

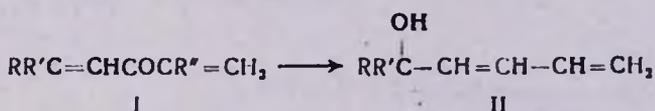
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.36

БУТАДИЕНИЛКАРБИНОЛЫ НА ОСНОВЕ ДИЕНОНОВ

Одним из наиболее удобных методов синтеза бутадииенилкарбинолов можно считать восстановление винилацетиленовых спиртов омедненной цинковой пылью [1]. Однако в этом случае хорошие результаты получаются только со вторичными винилацетиленовыми карбинолами. При гидрировании же третичных винилацетиленовых карбинолов основными продуктами реакции становятся алленовые карбинолы. Известно, что боргидрид натрия является селективным и весьма удобным восстановителем многочисленных функциональных групп, в том числе и карбонильной [2]. Несмотря на это, до сих пор не было попыток вовлечь в указанную реакцию дивинилкетоны [3]. Между тем, успешное осуществление этого процесса дало бы возможность разработать удобный метод синтеза бутадииенилкарбинолов, содержащих различные функциональные группы и являющихся потенциальными исходными соединениями для препаративного органического синтеза.

Наши исследования показали, что диеноны I при встряхивании в присутствии водного раствора боргидрида натрия в течение 15—16 час. нацело гидрируются по карбонильной группе с образованием 1,3-диенового спирта II по схеме:



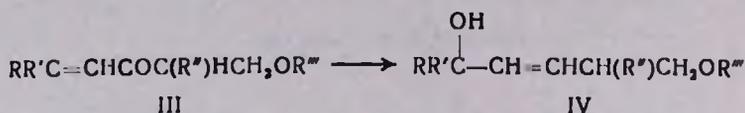
R и R' = алкил, циклоалкил, арил; R'' = H, алкил.

Диметилбутадииенилкарбинол (II, R=R'=CH₃; R''=H), выход 99%; т. кип. 54°/11 мм; n_D²⁰ 1,4710; d₄²⁰ 0,8656 [4].

Метилбутилбутадииенилкарбинол (II, R=CH₃, R'=C₄H₉, R''=H), выход 98%; т. кип. 72°/1 мм; n_D²⁰ 1,4720; d₄²⁰ 0,8718; MR_D найдено 49,46, вычислено 49,08. Найдено %: C 78,60; H 11,50. C₁₀H₁₈O. Вычислено %: C 77,89; H 11,69.

Метилизопропенилвинилкарбинол (II, R=CH₃, R'=H, R''=CH₃), выход 97,80%; т. кип. 59°/11 мм; n_D²⁰ 1,4600; d₄²⁰ 0,8730; MR_D найдено 35,14, вычислено 35,11. Найдено %: C 74,60; H 10,80. C₇H₁₂O. Вычислено %: C 74,80; H 10,70.

Интересно, что в аналогичных условиях из алкоксиэтилвинилкетон-ов III получают соответствующие алкоксиэтилвинилкарбинолы IV, при этом абсолютно не затрагиваются β -алкоксильные группы:



R и R' = алкил, циклоалкил, арил; R'' и R''' = алкил.

2-Метил-6-метокси-3-гексен-2-ол (IV, R, R' и R''' = CH₃, R'' = H), выход 97,0%; т. кип. 90—91°/13 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9223; MR_D найдено 41,68, вычислено 40,74. Найдено %: C 65,96; H 11,24. C₈H₁₅O₂. Вычислено %: C 66,66; H 11,11.

5-Метил-9-метокси-6-нонен-5-ол (IV, R и R''' = CH₃, R' = C₄H₉, R'' = H), выход 96,0%; т. кип. 74°/1 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9003; MR_D найдено 55,95, вычислено 55,69. Найдено %: C 70,55; H 11,88. C₁₁H₂₂O₂. Вычислено %: C 70,90; H 11,83.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИКС, а в ряде случаев также сравнением с известными образцами. Индивидуальность их определена по методу ГЖХ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. А. Хайош, Комплексные гидриды в органической химии, Изд. «Химия», 1971, стр. 291.
3. И. Н. Назаров, Усп. хим., 18, 377 (1949).
4. И. Н. Назаров, А. Б. Фишер, Изв. АН СССР, 1942, 150.

Л. Г. ГРИГОРЯН,
С. О. МАРТИРОСЯН,
С. С. СТЕПАНЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Ереванский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Поступило 12 III 1974