

Л. А. ЯНОВСКАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИОКСАНДИБРОМИДА ДЛЯ БРОМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеловым 27 I 1950)

Имеется много методов металептического бромирования, однако для некоторых групп органических соединений (альдегиды, кетоны, гетероциклы типа индола, фурана и т. п.) бромирование всеми обычными путями дает малоудовлетворительные результаты.

Нам представляется поэтому небезынтересным сообщить результаты наших опытов по использованию в качестве бромирующего агента комплексного соединения брома с диоксаном — диоксандибромида.

Это соединение было получено и описано А. Е. Фаворским ⁽¹⁾ в 1906 г. Однако, насколько нам известно, этот реагент до настоящего времени никем не применялся.

Диоксандибромид получается при непосредственном смешении равномолекулярных количеств брома и диоксана на холоду. Это кристаллическое вещество оранжевого цвета с т. пл. 66°, вполне устойчивое в отсутствие влаги. Хорошо растворяется в диоксане, пиридине, хуже в эфире, хлороформе и спирте. Холодной водой медленно разлагается.

Бромирование диоксандибромидом осуществляется путем простого смешения реагирующих веществ в растворе или без растворителя, при охлаждении, при комнатной температуре или при нагревании в зависимости от вещества. В большинстве случаев бромирование можно вести без тяги, так как выделяющийся бромистый водород удерживается диоксаном. Процесс бромирования проходит за 5—30 мин.

Используя диоксандибромид, нам удалось пробромировать с высокими выходами ряд веществ, для которых обычные методы не дают удовлетворительных результатов. Кроме того, мы применили его для бромирования ряда обычных веществ. В последнем случае диоксандибромид значительно более удобный агент, чем бром или другие бромирующие агенты, так как процесс бромирования проходит необычайно быстро и гладко, выделение продуктов бромирования очень простое, выходы высокие и вещества получаются весьма чистыми без всякой дополнительной очистки.

Бромирование многоатомных фенолов. В качестве примера приведем бромирование пирогаллола, см. также табл. 1.

К раствору 1,26 г пирогаллола в эфире прикапали эфирный раствор 2,5 диоксандибромида. Затем смесь промыли водой, 5% бикарбонатом, вновь водой. Эфир испарили, остаток перекристаллизовали из бензола. Получено 1,95 г 4-бромпирогаллола с т. пл. 118—120° (с разложением).

Бромирование ароматических углеводов. Как пример приведем бромирование нафталина, см. также табл. 2.

Таблица 1

Бромирование фенолов

Исходное вещество	Конечный продукт	Выход в %	Условия реакции
Фенол	4-бромфенол	90	1 : 1, 20°, эфир
Гидрохинон	Бромгидрохинон	90	1 : 1, 20°, "
"	2,6-дибромгидрохинон	90	1 : 2, 20°, "
Пирокатехин	4-бромпирокатехин	92	1 : 1, 20°, "
Пирогаллол	4-бромпирогаллол	95	1 : 1, 20°, "
"	4,6-дибромпирогаллол	93	1 : 2, 20°, "

К 13 г диоксандибромида (небольшой избыток) присыпали 6,4 г нафталина. Смесь моментально расплавилась. Через 15 мин. после 2-минутного прогревания при 50—60° оранжевая окраска дибромида исчезла. Прозрачную реакционную смесь промыли 10% щелочью, водой, выделившееся тяжелое масло взяли в эфир. Эфирный слой высушили и после отгонки растворителя перегнали в вакууме. Получено 7,8 г 1-бромнафталина. Т. кип. 148—150° при 22 мм, $n_D^{20} = 1,6574$.

Таблица 2

Бромирование ароматических углеводов

Исходное вещество	Конечный продукт	Выход в %	Условия реакции
Нафталин	1-бромнафталин	75	1 : 1, 20°, без растворителя
"	1,4-дибромнафталин	Колич.	1 : 2, 40°, " "
Антрацен	9-бромантрацен	"	1 : 1, 70°, диоксан
"	9, 10-дибромантрацен	"	1 : 2, 70°, "
2-метилнафталин	1-бром-2-метилнафталин	80	1 : 1, 20°, без растворителя
Бензол	Не реагирует ни на холоду, ни при нагревании		
Толуол	4-бромтолуол	Колич.	1 : 1, 40°, без растворителя

Для антрацена реакция может идти двояко: в присутствии следов влаги образуется антрон и антрахинон, в абсолютном диоксане бромирование идет нормально. Аналогичное наблюдение было сделано ранее Прайсом и Уикером (2), которые бромировали антрацен в растворе диоксана. В этом случае реакция безусловно шла через образование диоксандибромида.

Бромирование альдегидов и кетонов. Для этой группы соединений до сих пор не было удобных методов бромирования. Диоксандибромид оказался очень подходящим агентом. В качестве примера даем бромирование изовалерьянового альдегида, см. также табл. 3.

К 8,6 г изовалерьянового альдегида прибавили 25 г диоксандибромида. Смесь мгновенно обесцветилась. Совершенно прозрачную жидкость взяли в эфир, промыли 5% бикарбонатом, водой и подсушили хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнали в вакууме. Выделено 14 г α -бром-изовалерьянового альдегида с т. кип. 52—53° при 20 мм, $n_D^{20} = 1,4622$.

Бромирование гетероциклов. Для ацидофобных гетероциклов удовлетворительных методов бромирования нет. Мы испытали диоксандибромид и получили обнадеживающие результаты. Приведем как пример бромирование индола, для которого непосредственное бромирование ранее не было осуществлено, см. также табл. 4.

Бромирование альдегидов и кетонов

Исходное вещество	Конечный продукт	Выход в %	Условия реакции
Изовалерьяновый альдегид	α -бром-изовалерьяновый альдегид	85	1:1, 20°, без растворителя
Масляный альдегид	α -броммасляный альдегид	70	1:1, 20°, " "
Ацетон	Бромацетон	Колич.	1:1, 20°, " "
Дипропилкетон .	α -бромдипропилкетон	76	1:1, 20°, " "

К диоксановому раствору 0,59 г индола при 0° прикапали диоксанный раствор эквивалентного количества диоксандибромида. Осмоления почти не было. Полученную смесь вылили в эфир, промыли щелочью и водой, подсушили сульфатом натрия. Эфир испарили, остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Выход 0,60 г (60%). Т. пл. 67° (с разложением).

Таблица 4

Бромирование гетероциклов

Исходное вещество	Конечный продукт	Выход в %	Условия реакции
Фуран	2-бромфуран	80	1:1, 0°, диоксан
2-метилфуран	α -бром-2-метилфуран	—	1:1, 0°, "
Индол	3-броминдол	60	1:1, 0°, "
2-метилиндол	3-бром-2-метилиндол	80	1:1, 0°, "

α -бром-2-метилфуран крайне нестоек. При выделении в свободном виде (тяжелое, прозрачное масло с приятным запахом) разлагается в течение получаса с выделением бромистого водорода и образованием черной смолы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 38, 741 (1906). ² C. Price and C. Weaker, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 3360 (1939).