

**α -ՄԵԹԻԼ- β -ԱՐԻԼԱԿՐՈԼԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
1,1-ԴԻԺԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-3-ԱՐԻԼ-1-ՊՐՈՊԵՆՆԵՐԻՑ**

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԶԱՆԻՅԱՆ Լ Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,1-դիքլոր-2-մեթիլ-3-արիլ-1-պրոպենների փոխադրեցությունը սպիրտային հիմքերի հետ բերում է α -մեթիլ- β -արիլակրոլեինների: Վերջիններիս նոսր աղաթթվով հիդրոլիզով ստացվում են α -մեթիլ- β -արիլակրոլեիններ:

SYNTHESIS OF α -METHYL- β -ARYLACROLEINS AND THEIR ACETALS FROM 1,1-DICHLORO-2-METHYL-3-ARYL-1-PROPENES

A. A. GUEVORKIAN, A. A. JANINIAN and A. S. ARAKELIAN

It has been shown that the reaction of 1,1-dichloro-2-methyl-3-aryl-1-propens with sodium alcoholates leads to the formation of acetals of α -methyl- β -arylacroleins. The latter when hydrolyzed by diluted muriatic acid result in the formation of α -methyl- β -arylacroleins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинյан А. А., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
2. Arctander S. — Perfume and Flavor Chemicals, Copenhagen, 1969, v. 1, 2.
3. Bert L. — Bull. soc. chim. France, 1925, v. 37, p. 879.
4. Захаркин Л. И., Корнева В. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, т. II, № 11, с. 1344.
5. Абдурасулева А. Ф., Таджимухамедов Х. С., Ахмедов К. Н. — Узб. хим. ж., 1984, № 6, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 619—624 (1988 г.)

УДК 547.222+547.311+547.811+547.412.2

**БРОМГИДРИНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ
И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, В. С. АРУТЮНЯН, О. МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,
А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. АВЕТИСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1987

Изучена реакция получения бромгидринов ряда циклических и ациклических этиленовых соединений взаимодействием последних с бромистоводородной кислотой и пероксидом водорода. Показано, что селективность бромгидрирования не всегда зависит от концентраций применяемой бромистоводородной кислоты и пероксида водорода. Разработано низкотемпературное дегидробромирование образующихся смесей бромгидринов и дибромидов без специальной очистки. Образуются соответствующие оксиды с высокими выходами.

Табл. 2, библи. ссылок 12.

Недавно было показано, что карбкатионоидные частицы, образующиеся в ходе сольволиза некоторых третичных хлоридов, предпочтительнее стабилизируются присоединением пероксида водорода, нежели воды. Однако гидропероксиды, как таковые, удается выделить не во всех случаях. При наличии в субстрате даже слабых электроакцепторных групп (например, γ -алкоксильной группы) они легко восстанавливаются выделяющимся в ходе реакции хлористым водородом, превращаясь в соответствующие спирты [1].

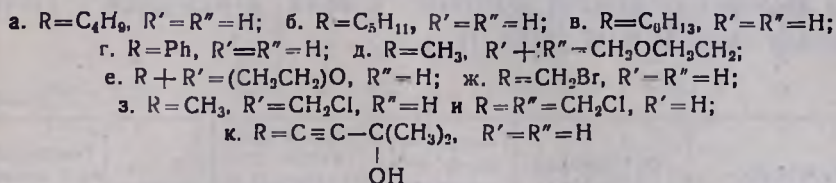
Исходя из этого следовало ожидать, что аналогично поведут себя также карбкатионоидные частицы, генерированные другими известными способами, например, электрофильным галогенированием, в том числе смесью галогеноводородной кислоты и пероксида водорода. Действительно, примеры таких реакций описаны в литературе [2—7]. Но, как и следовало ожидать, β -галогенгидропероксиды удается выделить редко и с низкими выходами, особенно в случае сопряженного бромирования. Видимо, выделяющийся в ходе реакций бромистый водород легче, чем хлористый водород, восстанавливает как пероксид, так и промежуточно образующийся бромгидропероксид, превращая последний в бромгидрин.

Поскольку обычно полагают, что при этом происходит сопряженное присоединение воды, а не пероксида водорода, применяют разбавленные растворы кислот и пероксида водорода; прибавляют пероксид водорода к смеси реагентов, а не наоборот—галогеноводородную кислоту к смеси неопределенного соединения и пероксида водорода.

В настоящем сообщении показано, что селективность бромгидринирования не всегда зависит от концентраций применяемых пероксида водорода и бромистоводородной кислоты. Например, стирол дает бромгидрин с исключительно высокой селективностью даже при применении продажных 40% бромистоводородной кислоты и 30% пероксида водорода. Высокие выходы бромгидринов получаются также в случае 4-метил-5,6-дигидро-2H-пирана (МДГП) и 4-метилентетрагидропирана (МТГП) (табл. 1). Алкены и аллиловые галогениды с концентрированными реагентами образуют смеси бромгидринов и дибромидов с более низким содержанием бромгидрина. Последние удается получить с более высокими выходами при значительном разбавлении реакционной смеси (см. экспериментальную часть).

Бромгидринирование активных этиленовых соединений легко идет даже при комнатной температуре, а для соединений, имеющих электроакцепторные заместители, требуется нагревание (до 40—70°). В реакцию вовлечены 1-гексен-, 1-гептен-, 1-октен-, стирол, МДГП, МТГП, бромистый аллил, 1-метил-3-хлор-1-пропен, 1,4-дихлор-2-бутен, диметилвинилэтинилкарбинол (табл. 1).

Бромгидринирование 1,3-дихлор-2-бутена и хлористого пренила идет с образованием сложной смеси продуктов.


$$\begin{array}{ccc} \text{R}' & & \text{R}' \\ & \diagdown & \diagdown \\ & \text{C} & \text{--- CH --- R}'' \\ & \diagup & \diagup \\ \text{R} & & \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Br} \end{array} \xrightarrow{\text{OH}^-} \begin{array}{ccc} \text{R}' & & \text{R}' \\ & \diagdown & \diagdown \\ & \text{C} & \text{--- CH --- R}'' \\ & \diagup & \diagup \\ \text{R} & & \text{O} \end{array}$$

IV

Таким образом, показано, что метод бромгидринирования этиленовых соединений действием бромистоводородной кислоты и пероксида водорода может служить удобным препаративным способом для получения соответствующих оксидов.

ГЖХ анализ осуществляли на приборе ЛХМ-80—1, детектор—ка-тарометр, стальные колонки длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполнен-ные 15% Apiezon L и 15% ПЭГА на хроматоне NAW. Скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура разделения 130—180°.

621

створом Na_2SO_3 . Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, сушат MgSO_4 , удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют смеси II и III. Выходы и соотношения получающихся галогенидов II и III, температурные интервалы кипения приводятся в табл. 1.

б. К смеси 0,5 моля олефина и 255 мл 6% раствора пероксида водорода при 50—55° за 4 ч добавляют 588 мл 10% раствора бромистоводородной кислоты. После добавления смесь выдерживают 1 ч при такой температуре и охлаждают. Органический слой отделяют, отгоняют непрореагировавший исходный олефин и разгонкой в вакууме выделяют смеси II и III (табл. 1).

Таблица 1

Этиленовое соединение	Соотношение 1:4 % HBr : 3 % H_2O_2	Температура проведения реакции (продолжи- тельность, ч)	Выход про- дуктов, рас- считанный по II и III, %		Соотно- шение II:III	Температур- ный интервал кипения, °C/мм рт. ст.
			II	III		
1-Гексен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	78	2	95:5	125—126/25
1-Гептен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	70	1	98:2	111—112/19
	1:1,1:2	40—70 (2)	52	26	60:40	100—101/15
1-Октен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	76	1	98:2	130—133/16
Стирол	1:1,1:2	40—70 (2)	82	—	100:0	101—102/4
МДГП	1:1,1:1,2	50—70 (2)	62	6	88:12	112—115/15
МТГП	1:1,1:2	50—70 (2)	55	9	82:18	115—117/12
Аллилбромид	1:1,1:2	40—70 (2)	33	24	51:49	92—93/11
1-Метил-3-хлор- -1-пропен	1:1,1:2	20—30 (1; 5)	30	17	56:44	69—71/12
1,4-Дихлор-2-бу- -тен	1:1,1:2	40—70 (2)	51	33	55:45	110—115/11
Диметилвинил- этинилкарбинол	1:1,1:2	40—60 (2)	36	2	95:5	135—137/8

* Использовались 6% H_2O_2 и 10% бромистоводородная кислота.

Получение 1,2-эпоксисоединений. а. К смеси 4 г (0,1 моля) едкого натра и 50 мл эфира прикапывают за 0,5 ч 0,03 моля бромгидрина. Температура реакционной смеси поднимается до 30°. При этой температуре перемешивают еще 3 ч. Затем охлаждают, отфильтровывают, удаляют эфир и разгонкой выделяют 1,2-эпоксисоединение и непрореагировавший дибромид III. Выходы и некоторые физико-химические данные приводятся в табл. 2.

б. Сырую реакционную смесь, полученную из 0,5 моля олефина, 75,5 мл (0,75 моля) 30% пероксида водорода и 161 мл 20% бромистоводородной кислоты, помещают в колбу и при перемешивании добавляют 40 г (0,1 моля) едкого натра в виде 40% раствора. Через 3 ч смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают подкисленной водой, затем водой и сушат MgSO_4 . Удаляют эфир и разгонкой выделяют 1,2-эпоксисоединения (табл. 2).

Некоторые характеристики оксидов IV

Исходная смесь II и III	Соотноше- ние II:III	Выход оксида*, %	Т. кип, °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	Лите- ратура
I'a + IIIa	95:5	70	115—117/680	1,4070	8
IIb + IIIb	98:2	75	141—143/680	1,4164	8
IIв + IIIв	98:2	72	155—156/680	1,4170	8
IIд + IIIд	88:12	78	45—46/11	1,4500	9
IIе + IIIе	82:18	86	49—50/12	1,4520	10
IIи + IIIи	55:45	93	73—79/14	1,4775	11
IIк + IIIк	95:5	89	74—75/7	1,4780	12

* Считая на содержание бромгидрина II в смеси II + III.

**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄՀԻԴՐԻՆԱՑՈՒՄԸ ԲՐՈՄՋՐԱԾՆԱԿԱՆ
ԹԹՎՈՎ ԵՎ ՋՐԱՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ**

Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ՆԱՄ, Տ. Վ. ՂՈՋԻԿՅԱՆ,
Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ցիկլիկ և ացիկլիկ օլեֆինների բրոմհիդրինների ստացման ռեակցիան օլեֆինների, բրոմջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ: Ցույց է տրված, որ բրոմհիդրինացման ընտրողականությունը միշտ չէ որ կախված է օգտագործվող բրոմջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի կոնցենտրացիաներից: Մշակված է α -օքսիդների ստացման հարմար եղանակ համապատասխան բրոմհիդրինների ցածրերմաստիճանային դեհիդրոբրոմացմամբ:

**BROMOHYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS BY
HYDROBROMIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE**

A. I. DVORIANCHIKOV, V. S. HAROUTYUNIAN, O MI NAM,
T. V. KOCHIKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. A. AVETISSIAN
and A. A. GUEVORKIAN

Preparation of bromohydrines of cyclic and acyclic olefines series by the reaction of the latter with hydrobromic acid and hydrogen peroxide has been investigated. It has been shown that the selectivity of the reaction does not always depend on the concentration of the introduced hydrobromic acid and hydrogen peroxide. A low-temperature dehydrobromination of bromohydrines and dibromides without preliminary purification has been worked out. The corresponding oxides are formed in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А., — ХГС, 1986, № 9, с. 1286.
2. Рахимов А. И. — Химия и технология органических перекисных соединений, М., Химия, 1979.

3. Муганлинский Ф. Ф., Гусейнов М. М. — ЖВХО им. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 340.
4. Пат. 1414976 (1975), Великобритания/Weigert W., Klebe H., Meffert A., Kaebisch G., Langenfeld A. — С. А., 1973, v. 79, 65781f.
5. Пат. 216258 (1973), Франция/Weigert W., Klebe H., Meffert A., Kaebisch G., Langenfeld A. — С. А., 1973, v. 79, 65781.
6. Пат. 2118935 (1983), Великобритания/Comgall R., Raymond J., Heaton V. — РЖХ, 1984, 15 377.
7. Пат. 3733313 (1972), США/Johnson A., Nudenberg W. — РЖХ, 1974, 61181П.
8. Малиновский М. С. — Окиси олефинов и их производные. М., Госхимиздат, 1961, с. 441.
9. Казарян Л. И., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А. — ХГС, 1984, № 2, с. 267.
10. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1958, B. 91, № 8, S. 189.
11. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Авраменко В. И. — ЖОрХ, 1968, т. 4, вып. 10, с. 1725.
12. Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 224.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 624—629 (1988 г)

УДК 547.36+547.38

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХLIV. НОВЫЙ ПУТЬ К ДИЕНАЛЯМ—СТРОИТЕЛЬНОМУ БЛОКУ В СИНТЕЗЕ ИЗОПРЕНОИДОВ. СИНТЕЗ α -ОЦИМЕНОЛА И ТАГЕТОЛА

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1987

На основе реакции окисления первичных диеновых карбинолов пиридинийхлорхроматом разработаны методы получения ключевых соединений (диеналей) для синтеза изопреноидов. Взаимодействие диеналей с алкильными и аллильными реагентами Гриньяра использовано в синтезе 4-гидрокситерпенов в частности, тагетол и α -оцименола.

Библ. ссылок 8.

Синтез и изучение функционально замещенных диенов представляют большой интерес благодаря их широкому распространению среди природных и физиологически активных веществ. Именно этим, по-видимому, объясняется то обстоятельство, что из года в год растет число публикаций, посвященных таким системам. Наглядным подтверждением сказанному является синтез ипсенола и Ips-диенола—феромонов короедов на основе диеналей [1]. Однако, хотя к настоящему времени разработано несколько способов построения диеналей, их получение связано с значительными трудностями, поскольку применяются мало-доступные исходные соединения.

С целью осуществления полного синтеза ряда изопреноидов, тагетол, α -оцименола и карбинолов из семейства 4-гидрокситерпенов мы сочли целесообразным разработать методы получения диеналей исходя из первичных диеновых и алленовых карбинолов. Ранее было сообщ-