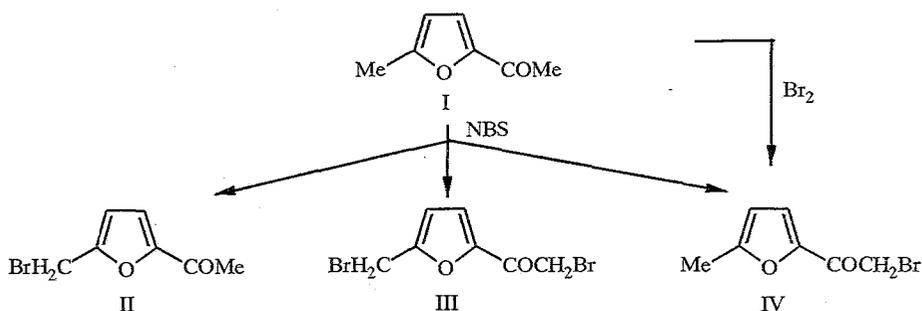


Н. Салдабол, Ю. Попелис, В. Шатц, В. Славинская

## БРОМИРОВАНИЕ 5-МЕТИЛ-2-АЦЕТИЛФУРАНА

Изучено бромирование 5-метил-2-ацетилфурана бромом и N-бромсукцинимидом. Действие N-бромсукцинимида на 5-метил-2-ацетилфуран в различных растворителях приводит к смесям  $\omega$ -бромкетона, 5-бромметилпроизводного и 5-бромметил- $\omega$ -бромкетона. Применение 2,2'-азобисизобутиронитрила в качестве активатора радикального процесса не делает реакцию селективной, но способствует бромированию по метильной группе цикла. Бромированием 5-метил-2-ацетилфурана бромом разработан селективный метод синтеза 5-метил-2-(бромацетил)фурана.

Сильван при действии N-бромсукцинимида (NBS) в четыреххлористом углеороде образует 2-бромметилфуран [1], а 3-ацетилфуран не бромируется по кетонной группе [2]. Поэтому казалось возможным получить 5-бромметил-2-ацетилфуран (II) при действии того же реагента на 5-метил-2-ацетилфуран (I). Однако на практике эта реакция оказалась неселективной и привела, согласно данным ТСХ, ЖХ и спектров ПМР, к смеси продуктов бромирования II—IV по 5-метильной и ацетильной группам.



Выход ожидаемого соединения II составил только 17%, в несколько меньшем количестве образовывался 5-бромметил-2-(бромацетил)фуран (III), а главным продуктом реакции оказался 5-метил-2-(бромацетил)фуран (IV). Попытка придать реакции селективность с помощью катализатора радикальных процессов (2,2'-азобисизобутиронитрила) способствовала лишь увеличению доли бромзамещенных II, III и уменьшению доли бромкетона IV.

При замене четыреххлористого углеорода смесью уксусного ангидрида с небольшой добавкой уксусной кислоты, успешно используемой для селективного бромирования 2-ацетилтиофена в положение 5 при действии N-бромсукцинимида [3], из кетона I получены те же соединения, но с равным соотношением монобромзамещенных II, IV при низком содержании дибромзамещенного III.

Полученные смеси веществ сравнительно хорошо сохраняются лишь в растворах органических растворителей на холоду. При отгонке растворителей даже при пониженном давлении образуются темные густые, дымящие на воздухе жидкости, которые при комнатной температуре в течение нескольких дней превращаются в черные твердые соединения. Образующиеся смеси анализировали методом ПМР через несколько часов после отгонки растворителя. Состав продуктов бромирования при различных вариантах синтеза приведен в табл. 1, а спектральные характеристики индивидуальных соединений — в табл. 2.

Таблица 1

## Бромирование кетона I N-бромсукцинимидом

Условия реакции (растворитель, продолжительность, температура)	Продукты реакции, %			Кол-во непрореагировавшего кетона, %
	II	III	IV	
CCl <sub>4</sub> , 5 ч, кипячение	17	14	57	12
CCl <sub>4</sub> , катализатор, 1 ч кипячение	36	28	24	12
Ac <sub>2</sub> O—AcOH, 1 ч, 40 °C	31	6	31	31

Таблица 2

## Спектры ПМР 5-метил-2-ацетилфурана I и его бромзамещенных II—IV

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.			J, Гц				
	3-Н	4-Н	другие группы	3-Н—4-Н	3-Н—CH <sub>3</sub>	4-Н—CH <sub>3</sub>	3-Н—CH <sub>2</sub> Br	4-Н—CH <sub>2</sub> Br
I	7,20 д. д	6,28 д. к	2,36 д. д (5-CH <sub>3</sub> ) 2,36 с (COCH <sub>3</sub> )	3,5	0,6	0,9	—	—
II	7,27 уш. д	6,72 уш. д	4,73 д. д (5-CH <sub>2</sub> Br) 2,43 с (COCH <sub>3</sub> )	3,6	—	—	0,6	1,0
III	7,49 уш. д	6,80 уш. д	4,76 д. д (5-CH <sub>2</sub> Br) 4,52 с (COCH <sub>2</sub> Br)	3,6	—	—	0,6	1,0
IV	7,43 д. д	6,37 д. к	2,40 д. д (5-CH <sub>3</sub> ) 4,52 с (COCH <sub>2</sub> Br)	3,5	0,6	0,9	—	—

Индивидуальные соединения выделены из смесей для спектрального анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Маслообразные 5-бромметильные производные II, III постепенно темнеют на свету, температуры кипения из-за малых количеств не определены. В отличие от них бромкетон IV более устойчив. Образец его, полученный действием брома на кетон I и очищенный двукратной кристаллизацией, после годового хранения в темноте оказался неизменным.

При бромировании 5-метил-2-ацетилфурана бромом в смеси диоксан—эфир, 1 : 2,5, с высоким выходом получены 5-метил-2-(бромацетил)фуран (IV). Можно заключить, что использование бромсукцинимида обуславливает бромирование метильной и ацетильной групп исходной молекулы, а брома ведет к селективному синтезу соответствующего бромацетилпроизводного.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—этилацетат, 3 : 1. Препаративное разделение смесей проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Du Pont-830 с УФ детектором ( $\lambda$  254 нм), колонка 250 · 6,2 мм, сорбент — Zorbax-Sil, элюент 10% пропанол-2 в гексане, расход 3,5 мл/мин. Спектры ПМР регистрировали на приборе Bruker WH-90/DS в гексадецетиоацетоне, внутренний стандарт ТМС.

Взаимодействие 5-метил-2-ацетилфурана (I) с N-бромсукцинимидом. А. К раствору 12,4 г (0,1 моль) кетона I в 100 мл сухого четыреххлористого углерода добавляют 19,6 г (0,11 моль) перекристаллизованного из воды и высушенного над пятиокисью фосфора N-бромсукцинимида. Смесь кипятят 5 ч, осадок сукцинимида отфильтровывают, фильтрат темного цвета осветляют

активированным углем и упаривают в вакууме. Получают 20,2 г темной густой, слегка дымящей жидкости, которую далее подвергают хроматографическому и спектральному анализам.

Б. К раствору 6,2 г (0,05 моль) кетона I в 40 мл сухого четыреххлористого углерода добавляют 0,05 г 2,2'-азобисизобутиронитрила и затем 8,9 г (0,05 моль) очищенного N-бромсукцинимид. Смесь кипятят 1 ч до исчезновения осадка N-бромсукцинимид и начала потемнения реакционной смеси. Сукцинимид отфильтровывают, промывают 10 мл четыреххлористого углерода. Фильтрат и промывную жидкость упаривают в вакууме и подвергают хроматографическому и спектральному анализам.

В. В раствор 12,4 г (0,1 моль) кетона I в смеси 40 мл уксусного ангидрида и 6 мл уксусной кислоты в течение 20 мин вносят по частям 19,6 г (0,11 моль) очищенного N-бромсукцинимид. Реакционную смесь нагревают до 40 °С и перемешивают при этой температуре 1 ч, сукцинимид отфильтровывают, фильтрат выливают на лед, нейтрализуют 40% едким натром до pH 7 и далее бикарбонатом натрия до прекращения выделения углекислого газа, раствор экстрагируют 400 мл эфира. Экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>, упаривают в вакууме (3 мм рт. ст.) и анализируют с помощью спектров ПМР.

5-Метил-2-(бромацетил)фуран (IV). К раствору 136,4 г (1,1 моль) свежеперегнанного (65...68 °С/6 мм рт. ст.) кетона I в смеси 200 мл диоксана и 500 мл эфира при температуре 20...25 °С и интенсивном перемешивании в течение 1 ч приливают 56 мл (1,1 моль) брома, перемешивают еще 30 мин, выливают на 600 г воды со льдом и 200 мл эфира, отделяют верхний слой, промывают его водным раствором бикарбоната натрия, сушат MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняют в вакууме, коричневый кристаллический остаток сушат в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора, получают 195 г (87%) бромкетона IV с  $T_{пл}$  50...55 °С, содержащего незначительные примеси исходного кетона и дибромкетона. Бесцветные кристаллы,  $T_{пл}$  65...65,5 °С (из водного этанола). Найдено, %: С 41,09; Н 3,47; Вг 39,75. С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub>ВгО<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 41,40; Н 3,47; Вг 39,36.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виш-Нои Ng. Ph., Lecocq J.* // С. г. Acad. sci. — 1946. — Vol. 222. — P. 1441; С. А. — 1946. — Vol. 40. — P. 5719.
2. *Салдабол Н. О., Гиллер С. А.* // Изв. АН ЛатвССР. — 1958. — № 11. — С. 91.
3. *Смирнов В. А., Липкин А. Е.* // ХГС. — 1973. — № 2. — С. 185.

Латвийский институт органического синтеза,  
Рига LV-1006  
e-mail: elmira@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 15.09.98