 (2H, уш. м, NHCH₂); 4.32 (2H, к, *J* = 7.1, 5-OCH₂); 4.36 (2H, к, *J* = 7.1, 2-OCH₂); 4.38 (2H, уш. м, NHCH); 6.21 (H, с, H-5 (-5')); 6.42 (H, с, H-2(-5')); 7.83 (NH, уш. т, *J* = 5.3, NHCH₂); 8.13 (NH, уш. д, *J* = 4.9, NHCH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.32 (5-(4'-CH₃)); 14.42 (2-(4'-CH₃)); 23.71 (5-(6'-CH₃)); 23.89 (2-(6'-CH₃)); 26.18 (4-CH₂); 28.08 (3-CH₂); 40.62 (NHCH₂); 56.42 (CH); 60.58 (5-OCH₂); 61.39 (2-OCH₂); 103.94 (5-C₍₅₎); 106.43 (2-C₍₅₎); 114.96 (5-C₍₃₎); 117.05 (2-C₍₃₎); 151.27 (5-C₍₄₎); 154.00 (2-C₍₄₎); 158.42 (5-C₍₆₎); 158.72 (2-C₍₆₎); 159.11 (5-C₍₂₎); 160.88 (2-C₍₂₎); 168.08 (5-C=O); 169.19 (2-C=O); 173.33 (COOH). Найдено, %: С 61.63; Н 7.39; N 11.59. С₂₅Н₃₆Н₄О₆. Вычислено, %: С 61.46; Н 7.43; N 11.47.

Соединение: 3 *R_f* 0.62 (толуол–ацетон, 4:1), 4 *R_f* 0.52 (толуол–ацетон, 1:2) и 5 *R_f* 0.67 (толуол–ацетон, 1:1).

Работа выполнена при поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (грант NFSAT CH 090-02 – US CRDF I2040) и в рамках темы 0543 Министерства образования и науки Армении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 1400 (1978).
2. Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, А. Н. Кост, *ДАН*, 634 (1977).
3. R. G. Dickinson, W. J. Noel, *Austral. J. Chem.*, **28**, 2435 (1975).
4. P. Varezynski, H. C. Van der Plas, *J. Org. Chem.*, **47**, 1077 (1982).
5. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко, *ХГС*, 1572 (1999).

Г. Г. Данагулян, Д. А. Тадевосян

Институт органической химии
НАН Республики Армения,
Ереван 375091
e-mail:gdanag@email.com

Поступило в редакцию 19.10.2005