

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ– БРОМИРОВАНИЯ АЛКИН-1,4-ДИОЛОВ

Օ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ<sup>ա</sup>, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ<sup>ա</sup>, Մ. Ր. ՕԳԱՆՆԻՍՅԱՆ<sup>ա</sup>, Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ<sup>ա</sup>,  
Ժ. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ<sup>բ</sup> և Զ. Ա. ՇՈԲԱՆՅԱՆ<sup>ա</sup>

<sup>ա</sup>Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения

Институт органической химии  
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26  
E-mail: hgaribyan@mail.ru

<sup>б</sup>Национальный аграрный университет Армении  
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 76  
E-mail: mkrtchyanda@mail.ru

Поступило 10 IV 2014

Исследованием гидроалюминирования-бромирования ацетиленовых 1,4-диолов различного строения показано, что с возрастанием числа заместителей у группы С-ОН увеличивается количество β-бромзамещенного по отношению к указанной группе. В случае симметричных вторичных 1,4-диолов реакция приводит к смеси стереоизомерных бромалкендиолов в соотношении 1:1, а в случае фенильных заместителей реакция не только регио-, но и стереоселективна, причем образуется бромалкендиол с атомом брома в β-положении к фенильной группе. Разложение алюминийорганического комплекса, полученного из 1,4-бутиндиола, трехкратным избытком пиридиндибромидом и обработка реакционной смеси 15% раствором NaOH приводит к образованию 2,2-дибром-2-(2-оксиранил)этанола.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Одним из наиболее широко используемых методов функционализации ацетиленовых соединений является восстановление тройной связи алюмогидридом лития с последующим электрофильным галогенированием промежуточных комплексов. В литературе имеются многочисленные примеры использования реакции гидроалюминирования-йодирования для построения трехзамещенной двойной связи, однако очень мало примеров использования реакции гидроалюминирования-бромирования с этой же целью.

Г. Цвейфель и В. Льюис в 1978 г. обнаружили, что обработка пиридинийдибромидом ( $\alpha$ -силилалкенил)аланов, полученных при гидроалюминировании (алк-1-инил)-силанов диизобутилалюмогидридом в эфире, протекает регио- и стереоспецифично, приводя к образованию (Z)-1-бром-1-алкенилсиланов [1]. Этот метод ранее нами был использован при гидроалюминировании-бромировании пропаргиловых и ениновых спиртов [2,3], а также была исследована реакция гидроалюминирования-йодирования алк-2-ин-1,4-диолов [4].

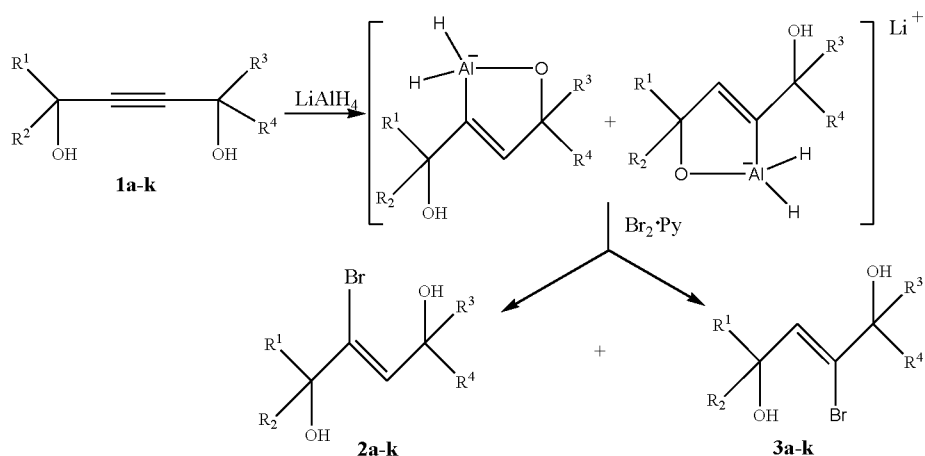
В настоящей работе изучены стерео- и региохимические аспекты реакции гидроалюминирования-бромирования ацетиленовых 1,4-диолов **1а-к**. Гидроалюминирование последних проведено в основном при комнатной температуре в смеси растворителей эфир-ТГФ (только в случае **1е** – в эфире) при соотношении субстрат-алюмогидрид лития 1:4 (табл. 1).

Таблица 1

**Условия реакции гидроалюминирования-бромирования  
алкин-1,4-диолов (1а-к)**

| Исходное соединение | Растворитель    | Температура гидроалюминирования, °С | Время гидроалюминирования, ч | Соотношение исходное соединение:<br>LiAlH <sub>4</sub> |
|---------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>1а</b>           | эфир – ТГФ, 2:1 | 39-40                               | 7                            | 1:4                                                    |
| <b>1б</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 21-24                               | 2                            | 1: 4                                                   |
| <b>1в</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 22-23                               | 2.5                          | 1: 4                                                   |
| <b>1г</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 22-25                               | 2.5                          | 1: 4                                                   |
| <b>1д</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 22-25                               | 2                            | 1: 4                                                   |
| <b>1е</b>           | эфир            | 23-25                               | 2                            | 1: 4                                                   |
| <b>1ж</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 23-25                               | 2                            | 1: 4                                                   |
| <b>1з</b>           | эфир – ТГФ, 1:5 | 33-35                               | 4                            | 1: 4                                                   |
| <b>1и</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 22-24                               | 2                            | 1: 4                                                   |
| <b>1к</b>           | эфир – ТГФ, 1:2 | 22-24                               | 2                            | 1: 4                                                   |

С целью выяснения влияния характера электрофила на ход реакции в качестве демедалирующего агента выбран пиридиниевый комплекс брома – пиридинийдибромид. Показано, что при гидроалюминировании алк-2-ин-1,4-диолов **1а-к** алюмогидридом лития и бромировании полученного алюминийорганического комплекса эквимольным количеством пиридинийдибромиды получается смесь бромалкен-1,4-диолов **2а-к** и **3а-к** (табл. 2). Нужно отметить, что соотношение последних практически не отличается от соотношения йодалкен-1,4-диолов, полученных в результате гидроалюминирования-йодирования тех же алкин-1,4-диолов. По данным ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н спектров, образуется смесь региоизомерных бромалкендиолов с Z-конфигурацией двойной связи.



$R^1=R^2=R^3=R^4=H$  (**a**);  $R^1=R^3=R^4=H$ ,  $R^2=CH_3$  (**б**);  $R^1=R^3=R^4=H$ ,  $R^2=C_2H_5$  (**в**);  
 $R^1=R^3=R^4=H$ ,  $R^2=C_3H_7$  (**г**);  $R^1=R^3=R^4=H$ ,  $R^2=C_6H_5$  (**д**);  $R^1=R^3=H$ ,  
 $R^2=R^4=C_2H_5$  (**е**);  $R^1=R^2=CH_3$ ,  $R^3=H$ ,  $R^4=C_3H_7$  (**ж**);  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=C_2H_5$ ,  $R^3=$   
 $R^4=H$  (**з**);  $R^1=R^3=H$ ,  $R^2=R^4=C_3H_7$  (**и**);  $R^1=R^3=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ ,  $R^4=C_2H_5$  (**к**).

Полученные при гидроалюминировании-бромировании алк-2-ин-1,4-диола результаты подтвердили эмпирическое правило, выведенное нами при гидроалюминировании-йодировании тех же диолов, а именно, чем больше заместителей у группы С-ОН в исходном диоле, тем больше доля образовавшегося соединения, в котором атом брома находится у β-углеродного атома по отношению к указанной группе.

Таблица 2

**Состав и соотношение продуктов реакции  
гидроалюминирования-бромирования ацетиленовых 1,4-диола (1а-к)**

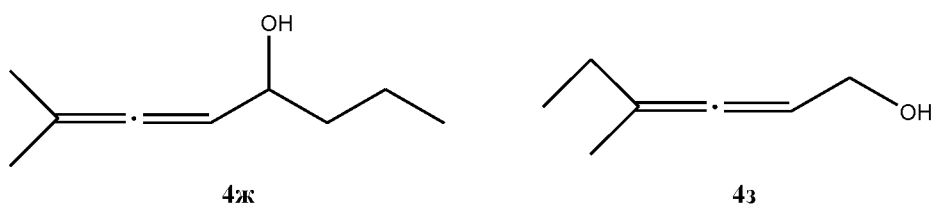
| Исходное соединение | Соотношение продуктов, % |          |
|---------------------|--------------------------|----------|
|                     | <b>2</b>                 | <b>3</b> |
| <b>1а</b>           | 100                      | —        |
| <b>1б</b>           | 34                       | 66       |
| <b>1в</b>           | 27                       | 73       |
| <b>1г</b>           | 31                       | 69       |
| <b>1д</b>           | 100                      | —        |
| <b>1е</b>           | 100                      | —        |
| <b>1ж</b>           | 30                       | 70       |
| <b>1з</b>           | 30                       | 70       |
| <b>1и</b>           | 100                      | —        |
| <b>1к</b>           | 100                      | —        |

Исходя из вышеизложенного, при гидроалюминировании-бромировании симметричных вторичных алкин-1,4-диола (**1е, и**) можно было ожидать образования одного региоизомерного бромалкендиола. Однако

выяснилось, что реакция протекает региоспецифично, но нестереоселективно. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров свидетельствуют об образовании смеси *E*- и *Z*-стереоизомерных 2-бром-2-алкен-1,4-диолов (**2е, и**) с соотношением ~1:1. Винильные протоны *E*-изомера обнаружены при 6.73 (**2е**) и 5.82 м.д. (**2и**), а *Z*-изомера – при 6.79 и 5.88 м.д., соответственно.

Интересно, что при гидроалюминировании-бромировании первичного диола – бут-2-ин-1,4-диола (**1а**), образуется только один стереоизомер 2-бромбут-2-ен-1,4-диол (**2а**) с *Z*-конфигурацией двойной связи.

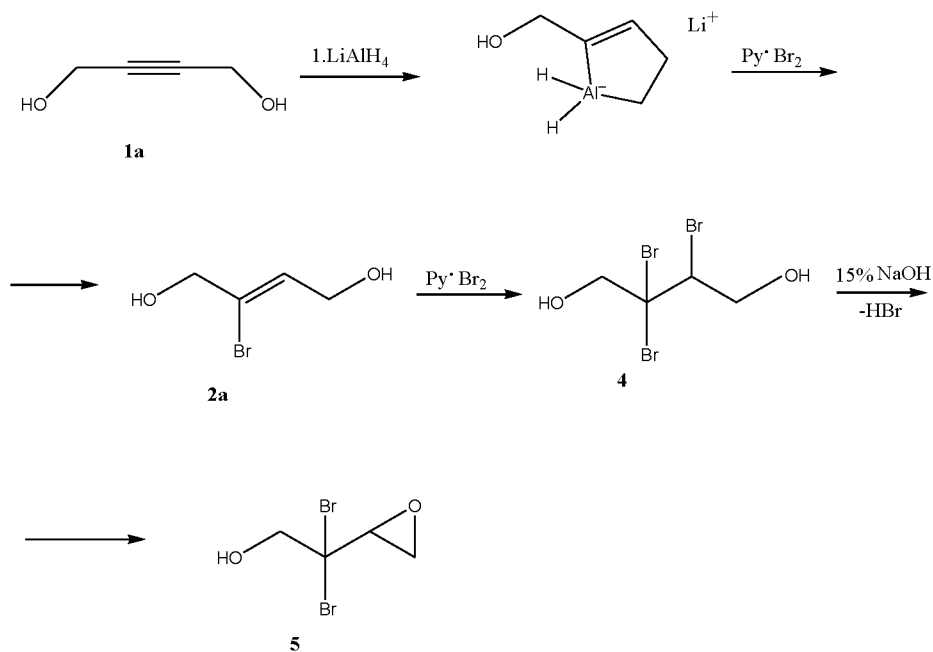
Если в ацетиленовом 1,4-диоле по соседству с тройной связью находится третичная гидроксильная группа (**1ж, з**), то гидроалюминирование-бромирование приводит к образованию наряду с соответствующими йодаккендиолами **2ж,з** и **3ж,з** алленовых спиртов **4 ж** и **з**.



Как видно из табл. 2, гидроалюминирование-бромирование алкин-диолов, содержащих в качестве заместителя фенильную группу (**2д, к**), протекает регио- и стереоселективно. В этом случае образуются исключительно соответствующие *Z*-2-бром-2-алкен-1,4-диолы **2д, к**, т.е. атом брома присоединяется к *sp*-гибридизованному атому углерода в  $\alpha$ -положении к фенильной группе. По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , чистота полученных йодаккендиолов **2д, к** составляет ~97%. Такая региоселективность является следствием легкости атаки гидрид-иона по *sp*-гибридизованному атому углерода тройной связи в  $\gamma$ -положении фенилпропинильной группы.

Нужно отметить, что во всех исследованных примерах соотношение алкин-1,4-диолпиридинийдибромид составляет 1:1. Однако мы зафиксировали резкое отличие результатов при применении трехкратного избытка пиридинийдибромид при разложении промежуточного алюминийорганического комплекса, что более подробно изучено на примере бут-2-ин-1,4-диола (**1а**). При гидроалюминировании последнего и расщеплении промежуточного алюминийорганического комплекса трехкратным количеством пиридинийдибромид вместо ожидаемого 2-бромбут-2-ен-1,4-диола (**2а**) получается 2,2-дибром-2-(2-оксиранил)этанол (**5**).

В ранее опубликованном сообщении нами было высказано предположение относительно механизма реакции [5]. Проведенные исследования показали, что реакция протекает в несколько стадий.



Для выяснения истинного механизма реакции промежуточный алюминиорганический комплекс разлагали эквимольным количеством пиридинийдибромидом и выделяли (Z)-2-бромбут-2-ен-1,4-диол (**2a**). Показано, что реакция 2-бромбут-2-ен-1,4-диола (**2a**) с пиридинийдибромидом приводит к образованию продукта присоединения брома по двойной связи – 2,2,3-трибромбутан-1,4-диола (**4**). При взаимодействии последнего с 15% водным раствором едкого натра при комнатной температуре отщепляется одна молекула бромоводорода с замыканием эпексидного кольца, вследствие чего образуется 2,2-дибром-2-(2-оксиранил)этанол (**5**).

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре "VarianMercury-300 VX" с рабочими частотами 300.077 и 75.462 МГц, соответственно, в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ . Химические сдвиги приведены относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры записаны на приборе "Specord 75IR" в тонком слое. Ход реакции контролирован методом ТСХ на пластинах "Silufol UV-254" в системе гексан–эфир, проявитель – пары йода и раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Использован коммерческий бут-2-ин-1,4-диол (**1a**) фирмы "Sigma-Aldrich". Гепт-2-ин-1,4-диол (**1g**) синтезирован по известной методике [6]. Синтез диолов **1б**, **в**, **д**, **е**, **ж**, **и**, **к** приведен в [4].

**Гидроалюминирование-бromирование алкин-1,4-диолов 1а-к.** К смеси 0.116 моля алюмогидрида лития в абсолютном эфире и/или ТГФ при 256

0÷-5°C в атмосфере азота прибавляют по каплям раствор алкин-1,4-диола **1** в абсолютном эфире или ТГФ. Смесь перемешивают 2-7 ч (табл. 2), затем при 0÷-5°C прибавляют 11.3 мл (10.2 г, 0.029 моля) абсолютного этилацетата. Через 1 ч при 0÷-5°C прибавляют по каплям раствор пиридиндибромиды в 5.8 мл ТГФ, приготовленный из 0.04 моля пиридина и 0.029 моля брома. Реакционную смесь перемешивают 15 мин при 0÷-5°C, прибавляют 4.42 мл воды, 4.42 мл 15% водного раствора едкого натра и 13.26 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, продукты реакции экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и высушивают сернокислым магнием. После удаления растворителей осадок очищают колоночной хроматографией (гексан-эфир, 1:2).

**2-Бромбут-2-ен-1,4-диол (2а).** Выход 1.1 г (22.65%).  $R_f$  0.45 (эфир-гексан, 5:1). Найдено, %: С 28.85; Н 4.09; Вг 47.00.  $C_4H_7BrO_2$ . Вычислено, %: С 28.74; Н 4.19; Вг 47.90. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 550 (C-Br); 1070 (C-O); 1630 (HC=CB<sub>g</sub>); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl<sub>4</sub>, 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 4.02 (2H, к, H<sup>1</sup>,  $^4J = ^5J$  1.6); 4.08 (2H, дт, H<sup>4</sup>,  $^3J = 5.6$ ,  $^5J = 1.6$ ); 4.58 (2H, уш. с, C<sup>1</sup>-ОН, C<sup>4</sup>-ОН); 6.17 (1H, тт, H<sup>3</sup>,  $^3J$  5.6,  $^4J$  1.6).

**Смесь (2Z)-3-бромпент-2-ен-1,4-диола (2б) и (2Z)-2-бромпент-2-ен-1,4-диола (3б).** Выход 1.65 г (31.50%).  $R_f$  0.54 (эфир-гексан, 6:1). Найдено, %: С 33.80; Н 5.08; Вг 43.80.  $C_5H_9BrO_2$ . Вычислено, %: С 33.14; Н 4.97; Вг 44.19. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 560 (C-Br); 960 (CH=); 1100, 1060 (C-O-); 1625 (HC=CB<sub>g</sub>); 3250-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl<sub>4</sub>, 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.27 (3H, д, H<sup>5</sup>,  $J = 6.5$ ); 2.93 (2H, уш. с, C<sup>1</sup>-ОН, C<sup>4</sup>-ОН); 3.52 (2H, д, H<sup>1</sup>,  $J$  7, **2б**); 3.78 (1H, к, H<sup>4</sup>,  $J$  6.5, **3б**); 3.90 (2H, H<sup>1</sup>, с, **3б**); 4.25 (1H, м, H<sup>4</sup>,  $J = 6.5$ , **3б**); 5.95 (1H, д.т, H<sup>2</sup>,  $J_1 = 7$ ,  $J_2 = 1.2$ , **3б**); 6.13 (1H, т, H<sup>3</sup>,  $J = 6.5$ , **2б**).

**Смесь (2Z)-3-бромгекс-2-ен-1,4-диола (2в) и (2Z)-2-бромгекс-2-ен-1,4-диола (3в).** Выход 1.66 г (29.30%).  $R_f$  0.67 (эфир-гексан, 5:1). Найдено, %: С 37.20; Н 6.00; Вг 41.50.  $C_6H_{11}BrO_2$ . Вычислено, %: С 36.92; Н 5.64; Вг 41.02. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 560 (C-Br); 960 (CH=); 1100, 1060 (C-O-); 1625 (HC=CB<sub>g</sub>); 3250-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.98 (3H, т, H<sup>6</sup>,  $J = 6.0$ ); 1.40-1.80 (2H, м, H<sup>5</sup>); 2.63 (2H, уш. с, C<sup>1</sup>-ОН, C<sup>4</sup>-ОН); 4.15 (2H, д, H<sup>1</sup>,  $J = 8.3$ , **3в**); 4.22 (2H, с, H<sup>1</sup>, **2в**); 6.09 (1H, д.т, H<sup>3</sup>,  $J_1 = 8.0$ ,  $J_2 = 1.0$ , **2в**); 6.24 (1H, т, H<sup>2</sup>,  $J = 6.0$ , **3в**).

**Смесь (2Z)-3-бромгепт-2-ен-1,4-диола (2г) и (2Z)-2-бромгепт-2-ен-1,4-диола (3г).** Выход 4.19 г (69.06%).  $R_f$  0.40 (эфир-гексан, 8:1). Найдено, %: С 40.65; Н 6.60; Вг 38.90.  $C_7H_{13}BrO_2$ . Вычислено, %: С 40.19; Н 6.22; Вг 38.28. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 550 (C-Br); 960 (CH=); 1030, 1060 (C-O-); 1630 (HC=CB<sub>g</sub>); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl<sub>4</sub>, 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.92 (3H, т, H<sup>7</sup>,  $J = 7.0$ ); 1.20-1.60 (4H, м, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>); 3.45 (2H, уш. с, C<sup>1</sup>-ОН, C<sup>4</sup>-ОН); 4.05-4.15 (3H, м, H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>, **3г**); 4.23-4.32 (1H, м, H<sup>4</sup>, **2г**); 5.99 (1H, д, H<sup>3</sup>,  $J = 7.1$ , **3г**); 6.12 (1H, т, H<sup>2</sup>,  $J = 7.1$ , **2г**).

**(2Z)-2-Бром-1-фенилбут-2-ен-1,4-диол (2д).** Выход 3.13 г (44.44%).  $R_f$  0.55 (эфир-гексан, 9:1). Найдено, %: С 49.00; Н 4.80; Br 33.02.  $C_{10}H_{11}BrO_2$ . Вычислено, %: С 49.38; Н 4.53; Br 32.92. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 600 (C-Br); 860 (-CH=); 1100 (C-O-); 690, 740, 1510, 1560, 3040 (монозамещ. бензольное кольцо); 1630 (HC=CBr); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl $_4$ , 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 2.66 (2H, уш. с, C $^1$ -ОН, C $^4$ -ОН); 4.20 (2H, д, H $^4$ ,  $J$  = 6.5); 5.17 (1H, с, H $^1$ ); 5.45 (1H, т, H $^3$ ,  $J$  = 6.5); 7.41 (5H, м, C $_6$ H $_5$ ).

**(4E,4Z)-4-Бромокт-4-ен-3,6-диол (2е).** Выход 2.49 г (38.46%).  $R_f$  0.58 (эфир-гексан, 5:1). Найдено, %: С 42.80; Н 7.00; Br 36.20.  $C_8H_{15}BrO_2$ . Вычислено, %: С 43.05; Н 6.73; Br 35.87. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 570 (C-Br); 850 (E-CH=); 960 (Z-CH=); 1080, 1050 (C-O-); 1620 (E-HC=CBr); 1630 (Z-HC=CBr); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl $_3$ ), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.90 (6H, т, H $^1$ , H $^8$ ,  $J$  = 7.0); 1.44-1.60 (4H, м, H $^2$ , H $^7$ ); 3.41 (2H, уш. с, C $^3$ -ОН, C $^6$ -ОН); 3.73 (1H, к, H $^6$ ,  $J$  = 7.0); 4.26 (1H, т, H $^3$ ,  $J$  = 7.0); 6.73 (1H, д.д, H $^5$ ,  $J_1$  = 7.5,  $J_2$  = 1.0, Z-изомер); 6.79 (1H, д.д, H $^5$ ,  $J_1$  = 7.5,  $J_2$  = 0.8, E-изомер).

**Смесь (3Z)-3-бром-2-метилокт-3-ен-2,5-диола (2ж) и (3Z)-4-бром-2-метилокт-3-ен-2,5-диола (3ж).** Выход 3.09 г (45.00%).  $R_f$  0.58 и 0.45 (эфир-гексан, 7:1). Найдено, %: С 46.08; Н 7.33; Br 34.09.  $C_9H_{17}BrO_2$ . Вычислено, %: С 45.57; Н 7.17; Br 33.75. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 560 (C-Br); 960 (-CH=); 1160 (C-O-); 1620 (HC=CBr); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl $_4$ , 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.92 (3H, т, H $^8$ ,  $J$  = 7.0); 1.30-1.40 (4H, м, H $^6$ , H $^7$ ); 1.39 (6H, с, H $^1$ , C $^2$ -CH $_3$ ); 1.95 (2H, уш. с, C $^2$ -ОН, C $^5$ -ОН); 3.92 (1H, м, H $^5$ , **2ж**); 4.23 (1H, м, H $^5$ , **3ж**); 6.05 (1H, д, H $^4$ ,  $J$  = 7.0, **2ж**); 6.26 (1H, с, H $^3$ , **3ж**).

**7-Метилокт-5,6-диен-4-ол (4ж\*).** Выход 0.77 г (18.90%).  $R_f$  0.51 (эфир-гексан, 1:1). Найдено, %: С 77.10; Н 11.37.  $C_9H_{16}O$ . Вычислено, %: С 77.14; Н 11.43. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 840 (C=C=CH); 1020-1000 (C-O-); 1950 (C=C=C); 3300-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.88 (3H, т, H $^1$ ,  $J$  = 6.9); 1.32-1.62 (4H, м, H $^2$ , H $^3$ ); 1.61 (6H, м, H $^8$ , C $^7$ -CH $_3$ ); 3.10 (1H, уш. с, ОН); 4.49 (1H, м, H $^4$ ); 5.61 (1H, м, H $^5$ );

**(2Z)-2-Бром-4-метилгекс-2-ен-1,4-диол (2з\*).** Выход 4.38 г (72.22%).  $R_f$  0.40 (эфир-гексан, 8:1). Найдено, %: С 39.55; Н 6.00; Br 38.50.  $C_7H_{13}BrO_2$ . Вычислено, %: С 40.19; Н 6.22; Br 38.28. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 550 (C-Br); 960 (-CH=); 1060, 1020 (C-O-); 1630 (HC=CBr); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl $_3$ ), ( $\delta$ , м.д., Гц): .90 (3H, т, H $^6$ ,  $J$  = 7.0); 1.31 (3H, с, C $^4$ -CH $_3$ ); 1.65 и 1.88 (2H, к, H $^5$ ,  $J$  = 7.0); 5.02 (2H, д, H $^1$ ,  $J$  = 7.0); 5.18 (2H, уш. с, C $^1$ -ОН, C $^4$ -ОН); 5.32 (1H, т, H $^2$ ,  $J$  = 7.0).

**(2Z)-3-Бром-4-метилгекс-2-ен-1,4-диол (3з\*).** Выход 1.57 г (25.86%).  $R_f$  0.51 (эфир-гексан, 8:1). Найдено, %: 39.80; Н 6.02; Br 38.61.  $C_7H_{13}BrO_2$ . Вычислено, %: С 40.19; Н 6.22; Br 38.28.  $C_7H_{13}BrO_2$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 560 (C-Br); 960 (-CH=); 1100, 1020, 1010 (C-O-); 1610 (HC=CBr); 3200-3500

---

\* Вещества выделены колоночным хроматографированием.

(ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.88 (3H, т,  $\text{H}^6$ ,  $J = 7.0$ ); 1.30 (3H, с,  $\text{C}^4\text{-CH}_3$ ); 1.55 и 1.78 (2H, к,  $\text{H}^5$ ,  $J = 7.0$ ); 3.24 (1H, уш. с,  $\text{C}^4\text{-OH}$ ); 4.07 (2H, с,  $\text{H}^4$ ); 5.34 (1H, т,  $\text{C}^1\text{-OH}$ ,  $J = 7.0$ ); 6.28 (1H, с,  $\text{H}^3$ ).

**4-Метилгекса-2,3-диен-1-ол (4з\*).** Выход 0.72 г (22.10%).  $R_f$  0.48 (эфир-гексан, 1:1). Найдено, %: С 74.92; Н 10.66.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ . Вычислено, %: С 75.00; Н 10.71. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 840 ( $\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ ); 1200-1000 ( $\text{C-O}$ ); 1950 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ); 3300-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ), ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.88 (3H, т,  $\text{H}^6$ ,  $J = 7.0$ ); 1.52 (3H, м,  $\text{C}_\beta\text{-CH}_3$ ); 2.03 (2H, м,  $\text{H}^5$ ); 3.93 (1H, уш. с, ОН); 4.56 (2H, д,  $\text{H}^1$ ,  $J = 7.1$ ); 5.77 (1H, м,  $\text{H}^2$ ).

**(5E,5Z)-5-Бромден-5-ен-4,7-диол (2и).** Выход 1.34 г (22.10%)  $R_f$  0.50 (эфир-гексан, 15:1). Найдено, %: С 47.25; Н 7.60; Br 32.00.  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: С 47.80; Н 7.57; Br 31.87. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 560 ( $\text{C-Br}$ ); 860 ( $E\text{-CH=}$ ); 950 ( $Z\text{-CH=}$ ); 1040, 1070 ( $\text{C-O}$ ); 1620 ( $E\text{-HC}=\text{CBr}$ ); 1630 ( $Z\text{-HC}=\text{CBr}$ ); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ , 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): .93 (6H, т,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $J = 7.0$ ); 1.20-1.62 (8H, м,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^9$ ); 2.00 (2H, м,  $\text{C}^4\text{-OH}$ ,  $\text{C}^7\text{-OH}$ ); 3.90 (1H, м,  $\text{H}^7$ ); 4.33 (1H, м,  $\text{H}^4$ ); 5.82 (1H, д,  $\text{H}^6$ ,  $J = 7.5$ ,  $E$ -изомер); 5.88 (1H, д,  $\text{H}^6$ ,  $J = 7.5$ ,  $Z$ -изомер).

**(2Z)-2-Бром-1-фенилгекс-2-ен-1,4-диол (2к).** Выход 3.93 г (50.00%).  $R_f$  0.47 (эфир-гексан, 1:1). Выход Найдено, %: С 53.40; Н 5.80; Br 30.00.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: С 53.13; Н 5.53; Br 29.52. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 550 ( $\text{C-Br}$ ); 700, 740, 1510, 1590, 3020, 3040 (монозамещ. бензольное кольцо); 960 ( $-\text{CH=}$ ); 1100, 1020 ( $\text{C-O}$ ); 1620 ( $\text{HC}=\text{CBr}$ ); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ , 1:3), ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.15 (3H, т,  $\text{H}^6$ ,  $J = 7.0$ ); 1.45-1.78 (2H, м,  $\text{H}^5$ ); 3.22 (2H, уш. с,  $\text{C}^1\text{-OH}$ ,  $\text{C}^4\text{-OH}$ ); 4.24 (1H, д.т,  $\text{H}^4$ ,  $J_1 = 7.6$ ,  $J_2 = 6.4$ ); 5.38 (1H, с,  $\text{H}^1$ ), 6.25 (1H, д,  $\text{H}^3$ ,  $J = 7.5$ ); 7.35 -7.55 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**2,2,3-Трибром-1,4-бутандиол (4).** К смеси 0.00179 моля 2-бромбут-2-ен-1,4-диола (2а) в 3 мл абсолютного ТГФ при 0÷-5°C прибавляют по каплям раствор пиридинийдибромида в 2 мл ТГФ, приготовленный из 0.00535 моля пиридина и 0.00359 моля брома. Реакционную смесь перемешивают 30 мин и при 0÷-5°C прибавляют по каплям 1 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают сернокислым магнием. После удаления растворителей осадок очищают колоночной хроматографией (ацетон-гексан, 1:1÷2:1). Выделяют 0.15 г (26%) 2,2,3-трибром-1,4-бутандиола (4). Найдено, %: С 15.20; Н 2.60; Br 73.80.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 14.68; Н 2.14; Br 73.39. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ , 1:1), ( $\delta$ , м.д., Гц): 2.92 (2H, уш. с,  $\text{C}^1\text{-OH}$ ,  $\text{C}^4\text{-OH}$ ); 3.79 (1H, дд,  $J_1 = 12.3$ ,  $J_2 = 8.3$ ,  $\text{H}^{4a}$ ); 3.99 (1H, д,  $J = 12.3$ ,  $\text{H}^{2a}$ ); 4.18 (1H, д,  $J = 12.3$ ,  $\text{H}^{2b}$ ); 4.31 (1H, дд,  $J_1 = 12.3$ ,  $J_2 = 2.9$ ,  $\text{H}^{4b}$ ); 4.56 (1H, дд,  $J_1 = 8.3$ ,  $J_2 = 2.9$ ,  $\text{H}^3$ ).

**2,2-Дибром-2-(2-оксиранил)этанол (5).** К смеси 0.072 г (0.00025 моля) 2,2,3-трибром-1,4-бутандиола (4) в 4 мл ТГФ при 0÷-5°C прибавляют последовательно по каплям 0.5 мл воды, 0.5 мл 15% водного раствора едкого

натра и 1.5 мл воды. Реакционную смесь перемешивают 30 мин, экстрагируют эфиром и высушивают сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток перекристаллизовывают из гексана и выделяют 0.029 г (58.4%) 2,2-дибром-2-(2-оксиранил)этанола (**5**), т.пл. 128-129°C [5].  
Найдено, %: С 19.59; Н 2.51; Вг 65.20.  $C_4H_6Br_2O_2$ . Вычислено, %: С 19.51; Н 2.44; Вг 65.04. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 620, 890, 930, 1030, 1140 (C-O-); 3050 ( $CH_2$ -оксиран.); 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ /CCl $_4$ , 1:1) ( $\delta$ , м.д., Гц): 3.84 и 3.88 (2H, д,  $CH_2$ -оксиран.,  $J = 12.0$ ); 4.33 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 4.39 (1H, т, CH,  $J = 12.0$ ); 4.94 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta_C$ , м.д.): 56.71 (CH); 64.12 ( $CH_2$ ); 65.41 ( $CH_2$ ); 122.45 (CBr $_2$ ). Масс-спектр ( $m/z$ , Iонн, %): 248 [M] $^+$  (5), 246 [M] $^+$  (10), 244 [M] $^+$  (5), 169 [M-Br] $^+$  (9), 167 [M-Br] $^+$  (9), 151 (17), 149 (25), 121 (29), 119 (30), 87 (18), 85 (23).

### ԱԼԿԻՆ-1,4-ԴԻՈԼՆԵՐԻ ՆԻՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅՄԱՆ-ԲՐՈՄԱՅՄԱՆ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁՆԱՏՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ,  
Դ. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Տարբեր կառուցվածքով ալկիններին պատկանող 1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-բրոմացման ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ C-OH խմբի մոտ տեղակալիչների քանակի ավելացմանը զուգընթաց ավելանում է այդ խմբի նկատմամբ  $\beta$ -բրոմտեղակալված միացության քանակը; սիմետրիկ երկրորդային 1,4-դիոլների դեպքում ռեակցիան բերում է ստերեոիզոմեր բրոմալկինդիոլների խառնուրդի՝ 1:1 հարաբերությամբ; ֆենիլտեղակալված 1,4-ալկինդիոլների դեպքում ռեակցիան ընթանում է ռեգիո- և ստերեոսեյլեկտիվ՝ առաջացնելով բրոմալկինդիոլներ, ընդ որում՝ բրոմի ատոմը գտնվում է ֆենիլ խմբի նկատմամբ  $\beta$ -դիրքում: 1,4-Բուտինդիոլի հիդրոալյումինացմամբ ստացված մետաղօրգանական կոմպլեքսը պիրիդինդիբրոմիդի եռակի ավելցուկով քայքայելիս և ռեակցիոն խառնուրդը NaOH-ի 15% լուծույթով մշակելիս առաջանում է 2,2-դիբրոմ-2-(2-օքսիրանիլ)էթանոլ:

### SOME SPECIAL FEATURES OF HYDROALUMINATION-BROMINATION OF ALKYNE-1,4-DIOLS

H. A. GHARIBYAN<sup>a</sup>, G. M. MAKARYAN<sup>a</sup>, M. R. HOVHANNISYAN<sup>a</sup>,  
F. S. KINOYAN<sup>a</sup>, D. A. MKRTCHYAN<sup>b</sup> and Zh. A. CHOBANYAN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> The Scientific Technological Centre  
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA  
Institute of Organic Chemistry  
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: hgaribyan@mail.ru

<sup>b</sup> National Agrarian University of Armenia  
74, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia  
E-mail: mkrtchyanda@mail.ru

The research of hydroalumination-bromination of 1,4-acetylenic diols of different structures shows that the more substituents at the C-OH group in the starting diols, the

more compounds are formed in which the bromine atom is located at the  $\beta$ -carbon atom with respect to the specified group. In the case of symmetric secondary 1,4-diols the reaction leads to a mixture of stereoisomeric bromalkenediols 1:1. Hydroalumination-bromination of alkyne-1,4-diols containing a phenyl group proceeded regio- and stereoselectively to give *Z*-alkenediols, i.e., a bromine atom was attached to the *sp*-hybridized carbon atom in the  $\beta$ -position relative to the phenyl group. Decomposition of aluminium organic complex obtained from 1,4-butyndiol, with a threefold excess of pyridinium dibromide and treatment of the reaction mixture with 15% NaOH resulted in 2,2-dibromo-2-(2-oxyranyl)ethanol.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zweifel G., Lewis W. // J. Org. Chem., 1978, v. 43, №14, p. 2739.
- [2] Гарибян О.А., Макарян Г.М., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 369.
- [3] Gharibian H., Palikyan G., Badanyan Sh., Paulsen K., Melikyan G. // Helv. Chim. Acta, 2000, v. 83, p. 3291.
- [4] Гарибян О.А., Макарян Г.М., Оганнисян М.Р., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 399 [Russ. J. Gen.Chem., 2014, v. 84, №3, p.457].
- [5] Гарибян О.А. // ЖОХ, 2013, т. 83, вып. 1, с. 146 [Russ. J. Gen. Chem., 2013, v. 83, №1, p. 138].
- [6] Власов В.М., Васильева А.А., Семенова У.Ф. // ЖОрХ, 1965, т. 2, вып. 4, с. 595.