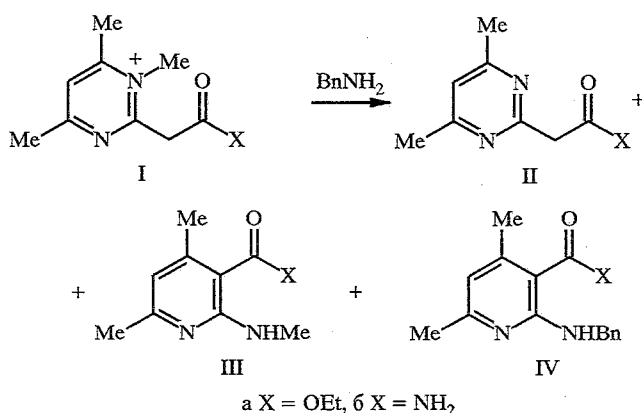
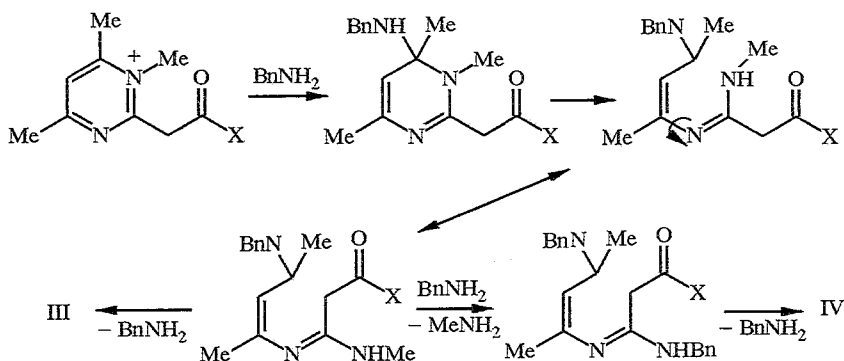


## ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ, ПРОТЕКАЮЩЕЕ В ПРОЦЕССЕ ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРИМИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЕНЗИЛАМИНА

При взаимодействии иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонилметил)пиримидиния (Ia) и соответствующего амида Ib с бензиламином наряду с процессами деметилирования и ожидаемой енаминовой перегруппировки [1, 2], т. е. образованием пиримидинов IIa,б и 2-метиламинопиримидинов IIIa,б, образуются продукты обмена аминного фрагмента енаминовой перегруппировки, а именно производные 2-бензиламино-4,6-диметилникотиновой кислоты IVa,б.



Предполагается, что на стадии раскрытой формы V происходит обмен аминной группы, что и приводит к образованию продукта рециклизации с переаминированием.



Ранее обмен аминного фрагмента в перегруппировках пиримидинов в пиридину не отмечался.

Амид 2-бензиламино-4,6-диметилникотиновой кислоты (IVб). В запаянной ампуле нагревают при 95...100 °С в течение 15 ч смесь 0,5 г (1,6 ммоль) иодида Ib и 5 мл бензиламина. Отгоняют избыток амина, остаток обрабатывают горячим гексаном и делят на колонке (Silicagel 5/40) в системе бензол—ацетон, 1 : 1. Получают 180 мг (45%) соединения IVб, 70 мг (24%) никотинамида IIIб и 40 мг (15%) пиримидина IIб.

Аналогично проводят опыт с иодидом Ia, получая из 0,7 г (2 ммоль) соли 50 мг (15%) пиримидина IIa, 120 мг (30%) соединения IIIa и 200 мг (35%) этилового эфира 2-бензиламино-4,6-диметилникотиновой кислоты (IVa).

Соединение IVa. Масло.  $R_f$  0,77 (бензол—ацетон, 10 : 1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 1,35 (3H, т, J = 7,2 Гц, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,34 (3H, с, 6(4)-CH<sub>3</sub>); 2,44 (3H, с, 4(6)-CH<sub>3</sub>); 4,33 (2H, к, J = 7,2 Гц,

ОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 4,75 (2H, д,  $J = 5,5$  Гц, NHСН<sub>2</sub>Ph); 6,28 (1H, с, 5-H); 7,23...7,40 (5H, м, Ph); 8,1 м. д. (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 71,70; Н 6,94; N 9,68. С<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71,81; Н 7,09; N 9,85.

Соединение IVб.  $T_{пл}$  146...147 °С.  $R_f$  0,65 (бензол—ацетон, 1 : 1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 2,34 (3H, с, 6(4)-СН<sub>3</sub>); 2,35 (3H, с, 4(6)-СН<sub>3</sub>); 4,67 (2H, д,  $J = 5,4$  Гц, NHСН<sub>2</sub>Ph); 5,71 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6,29 (1H, с, 5-H); 6,35 (1H, уш. с, NHСН<sub>2</sub>Ph); 7,21...7,37 м. д. (5H, м, Ph). Найдено, %: С 70,71; Н 6,65; N 16,59. С<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 70,56; Н 6,71; N 16,46.

Соединения II и III, по данным хроматографии и спектрам ЯМР <sup>1</sup>H, идентичны заводским образцам [1]. Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Mercury 300 в Центре исследования строения молекул Национальной академии наук Армении (программа US CRDF RESC 17-5).

*Работа выполнена в рамках научной темы 96-559 Министерства науки и образования Республики Армения, а также совместного гранта АСН-006 98/АС1-955 Национального фонда науки и передовых технологий Армении (NFSAT) и Фонда гражданских исследований и развития США (US CRDF).*

*Авторы благодарят проф. Алана Катрицкого за поддержку и полезную дискуссию.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Данагулян Г. Г. // ХГС. — 1978. — № 10. — С. 1400.
2. Sagitullin R. S., Kost A. N., Danagulyan G. G. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 43. — P. 4135.

Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян

Ереванский институт народного хозяйства,  
Ереван 375025, Республика Армения  
e-mail: abcabf@arminco.com

Поступило в редакцию 16.04.99

ХГС. — 1999. — № 10. — С. 1434.

### СИНТЕЗ 1,6-НАФТИРИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ЦИКЛИЧЕСКОГО АМИНА, МЕТОДОМ КАСКАДНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

Единственным известным методом введения остатков циклических аминов в молекулы нафтиридинов является замещение атомов хлора или, что реже, брома в реакциях с циклическими аминами. Многие из полученных таким способом производных проявили значительную фармакологическую активность [1].

Нами впервые обнаружено, что многокомпонентная конденсация (кипячение в этаноле б ч) бензальдегида с малонитрилом и его димером в присутствии двухкратного избытка пиперидина или морфолина приводит к ранее не известным 1,6-нафтиридинам Ia,б. Таким образом, в процессе однотурной циклоконденсации происходит не только построение

