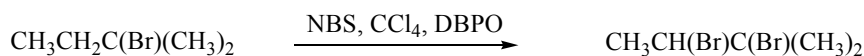


2.3. Алкани та циклопропани

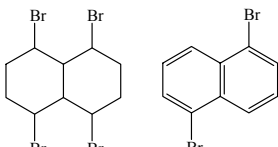
Заміщення гідрогену на галоген при насиченому атомі карбону відбувається або при УФ-опроміненні, або у присутності радикальних ініціаторів, наприклад бензоїлпероксиду або азобіс(ізобутиронітрилу) (AIBN). Однак цей метод майже не знайшов застосування для галогенування насичених вуглеводнів, оскільки і *N*-галогеносукциніміди, і галогени як агенти галогенування дають однакові результати, а саме утворення сумішей моногалогенопохідних з різним співвідношенням ізомерів. Наприклад, хлорування октану хлором (УФ-опромінення, 20°C) і *N*-хлоросукцинімідом (бензоїлпероксид, 98°C) дає суміш 1-хлоро- (14 і 15%), 2-хлоро- (30 і 31%), 3-хлоро- (28 і 29%), і 4-хлорооктанів (27 і 25%), причому у двох випадках співвідношення ізомерів майже тотожне [1].

При бромованні 2-метил-2-бромобутану дією NBS у CCl₄ у присутності бензоїлпероксиду утворюється 2-метил-2,3-дибромобутан, причому спостерігається така сама закономірність, що й у випадку етиленових сполук: заміщення відбувається легше в метиленову, ніж у метильну групу [2].



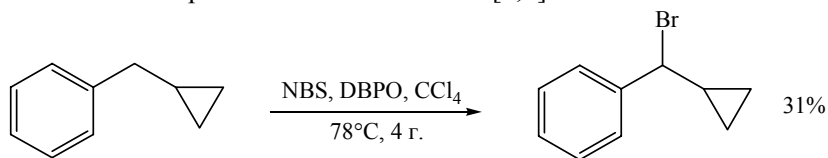
В аліцикличному ряду бромовання відбувається легше, ніж з ацикличними вуглеводнями. Аліцикличні вуглеводні, зокрема циклогексан і декалін, зазнають бромовання за допомогою NBS у присутності ініціаторів вільних радикалів. Циклогексан при дії NBS у киплячому CCl₄ у присутності бензоїлпероксиду перетворюється на монобромід, а декалін – на 1,4,5,8-тетрабromo-9,10-окталін через 9-бромодекалін і 9,10-окталін [2,3] (табл. 1).

Таблиця 1. Реакції NBS з аліфатичними та аліцикличними вуглеводнями

Субстрат	NBS (моль)	Виділений стійкий кінцевий продукт	Вихід (%)	Посилання
CH ₃ CH ₂ C(Br)(CH ₃) ₂	1 DBPO	CH ₃ CH(Br)C(Br)(CH ₃) ₂	20	2, 4-6
циклогексан	1 AIBN	бромциклогексан	48	2
циклогептан	1 DBPO	бромциклогептан	30	2
декагідронафтаген	4 DBPO		14/9	2

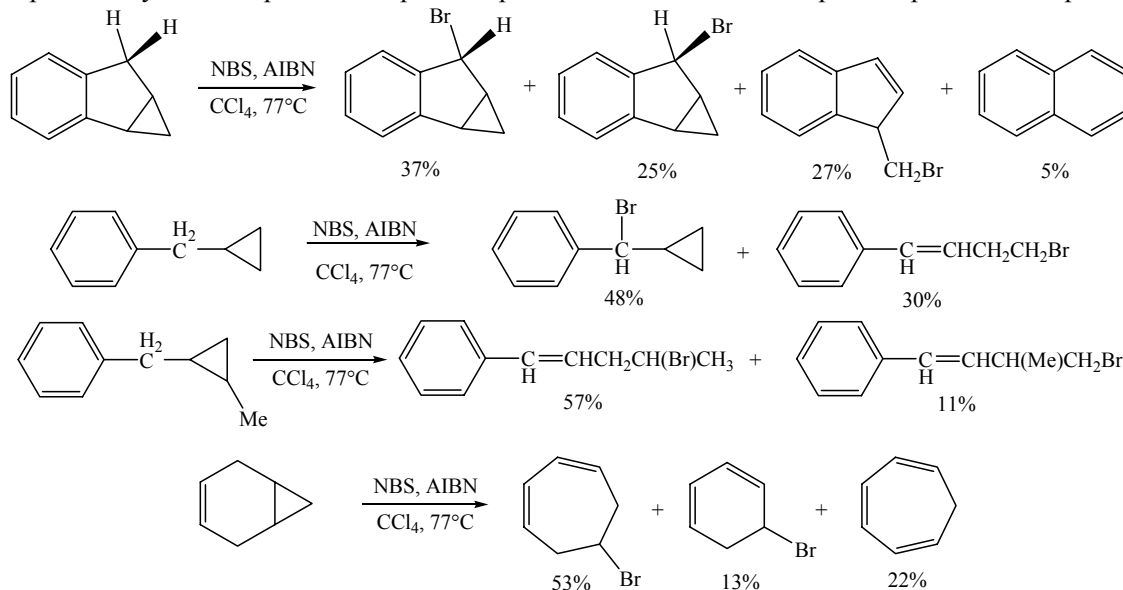
Бромовання заміщених циклопропанів – 1-феніл-2-етилциклопропану і 1-феніл-2-ізопропілциклопропану веде до розриву кільця між атомами карбону, зв'язаними з алкільною та фенільною групами, і приєднання двох атомів бромов за місцем розриву зв'язку [7].

Термічно і фотохімічно зумовлене радикальне бромовання NBS вуглеводнів, з'єднаних з циклопропілним фрагментом, може відбуватися без розкриття циклу в тому випадку, якщо проміжний радикал додатково стабілізований ароматичним замісником [8,9].

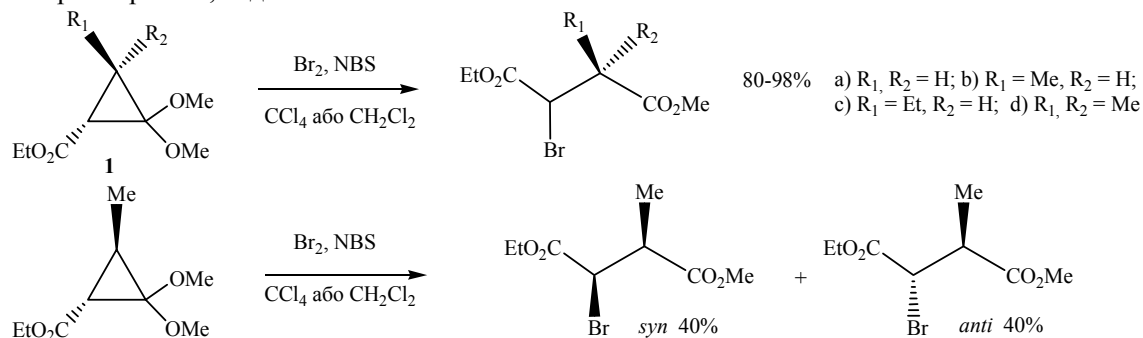


Циклопроп[2,3]інден, бензилциклопропан, *транс*-1-бензил-2-метилциклопропан і біцикло[4.1.0]гепт-3-ен, в яких атоми карбону, які розташовані в α-положенні до циклопропанового циклу, активовані щодо утворення радикалів суміжними фенільними або вінільними замісниками, реагують з NBS у CCl₄ у присутності AIBN з утворенням переважно продуктів в результаті первинного видалення атома гідрогену від карбонового атома в α-положенні до циклопропанового кільця [10]. Спостерігаються також бромідні продукти, похідні від циклопропілкарбоніл- і перегрупованих алілкарбонілрадикальних

інтермедіатів, і, в деяких випадках, продукти, які утворюються внаслідок перегрупувань за участю йонних пар і елімінувань з первинно одержаних реакційно здатних циклопропілкарбонільних бромідів.



Етил-2,2-диметоксициклопропанкарбоксилати реагують з Br₂ в CH₂Cl₂ у присутності NBS з утворенням 1-етил-4-метил-2-бромобутандіоатів за механізмом електронного переносу [11]. Наприклад, у випадку сполуки **1b** в результаті реакції з Br₂ у присутності NBS спостерігається співвідношення *син*- і *анти*-діастереомерів 6:1, тоді як без NBS воно становить 1:1.



Література

1. The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond / Patai, S., Ed., New York: Wiley, 1973, part 1, pp. 549-550.
2. Buu-Hoї N.P., Demerseman P. *J. Org. Chem.*, 18, 649-652 (1953).
3. R.A. Barnes. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 145 (1948).
4. A. Wohl, K. Jaschinowski. *Ber.*, 52, 51 (1919).
5. A. Wohl, K. Jaschinowski. *Ber.*, 54, 476 (1921).
6. A. Wohl, K. Jaschinowski. *Ber.*, 74, 1243 (1941).
7. Kuivila H. G., Caywood S. C., Boyce W. F., Langevin F. L. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5175 (1955).
8. J.G. Bennett Jr., S.C. Bunce. *J. Org. Chem.*, 25, 73-79 (1960).
9. E.C. Friedrich, R.L. Holmstead. *J. Org. Chem.*, 36, 971-975 (1971).
10. E.C. Friedrich. *J. Org. Chem.*, 34, 528-534 (1969).
11. V. Piccialli, M.L. Graziano, M.R. Iesce, F. Cermola. *Tetrahedron Lett.*, 43, 8067-8070 (2002).