

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.36 + 547.32

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ-БРОМИРОВАНИЕ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ α -СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, Г. М. МАКАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ж. А. ЧОБАНИАН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З.Саркавага, 167^а
Факс:(374 10) 24 95 68 E-mail: Hgaribyan@mail.ru

Поступило 5 VIII 2009

Изучена реакция гидроалюминирования-бромирования терминальных ацетиленовых, фенилацетиленовых и алкилацетиленовых α -спиртов. Установлено, что взаимодействие терминальных ацетиленовых и фенилацетиленовых α -спиртов с LiAlH_4 и дальнейшее бромирование промежуточных алюминатов пиридинийдибромидом приводят к смеси *Z*- и *E*-3-бром-2-алкен-1-олов. Алкилацетиленовые α -спирты в аналогичных условиях образуют региоизомерные бромалкенолы. Реакция терминальных ацетиленовых α -спиртов с пиридинийдибромидом приводит к продуктам прямого присоединения брома к тройной связи – 2,3-дибром-2-алкен-1-олам.

Табл. 1, библи. ссылок 16.

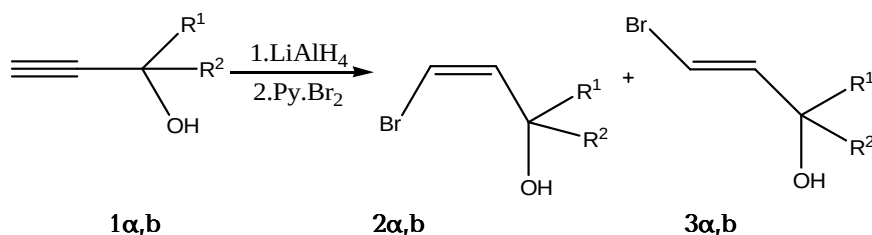
Гидроалюминирование ацетиленовых α -спиртов алюмогидридом лития и дальнейшее йодирование молекулярным йодом нашли широкое применение в органическом синтезе для построения тризамещенных углерод-углеродных двойных связей [1-3]. Исследования показали, что во всех случаях реакция стереоселективно приводит к (*Z*)-йодалкенолам [4,5].

В настоящей работе для расщепления связи углерод-алюминий в качестве электрофильного агента выбран пиридиниевый комплекс брома – пиридинийдибромид. Последний использовался с целью исключения электрофильного присоединения брома по кратным связям [6,7]. В литературе имеются факты использования данного комплекса для бромирования промежуточных алюминатов, полученных из триметилсилилалкинов [6,7], терминальных алкинов [8] и винилпропаргиловых спиртов [9]. Если гидроалюминирование-броммирование триметилсилилалкинов и алкилацетиленов протекает стереоселективно по углерод-алюми-

ний связи с сохранением конфигурации, то в случае винилпропаргиловых спиртов образуется смесь (*Z*)-диенового и алленового бромспиртов.

Исследование нами гидроалюминирования-бromирования ацетиленовых α -спиртов преследовало две цели: выяснение закономерностей влияния характера субстрата на стереохимию электрофильного замещения и использование полученных данных в практическом аспекте, т. к. бромвинильные соединения являются удобными интермедиатами в органическом синтезе.

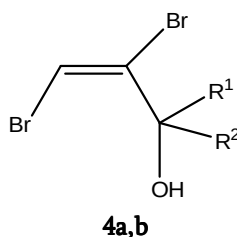
При изучении гидроалюминирования-бromирования терминальных ацетиленовых α -спиртов (**1a,b**) выяснено, что основными продуктами реакции являются β -бромалкенолы с *Z*-конфигурацией двойной связи (**2a,b**). В ходе реакции в качестве минорных продуктов получают также β -бромалкенолы с *E*-конфигурацией двойной связи (**3a,b**).



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$.

В ИК-спектрах бромалкенолов имеются полосы поглощения при 960 и 700 cm^{-1} , характерные соответственно для *E*- и *Z*-конфигураций двойной связи. Соотношение полученных *Z*- и *E*-бромалкенолов определяли с помощью сигналов H(1), проявляющихся при 6.20 и 5.63 м.д. для спиртов **2** и **3**, соответственно. В случае же 2-метил-3-бутин-2-ола (**1b**) соотношение продуктов определяли также с помощью сигналов метильных групп.

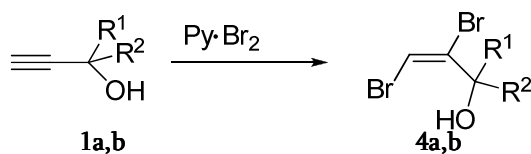
В некоторых случаях в условиях реакции получают также дибромалкенолы, например **4a,b**.



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$.

Последние являются продуктами бромирования ацетиленовых спиртов **1a,b** и образуются вследствие неполного гидрирования исходных алкинолов. Доказательством сказанному служат результаты, полученные отдельным экспериментом и показывающие, что под влия-

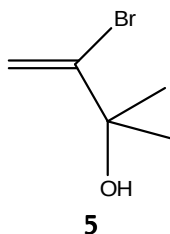
нием пиридинийдибромида при 0(-5°C 2-пропин-1-ол (**1a**) и 2-метил-3-бутин-2-ол (**1b**) превращаются в соответствующие 2,3-дибромалкенолы (**4a,b**).



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$

В ЯМР 1H спектрах дибромалкенолов **4a** и **4b** диагностическим является сигнал протона у sp^2 -гибридизированного атома углерода при 6.57 м.д.

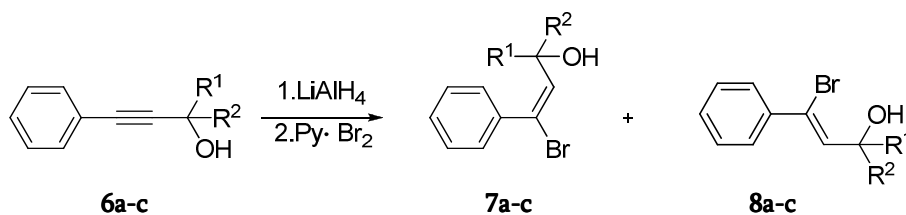
В случае спирта **1b** при гидроалюминировании-бромировании в реакционной смеси обнаружен также региоизомерный бромалкенол **5**.



На примере ацетиленовых спиртов **1a,b** изучено влияние различных факторов (соотношение реагентов, температура реакции, характер растворителя, продолжительность реакции) на ход гидроалюминирования. Выяснилось, что растворитель (эфир, ТГФ) не влияет на соотношение полученных продуктов. В отличие от этого продолжительность реакции, температура реакционной смеси, а также соотношение алюмогидрид лития : субстрат существенно влияют на ход гидроалюминирования. Температурный фактор имеет определенное значение для направления реакции. Так, выяснилось, что при 10-15°C гидроалюминирование почти не идет, вместо этого при добавлении в реакционную смесь пиридинийдибромида при 0 ÷ -5°C происходит присоединение брома по тройной связи, в результате чего в основном образуются 2,3-дибромалкенолы **4a,b**. Полученные данные противоречат литературным, согласно которым, присутствие пиридина предотвращает бромирование ненасыщенных связей [6,7]. Исследования показали, что для гидроалюминирования ацетиленовых α -спиртов оптимальными являются соотношение алюмогидрид лития : субстрат 2:1, температура реакции 20°C, продолжительность – 3.5-4 ч.

Состав полученных продуктов меняется при гидроалюминировании-бромировании фенилацетиленовых α -спиртов **6a-c**. Реакция осуществлена в эфире при 20°C в течение 3.5-4 ч.

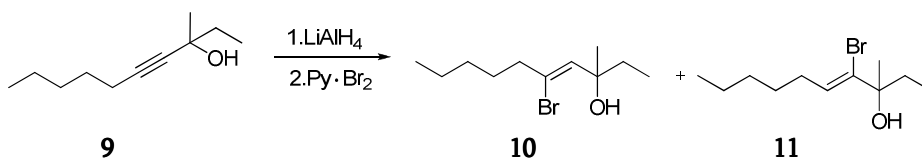
В качестве продуктов реакции выделены *Z*- и *E*-β-бромфенилаллиловые спирты (**7a-c** и **8a-c**).



a) R¹=R²=H, b) R¹=H, R²=CH₃, c) R¹=CH₃, R²=C₂H₅.

Выяснилось, что гидроалюминирование-бромирование первичного фенилацетиленового α-спирта **6a** приводит к (2*Z*)-3-бром-3-фенил-2-пропен-1-олу (**7a**) с 95% чистотой, а в случае вторичного (**6b**) и третичного (**6c**) фенилацетиленовых α-спиртов в реакционной смеси, кроме *Z*-изомера **7b,c**, обнаружено до 15% *E*-изомера (**8b,c**). Соотношение изомеров определяли с помощью данных ЯМР ¹H спектров. Так, сигналы винильных протонов в **7b** и **7c** проявляются при 6.40 и 6.27 м.д., а в спиртах **8b** и **8c** – при 6.30 и 6.24 м.д., соответственно. Отметим, что, в отличие от монозамещенных ацетиленовых α-спиртов (**1a,b**), фенилацетиленовые α-спирты при 0ч-5°C не реагируют с пиридинийдибромидом.

Иная картина наблюдается при вовлечении в реакцию гидроалюминирования-бромирования алкилзамещенного α-спирта – 3-метил-4-децин-3-ола (**9**). Гидрирование при кипячении в эфире не привело к успеху, поэтому реакцию проводили кипячением в ТГФ в течение 11 ч. После бромирования промежуточного алюмината пиридинийдибромидом была получена смесь α- и β-бромалкенолов **10** и **11** в соотношении 72:28.



Соотношение региоизомеров определяли с помощью данных ЯМР ¹H спектра, где сигналы винильных протонов проявляются при 5.86 (**10**) и 6.18 м.д (**11**). Такой ход реакции в этом случае не является неожиданным, т.к. еще в 1967 г. Кори показал, что восстановление 3-замещенных пропаргильных спиртов алюмогидридом лития с последующим йодированием промежуточных алюминатов является удобным методом синтеза 2- и 3-йодсодержащих аллиловых спиртов [2].

Таким образом, арилацетиленовые и терминальные ацетиленовые α-спирты легче гидрируются, чем алкилацетиленовые α-спирты. Отсюда можно предположить, что происхож-

дение региоизомера в случае 3-метил-4-децин-3-ола обязано температуре реакции гидроалюминирования. Это доказывают также примеры гидроалюминирования-йодирования и гидроалюминирования-бромирования ениновых α -спиртов, где региоизомеры также не обнаружены [9,10]. Стадия гидроалюминирования в обоих случаях является промежуточной в реакции.

Отметим также, что в случае фенилацетиленовых α -спиртов (**6a-c**) и 3-метил-4-децин-3-ола (**9**) бромирование пиридинийдибромидом не происходит.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе "Varian Mercury-300 VX" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС. ИК-спектры сняты на спектрометре "Specord", масс-спектр соединения **4a** – на "MX-1321A" с вводом вещества в ионный источник. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80", колонка стальная 2 м x 3 мм с хроматоном NAW и нанесенным на него 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин при 140-160°C. Колоночная хроматография осуществлена на силикагеле 40/100 мкм. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" в системе гексан : эфир, 2:1, проявка – УФ-светом, парами йода и раствором перманганата калия. Фенилацетиленовые α -спирты получены взаимодействием фенилэтинилмагнийбромидом и соответствующих карбонильных соединений [11,12].

Общая методика гидроалюминирования-бромирования терминальных ацетиленовых α -спиртов 1a,b. К 7.6 г (0.2 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира при 0°C прибавляют по каплям 0.1 моля ацетиленового α -спирта. Реакционную смесь перемешивают 3.5-4 ч при 18-20°C прибавляют по $-5 \div -10^\circ\text{C}$, прибавляют по каплям 17.6 г (0.2 моля) абсолютного этилацетата, выдерживают 15 мин, затем при $0 \div -5^\circ\text{C}$ прикапывают раствор пиридинийдибромидом в 20 мл ТГФ, приготовленный из 16.0 г (0.1 моля) брома и 12.0 г (0.15 моля) пиридина. Реакционную смесь перемешивают 0.5 ч, затем охлаждают до -5°C и прибавляют последовательно 7.6 мл воды, 7.6 мл 15% раствора едкого натра и 22.8 мл воды. Реакционную смесь фильтруют в вакууме, фильтрат экстрагируют эфиром, экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над сернокислым натрием. После удаления растворителей выделены: (2*Z*)-3-бром-2-пропен-1-ол (**2a**), выход 35%, т. кип. $65-67^\circ\text{C}/15\text{ мм}$ [13-15], R_f 0.28 (элюент – эфир-гексан, 1:1), ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ($\text{CH}=\text{CHBr}$); 3080, 960, 700 ($=\text{CH}$, (*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3500-3300 (OH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., Гц): **2a**. 2.86 (уш.с, 1H, OH); 4.08 (дд, 2H, H(1), $J_1=5.5$, $J_2=2.0$); 6.11 (дт, 1H, H(2), $J_1=7.2$, $J_2=5.5$); 6.26 (дт, 1H, H(3), $J_1=7.2$, $J_2=2.0$); смесь (3*Z*)-4-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**2b**), (3*E*)-4-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**3b**) и 3-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**5**) в соотношении 65:15:20, выход 32%, т. кип. $64-66^\circ\text{C}/15\text{ мм}$ [15]. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ((*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3080, 960, 890, 700 ($=\text{CH}$, (*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3500-3300 (OH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., Гц): **2b**. 1.39 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 6.15 (д, 1H, H(3), $J=7.3$); 6.37 (д, 1H, H(4), $J=7.3$); **3b**, 1.20 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 5.93 (д, H(1), $J=16.4$); 6.22 (д, 1H, H(4), $J=16.4$); 1.36 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 5.35 (д, 2H, H(4), $J=1.9$).

Общая методика бромирования терминальных ацетиленовых α -спиртов 1a,b. К 0.025 моля ацетиленового α -спирта в 25 мл абсолютного эфира прибавляют по каплям при 0÷-5°C тетрагидрофурановый раствор пиридинийдибромида, приготовленного из 1.25 мл брома и 3 мл пиридина в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают 15 мин и при той же температуре обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты до кислой реакции, нейтрализуют насыщенным раствором соды, промывают водой, органический слой сушат над MgSO_4 . После удаления растворителей перегоняют соединения:

4a – (2E)-2,3-дибром-2-пропен-1-ол, выход 32%, т. кип. 80-82°C/5 мм [16]. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1580 ($\text{BrC}=\text{CBr}$); 3080, 850 ($\text{BrHC}=\text{CBr}$); 3500-3300(OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., **4a**. 2.82 (уш.с, 1H, OH); 4.45 (с, 2H, H(1)); 6.57 (с, 1H, H(3)). Масс-спектр (ЭИ, 70 Эв), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218, 216, 214 $[\text{M}]^+$ (19), 137, 135 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (60), 55 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ (16).

4b – (3E)-3,4-дибром-2-метил-3-бутен-2-ол, выход 36%, т. кип. 84-86 °C/ 5 мм. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ($\text{BrC}=\text{CBr}$); 3090, 840 ($\text{BrHC}=\text{CBr}$); 3500-3300(OH). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д.) **4b**: 1.48 с (6H, H(1), H(2)); 4.8 (уш.с, 1H, OH), 6.57 (с, 1H, H (4)). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): **4b**. 28.665 (C (1), CH_3 (2)), 73.033 C (2), 97.454 C (4), 135.173 C (3). Найдено, %: C 24.49; H 3.26; Br 66.11%. $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 24.59; H 3.28; Br 65.57%.

Общая методика гидроалюминирования-бромирования фенилацетиленовых α -спиртов 6a-с. К 1.9 г (0.05 моля) алюмогидрида лития в 20 мл абсолютного эфира при 0÷-5 °C прибавляют по каплям 0.02 моля фенилацетиленового α -спирта **6a-с**. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при 18-20°C, затем охлаждают до -5÷-10 °C и прибавляют по каплям 4.4 г (0.055 моля) этилацетата. Выдерживают 15 мин и прибавляют по каплям 4 мл тетрагидрофуранового раствора пиридинийдибромида, приготовленного из 4.22 г (0.026 моля) брома и 3.16 г (0.04 моля) пиридина. Через 0.5 ч реакцию смесь обрабатывают аналогично вышеприведенной методике для терминальных ацетиленовых α -спиртов (1.9 мл воды, 1.9 мл 15% раствора едкого натра, 5.7 мл воды). Осадок фильтруют, фильтрат трижды экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан : эфир, 9:1). Выходы продуктов, значения R_f и данные элементного анализа приведены в таблице.

Выходы, значения R_f и данные элементного анализа соединений 7а-с и 8а-с

Соединение	Выход, %	R_f (элюент)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	Br		С	Н	Br
7а, 8а	47.0	0.22 ^а	50.55	4.30	37.66	C ₉ H ₉ BrO	50.70	4.23	37.56
7b, 8b	56.0	0.23 ^б	52.95	4.79	35.39	C ₁₀ H ₁₁ BrO	52.86	4.85	35.24
7с, 8с	44.0	0.25 ^в	56.59	5.85	31.51	C ₁₂ H ₁₅ BrO	56.47	5.88	31.37

^агексан:эфир, 1:1; ^бгексан:эфир, 3:2; ^вгексан:эфир, 2:1.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : **7а+8а**: 3090, 3060, 3040, 840, 760, 700, ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1590, 1580, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1Н, ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): **7а+8а**. 3.10 (уш.с, 1Н, ОН); 4.28 (д, 2Н, Н(1), $J=8.0$); 6.60 (т, 1Н, Н(2), $J=8.0$); 7.2-7.6 (м, 5Н, протоны бензольного кольца).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : **7b+8b**: 3090, 3070, 3040, 840, 760, 700 ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1580, 1570, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1Н, ОН). ЯМР ^1H спектр (CDCl₃, δ , м.д., Гц) **7b+8b**: 1.31 (д, 3Н, Н(1), $J=6.3$, *E*-изомер); 1.41 (д, 3Н, Н(1), $J=6.4$, *Z*-изомер); 4.27 (дк, 1Н, Н(2), $J_1=6.3$, $J_2=9.3$, *E*-изомер); 4.85 (дк, 1Н, Н(2), $J_1=6.4$, $J_2=7.4$, *Z*-изомер); 6.24 (д, 1Н, Н(3), $J=9.3$, *E*-изомер); 6.29 (д, 1Н, Н(3), $J=7.4$, *Z*-изомер); 7.2-7.6 (м, 5Н, протоны бензольного кольца).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : **7с+8с**: 3090, 3070, 3040, 830, 760, 700 ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1580, 1570, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1Н, ОН). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д., Гц): **7с+8с**. 0.89 (т, 3Н, Н(1), $J=6.5$, *E*-изомер); 1.05 (т, 3Н, Н(1), $J=6.5$, *Z*-изомер); 1.38 (с, 3Н, CH₃(3), *E*-изомер); 1.48 (с, 3Н, CH₃(3), *Z*-изомер); 1.66 (к, 2Н, $J=6.5$, *E*-изомер); 1.82 (к, 2Н, $J=6.5$, *Z*-изомер); 6.26 (с, 1Н, Н(4), *E*-изомер); 6.40 (с, 1Н, Н(4), *Z*-изомер); 7.28-7.50 (м, 5Н, протоны бензольного кольца).

Гидроалюминирование-бромирование 3-метил-4-децин-3-ола (9). К 0.48 г (0.0125 моля) алюмогидрида лития в 15 мл ТГФ при 0÷-5°C прибавляют по каплям 0.7 г (0.0042 моля) 3-метил-4-децин-3-ола (**9**). Реакционную смесь кипятят 11 ч, охлаждают до 0÷-5°C и прибавляют по каплям 1.1 г (0.0125 моля) этилацетата, выдерживают 15 мин и прибавляют по каплям тетрагидрофурановый раствор пиридиндибромида, приготовленного из 4.22 г (0.026 моля) брома и 3.16 г (0.04 моля) пиридина в 1 мл ТГФ. Через 0.5 ч реакцию смесь обрабатывают при 0÷-5°C по вышеприведенной методике (0.48 мл воды, 0.48 мл 15% раствора едкого натра, 1.44 мл воды). Осадок фильтруют, фильтрат трижды экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над сернокислым натрием. После удаления растворителей перегоняют смесь соединений (4*Z*)-5-бром-3-метил-4-децен-3-ола (**10**) и (4*Z*)-4-бром-3-метил-4-децен-3-ола (**11**), выход 32.0%, т. кип. 64-66°/15 мм. ИК-спектр, ν , см^{-1} , **10+11**: 1630 (CBr=CH); 840 (-CH= изомера); 3500-3300 (ОН). ЯМР

^1H спектр (CDCl_3 , δ , м.д., Γy , **10+11**): 0.86-0.98 (м, 3H, H(1)); 1.18-1.41 (м, 6H, H(7), H(8), -H(9)); 2.90 (уш.с, 1H, OH); 3.45 (м, 2H, H(6), **10**); 3.62 (м, 2H, H(6), **11**); 5.86 (с, 1H, H(4), **10**); 6.18 (т, 1H, J=6.4, 5-H, **11**).

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ α -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅՈՒՄ(ԲՐՈՄԱՅՈՒՄԸ

Հ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԹԻՆՈՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ծայրային ացետիլենային, ֆենիլացետիլենային և ալկիլացետիլենային α -սպիրտների հիդրոալյումինացման-բրոմացման ռեակցիան: Ծայրային ացետիլենային և ֆենիլացետիլենային α -սպիրտների փոխազդեցությունը LiAlH_4 -ի հետ և միջանկյալ ալյումինատների հետագա բրոմացումը պիրիդինդիբրոմիդով բերում է Z- և E-3-բրոմ-2-ալկեն-1-ոլերի խառնուրդի ստացմանը: Ալկիլացետիլենային α -սպիրտները նույն պայմաններում առաջացնում են ռեգիոդիզոմեր բրոմալկենոլներ: Ծայրային ացետիլենային α -սպիրտները պիրիդինդիբրոմիդի հետ բերում են եռակի կապին բրոմի միացման արգասիք հանդիսացող 2,3-դիբրոմ-2-ալկեն-1-ոլերի:

HYDROALUMINATION-BROMINATION OF ACETYLENIC α -ALCOHOLS

H. A. GHARIBYAN, G. M. MAKARYAN, F. S. KINOYAN and Zh. A. CHOBANYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Z. Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia
Fax: (374 10) 24 95 68 E-mail: Hgaribyan@mail.ru

The hydroalumination-bromination reactions of terminal acetylene, phenylacetylene and alkylacetylene α -alcohols have been studied. At interaction terminal acetylene and phenylacetylene α -alcohols with LiAlH_4 and the most further bromination of intermediate aluminates by pyridinedibromide brings mixture Z- and E-3-bromo-2-alken-1-ols. By hydroalumination-bromination of alkylacetylene α -alcohols results regioisomer bromoalkenols. Terminal acetylene α -alcohols react with pyridinedibromide bringing 2,3-dibromo-2-alken-1-ols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Zoretic P.A., Khan R.H.* // Synth. Commun., 1985, v.15, №5, p.367.
- [2] *Corey E.J., Katzenellenbogen J.A., Posner G.H.* // J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, №16, p. 4245.
- [3] *Захаркин Л.И., Винникова М.И., Гавриленко В.В.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, №3, с. 641.
- [4] *Cowel A., Stille J.K.* // Tetrahedron Lett., 1979, №2, p. 133.
- [5] *Cowel A., Stille J.K.* // J. Am. Chem. Soc., 1980, v.102, №12, p. 4193.
- [6] *Zweifel G., Lewis W.* // J. Org. Chem., 1978, v.43, №14, p. 2739.
- [7] *Miller R.B., Al-Hassan M.I.* // Tetrahedron Lett., 1983, v.24, №20, p. 2055.
- [8] *Zweifel G., Whitney C.C.* // J. Am. Chem. Soc., 1967, v.89, №11, p. 2753.
- [9] *Gharibian H., Palikyan G., Badanyan S.H., Paulsen K., Melikyan G.G.* // Helv. Chim. Acta, 2000, v. 83, p. 3291.
- [10] *Khrimyan A.P., Gharibyan O.A., Streinz L., Wimmer Z., Romanuk M., Badanyan S.O.* // Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, v. 54, №11, p. 3284.
- [11] *Mantione R.* // Bull. Soc. chim. France, 1969, №12, p. 4514.
- [12] *Duboudin J. G., Jousseau B.* // J. Organometal. chem., 1979, v. 168, №1, p.1.
- [13] *Haichet L.F., Harwell K.E.* // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p. 6002.
- [14] *Caubere P.* // Bull. Soc. chim. France, 1964, №1, p.144.
- [15] *Кругликова Р.И., Кравец Л.П., Унковский Б.В.* // ЖОрХ, 1975, т. 11, вып. 2, с. 263.
- [16] US Pat. 3637813 (1968) // РЖХим., 1972, 22Н60П.