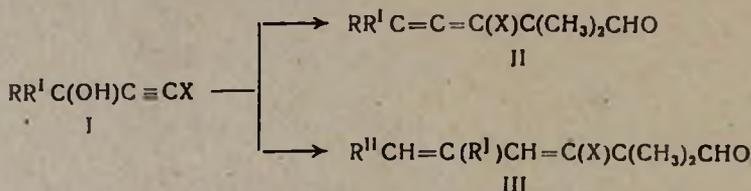


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.362.

РЕАКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
 АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С ИЗОМАСЛЯНЫМ
 АЛЬДЕГИДОМ

В ходе работ по синтезу и изучению непредельных систем нами обнаружено, что нагревание функционально замещенных ацетиленовых спиртов I с изомасляным альдегидом в апротонных растворителях (бензол, толуол, кокилол и т. д.) в присутствии кислот приводит к образованию либо замещенных алленовых II (при 100—110°), либо диеновых III (при 120—150°) альдегидов с хорошими выходами:



$\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, алкил, циклоалкил; $\text{X}=\text{Cl}$, Br, $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Строение полученных соединений доказано данными ИК спектров, превращением алленовых альдегидов II в диеновые III и изучением их химических свойств.

II. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; выход 76,4%; т. кип. 63—64°/3 мм; n_D^{20} 1,4852; d_4^{20} 1,0016; MR_D найдено 49,37, вычислено 47,70. Найдено %: Cl 20,54. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OCl}$. Вычислено %: Cl 20,57. ИК спектр: $\nu_{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$ 1961, ν_{CHO} 1715, 2715 см^{-1} . II. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 42%; т. кип. 71—74°/2 мм; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,2819; MR_D найдено 50,20, вычислено 50,60. Найдено %: Br 38,53. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OBr}$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектр: $\nu_{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$ 1956, ν_{CHO} 1703, 2094 см^{-1} . II. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 34%; т. кип. 80—83°/3 мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,2070; MR_D найдено 55,97, вычислено 55,22. Найдено %: Br 36,90. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBr}$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектр: $\nu_{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$ 1956, ν_{CHO} 1722, 2712 см^{-1} . III. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 69%; т. кип. 76—77°/4 мм; n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 1,2843. MR_D найдено 50,55, вычислено 50,60. Найдено %: Br 35,80. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектр $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 1625, $\nu_{-\text{CH}_2}$ 919, 969, 981, 3100; ν_{CHO} 1715, 2788 см^{-1} .

III. $R=CH_3$, $R^1=C_2H_5$, $X=Br$; получается из II $R=CH_3$, $R^1=C_2H_5$, $X=Br$, с 87,5% выходом, т. кип. $86-88^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,2503; M_{RD} найдено 55,55, вычислено 55,22. Найдено %: Br 32,65. $C_{10}H_{15}OBr$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектр; $\nu_{C=O}$ 1626, ν_{-CH_2} 919, 957, 3100, ν_{OH} 1719, 2718 cm^{-1} .

Судя по полученным данным, можно сказать, что электроноакцепторные заместители в α -положении тройной связи ($X=Cl, Br$) облегчают реакцию, в то время как электронодонорные заместители ($X=CH=CH_2$) не только затрудняют реакцию, но и способствуют протеканию побочных процессов. Исследования по дальнейшему изучению условий и области приложения реакции продолжаются.

Ш. О. БАДАНЯН,
Г. Р. МХИТАРЯН,
А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии
АН АрмССР (Ереван)

Поступило 24 IX 1970