

1. Р. С. Вартанян, Арм. хим. ж., 34, 728 (1981).
2. И. И. Гриндберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 874 (1962).
3. I. H. Blal, W. K. Hoya, H. A. Lelser, J. Am. Chem. Soc., 81, 2527 (1959).
4. R. Ohme, E. Sermit, H. Sterk, J. Pr. Chem., 37, 257 (1968).
5. J. R. Nulu, J. Nematollahi, Tetrah. Lett., 17, 1321 (1969).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 126—127 (1984 г.)

УДК 547.23+547.233/223+542.951.8+542.956

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXV. БРОМИРОВАНИЕ ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА

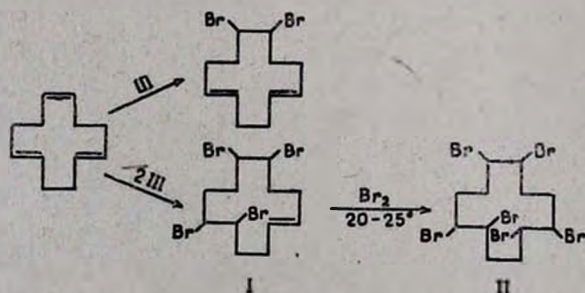
А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Б. В. НЕЛЮБИН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 I 1983

Тетра- и гексабромпроизводные циклододекатриена (ЦДДТ)—1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецен (I) и 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан (II)—находят широкое применение в качестве антипиренов. Бромирование ЦДДТ обычно осуществляется элементарным бромом [1].

Как известно, для бромирования непредельных соединений широко применяются комплексы брома [2—4]. Настоящая работа посвящена бромированию ЦДДТ комплексом 1,4-бис-приметиламмоний-2-бутендибромид—бром (I/1) [III], описанным нами ранее [5, 6]. При бромировании ЦДДТ комплексом III нам удалось, меняя молярное соотношение комплекса и ЦДДТ (1:1, 1:2), получить не описанные в литературе 1,2-дибром-5,9-циклододекадиен и 1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецен [1]. При 4-кратном избытке комплекса III была получена смесь I и II (по данным ПМР, соотношение ~1:4). При бромировании вышеназванной смеси или тетрабромида I элементарным бромом при 20—25° получается гексабромид II.



ПМР спектры сняты в четыреххлористом углероде на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химсдвиги приведены в шкале относительно ТМС.

Взаимодействие ЦДДТ с комплексом III, соотношения 1:1 и 1:2. К смеси 4,9 г (0,01 моля) или 9,8 г (0,02 моля) комплекса III в 10 мл хлорсформа при непрерывном перемешивании добавляли по каплям 1,62 г (0,01 моля). ЦДДТ. После нагревания реакционной смеси до 55—60° (2 и 7 ч, соответственно) фильтрованием выделяли регенерированную ЧАС. Хлороформный слой сушили сульфатом магния. После удаления хлороформа выделено в первом случае 3,2 г (~100%) сырого дибромид. При перегонке основная часть осмолилась. Получено 1,3 г (41%) 1,2-дибром-5,9-циклододекадиена с т. кип. 156°/3 мм, n_D^{20} 1,5655. Найдено %: С 45,12; Н 5,62; Вг 50,00. $C_{12}H_{18}Br_2$. Вычислено %: С 44,72; Н 5,59; Вг 49,68. Спектр ПМР, δ , м. д.: (ССu) 2,2 (широкий, 12Н, CH_2 -), 4,5 (широкий, 2Н, $CHBr$ -), 5,5 (широкий, 4Н, $CH=$). Во втором случае выделено 4,7 г (98,5%) сырого I с т. пл. 129—130°, плавящегося после перекристаллизации из этанола при 161—162° [1]. Спектр ПМР, δ , м. д.: (CCl₄) 2,2 (широкий, 12Н, CH_2 -), 4,5 (широкий, 4Н, $CHBr$ -), 5,4 (широкий, 2Н, $CH=$).

Взаимодействие ЦДДТ с комплексом III, соотношение 1:4. Реакцию проводили аналогично предыдущей. К 4,9 г (0,01 моля) комплекса в 10 мл хлороформа добавляли 0,4 г (0,0025 моля) ЦДДТ. После 7-часового нагревания при 60—65° фильтрованием отделяли регенерированную исходную ЧАС и непрореагировавший комплекс. Из хлороформного слоя после удаления растворителя выделено 1,4 г кристаллического вещества, которое, согласно данным ПМР, представляет собой смесь I и II в соотношении ~1:4 (на основании сравнения интегральных интенсивностей сигналов протонов при двойной связи и $CHBr$).

1,2,5,6,9,10-Гексабромциклододекан (II). 4,9 г (0,01 моля) комплекса III и 0,81 г (0,005 моля) ЦДДТ в 20 мл хлороформа нагревали (60°) при перемешивании 7 ч. После удаления регенерированной исходной ЧАС к хлороформному раствору при 20—25° добавляли 0,8 г (0,005 моля) брома. После удаления хлороформа получено 2,5 г (96,6%) сырого II с т. пл. 122—125°. Найдено %: С 23,66; Н 2,95; Вг 75,05. $C_{12}H_{18}Br_6$. Вычислено %: С 22,43; Н 2,80; Вг 74,77. После перекристаллизации из этанола получено белое кристаллическое вещество (76%) с т. пл. 195—196° [7]. Найдено %: С 21,77; Н 2,87; Вг 75,03.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Захаркин, В. В. Корнева, ДАН СССР, 132, 1078 (1960).
2. M. J. Frazer, W. Gerrard, J. Chem. Soc., 1935. 3628.
3. А. В. Домбровский, ЖОХ, 24, 610 (1954).
4. B. Stanovnik, M. Tišler, J. Dronovšek, Synthesis, 1981. 987.
5. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
6. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
7. Hiroshi Takahashi, Osaka Kogyo Gijyutsu Shikensho Hokokoku, № 325, 1—50 (1965) [С. А., 67, 53755 (1967)].