

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК,547,476,2.547,36

**БРОМИРОВАНИЕ 2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-4,4-ЦИКЛОПЕНТАМЕТИЛЕН-2- БУТЕН-4-  
ОЛИДА И СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ  
ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА**

**А. А. АВЕТИСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, Л. Ф. КАРАПЕТЯН и Л. А. СААКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VII 2007

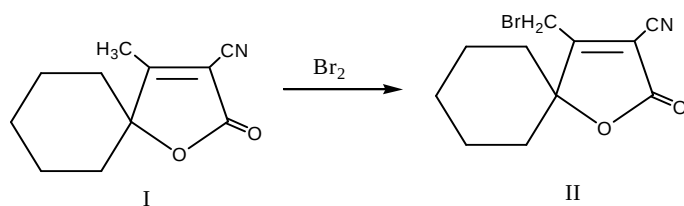
Осуществлено бромирование 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (I) молекулярным бромом в среде  $CCl_4$  в продукт замещения по метильной группе – 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II). Последний был подвергнут кислотному гидролизу в присутствии соляной и серной кислот, алкоголизу, взаимодействию с цианистым калием и диметилсульфоксидом, в результате чего получен ряд новых производных 2,3-функционально замещенных 4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олидов.

Библ. ссылок 7.

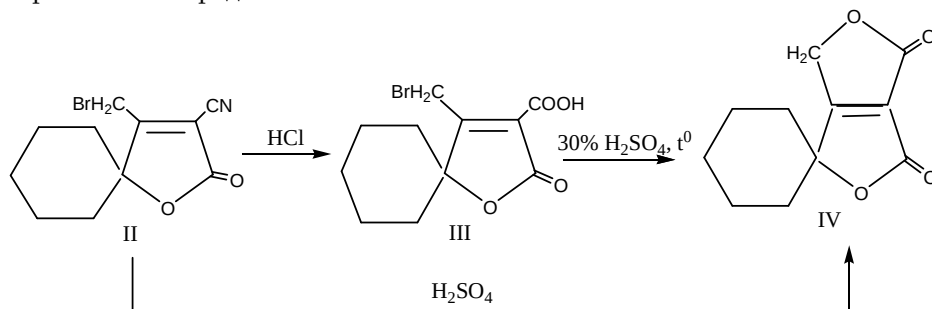
В литературе имеется много данных об исследовании реакций бромирования различных 2-бутен-4-олидов. В зависимости от заместителя положения 2 лактонного кольца имеют место присоединение брома по двойной связи лактонного кольца [1], замещение атома водорода в метильной группе положения 3 лактонного кольца [2], водорода ацетильной группы положения 2 лактонного кольца с сохранением как лактонного кольца, так и двойной связи [3].

Известно также [4], что бромирование 2-циан-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида молекулярным бромом либо N-бромсукцинимидом в радикальных условиях происходит лишь при нагревании до 70° и при мольном соотношении 1:2 исходных компонентов, приводя к замещению двух атомов водорода в метильной группе.

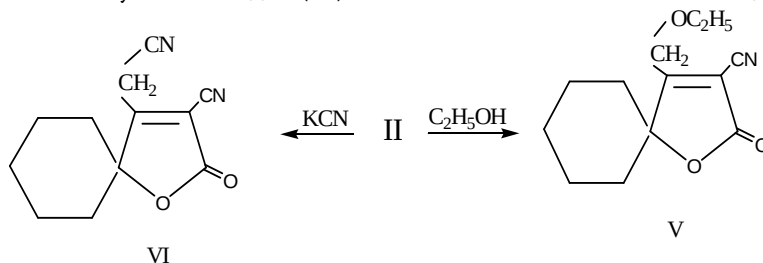
С целью синтеза функционально замещенных лактонов спиростроения, содержащих подвижный аллильный атом брома, нами осуществлено радикальное бромирование лактона I молекулярным бромом в присутствии перекиси бензоила при температуре кипения четыреххлористого углерода. Показано, что в результате реакции получается целевой 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II) с 50% выходом.



Наличие подвижного атома брома в молекуле II и цианогруппы в соединении II обуславливает большие синтетические возможности. Нами проведен гидролиз соединения II, приведший к 2-карбокси-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиду (III). Показано, что, в отличие от литературных данных [5], гидролиз имеет место лишь при кипячении смеси лактона и раствора соляной кислоты в течение 3 ч и приводит к соответствующей кислоте без затрагивания атома брома. При нагревании полученного лактона III в присутствии серной кислоты в течение 10 ч образуется ненасыщенный конденсированный спиролактон IV.



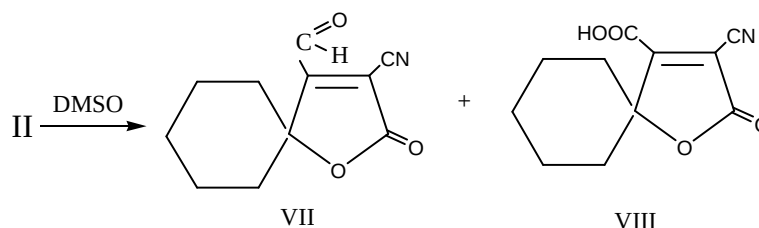
Спиролактон IV был получен также при длительном нагревании бромлактона II в присутствии серной кислоты. Осуществлены также алкоголиз лактона II нагреванием его на кипящей водяной бане с сухим этиловым спиртом и взаимодействие с цианистым калием в абс.бензоле, приведшие к 2-циано-3-этоксиметил- (V) и 2-циано-3-цианометил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олидам (VI), соответственно, с высокими выходами.



Известно, что бромметильная группа гладко окисляется ДМСО, бензилтозилатом и другими окислителями с образованием формильных производных [6].

Нами изучено взаимодействие лактона II с ДМСО, найдены оптимальные условия реакции. Показано, что при нагревании спиролактона II при 75-80°C в течение 30 мин образуется 2-циано-3-формил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VII) с 72% выходом.

Наряду с основным продуктом VII получается также небольшое количество (4%) продукта его дальнейшего окисления – 2-циан-3-карбокси-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (VIII).



Соединение VIII получено также окислением 3-формилбутенолида (VII) молекулярным кислородом [7] в растворе хлороформа.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре „Mercury-300” (фирмы Varian) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО- $d_6$ ;  $T=30^\circ$ . ИК-спектры жидких пленок веществ в вазелиновом масле сняты на приборе "UR-20" или "Nikolet FTIR NEXUS". ТСХ проводили на закрепленном слое пластинок "Silufol UV-254".

Исходный 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (I) получен по методике [7].

**2-Циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II).** К смеси 1 г (0,052 моля) 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида, 0,0018 г перекиси бензоила в 15 мл абсолютного четыреххлористого углерода при комнатной температуре по каплям добавляли 2,6 мл (0,052 моля) молекулярного брома, растворенного в 10 мл абс. Четыреххлористого углерода, с такой скоростью, чтобы температура смеси оставалась неизменной. Далее реакционную смесь перемешивали при температуре кипения четыреххлористого углерода до прекращения выделения бромистого водорода и исчезновения окраски брома (около 3-4 ч). После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,1 г (50%) продукта II с т.пл.  $134^\circ\text{C}$ .  $R_f$  0,73 (диоксан-уксусная кислота, 1:2). Найдено, %: С 48,68; Н 4,42; N 5,32; Br 29,45.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$  Вычислено, %: С 48,80; Н 4,4; N 5,19; Br 29,63. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 650 (CBr), 1450 ( $\text{CH}_2$  циклогексан), 1660 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1770 ( $\text{C}=\text{O}$  ненас.  $\gamma$ -лакт), 2250 (CN). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.г: 4,4с (2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1,5-1,8 м (10H,  $\text{CH}_2$ ).

**2-Карбокси-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (III).** Смесь 1 г (0,037 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (II), 12 мл воды и 1-2 мл конц. соляной кислоты нагревали на водяной бане до исчезновения масляного слоя (около 6-7 ч). После отгонки при пониженном давлении хлористого водорода и избытка воды получили 0,56 г (70%) продукта III с т.пл.  $81^\circ\text{C}$ , (из воды),  $R_f$  0,75 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1450 ( $\text{CH}_2$  циклогексан), 1660 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1770 ( $\text{C}=\text{O}$  ненас.  $\gamma$ -лак), 2800-3000 (ОН кисл), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$  кислотное)

**8-Циклопентаметилен-2,4-диоксо-1,5-диоксабицикло-[3,3,0]-3-октен (IV).** К 2 г (0,007 моля) продукта III прибавили 8 мл 30 % серной кислоты и смесь нагревали в течение 10 ч на кипящей водяной бане. Выпавшие после охлаждения реакционной смеси кристаллы соединения IV промыли водой и перекристаллизовали из спирта. Получили 1,24 г (81%) продукта IV с т.пл. 140°C,  $R_f$  0,71 (спирт-уксусная кислота, 1:1). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр,  $\delta$ , м. г: 1,5-1,8 м (10H, CH<sub>2</sub>), 4,6с (2H, CH<sub>2</sub>).

**2-Циан-3-этоксиметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (V).** Смесь 1 г (0,037 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутенолида-4 (II) и 15 мл абс. этанола нагревали на водяной бане 1 ч. После отгонки спирта образовавшиеся кристаллы промыли водой. Выделили 0,56 г (70%) продукта V с т.пл 102°C (из воды),  $R_f$  0,80 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1240 (CO эф), 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1780 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 2250 (CN).

**2-Циан-3-цианметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VI).** К смеси 0,65 г (0,0024 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (II) в 5 мл абс. бензола добавляли 0,3 г (0,0046 моля) цианистого калия. Реакция протекала экзотермично. После прекращения самопроизвольного разогревания смесь нагревали 10 мин на водяной бане до образования однородной массы. После отгонки бензола выпали кристаллы, которые промыли водой. Получили 0,18 г (85%) продукта VI с т.пл. 85°C (из спирта),  $R_f$  0,69 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). Найдено, %: C 65,93; H 5,00; N 13,35; O 15,68. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Вычислено, %: C 64,70; H 5,8; N 13,72; O 15,68. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1740 (C=O эф), 1780 (C=O лакт), 2245 (CN).

**2-Циан-3-формил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VII).** Смесь 0,7 г (0,0028 моля) лактона II и 4 мл диметилсульфоксида нагревали на водяной бане 30 мин при 75-80°C, затем к реакционной смеси добавляли 100 мл воды, экстрагировали эфиром, масляный слой сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Фракция, кипящая при 170°/2 мм, при стоянии закристаллизовалась. Получили 0,55 г (72%) продукта VI с т.пл. 115°C (из спирта),  $R_f$  0,81 (спирт:уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1780 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 2245 (CN), 1612 (C=C), 1695 (C=O альдегид). Получили также 0,02 г (4%) соединения VIII с т.пл. 175°C (из спирта),  $R_f$  0,81.

**2-Циан-3-карбокси-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VIII).** Через 10 мл хлороформного раствора 0,5 г (0,0024 моля) продукта VII барботировали молекулярный кислород в течение 2 ч (ТСХ контроль). После отгонки растворителя кристаллы промывали водой, отфильтровывали, воду выпарили. Получили 0,3 г (60%) кристаллов с т.пл. 175°C (из спирта),  $R_f$  0,81. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1780 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 2245 (CN), 1612 (C=C), 1710 (C=O карб. кислотный).

**2-ՑԻԱՆ-3-ՄԵԹԻԼ-4,4-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՄԵԹԻԼԵՆ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Հ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ**

Իրականացվել է 2-ցիան-3-մեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի (I) բրոմացումը տետրաբրոմադիսաձնի միջավայրում ելանյութերի էկվիմոլյար հարաբերությամբ և ստացվել է մեթիլ խմբի հաշվին տեղակալված արգասիք՝ 2-ցիան-3-բրոմմեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդը (II) , որը ենթարկվել է հիդրոլիզի աղաթթվի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ, ալկոհոլիզի, կալիում ցիանի և ԴՄՍՕ-ի հետ փոխազդեցության, որոնց արդյունքում ստացվել են մի շարք նոր 2,3-ֆունկցիոնալ տեղակալված 4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդներ:

**THE STUDY OF THE BROMINATION REACTIONS OF 2-CYANO-3-METHYL-4,4-CYCLOPENTAMETHYLENE-2-BUTENE-4-OLID**

**A. A. AVETISSYAN, L. A. KHACHATRYAN,  
L. F. KARAPETYAN and L. A. SAHAKYAN**

By bromination of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olid (I) by molecular bromine in the CCl<sub>4</sub> in ratio by the methyl group 2-cyano-3-bromomethyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olid (II) has been obtained, which undergone an acid hydrolysis in the presence of hydrochloric and sulphuric acids, alcoholysis, interaction with potassium cyanide as well as dimethylsulphoxide. In the result of these reactions series new derivatives of 2,3-functionally substituted 4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olids have been obtained.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Schinz H., Hinder M.* // Helv.Chem.Acta, 1947, v.30, p.1354.
- [2] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Аветисян И.Г.* // Арм.хим.ж, 1984, т. 37, №1, с. 36.
- [3] *Карагез С.Х., Автореф. дисс.* „Исследования в области γ- и δ-лактонов“ канд. хим. наук. Ереван, 1979, с. 136
- [4] *Аветисян А.А., Карапетян Л.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, №1, с 80
- [5] *Бюлер Н., Пирсон Д.* // Орг синтезы, 1973, №2, с. 22.
- [6] *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в орг.химии. М., Химия, 1968, с. 288
- [7] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2005, №1, с. 84.