

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### CLXXIV. БРОМИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОМПЛЕКСАМИ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-2- БУТЕНДИГАЛОГЕНИДОВ С БРОМОМ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Т. А. СААКЯН,  
Н. П. ЧУРКИНА и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1983

Показана возможность бромирования непредельных углеводородов, спиртов, эфиров комплексами 1,4-бис-триалкиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом. Показана также возможность непрерывного бромирования в присутствии 1,4-бис-аммониевых солей.

Табл. 1, библиографических ссылок 23.

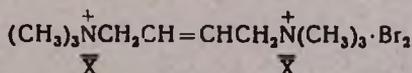
Присоединение брома по двойной связи обычно осуществляется в инертных к бромов растворителях ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) при температурах от 0 до  $-40^\circ$  [1—3].

Бромирование непредельных эфиров, спиртов и других функционально замещенных олефинов во избежание побочных реакций желательнее проводить в особенно мягких условиях [4]. При этом используются комплексы брома, такие как пербромид пиридинийбромид [5], бромиды тетраметиламмонийбромид [6], диоксандибромид [7] и др. Этими же комплексами осуществляется замещение водорода бромом в соединениях, содержащих активный атом водорода [8].

Недавно Становник с сотр. [9] предложил в качестве бромирующих агентов комплексы брома с 3-бромимидазо[1,2-*b*]пиридазином и 3-бром-6-хлоримидазо[1,2-*b*]пиридазином.

Нами было показано [10, 11], что при взаимодействии брома с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2,3-непредельную общую группу, образуются молекулярные комплексы. Учитывая легкость получения этих комплексов, их высокую устойчивость и сравнительную доступность исходных аммониевых солей, мы сочли целесообразным исследовать бромирование различных органических соединений этими комплексами.

Настоящая работа посвящена бромированию непредельных соединений комплексами 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенид-бром (1/1) ( $A_1$ ) и -2-бутендихлорид-бром (1/1) — ( $A_2$ ).



X = Br ( $A_1$ ); Cl ( $A_2$ )

Вышеуказанные комплексы оказались удобными бромирующими агентами. Нами осуществлено бромирование непредельных углеводородов,

спиртов, эфиров и т. д., протекающее в мягких условиях (20—50°). Выходы бромидов высокие, данные приведены в таблице. Регенерируемую в результате бромирования исходную аммониевую соль можно выделить в чистом виде или же, не выделяя ее, проводить реакцию непрерывного бромирования, вводя в реакционную колбу поочередно эквимолярные количества брома и бромлируемого олефина. Аммониевая соль служит своеобразным переносчиком брома, смягчая условия реакции. Изучение бромирования на примере аллилового спирта показало, что вместо хлороформа в качестве растворителя можно использовать воду или проводить реакцию в избытке бромлируемого спирта.

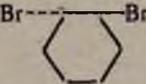
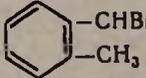
### Экспериментальная часть

Чистота большинства полученных бромидов проверялась с помощью ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8мд (колонка—15% «Carbowax 20М» на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=2 м, d=3 мм).

*Общее описание бромирования непредельных соединений комплексами A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>.* В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, помещалось 0,05—0,1 моля комплекса A<sub>1</sub> или A<sub>2</sub> в 50 мл хлороформа. При комнатной температуре и при перемешивании в реакционную колбу по каплям прибавлялось эквимолярное комплексу количество бромлируемого соединения. После нагревания при указанных в таблице температурах и времени исходная аммониевая соль комплекса отделялась фильтрованием. Хлороформный фильтрат сушился хлористым кальцием и после удаления растворителя полученный дибромид перегонялся под вакуумом. Кристаллические дибромиды перекристаллизовывались из абс. спирта или петroleйного эфира. Изменения в реакционных условиях (растворитель, порядок введения реагентов) приведены в таблице.

*Непрерывное бромирование стирола и аллилового спирта комплексом A<sub>1</sub> и бромом.* В аналогичных предыдущим условиях к 0,01 моля комплекса A<sub>1</sub> в 50 мл хлороформа добавлялось 0,01 моля стирола (аллилового спирта). После 2-часового перемешивания к реакционной смеси добавлялось поочередно порциями (10×0,01 моля) стирола (аллилового спирта) и брома в течение 1 ч. После этого к реакционной смеси добавлялось 10 мл воды, отделялся хлороформный слой и сушился хлористым кальцием. Получено 28 г (96,5%) α,β-дибромэтилбензола с т. пл. 72° [18] или 22,7 г (94,6%) 2,3-дибромпропан-1-ола с т. кип. 86°/6 мм.  $n_D^{20}$  1,5570 [23].

Бромирование непредельных соединений в хлороформе комплексом 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид-бром (1/1) (A<sub>1</sub>)

Исходное соединение	Комплекс	Продолжительность, ч	Температура, °C	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C/н.м (т. пл., °C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Литература
CH <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	2	40	BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	98	73-75/3	1,5635	[12]
CH <sub>2</sub> =CHCCl=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> (A <sub>2</sub> )*	2	40-45	BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	97,1 (90)	97-100/10	—	[13]
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	2	40-45	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	84,5	73-75/8	1,5025	[14]
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	2	40-50	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	98,1	89-90/7	1,4968	[15]
	A <sub>1</sub> (A <sub>2</sub> )	5	50 (20-25)		98,4 (93,3)	93-95/9	1,5484	[16]
 -CH=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	2	20-25**	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	91,4	139-141/15 (70-71)	—	[17]
 -CH=CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> (A <sub>2</sub> )	2	40-45** (20-25)**	 -CHBrCH <sub>2</sub> Br -CH <sub>3</sub>	85 (96)	114-115/15	—	[18]
CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	7	50	BrCH <sub>2</sub> CHBrCOOCH <sub>3</sub>	85,3	62-62,5/7	1,5120	[19]
CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>1*</sup>	A <sub>1</sub>	2	40-45**	BrCH <sub>2</sub> CHBrOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,1	88-90/8	1,4900	[20]
CH <sub>3</sub> COOCH=CH <sub>2</sub> <sup>***</sup>	A <sub>1</sub>	4	20-25	CH <sub>3</sub> COOCHBrCH <sub>2</sub> Br	88,8	60-61/5	1,5028	[21]
CH <sub>3</sub> COOCH=CH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	2	40-45**	CH <sub>3</sub> COOCHBrCH <sub>2</sub> Br	98,5	60-61/5	1,5030	[21]
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	A <sub>1</sub>	1	40-45**	BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	99,5	82,5/7	1,5850	[22]
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	A <sub>1</sub> (A <sub>2</sub> )	0,3	20-25	BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> OH	99 (99,5)	86,5/5	1,5567	[23]
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH <sup>2*</sup>	A <sub>1</sub>	0,25	40-45**	BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> OH	91,8	86-87/5	1,5567	[23]
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH <sup>3*</sup>	A <sub>1</sub>	0,25	20-25	BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> OH	91	86/5	1,5570	[23]

\* Бромирование проводилось комплексом 2-бутендибромид-бром (1/1) (A<sub>1</sub>).\*\* Реакция протекает с саморазогреванием. Растворитель: <sup>1\*</sup> CCl<sub>4</sub>; <sup>2\*</sup> H<sub>2</sub>O, <sup>3\*</sup> избыток исходного спирта.\*\*\* К смеси винилацетата и хлороформа добавляется комплекс A<sub>1</sub>.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXIV. ԶԼԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ 1,4-բիս-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2  
ՐՈՒՏՆԵՂԻ ՀԱՎՈԳՆԵՂՆԵՐԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐՈՎ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Պ. ԶՈՒՐԿԻՆԱ և  
Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված չհագեցած ածխաջրածիներին, ալկոհոլներին, էթերներին  
բրոմացման հնարավորությունը 1,4-բիս-տրիակիլամոնիում-2-բուտենդիհա-  
լոգենիդների և բրոմի կոմպլեքսներով:

Ցույց է տրված նաև շոբրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ  
օանընդհատ» բրոմացման հնարավորությունը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND  
AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXIV. BROMINATION OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH  
COMPLEXES FORMED BETWEEN BROMINE AND 1,4-bis-TRIALKYL-  
AMMONIUM-2-BUTENEDIHALIDES

A. Kh. GYULNAZARIAN, N. G. KHACHATRIAN, T. A. SAAKIAN,  
N. P. CHOURKINA and A. T. BABAYAN

The possibility of the bromination of unsaturated hydrocarbons, al-  
cohols and ethers with complexes formed between bromine and 1,4-bis-  
trialkylammonium-2-butenedihalides has been established.

The possibility of continuous bromination in the presence of  
1,4-bis-ammonium salts has been confirmed as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. W. Barber, J. English, J. Am. Chem. Soc., 73, 747 (1951).
2. J. F. Norris, R. Thomas, B. M. Brown, Ber., 43, 2950 (1910).
3. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 61, 3432 (1939); L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1949, 243.
4. Вейганд-Хильгетц, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 99.
5. C. L. Arcus, H. E. Strauss, J. Chem. Soc., 1952, 2670; M. J. Frazer, W. Gerrard, J. Chem. Soc., 1955, 3628.
6. L. Farkas, O. Schachter, J. Am. Chem. Soc., 71, 2252 (1949).
7. Л. Физер, М. Фифер, Реагенты для орг. синтез, т. I, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 377.
8. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, Реакции и методы исследований органических соединений, Госхимиздат, М., т. 6, 1957, стр. 3—343.
9. B. Stanovnik, M. Tišiler, J. Dronoušek, Synthesis, № 12, 987 (1981).
10. А. Х. Гюльнзарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
11. А. Х. Гюльнзарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
12. В. Макиевский, ЖРФХО, 30, 885 (1899).
13. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 108 (1943).
14. Словарь орг. соед., т. I, ИЛ, М., 1949, стр. 697.
15. Там же, стр. 695.
16. Там же, стр. 687.
17. Там же, стр. 644, т. III.

18. D. R. Davls, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 84, 2252 (1962).
19. A. B. Домбровский, ЖОХ, 24, 610 (1954).
20. M. Levas, Ann. Chim., 7, 697 (1952); C. A., 48, 1243 (1952).
21. Subaru Aktiyoshi. Kenzo Okuno, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 723 (1952).
22. Справочник химика, т. 2, Изд. «Химия», Л., 1964, стр. 904.
23. Там же, стр. 906.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 33—36 (1984 г.)

УДК 547—811 722.3 724.07.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### LXXXVI. СИНТЕЗ $\delta$ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ АЦЕТИЛАЦЕТОНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

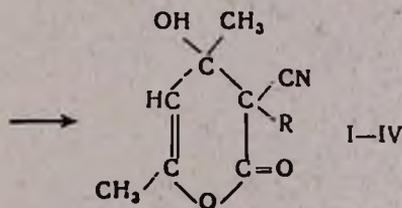
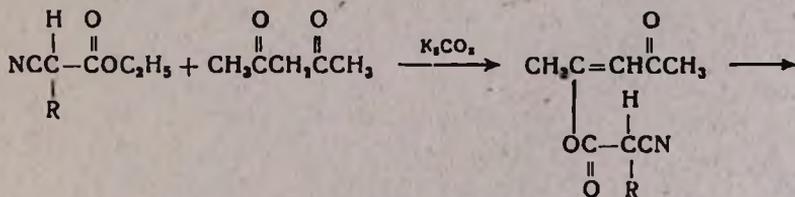
Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 1982

Взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном синтезируются функционально замещенные  $\delta$ -лактоны. Изучены некоторые химические превращения полученных лактонов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

В продолжение исследований в области синтеза насыщенных и ненасыщенных лактонов нами разработан метод синтеза функционально замещенных  $\delta$ -лактонов взаимодействием алкилзамещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном.



R = I—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; II—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; III—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IV—C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

Строение I—IV доказано данными ИК, ПМР спектроскопии и некоторыми химическими превращениями.

Гидролизом I, II, IV в конц. соляной кислоте получены 3-карбокси-3-алкил-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропираны-2 (V—VII).