

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

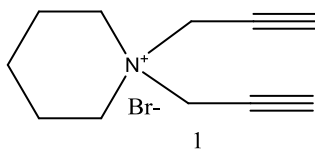
УДК 542.942.8

ОБРАЗОВАНИЕ СПИРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ БРОМИРОВАНИИ 1,1-ДИ(ПРОП-2-ИН-1-ИЛ)ПИПЕРИДИН-1-ИУМ БРОМИДА

Классическим примером электрофильного присоединения к ненасыщенным соединениям является бромирование кратных связей молекулярным бромом, приводящее к вицинальным продуктам присоединения. Бромированием же ацетиленовых соединений бромсукцинимидом образуются геминальные продукты присоединения [1].

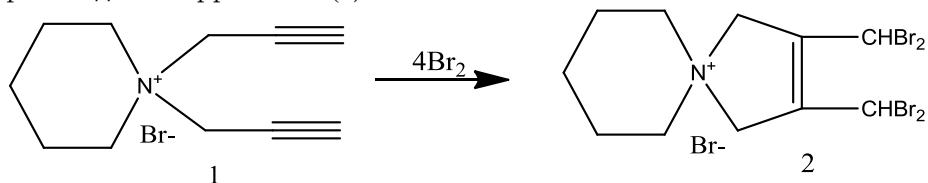
Много работ посвящено бромированию аммониевых солей, содержащих в боковой цепи ацетиленовую группировку [2-9]. Во всех случаях были получены продукты классического электрофильного присоединения к тройной связи.

Неожиданные результаты были получены при бромировании 1,1-ди(проп-2-ин-1-ил)пиперидин-1-иум бромида (**1**).



Бромирование проводили в водном растворе соли четырехкратным мольным количеством брома. После разложения образовавшегося комплекса ацетоном выделяли продукт бромирования. В спектре ЯМР ^1H сигналы терминальных атомов водорода продукта бромирования проявляются в области 7.6-7.8 м.д. с незначительной примесью соединения, в котором эти сигналы проявляются в области 8.2 м.д. Полученные данные свидетельствуют об образовании изомерных продуктов. Однако, опираясь лишь на данные ЯМР-спектроскопии, сделать окончательный вывод о структуре полученных продуктов не представлялось возможным. После перекристаллизации из спирта был получен индивидуальный

ный продукт с поглощениями указанных протонов лишь в области 7.6 м.д. При длительном стоянии насыщенного водного раствора соли был выделен продукт бромирования в виде монокристалла, что позволило изучить его строение с помощью РСА. Результаты оказались довольно неожиданными. Согласно данным РСА, в полученном соединении оба атома брома находятся у терминальных атомов углерода. Образуется производное пирролиния (2).



Рентгенструктурный анализ соединения 2 показал, что молекула исследуемого соединения представляет собой 2,3-бис(дибромметил)спироциклическую четвертичную аммониевую соль, содержащую в качестве аниона ион брома (рис.). Согласно данным конформационного расчета циклических фрагментов, пиперидиновое кольцо имеет конформацию кресла, атомы C8, C9, C11 и C12 расположены в плоскости (максимальное отклонения 0.0090(1)Å), а атомы N1 и C10 отклонены от плоскости кресла на 0.6686(1) и -0.6412(1)Å, соответственно. Пирролиниевое кольцо имеет конформацию конверта, атомы C2, C3, C4 и C5 расположены в плоскости (максимальное отклонение 0.0050(1)Å), а от плоскости конверта атом N1 отклонен на 0.4876(1)Å.

В трехмерной упаковке молекул межмолекулярные взаимодействия в основном обусловлены вандерваальсовскими силами. Помимо этого, в стабилизации упаковки также участвует ионное взаимодействие аниона Br⁻ и четвертичного атома азота N1⁺.

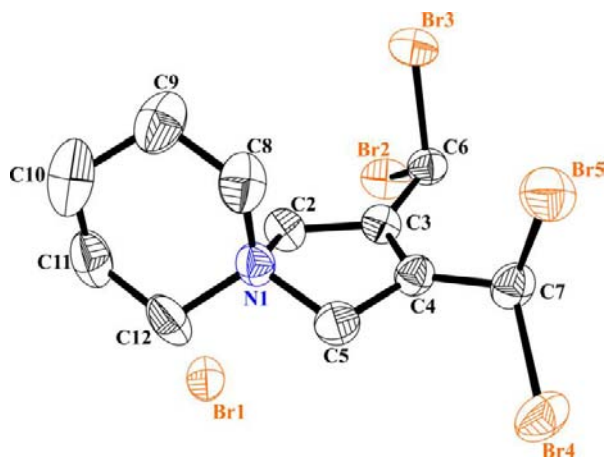


Рис. Структура молекулы 2 с нашей нумерацией атомов, эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний представлены на уровне 50% вероятности.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР сняты на спектрометре "Varian Mercury – 300" с рабочей частотой 300 (^1H) и 75.453 (^{13}C) МГц в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС. Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей *n*-бутанол – этанол – вода – уксусная кислота, 10:7:6:4. Проявитель – пары йода. Температуры плавления измерены на микронагревательном столике "Boetius" с наблюдательным устройством РНМК-0.5. УФ-спектры получены на спектрометре "Спесорд М-40". Аммониевая соль (**1**) синтезирована согласно [10].

Таблица

Основные кристаллографические характеристики и экспериментальные данные PCA соединения 2

Кристаллографические характеристики	
Брутто-формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N Br}_5$
Молекулярный вес	561.80
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	8.0673(16), 13.888(3), 14.459(3)
β [град.]	98.20(3)
V [Å ³]	1603.4(6)
Z	4
Плотность (выч.) [г/см ³]	2.327
$\mu(\text{MoK } \alpha)$ [мм ⁻¹], $T_{\min}$, $T_{\max}$	12.512, 0.00665, 0.03970
F(000)	1056
Размер кристалла [мм]	0.30×0.36×0.40
Экспериментальные данные	
Температура, К	293
Излучение, Å	0.71073
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ [град.]	2.0, 30.0
Область сканирования	$0 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 19$; $-20 \leq l \leq 20$
Число измеренных отражений	5289
Число наблюдаемых отражений [$I > 2.0 \sigma(I)$]	3118
Расчетные данные	
N_{ref} , N_{par}	4670, 154
R, WR2, S	0.0469, 0.1233, 1.04

2,3-Бис(дибромметил)-5-азаспиро[4,5]дец-2-ен-5-иум бромид(2). К раствору 0.025 моля исходной соли (**1**) в 50 мл воды при комнатной температуре при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 16 г (0.1 моля) брома. Фильтрованием выделяли образовавшийся комплекс. В УФ-

спектрах комплекса имеются поглощения в областях 220 и 270 нм, характерные для анионов Br₃ [10]. После разложения комплекса ацетоном марки "х.ч." выделяли продукт бромирования, промывали абс. эфиром и сушили в эксикаторе. Выход 13.3 г (95%). После перекристаллизации из спирта т.пл. 155-156°C. R_f 0.67. C₁₁H₁₆NBr₅. М 561.796. М(найд.) 559.06. Найдено, %: N 2.13, Br⁻ 14.31. Вычислено, %: N 2.49, Br⁻ 14.23. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.64-1.70 (2H, м) и 1.91-2.01 (4H, м, β, γ-CH₂ кольца), 3.67 (4H, т, J = 5,6, α-CH₂ кольца), 4.83 (4H, с, CH₂C=), 7.61 (2H, с, CHBr₂), ¹³C: 20.1 (2CH₂), 20.7 (CH₂), 30.4(CHBr), 59.7 (N(CH₂)₂), 66.3 (N(CH₂)₂), 129.2 (C=C).

Дифракционные измерения кристалла соединения **2** проведены при комнатной температуре на автодифрактометре "CAD-4 Enraf-Nonius" (графитовый монохроматор, Мо-К излучение, θ/2θ-сканирование). Учет поглощения проведен по методу пси-сканов [11]. Структура расшифрована прямым методом. Координаты атомов водорода частично определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели "наездника" со следующими условиями: длина связей C-H = 0.97-0.98 Å, U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном для атомов водорода. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL [12]. Основные кристаллографические характеристики и экспериментальные данные PCA соединения **2** приведены в таблице.

ՍՊԻՐՈՆՏԵՐՈՅԻԿԻԿ ՄԻԱՅՈՒԹՅԱՆ ԱՌԱՋԱՅՈՒՄԸ 1,1-ԴԻ(ՊՐՈՊ-2-ԻՆ-1-ԻԼ)ՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ԻՈՒՄ ԲՐՈՄՄԻԴ ԲՐՈՄԱՅՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱԿՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Ռ. Ա. ԹԱԶՅԱՆ

Ցույց է արվել, որ 1,1-դի(պրոպ-2-ին-1-իլ)պիպերիդին-1-իում բրոմիդի բրոմացումը անսպասելիորեն բերում է սպիրոհետերոցիկլիկ միացության առաջացման, երբ բրոմի երկու ատոմներն էլ միանում են ագետիլենային կապի ծայրային ատիսածին:

FORMATION OF SPIROHETEROCYCLIC COMPOUND BY BROMINATION OF THE 1,1-DI(PROP-2-YN-1-YL)PIPERIDINE-1-IUM BROMIDE

A. Kh. GYULNAZARYAN, T. A. SAHAKYAN, A. G. AYVAZYAN and R. A. TAMAZYAN

The Scientific Technological Centre
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
Molecule Structure Research Center NAS RA
26, Azatutyan Str., 0014, Yerevan, Armenia
Tel. +37410285291, E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

It has been shown that the bromination of the 1,1-di (prop-2-yn-1-yl)piperidine-1-ium bromide unexpectedly leads to the emergence of spiroheterocyclic compound in which both bromine atoms are attached to the end carbon of the acetylene bond.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Catano B., Lee J., Kim C., Farrell D., Petersen J.L., Xing Y.* // *Tetrahedron lett.*, 2015, v. 56, №27, p. 4124. DOI: 10.1016/j.tetlet/2015.05.039
- [2] *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Саакян Т.А., Киноян Ф.С., Паносян Г.А., Бабаян А.Т.* // *ЖОРХ*, 1988, т. 24, вып. 3, с. 504.
- [3] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Кочарян С.Т., Паносян Г.А.* // *ЖОХ*, 1999, т. 69, вып. 12, с. 2030.
- [4] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Кочарян С.Т.* // *ЖОХ*, 2001, т. 71, вып. 8, с. 1238.
- [5] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О.* // *ЖОХ*, 2007, т. 77, вып. 9, с. 1445. *Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Markaryan N.O.* // *R.Jur.Gen.Chem*, 2007, v. 77, №9, p. 519. DOI: 10.1134S/10703632207090071/.
- [6] *Овакимян С.А., Бабаханян., А.В. Манукян М.О., Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х. Бабаян Ж.Р.* // *Хим.ж.Армении*, 2008, т. 61, №1, с. 91.
- [7] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Манукян М.О.* // *Некоторые успехи органической и фармацевтической химии, Сборник трудов*, 2012, Ереван, с. 111.
- [8] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Манукян М.О.* // *ЖОХ*, 2013, т.83, вып. 10 с. 1746. *Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Manukyan M.O.* // *R.Jur.Gen.Chem*, v.83, №10, p. 1952. DOI: 1134/S1070363213100265.
- [9] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Кочарян С.Т., Маркарян Н.О., Паносян Г.А., Карпетян А.А.* // *ЖОХ*, 2005. т. 75, вып. 5, с. 768.
- [10] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Мурадян Г.М., Петросян А.М., Паносян Г.А.* // *ЖОХ*, 2016, т. 86, вып. 5, с. 752.
- [11] *North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S.* // *Acta Crystallografica*, 1968, A24, p. 351, DOI:10.1107/S0567739468000707.
- [12] *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallografica*, 2015, C71, p. 3, DOI: 10.1107/S2053229614024218.

Научно-технологический центр органической
и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, Ереван, 0014, пр. Азатутян, 26
E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com
Центр исследования строения молекулы
НАН Республики Армения

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН
Т. А. СААКЯН
Р. А. ТАМАЗЯН
А. Г. АЙВАЗЯН

Поступило 11 V 2016