

О НАПРАВЛЕНИИ ПЕРВИЧНОЙ АТАКИ НУКЛЕОФИЛА В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ КОСТА–САГИТУЛЛИНА

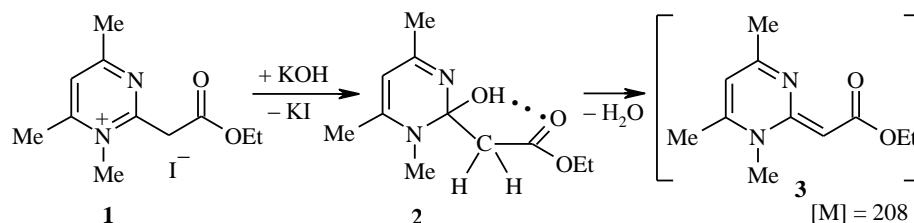
Ключевые слова: ангидрооснование, нуклеофил, пиримидиниевая соль, ковалентное присоединение, направление атаки, перегруппировка.

В одной из публикаций, посвященных перегруппировке Коста–Саги-туллина, нами было высказано предположение о возможности первичной атаки нуклеофила по атому C₍₂₎ пиримидинового кольца [1]. Ранее пере-группировка пиримидинов представлялась возможной лишь через атаку по положению 6 гетероцикла [2, 3]. В данном сообщении приведены ре-зультаты эксперимента, подтверждающие предложенную ранее гипотезу.

Оказалось, что при действии на холоду на иодид 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (соль **1**) спиртовым раствором экви-молярного количества гидроксида калия выделяется осадок желтого вещества, являющегося аддуктом ковалентного присоединения гидроксиль-ной группы по атому C₍₂₎. Строение вещества подтверждено данными ЯМР ¹H и ИК спектров. В спектре ЯМР ¹H выделенного вещества **2** отмечен уширенный сигнал протона гидроксильной группы. Сигналы всех групп, связанных с пиримидиновым кольцом, смещены по сравнению с сигналами протонов соли [4] в сильное поле. Наиболее существенный сдвиг (на 2.49 м. д.) претерпевает сигнал протона 5-H, непосредственно связанного с гетероциклом.

В спектре ЯМР ¹H имеется косвенное подтверждение образования внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода сложноэфирной группы, о чем свиде-тельствует нарушение идентичности протонов бокового метиленового фрагмента. Наличие такой водородной связи подтверждено ИК спектром полученного соединения, в котором частота валентных колебаний кар-бонильной группы сложного эфира претерпела значительное смещение (на 90 см⁻¹) по сравнению с поглощением той же группы в исходной пиримидиниевой соли (1640 вместо 1730 см⁻¹). В спектре исследуемого соединения также отмечено поглощение гидроксильной группы в области 3300–3500 см⁻¹ (отсутствует в ИК спектре исходной соли) и сопряженных двойных связей (1510, 1540 и 1600 см⁻¹). Принципиально важно, что разбавление раствора вещества в CCl₄ не приводит к смещению частоты карбонильной группы. Это однозначно свидетельствует о наличии в исследуемом образце внутримолекулярной, а не межмолекулярной водо-родной связи, что возможно лишь при присоединении гидроксильной группы по положению 2.

В масс-спектре аддукта **2** зафиксирован молекулярный ион [M]⁺ 208, что соответствует массе молекулы, образующейся при элиминировании воды из соединения **2**, т. е. массе соответствующего ангидрооснования **3**. Отметим, что в масс-спектре самой исходной соли ранее нам не удалось обнаружить пик, соответствующий ангидрооснованию.



2-Гидрокси-1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)-1,2-дигидрометилпиримидин (2). Смешивают при комнатной температуре раствор 1.7 г (5 ммоль) соли **1** в 5 мл абсолютного этанола и раствор 0.28 г (5 ммоль) гидроксида калия (в пересчете на 85% KOH) в 4 мл абсолютного спирта. Выпавший желтый осадок отфильтровывают и промывают 2 мл холодного абсолютного спирта. Выход 1.05 г (92%) соединения **2**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 300 МГц), δ, м. д. (J, Гц): 1.2 (3H, т, J = 7.1, CH₃CH₂O); 1.61 (1H, уш. с, OH); 2.17 (3H, с, 4-CH₃); 2.23 (3H, с, 6-CH₃); 3.15 (3H, с, N-CH₃); 4.08 (2H, к, J = 7.1, OCH₂CH₃); 4.38 (1H, с, CH₂); 5.07 (1H, с, CH₂); 5.65 (1H, с, 5-H). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 208 (95), 179 (35), 161 (52), 134 (19), 119 (7), 107 (100), 77 (11). Найдено, %: С 58.74; Н 8.38; N 12.11. C₁₁H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 58.39; Н 8.02; N 12.38.

Описанное в публикации исследование выполнено благодаря гранту N CH 090-02/12040 Национального фонда науки и передовых технологий Республики Армения (NFSAT) и Фонда гражданских исследований и раз-работок США (US CRDF), а также в рамках научной темы 0471 Мини-стерства науки и образования Республики Армения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. G. Danagulyan, L. G. Sahakyan, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *Heterocycles*, **53**, 419 (2000).
2. R. S. Sagitullin, A. N. Kost, G. G. Danagulyan, *Tetrahedron Lett.*, 4135 (1978).
3. Р. С. Сагитуллин, А. Н. Кост, *ЖОрХ*, **16**, 658 (1980).
4. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 351 (2001).

Г. Г. Данагулян, Ф. С. Киноян, Д. А. Тадевоян

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

Поступило в редакцию 18.11.2002

ХГС. – 2003. – № 2. – С. 303
