

## КОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ

А.А.Мамедова<sup>2</sup>, Р.Ф.Гахраманов<sup>2</sup>, Р.А.Наджафова<sup>1</sup>,  
Т.С.Мехтиева<sup>1</sup>, Р.А.Гаджилы<sup>1</sup>

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана<sup>1</sup>  
Сумгаитский государственный университет<sup>2</sup>*

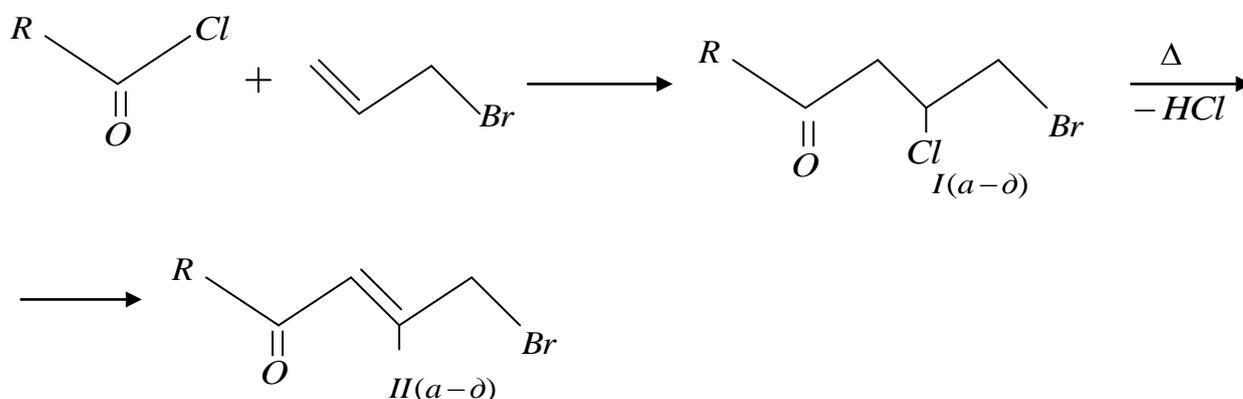
*Конденсация хлорангидридов карбоновых кислот с бромистым аллилом в присутствии хлористого алюминия протекает региоселективно и приводит к получению 3-бромпропенилкетонов.*

Разработка препаративного метода получения  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов [1,2] способствовала применению их в тонком органическом синтезе для получения разнообразных ациклических и гетероциклических соединений. На их основе были синтезированы непредельные спирты, аминокетоны, производные пиразола, изоксазола, никотиновой кислоты, пирилиевых солей и т.д. [3,4]. Ранее в работе [5] показано, что присоединение хлорангидридов карбоновых кислот к хлористому аллилу приводит к получению 3-хлорпропенилкетонов, а в случае 2,3-дихлорпропена – 2,3-дихлорпропенилкетонов [2].

В настоящей работе с целью получения новых, неописанных в литературе высокореакционноспособных 3-бромпропенилкетонов изучено взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с бромистым аллилом.

Установлено, что конденсация хлорангидридов карбоновых кислот с бромистым аллилом в присутствии эквимольно-

го хлористого алюминия при температуре минус  $10\div 15^{\circ}\text{C}$  приводит к получению 2,3-дихлорпропенилкетонов I(a-d). Выявлено, что во время вакуумной перегонки продуктов реакции I(a-d) при 5-10 мм.рт.ст. наряду с 3-бромпропенилкетонами II(a-d), начиная с  $R\geq C_2H_5$  происходит частичное превращение кетонов II(b-d) в известные 2-алкилфураны. Физико-химические показатели полученных фуранов были идентичны ранее описанным [6]. Установлено, что при глубокой вакуумной перегонке ( $p=1-3/\text{мм.рт.ст.}$ ) исходных кетонов I(a-d) образование побочных 2-алкилфуранов не наблюдается, соответственно выход 3-бромпропенилкетонов II(a-d) увеличивается. Данная закономерность объясняется тем, что при глубоком вакууме температура кипения перегоняемого соединения понижается и тем самым уменьшается вероятность термической внутримолекулярной циклизации кетонов II(b-d) в 2-алкилфураны.



$R = \text{CH}_3(a), \text{C}_2\text{H}_5(b), \text{C}_3\text{H}_7(\beta), \text{C}_4\text{H}_9(\gamma), \text{C}_5\text{H}_{11}(d)$

Реакция протекает в среде хлористого метилена или дихлорэтана при температуре минус  $5 \div 10^{\circ}\text{C}$  и приводит к получению 3-хлорпропенилкетон (II) с 58-67%-ными выходами (таблица).

Структура синтезированных кетонов (II) подтверждена ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопией, а также данными элементного анализа.

В ИК спектрах синтезированных 3-бромпропенилкетон обнаружены характерные [7] полосы поглощения: 3085-3110 ( $\nu_{\text{H-C}}$ ), 1680-1705 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1613-1636 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 830-965 ( $\delta_{\text{H-C}}$ ) и 685-700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Br}}$ ). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 3-бромпропенилметилкетона (II

a) обнаружены характерные сигналы: 2.15 c (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.17 d (2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.20 d (H,  $\text{CO-CH=}$ ) и 6.78 м.д., м(1H,  $\text{C=CH}$ ). Значение константы спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов равно 15.8 Гц, что свидетельствует о транс-конфигурации двойной связи [8].

Таким образом, описанный метод позволяет региоселективно синтезировать ранее неизвестные 3-бромпропенилкетон, которые могут быть исходными соединениями для получения гетероциклических соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-20 и Specord M-80 с использованием тонкого слоя, а ЯМР  $^1\text{H}$  спектры – Tesla BS-487(80 МГц) внутренний стандарт ГМДС. Использовались 5-10%-ные растворы испытуемых соединений в  $\text{CCl}_4$ .

#### 3-Бромпропенилалкилкетоны II(a-d).

К суспензии 27г (0.2 моль) хлористого алюминия в 50 мл хлористого метилена или дихлорэтана при перемешивании прибавляли по каплям 0.2 моль хлорангидрида карбоновой кислоты и 17.3 мл (0.2 моль) бромистого аллила при температуре минус  $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ .

После окончания подачи бромистого аллила реакционную массу дополнительно перемешивали в течение 1 ч, а затем выливали на лед. Нижний органический слой, содержащий продукт конденсации, отделяли от водного слоя, промывали водой, объединяли с эфирными вытяжками из водного слоя и сушили  $\text{CaCl}_2$ . После отгонки растворителей водоструйным насосом подвергали вакуумной перегонке. Физико-химические показатели синтезированных 3-бромпропенилкетон приведены в таблице.

Некоторые показатели синтезированных 3-бромпропенилкетон (II)

№ соед. дин.	Выход, %	Т.кип. $^{\circ}\text{C}$ (мм.рт.ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	Br		C	H	Br
II a	67	70-72/3	1.5132	1.4802	37.16	4.48	48.75	$\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}$	36.81	4.29	49.08
II б	66	74-76/1	1.5044	1.3915	40.39	5.20	44.91	$\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}$	40.71	5.08	45.19
II в	63	86-88/2	1.4985	1.3216	43.46	6.15	42.09	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}$	43.98	5.76	41.88
II г	60	95-97/1	1.4938	1.3016	46.52	6.59	38.73	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}$	46.83	6.34	39.02
II д	58	103- 106/2	1.4919	1.2972	48.67	7.03	36.72	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BrO}$	49.31	6.85	36.53

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н.К. //Успехи химии. 1955. т.24. Вып. 1. С. 32.
2. Ибрагимов И.И., Мамедов Э.И., Алиев

А.Г. и др. // ЖОрХ. 1990. т.26. Вып. 8. С. 1648.

3. А.с. 450802 СССР. Б.И. 1974. № 43.

4. Гаджилы Р.А., Алиев А.Г., Ибрагимов Р.И. и др. // Химия гетероциклич. соед., 2005. №8. С. 1184.
5. Гаджилы Р.А., Наджафова Р.А., Абдуллаева Л.Я. // Азерб. хим. журн., 2000. №3. С. 15.
6. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых соединений. Саратов.: Изд-во. Саратов. ун-та. 1960. 167 с.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. С.43. 172.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 271.

**KARBON TURŞULARI XLORANHİDRİDLƏRİNİN ALLİL  
BROMİDLƏ KONDENSLƏŞMƏSİ**

**A.A.Məmmədova, R.F.Qəhrəmanov, R.Ə.Nəcəfova, T.C.Mehdiyeva, R.Ə.Hacılı**

*Karbon turşuları xloranhidridlərinin alyuminium xloridin iştirakı ilə allil bromidlə kondensləşməsi reğioselektiv gedir və 3-brompropenilketonların alınmasına gətirib çıxarır.*

**CONDENSATION OF CHLORANHYDRIDES OF CARBOXYLIC ACIDS  
WITH ALLYL BROMIDE**

**A.A.Mamedova, R.F.Gakhramanov, R.A.Nəcəfova, T.S.Mekhtieva, R.A.Hajili**

*Condensation of chloranhydrides of carboxylic acids with allyl bromide in the presence of aluminum chloride proceeds regioselectively and leads to obtaining of 3-bromopropenylketones.*