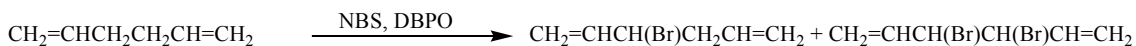
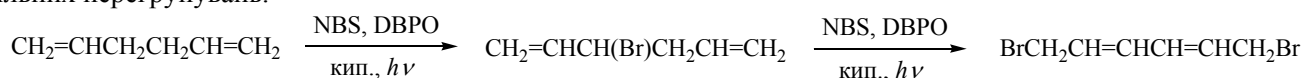


2.2. Поліолефіни

Олефіни, що містять нормальний та розгалужений ланцюги, бромуються NBS шляхом заміщення тільки одного атома гідрогену в кожному алільному положенні. Наприклад, 1,5-гексадієн (діаліл) реагує з NBS у присутності DBPO, утворюючи суміш 3-бромо- і 3,4-дибромо-1,5-гексадієну [1].

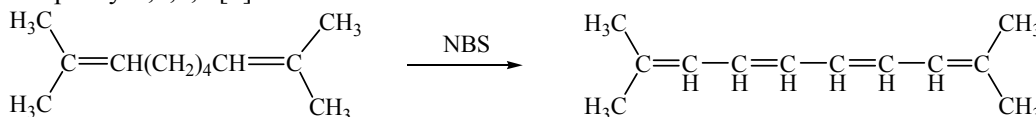


Однак бромовання поліолефінів NBS може супроводжуватися алільним перегрупуванням або дегідробромованням монобромиду, що утворився. Так, дія NBS на діаліл у присутності DBPO при опроміненні світлом потужних ламп розжарювання і кип'ятінні веде до 3-бромогексадієну-1,5 та невеликої кількості 6-бромогексадієну-1,4 [2-5]. При подальшому бромованні монобромосполуки замість очікуваного 3,4-дибромогексадієну-1,5 одержують 1,6-дибромогексадієн-2,4, який є результатом двох алільних перегрупувань.

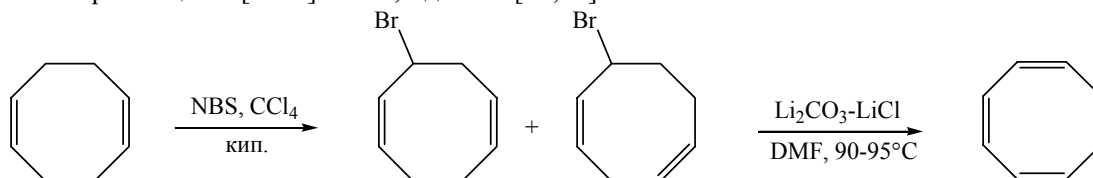


Алільні перегрупування також спостерігаються при дибромованні додецилену та інших поліолефінів [6-9].

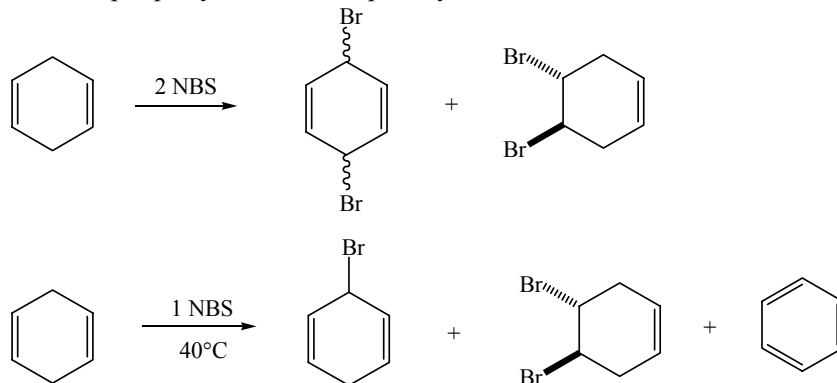
2,9-Диметилдекадієн-2,8 реагує з 2 моль NBS з утворенням продукту дегідрування 2,9-диметилдекатетраєну-2,4,6,8 [6].



Хоча алільне бромовання 1,5-циклооктадієну за допомогою NBS у CCl_4 у присутності DBPO дає суміш 3-бромо-1,5-циклооктадієну і 6-бромо-1,4-циклооктадієну [10], дегідробромовання цієї суміші за допомогою $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ дає тільки 1,3,5-циклооктатрієн, який перебуває в рівновазі зі своїм валентним ізомером біцикло[4.2.0]окта-2,4-дієном [11,12].

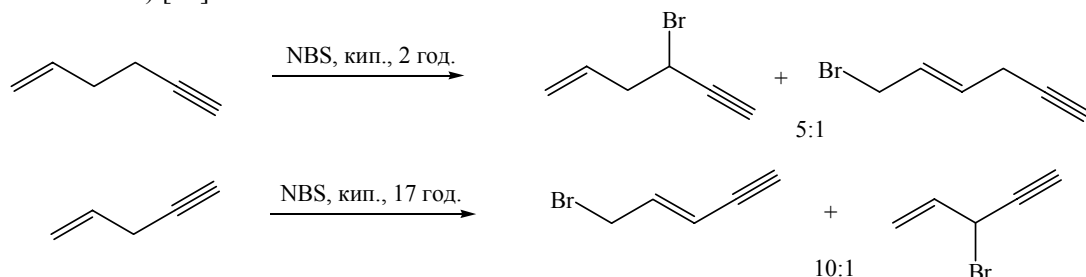


Склад продуктів бромовання циклогекса-1,4-дієну за допомогою NBS залежить від умов реакції [13]. Так, реакція 2 екв. NBS з 1 екв. циклогекса-1,4-дієну веде до утворення суміші 3,6-дибромо-1,4-циклогексадієну і *транс*-4,5-дибромоциклогексену. Циклогекса-1,4-дієн реагує з 1 екв. NBS при 40°C з утворенням 3-бромоциклогекса-1,4-дієну і певної кількості дибромиду, а також бензену, який утворюється внаслідок дегідробромовання монобромиду.

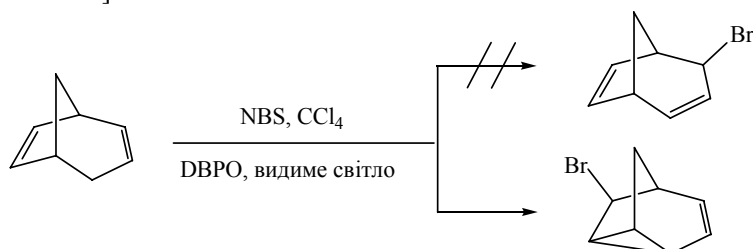


Метиленова група, з'єднана з потрійним зв'язком, більш реакційноздатна, ніж метиленова група поруч з подвійним зв'язком. Так, у випадку гекс-1-єн-5-іну одержано 4-бромогекс-1-єн-5-ін (27%) і 1-

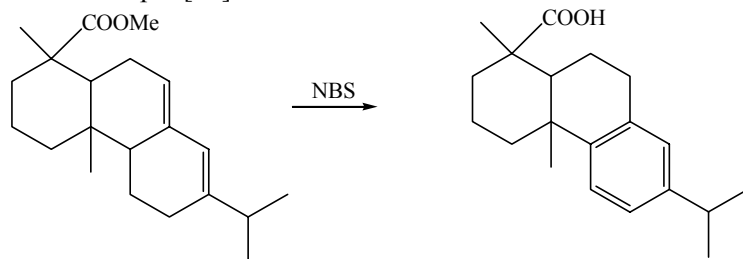
бромогекс-2-ен-5-ін (5%), який є результатом алільного перегрупування 3-бромогекс-1-ен-5-іну. Аналогічно з пент-1-ен-4-іну утворюються 1-бромопент-2-ен-4-ін і 3-бромопент-1-ен-4-ін (співвідношення 10:1) [14].



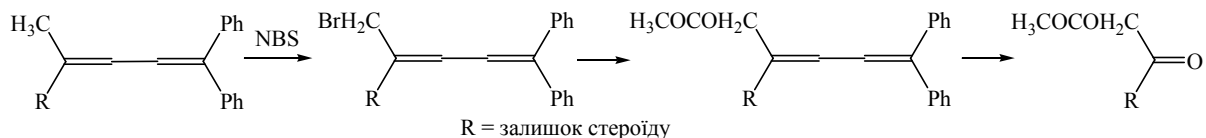
Бромовання біцикло[3.2.1]окта-2,6-дієну за допомогою NBS у CCl_4 у присутності DBPO або видимого світла відбувається не за звичним вільнорадикальним механізмом, а через утворення циклопропілкарбінільного катіона [15]. При цьому замість продукту алільного бромовання утворюється екзо-6-бромотрицикло[3.2.1.0^{2,7}]окт-3-ен.



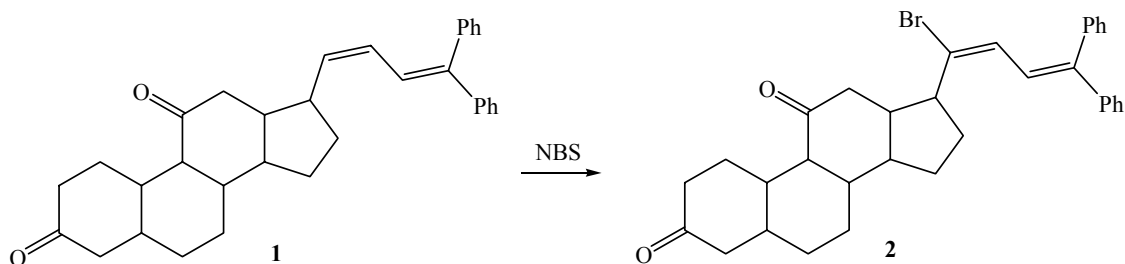
У випадку поліциклічних сполук із конденсованими ядрами при дії NBS відбувається дегідровання за участю атома гідрогену, розташованого в алільному положенні до спряженої системи подвійних зв'язків. Прикладом може бути одностадійний синтез дегідроабіетинової кислоти з метилабієтату з використанням NBS без каталізаторів [16].



Реакція бромовання стероїдних дієнів дією NBS використана для формування кетольного угруповання при наступній деградації бічного ланцюга [17-21]. Виходи бромопохідних становлять не менше 70% від теоретичного. Цей процес проводиться за схемою:



Таким шляхом одержано ацетати 11-дегідрокортикостерону [21], а також 11-дезокортикостерону [20]. $\Delta^{20,23}$ -3,11-дикето-24,24-дифенілхоладієн **1** бромуються з утворенням сполуки **2** (62%), яку надалі перетворено на цінний 11-дегідрокортикостеронацетат [21].



Література

1. The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond / Patai, S., Ed., New York: Wiley, 1973, part 1, pp. 549-550.
2. Schmid H., Karrer P. *Helv. Chim. Acta*, 29, 573 (1946).
3. Karrer P., Ringli W. *Helv. Chim. Acta*, 30, 863 (1947).
4. Karrer P., Ringli W. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1771 (1947).
5. Karrer P., Schneider P. *Helv. Chim. Acta*, 31, 395 (1948).
6. Ziegler, K., Spaeth A., Schaaf E., Schumann W., Winkelmann E. *Ann.*, 551, 80 (1942).
7. Cope A. C., Bailey W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2305 (1948).
8. Howton D. R., Buchman E. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2517 (1948).
9. Wieland P., Miescher K. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1876 (1947).
10. Echter T., Meier H. *Chem. Ber.*, 118, 182 (1985).
11. M. Oda, T. Kawase, H. Kurata. *Org. Synth.*, 9, 191 (1998).
12. M. Oda, T. Kawase, H. Kurata. *Org. Synth.*, 73, 240 (1996).
13. Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 35: Chlorine, Bromine, and Iodine / D. Bellus, M. Braun, T. Freysoldt, R. Göttlich, J. Hartung, M. Härtinger, S. Härtinger, P. Margaretha, W.-D. Pfeiffer, K.-M. Roy, K. Rück-Braun, E. Schaumann, T. Troll, H. Ulrich. – Georg Thieme Verlag, 2014. – 850 pp. – P. 425.
14. Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 35: Chlorine, Bromine, and Iodine / D. Bellus, M. Braun, T. Freysoldt, R. Göttlich, J. Hartung, M. Härtinger, S. Härtinger, P. Margaretha, W.-D. Pfeiffer, K.-M. Roy, K. Rück-Braun, E. Schaumann, T. Troll, H. Ulrich. – Georg Thieme Verlag, 2014. – 850 pp. – P. 426.
15. J. Japenga, G.W. Klumpp, J. Stapersma. *Tetrahedron*, 33, 2847-2849 (1977).
16. Jeger J., Duerst O., Buechi G. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1853 (1947).
17. Meystre C., Wettstein A. *Experientia*, 2, 408 (1946).
18. Meystre C., Wettstein A. *Experientia*, 3, 185 (1947).
19. Meystre C., Wettstein A. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1037 (1947).
20. Meystre C., Wettstein A. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1256 (1947).
21. Meystre C., Wettstein A. *Helv. Chim. Acta*, 30, 1262 (1947).