

Перхлорат 7,7-диметил-2-(4-метоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (VI).
 $T_{пл}$ 175...177 °С (уксусная кислота). Выход 93%. Найдено, %: С 53,91; Н 5,27; Cl 8,42; S 7,71.
 $C_{18}H_{19}ClO_6S$. Вычислено, %: С 54,20; Н 4,77; Cl 8,91; S 8,03. ИК спектр: 1708 (C=O); 1562, 1472;
 1392 (катион тетрагидрохромилия); 1098 (ClO_4^-).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. // ЖОрХ. — 1976. — Т. 12, № 3. — С. 663.
2. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. // ХГС. — 1982. — № 5. — С. 708.

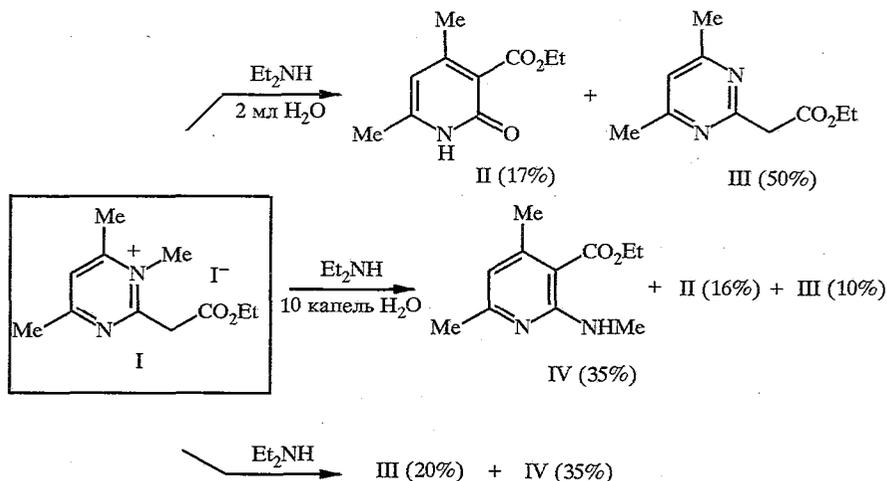
Т. Н. Сердюкова, Л. И. Маркова, В. Г. Харченко

Саратовский государственный университет
 им. Н. Г. Чернышевского,
 Саратов 410026, Россия

Поступило в редакцию 12.07.99

ОБРАЗОВАНИЕ ПИРИДОНА-2 В ПРОЦЕССЕ ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРИМИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

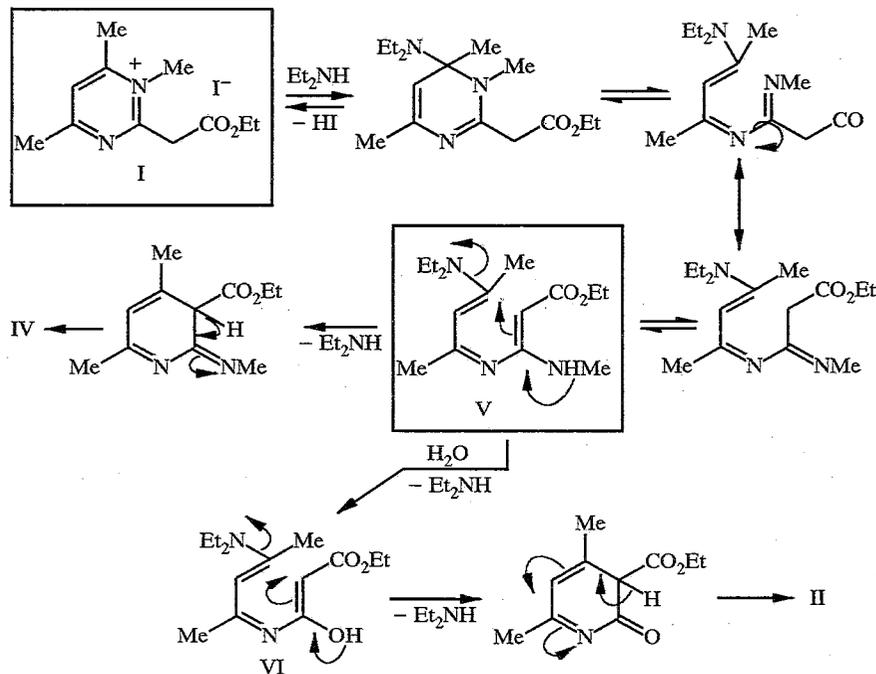
Продолжая исследование енаминовой перегруппировки иодметилатов пиримидинов в 2-метиламинопиридины, протекающей под действием спиртового раствора метиламина [1, 2], мы обнаружили, что нагревание в течение 20 ч иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонилметил)пиримидиния (I) в запаянной ампуле при 100 °С с водно-спиртовым раствором диэтиламина дало смесь этилового эфира 1,2-дигидро-2-оксо-4,6-диметилникотиновой кислоты (II) и продукта деметилирования — пиримидина III. Та же реакция в спиртовом диэтиламине с добавлением меньшего количества воды (лишь нескольких капель) в основном привела к получению продукта перегруппировки — этилового эфира 4,6-диметил-2-метиламиноникотиновой кислоты IV (35%), хотя и в этом случае мы выделили пиридон II и пиримидин III. И наконец, в безводных условиях — в спиртовом растворе диэтиламина, как уже сообщалось недавно [3], реакция идет с образованием соединений III (20%) и IV (35%).



Пиридон II был выделен с выходом 20% также при взаимодействии соли I с *трет*-бутиламином (в реакционную смесь добавляли 10 капель воды).

По-видимому, на стадии превращения раскрытой формы V происходит мягкий, неполный гидролиз энаминовой группы. Далее образовавшийся енол VI превращается в соединение II. Никотинат IV получается при циклизации интермедиата V.

Таким образом, мы обнаружили новое превращение солей пиридиния и нашли способ получения 1,2-дигидро-2-оксоникотиновых кислот.



Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Mercury 300 в Центре исследования строения молекул Национальной академии наук Армении (программа US CRDF RESC 17-5).

Соединения III и IV, по данным хроматографии и спектрам ЯМР ^1H , идентичны образцам, полученным ранее [2].

Соединение II : $T_{\text{пл}}$ 134...135 °C, R_f 0,54 (бензол—ацетон, 1 : 2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1,38 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, OCH_2CH_3); 2,24 (3H, с, 4(6)- CH_3); 2,31 (3H, с, 6(4)- CH_3); 4,39 (2H, к, $J = 7,2$ Гц, OCH_2CH_3); 5,94 м. д. (1H, с, 5-H). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14,26 (CH_3); 18,97 (CH_3); 20,09 (CH_3); 61,05 (OCH_2); 109,0 ($\text{C}_{(5)}$); 120,05 ($\text{C}_{(3)}$); 146,8 ($\text{C}_{(6)}$); 152,2 ($\text{C}_{(4)}$); 162,8 ($\text{C}_{(2)}$); 166,74 м. д. ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 195 (84, M^+), 151 (12), 150 (95), 149 (78), 123 (70), 122 (13), 121 (100), 95 (7), 94 (21), 93 (17), 92 (8), 77 (13), 53 (26), 52 (10), 43 (37), 42 (36), 41 (44). Найдено, %: C 61,75; H 6,84; N 7,03. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 61,53; H 6,71; N 7,17.

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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sagitullin R. S., Kost A. N., Danagulyan G. G. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 43. — P. 4135.
- Kost A. N., Sagitullin P. S., Danagulyan G. G. // ХГС. — 1978. — № 10. — С. 1400.

Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян,
А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко

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

Поступило в редакцию 14. 09.99

Center for Heterocyclic Compounds,
University of Florida,
Gainesville, Florida 32611-7200, USA

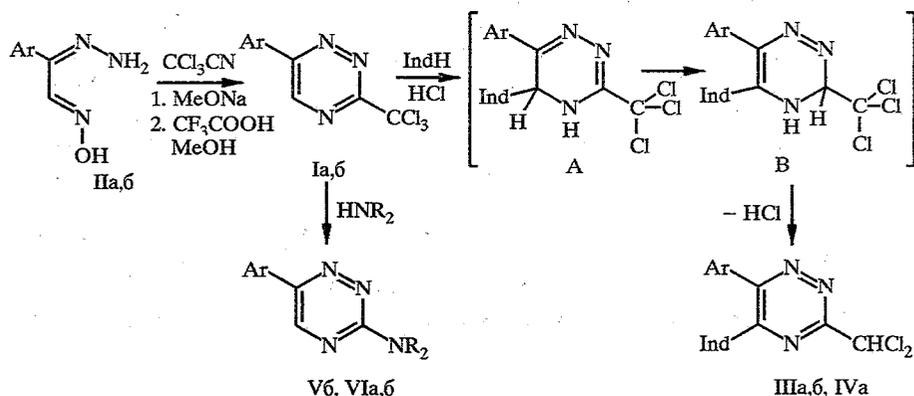
ХГС. — 1999. — № 11. — С. 1572

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО *теле*-ЗАМЕЩЕНИЯ В 3-ТРИХЛОРМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНАХ

В электрофильных аренах, несущих атом галогена (хлора) в α -положении боковой цепи, ароматизация σ^H -аддуктов в реакциях нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) возможна при элиминировании этого атома. Однако *теле*-замещение галогена (присоединение нуклеофила по незанятому положению гетероцикла с последующим элиминированием водорода вместе с галогеном из боковой цепи) наблюдалось только при взаимодействии с сильными анионными нуклеофилами (алкоксид- или гидроксид-анионы) [1, 2].

С целью изучения реакции *теле*-замещения хлора в 6-арил-3-трихлорметил-1,2,4-триазилах (I) мы разработали простой метод синтеза последних, основанный на взаимодействии гидразонов α -оксиминоацетофенонов (II) с трихлорацетонитрилом в метаноле в присутствии метилата натрия с последующим подкислением трифторуксусной кислотой.

В ходе изучения реакции соединений Ia,б с нуклеофилами установлено, что при взаимодействии с индолом или 1-метилиндолом в присутствии каталитических количеств HCl происходит образование 6-арил-3-дихлорметил-5-(индол-3-ил)-1,2,4-триазинов (IIIa,б и IVб) с выходом 65...85%.



I–VI a Ar = Ph, б Ar = 4-Cl-C₆H₄; III Ind = индол-3-ил;

IV Ind = 1-метилиндол-3-ил; V NR₂ = NH₂; VI NR₂ = пирролидино