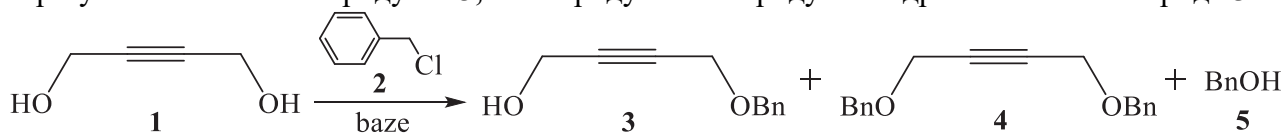


ПОЛУЧЕНИЕ 4-(БЕНЗИЛОКСИ)БУТ-2-ИН-1-ОЛА

Одной из самых сложных задач органического синтеза является трансформация одной из нескольких эквивалентных по реакционной способности функциональных групп. Наиболее распространённый выход из этой ситуации – варьирование условий проведения реакции.

Целью данной работы было осуществление защиты одной гидроксильной группы в бутиндиоле **1**. В качестве защиты было решено использовать бензильную группу. Данный выбор обусловлен устойчивостью бензиловых эфиров по отношению к разнообразным реагентам как в кислой, так и в щелочной среде. Достаточно подробный обзор литературных данных по бензилированию диолов представлен в диссертации [1]. После проведения анализа литературы мы пришли к выводу, что при проведении реакции диола **1** с бензилхлоридом **2** образуется смесь моно-продукта **3**, бис-продукта **4** и продукта гидролиза бензилхлорида **5**.



Стоит отметить, что бутиндиол **1** растворяется в ограниченном круге растворителей: вода, ДМСО, диоксан, ТГФ. Проведение реакции в гомогенных (смесь ДМСО:вода) и гетерогенных условиях при комнатной или повышенной температуре не позволяло добиться удовлетворительного соотношения продуктов реакции даже при медленном добавлении бензилхлорида. Стоит отметить, что при использовании диоксана и добавки краун-эфира образовывался липкий осадок и перемешивание реакционной смеси становилось невозможным, что приводило к низкой конверсии **2** даже при длительном выдерживании реакционной смеси (таблица, пример б).

Таблица – Оптимизация условий получения 4-(бензилокси)бут-2-ин-1-ола

№	Растворитель (соотношение V/V)	Основание	Добавка	t, °C	Степень конверсии BnCl 2 , %	Соотношение продуктов		
						3	4	5
1	ДМСО:вода (20:1)	КОН	–	20	100	1	0,7	0,16
2	Диоксан:ДМСО (1:1)	КОН	18-краун-6	20	100	1	0,9	–
3	Диоксан:ДМСО (1:1)	NaOH	–	20	100	1	1	–
4	Диоксан:ДМСО (1:1)	NaOH	–	50	100	1	1,8	–
5	Диоксан:ДМСО (1:1)	NaOH	–	5–10	89	1	0,6	–
6	Диоксан	NaOH	18-краун-6	5–10	20	1	1	0,01
7	Диоксан:ДМСО (1:1)	NaOH	18-краун-6	5–10	95	1	0,05	–

Наилучший результат был достигнут при проведении реакции в смеси диоксан:ДМСО с применением NaOH и добавки 18-краун-6 при температуре 5–10°C. При этом не наблюдался гидролиз бензилхлорида, а образование бис-продукта **4** минимизировано. Выход целевого спирта **3** составил 60%. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Angell V.L. Monoalkylation of 1,2-diols and design and synthesis of first aid smart fabrics: thesis Ms. S. / V.L. Angell – Boston College, 2012. – 125 p.