

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХII. *цис*-ДИЕНОНЫ И ПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИДРОФУРАНА НА ОСНОВЕ АЛЛЕНОВЫХ КАРБИНОЛОВ

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

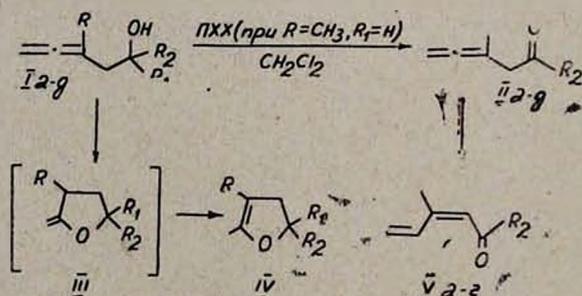
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1984

β -Алленовые спирты гладко окисляются пиридинийхлорхроматом с образованием β -кетоалленов. Прототропия последних приводит в присутствии порошкообразного едкого кали к *цис*-диенонам, в том числе, оцимену и тагетону; окиси алюминия в бензоле—к смеси *цис*-, *транс*-диенонов, причем соотношение *E*:*Z* образующихся диеновых кетонов зависит от характера применяемой окиси алюминия. Показано, что внутримолекулярная циклизация β -алленовых спиртов приводит к дигидрофуранам.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 18.

Нами было показано [1], что взаимодействие 2-метил-3-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида с альдегидами протекает с высокой региоселективностью и приводит к β -алленовым спиртам. Исследование реакций превращения последних в карбонильные производные дало бы возможность получить β -кетоаллены, являющиеся ключевыми соединениями в синтезе некоторых природных молекул (оцимена, тагетона и т. д.). Вместе с тем β -кетоаллены представляют собой теоретический интерес для выявления поведения входящих в одну систему неравноценных кратных связей и карбонила. Окисление пиридиновым комплексом хромового ангидрида (ПХХ) [2, 3], способным превращать непредельные спирты в альдегиды и кетоны в мягких условиях с высокими выходами, в последние годы приобретает все большее значение [4]. В связи с этим было целесообразно применить вышеуказанный координированный комплекс окиси хрома (ПХХ) для получения алленовых кетонов. Оказалось, что вторичные β -алленовые спирты Ia-д гладко окисляются ПХХ при соотношении спирт: ПХХ 1:2 и комнатной температуре в среде сухого хлористого метилена с образованием исключительно алленовых кетонов IIa-д.



(I, II и V) а, $R_2 = \text{CH}_3$, б, C_2H_5 , в, *изо*- C_3H_7 , г, *изо*- C_4H_9 ; (I и II) д, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$;
 Ie, $R = \text{H}$, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, IVa, $R = \text{H}$, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$,
 б, $R = \text{CH}_3$, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, в, $R = \text{CH}_3$; $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{изо-C}_3\text{H}_7$

В ПМР спектрах соединений IIa-d (табл. 1) наблюдаются характерные сигналы: квадруплет триплетов от протонов алленовой группы при $\delta \sim 4,6$ м. д. с $H/CH_3 \sim 3,0$ Гц и $H/CH_2 \sim 2,0$ Гц; триплет протонов метильной группы при $\delta = 1,68$ м. д. и триплет от протонов метиленовой группы при $\delta \sim 3,0$ м. д. (в случае IIд 3,52 м. д.).

Далее, с целью поиска новых путей синтеза природных соединений с терпеноидным скелетом нами была исследована прототропия β -кетолалленов. При этом следовало ожидать образования смеси конфигурационных изомеров сопряженных диеновых кетонов и кетоацетиленов. Ранее сообщалось, что конъюгированные диеноны (смесь *цис*- и *транс*-) можно легко получить изомеризацией β -кетолалленов в водно-спиртово-щелочной среде [5] или нагреванием с окисью алюминия в этаноле [6]. Наши исследования показали, что в отличие от этого алленовые кетоны IIa-г при перегонке над каталитическим количеством порошкообразного едкого кали превращаются в сопряженные диеновые кетоны с *цис*-конфигурацией и терминальной винильной группой Va-г. Наилучшие выходы Va-г обеспечиваются при использовании мольных соотношений алленон-едкое кали 1 : (0,1—0,15). Следует отметить, что этим путем нам удалось получить *цис*-гагетон (Vг), который является главным и характеристическим компонентом эфирного масла бархатца—растения из семейства сложноцветных (Compositae) [7], и наиболее часто употребляется в парфюмерии.

Отнесение диенонов к *цис*-изомерам сделано на основании ПМР спектров (табл. 2) по величинам хим. сдвигов протона $=CH$ -группы ($\delta \sim 7,75$ м. д.), находящегося в области дезэранирующего влияния карбонильной группы, а также протонов метильной группы $CH_3C=CH$ ($\delta = 1,98$ м. д.) [7, 8]. По данным спектров, в продуктах полностью отсутствуют *транс*-изомеры.

В продолжение этих исследований мы задались целью получить *транс*-диеноны по аналогии с работой [9, 10], в которой показано, что β -алленовые сложные эфиры на окиси алюминия в бензоле с высокой стереоселективностью изомеризуются в *транс*-диеновые эфиры. Однако неожиданным образом оказалось, что алленовые кетоны IIa-г при нагревании в присутствии щелочной окиси алюминия (марки LSL 254 5/40 для тонкослойной хроматографии) в бензоле превращаются в *цис*-диеноны, при этом содержание *транс*-изомера не превышает 5—7%. В ПМР спектре наблюдается сигнал метильной группы, характерный для *транс*-изомера.

При применении нейтральной окиси алюминия марки L5/40 была получена смесь *цис*- и *транс*-диенонов Va-г в соотношении $\sim 1 : 1$. Следует отметить, что окись алюминия, как щелочная, так и нейтральная, перед применением нагревалась при $180\text{—}200^\circ/12$ мм в течение 1 ч.

Известно, что β -алленовые спирты циклизуются под действием тетрафторбората серебра [11], трехфтористого бора в метаноле [12] с образованием дигидропиранов. Нами было показано, что при перегонке над каталитическим количеством едкого кали посредством внутримолекулярного циклоприсоединения β -алленовые вторичные и третичные

спирты Ia, в, е превращаются в 4,5-дигидрофураны IVa-в. Образование последних подтверждено методами ПМР и ИК спектроскопии (табл. 3).

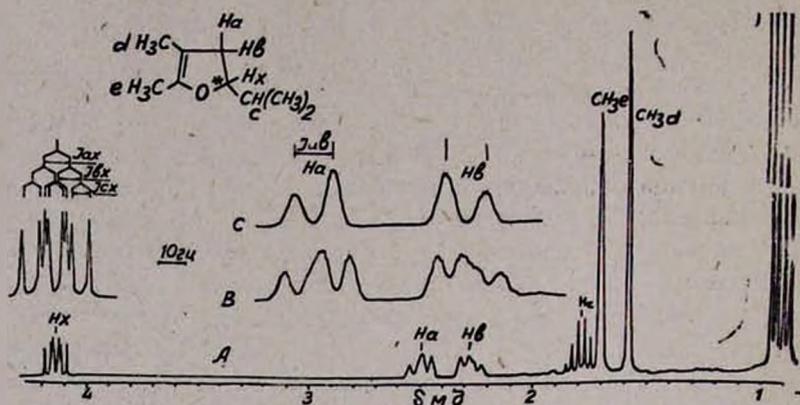
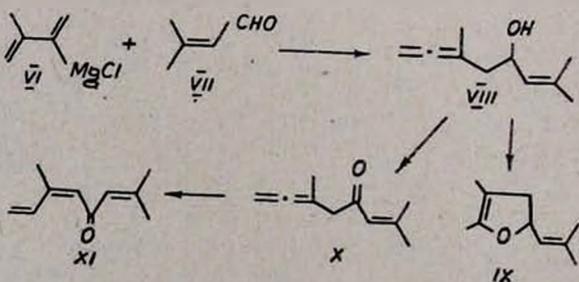


Рис. Спектр ПМР 2,3-диметил-5-изопропил-4,5-дигидрофурана (IVb) в CDCl_3 (250 МГц). А—общий спектр, В—область протонов H_a , H_b и H_x при 5 Гц/см, С—область протонов H_a и H_b при подавлении на частоте H_x .

Проявление $\text{CH}_3(\text{e})$ группы, протоны которой смещены в слабое поле ($\delta = 1,69$ м. д.), и отсутствие протона $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$ -группы ожидаемого дигидропирана наглядно видно из рис. Видно также, что протоны метиленовой группы неэквивалентны и проявляются в виде АВ части спиновой системы типа АВХ. Линии протонов H_a и H_b уширены из-за дальнего спин-спинового взаимодействия с протонами метильной группы $\text{CH}_3(\text{e})$ с $J = 1,5$ Гц [13].

В ИК спектре IVa двойная связь проявляется в области $\nu = 1670$ см^{-1} , а в спектрах IVб-в $\nu = 1695$ см^{-1} . Вероятно, циклизация протекает через интермедиат типа III, который нам не удалось выделить, что объясняется, по-видимому, его малой устойчивостью.

И наконец, нами изучено взаимодействие 2-метил-3-(1,3-бутадиенил)-магнийхлорида с α,β -непредельными альдегидами, в частности с 3-метил-2-бутеналем (VII). Выяснено, что реакция протекает высоко-региоселективно и приводит к спирту VIII, который при перегонке над каталитическим количеством едкого кали циклизуется в 5-изобутенил-2,3-диметил-4,5-дигидрофуран (IX).



Окислением VIII пиридинийхлорхроматом получен соответствующий кетон X. Прототропия последнего приводит к образованию диена XI

(оцименон), который является основным компонентом масла *Tagetes minuta* [14, 15]. Так, при перегонке алленона X над каталитическими количествами едкого кали образуется исключительно *цис*-оцименон XI, при нагревании со щелочной окисью алюминия в бензоле—высоко-стереоселективно *цис*-XI, а с нейтральной окисью алюминия в бензоле—смесь геометрических изомеров XI в соотношении $\sim 1:1$. Отметим, что *цис*-оцименон сам является синтоном в синтезе душистых веществ [16].

Таким образом, исходя из β -алленовых спиртов, можно синтезировать труднодоступные алленоны, дигидрофураны и диеноны, которые далеко не всегда удается получить другими путями.

Структура синтезированных соединений установлена методами ПМР и ИК спектроскопии, а индивидуальность—по ГЖХ.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС), а в случае соединения IVв—на приборе «Bruker UW-250» (250 МГц), растворитель CDCl_3 (внутренний стандарт ТМС). ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе «ЛХМ-8МД-3», колонка 1,2 м×3 мм, 5% SE-30 на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, и на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» (6%) на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Колонка 1,2 м×2 мм. Газ-носитель—азот, скорость 20—30 мл/мин. Температура хроматографирования 120—150°.

Синтез β -кетоалленов IIа-д и X. К 0,02 моля пиридинийхлорхромата, суспензированного в 30 мл сухого хлористого метилена, при 20—25° прибавляют 0,01 моля β -алленового спирта Iа-д. Реакция протекает экзотермично и выпадает черный осадок восстановленного комплекса. Через 2,5—3 ч (хроматографический контроль) реакционную смесь фильтруют, осадок промывают хлористым метилом. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Получение *цис*-диенонов Va-г. 0,01 моля β -кетоаллена IIа-г и 0,001—0,0015 моля порошкообразного едкого кали в перегонной колбе под небольшим вакуумом (80-100мм) нагревают на водяной бане 10—20 мин и перегоняют (табл. 2).

Изомеризация IIв в присутствии щелочной окиси алюминия.

К 4,08 г (0,04 моля) щелочной окиси алюминия в 15 мл абс. бензола приливают 1,38 г (0,01 моля) IIв и кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, растворитель отгоняют, остаток перегоняют. Получают 1,12 г (81%) Vв. Т. кип. 49—50°/2 мм, n_D^{20} 4900.

Аналогичным образом изомеризуются алленовые кетоны IIа, б, г в *цис*-диеноны Va, б, г.

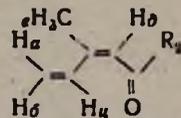
ИК и ПМР спектры идентичны соответствующим спектрам *цис*-изомера, приведенным в табл. 2. *транс*-Изомер (5—7%) по ПМР спектру характерен следующими константами $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$ -группы: $\delta=2,19$ м. д., $J=1,5$ Гц.

β -Кетоаллены Па-д и X

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
				С	Н	С	Н		
Па*	71	51–52/15	1,4615	76,16	9,31	76,36	9,09	3060, 1970, 860 (аллен), 1719 (C=O)	4,65 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 3,3 и 2,1), 2,97 т (2Н, CH ₂ , J 2,1), 2,11 с (3Н, COCH ₃), 1,69 т (3Н, =CCH ₃ , J 3,3)
Пб	87	65–67/15	1,4621	78,30	10,07	78,26	10,14	3065, 1978, 860 (аллен), 1715 (C=O)	4,63 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 3,1 и 2,1), 2,93 т (2Н, =CCH ₃ , J 2,1), 2,39 т (2Н, COCH ₂ CH ₃ , J 7,0), 1,68 т (3Н, =CCH ₃ , J 3,1), 1,55 м (2Н, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0,90 т (3Н' CH ₂ CH ₂ , J 7,2)
Пв	87	62–63,15	1,4600	78,42	9,97	78,26	10,14	3058, 1970, 860 (аллен), 1708 (C=O)	4,63 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 3,3–2,1), 3,02 т (2Н, CH ₂ , J 2,1), 2,68 септет [1Н, CH(CH ₃) ₂ , J 6,7], 1,68 т (3Н, =CCH ₃ , J 3,3), 1,07 д [6Н, CH(CH ₃) ₂ , J 6,7]
Пг	85	47–48/3	1,4600	78,73	10,64	78,95	10,53	3060, 1972, 855 (аллен), 1710 (C=O)	4,61 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 2,8 и 1,9), 2,96 т (2Н, =CCH ₂ CO, J 1,9), 1,6–2,7 м (3Н, CHCH ₃ , J 2,8), 1,64 т (3Н, =CCH ₃ , J 2,8), 0,91 д [6Н, CH ₃ -пропила, J 6,4]
Пд	85	100–101/2	1,5520	83,54	7,19	83,72	6,98	3090, 3070, 3040, 1970, 920, 980, 865, 755, 705 (аром. и аллен), 1680 (C=O)	7,3–8,2 м (5Н, C ₆ H ₅), 4,62 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 3,2 и 2,0), 3,52 т (2Н, CH ₂ , J 2,0), 1,70 т (3Н, =CCH ₃ , J 3,2)
X	84	65–66/2	1,4965	79,84	9,51	80,00	9,33	1950, 860 (аллен), 1682 (–CO–CH=), 1620 (–CO–CH=)	6,05 кв. кв (1Н, =CH, J 1,2), 4,55 кв. т (2Н. =CH ₂ , J 3,3 и 2,1), 2,87 т (2Н, CH ₂ , J 2,1), 2,08 д и 1,85 д [6Н, =C(CH ₃) ₂ , J 1,2], 1,65 т (3Н, =CCH ₃ , J 3,3)

* Соответствует лит. данным [17].

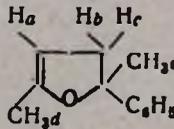
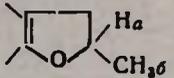
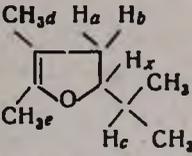
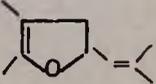
цис-Диеноны Va-г



Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм.к	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
				С	Н	С	Н		
Va*	75	64–65/20	1,4960	79,12	9,24	76,36	9,09	3095, 1620, 1575, 933, 725 (сопр. диен), 1675 (C=O)	7,73 д. д (1H, H _c , J 17,3 и 10,7), 6,04 м (1H, H _d), 5,59 м (1H, H _a , J _{ac} 17,3), 5,45 м (1H, H _b , J _{bc} 10,7), 2,13 с (3H, COCH ₃), 1,98 д (3H, CH _{3c} , J ~1,5)
Vб	87	72–73/13	1,4850	78,35	10,02	78,26	10,14	3100, 1620, 1580, 1010, 990, 932, 732 (сопр. диен), 1680 (C=O)	7,75 д. д (1H, H _c , J 17,3 и 10,5), 6,05 м (1H, H _d), 5,61 м (1H, H _a), 5,47 м (1H, H _b), 2,40 т (2H, COCH ₃ , J 7,2), 1,98 д (3H, =CCH ₃ , J 1,5), 1,58 м (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0,92 т (3H, CH ₂ CH ₃ , J 7,0)
Vв	88	68–70/13	1,4856	78,12	10,07	78,26	10,14	3095, 1620, 1575, 1010, 930, 730 (сопр. диен), 1675 (C=O)	7,73 д. д (1H, H _c , J 10,7 и 17,3), 6,06 м (1H, H _d), 5,55 м (1H, H _a , J 17,3 и 2,0), 5,37 м (1H, H _b , J 10,7), 2,54 септет [1H, CH(CH ₃) ₂ , J 6,7], 1,96 д (3H, CH _{3e} , J 1,5), 1,07 д (6H, CH(CH ₃) ₂ , J 6,7)
Vг	95	53–54/3	1,4860	78,50	10,28	78,95	10,53	3080, 1620, 1580, 998, 733 (сопр. диен), 1678 (C=O)	7,81 д. д (1H, H _c , J 10,9 и 18,0), 6,08 м (1H, H _d), 5,43–5,60 м (H _a и H _b), 2,18 м (2H, CH ₂), 1,97 д (3H, =CCH ₃ , J 1,5), 0,94 д (6H, CH(CH ₃) ₂ , J 6,7)

* Соответствует описанному в [18],

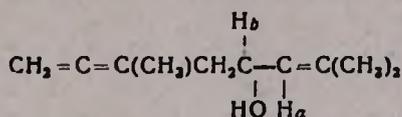
4.5-Дигидрофураны IVa-в и IX

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
				С	Н	С	Н		
 IVa	74	106-107/17	1,5252	82,39	8,11	82,76	8,05	3090, 3068, 3040, 1950, 1880, 1802, 1670, 1605, 1585, 1495, 770, 710, 1042	7,1-7,4 м (5H, C ₆ H ₅), 4,39 м (1H, H _a), 2,75 к. д (2H, H _b и H _c , J ₁ 2,0, J ₂ 0,6), 1,85 т. д (3H, Cг ₃ δ. J 2,0 и 1,0), 1,60 с (3H, CH ₃ e)
 IVб	78	90/680	1,4410	74,84	10,81	75,00	10,53	1695, 1055	4,47 д. д. к (1H, H _a , J 9,3; 8,2 и 8,2), 1,8-2,8 м (2H, CH ₃), 1,5-1,7 м (6H, =CCH ₃), 1,25 д (3H, CH ₃ σ, J 6,2)
 IVв	86	48-49/13	1,4435	77,43	11,17	77,14	11,43	1695, 1032, 910	4,37 д. д. д (1H, H _x , J 9,5; 8,3 и 6,2), 2,48 м (1H, H _a , J _{ax} =9,5, J _{ab} =14,2), 2,27 м (1H, H _b , J _{bx} =8,3, J _{bb} =14,2), 1,78 д. к. к (1H, H _c , J _{cx} =6,2, J _{Hc/CH3} 6,7), 1,69 м (3H, CH ₃ e), 1,58 м (3H, CH ₃ δ), 0,95 и 0,88 д (6H, CH ₃ изо- пропила, J 6,7)
 IX	81	73-74/11	1,4720	78,79	10,38	78,95	10,53	1695, 1665, 1050	5,3-4,7 (2H, CH и =CH), 2,8-1,9 м (2H, CH ₂), 1,75-1,55 м (12H, =CCH ₃)

цис-, транс-2,5-Диметил-4,6-гептадиен-3-оны (Vb). Аналогично предыдущему из 4,08 г (0,04 моля) нейтральной окиси алюминия (марки L5/40) и 1,38 г (0,01 моля) Пв получают 1,1 г (80%) смеси цис-, транс-диенонов Vb в соотношении ~1:1. Т. кип. смеси 72—73°/15 мм, n_D^{20} 1,4920. ПМР спектр, δ , м. д. транс-изомера (из смеси изомеров): 6,47 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17,3 и 10,7 Гц), 2,18 д (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$, J 1,5 Гц). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$. Остальные сигналы совпадают с сигналами цис-изомера, приведенными в табл. 2.

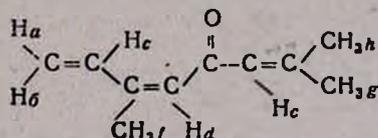
Синтез 4,5-дигидрофуранов IVa-в и IX. К 0,01 моля β -алленового Ia, в, е, или VIII прибавляют 0,001 моля порошкообразного едкого кали, нагревают на водяной бане 10—15 мин и перегоняют (табл. 3).

2,5-Диметил-2,6,7-октатриен-4-ол (VIII).



К 0,05 моля реагента Гриньяра VI, приготовленного по [1], при $-10\div 15^\circ$ прикапывают 4,2 г (0,05 моля) VII. Нагревают при 55—60° 1 ч, охлаждают до 0—5°, гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над MgSO_4 . Растворитель удаляют и перегоняют. Получают 4,7 г (62%) VIII. Т. кип. 67—68°/2 мм, n_D^{20} 1,4915, ПМР спектр, δ , м. д.: 5,15 д. кв. кв (1H, H_α , J 8,3 и 1,3 Гц), 4,58 кв. т (2H, $=\text{CH}_2$, J 2,9 Гц), 4,39 д. т (1H, H_δ , J 8,3 и 6,7 Гц), 2,50 ш (1H, OH), 2,08 м (2H, CH_2), 1,65—1,75 м (9H, $=\text{CCH}_3$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300—3450 (OH), 3060, 1970, 860 (аллен), 1672 ($\text{CH}=\text{C}$). Найдено %: C 78,72; H 10,34. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: H 78,95; H 10,53.

2,6-Диметил-2,5,7-октатриен-4-он (XI). Аналогично V из 1,5 г



(0,01 моля) X и 0,056 г (0,001 моля) едкого кали получают 1,29 г (86%) XI. Т. кип. 77—78°/2 мм, n_D^{20} 1,5340. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,80 д. д (1H, H_ϵ , J 10,7 и 17,3 Гц), 5,9—6,1 м (2H, H_α и H_δ), 5,52 и 5,37 м (2H, H_α и H_δ), 1,96 д (3H, CH_3 (f), J 1,3 Гц), 2,14 д [3H, CH_3 (g), J 1,2 Гц], 1,86 д [3H, CH_3 (h), J 1,2 Гц]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3070, 1660, 1615, 1570, 990, 930, 730 ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CHCOCH}=\text{C}$). Найдено %: C 79,77; H 9,45. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: C 80,00; H 9,33.

ՉԶԱԳԵՑԱՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХХII. ՑԻՍ-ԴԻԵՆՈՆՆԵՐ ԵՎ ԴԻԶԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼԵՐ՝ ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲՆՈՒԼՆԵՐԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Ա. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

β -Ալլենային սպիրտները հեշտ օքսիդանում են պիրիդինիումթլորբրոմատով, առաջացնելով β -կետոալիեններ: Վերջիններին պրոտոտրոպիան փոշի

կալիումի հիդրոքսիդի ներկայությամբ բերում է ցիս-դիենոնների, այդ թվում օքսիմենոնի և տագետոնի, իսկ ալյումինի օքսիդով բենզոլում՝ ցիս- և տրանս-դիենոնների: Առաջացող դիենային կետոնների E: Z հարաբերությունը կախված է օգտագործվող Al_2O_3 -ի բնույթից: Ցույց է տրված, որ β -ալենային սպիրտների ներմուծկուպյին ցիկլացումը բերում է դիհիդրոֆուրանների:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXII. *cis*-DIENONES AND DIHYDROFURAN DERIVATIVES ON THE BASIS OF ALLENIC CARBINOLS

S. A. VORSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. O. BADANIAN

β -Allenic alcohols are smoothly oxidized with pyridiniumchlorochromate forming β -ketoallenes. Their prototropy in the presence of powder KOH leads to *cis*-dienones, while with Al_2O_3 in benzene gives a mixture of *cis*- and *trans*-dienones. The E:Z ratio of the dienones formed depends on the nature of the Al_2O_3 used. It was demonstrated that the intramolecular cyclization of β -allenic alcohols leads to the formation of dihydrofurans.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. А. Ворсканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 167 (1983).
2. E. J. Correy, J. W. Sugges, Tetrah. Lett., 1975, 2647.
3. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Ж. А. Чобанян, Авт свид. СССР № 7035221 (1979); Бюлл. изобр № 46 (1979).
4. G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria, Synthesis, 1982, 245.
5. G. Saucy, R. Morbet, Helv. Chim. Acta, 50, 1158 (1967).
6. Н. И. Захарова, Т. М. Филипова, А. Р. Беккер, М. А. Миропольская, Г. И. Самохвалов, ЖОрХ, 7, 1413 (1978).
7. P. Telsseire, B. Corbier, Recherches, 17, 5 (1969); РЖХ, 1969, 23Ж563.
8. J. Wolfhugel, A. Maujean, J. Chuuche, Tetrah. Lett., 1973, 1635.
9. T. Sadao, M. Toshihida, T. Akira, J. Org. Chem., 47, 4478 (1982).
10. T. Sadao, W. Toshihida, T. Akira, Tetrah. Lett., 1982, 209.
11. L.-I. Olason, A. Claesson, Synthesis, 1979, 743.
12. J. Grimaldi, A. Cormons, Compt. rend., C289, 373 (1979).
13. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1982, 19.
14. C. F. Carbers, E. Scott, Tetrah. Lett., 1976, 1625.
15. G. Rousseau, J. Drouin, Tetrah., 13, 2307 (1983).
16. J. Kane Bernard, Von Genk Richard A., Пат. США № 3932539 (1976); РЖХ, 1976, 19Р484П.
17. M. Bertrand, S. Maurice, Compt. rend., C262, 1603 (1966).
18. Г. Г. Меликян, К. А. Атанесян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 19, 456 (1983).