

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.364

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
 СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ  
 АЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. К. ПИРЕНЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 VII 1968

Показано, что третичные ацетиленовые карбинолы I алкилируются хлористым или бромистым аллилом и 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в атмосфере азота, образуя соответствующие аллилэтинилкарбинолы III—VIII. Изучены некоторые превращения аллилэтинилкарбинолов.

Табл. 5, библиограф. ссылки 5.

В патентной литературе описан метод получения аллилацетиленовых соединений алкенированием монозамещенных ацетиленов аллилгалогенидами в присутствии хлористой меди [1, 2]. Исследуя эту реакцию, мы нашли, что третичные ацетиленовые карбинолы I вступают в реакцию с хлористым или бромистым аллилами и 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в атмосфере азота при 40—50°, образуя соответствующие аллилэтинилкарбинолы III—VIII.

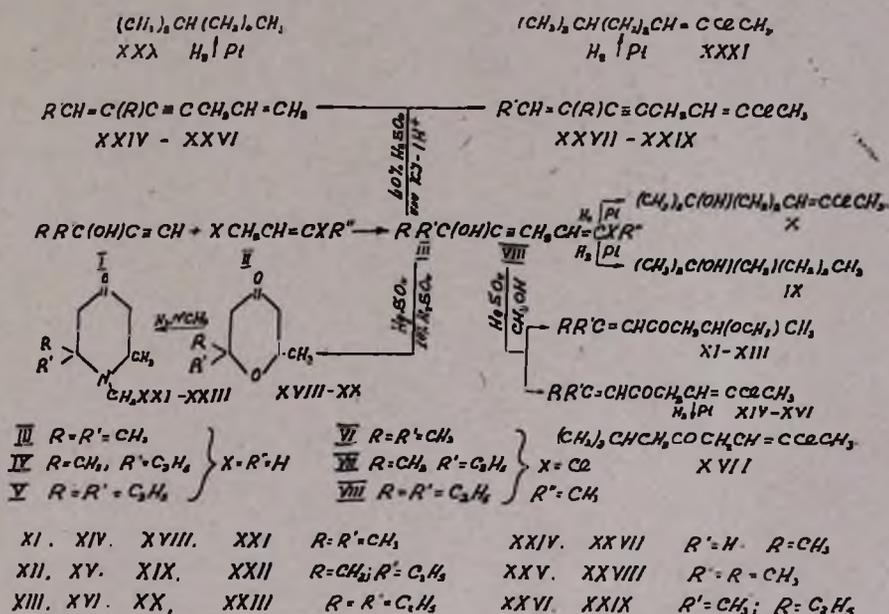
Строение карбинолов установлено спектральным анализом и гидрированием с Pt-катализатором карбинола III в известный насыщенный карбинол IX [3]. В ИК спектрах карбинолов найдены частоты, характерные для тройной связи (2235  $см^{-1}$ ), винильной (3090, 1645, 912, 987  $см^{-1}$ ) и гидроксильной (3300—3410  $см^{-1}$ ) групп.

В соединении VI гидрированию с Pt-катализатором в этаноле подвергается только тройная связь и получается ненасыщенный хлороспирт X, строение которого подтверждено спектральным анализом: в ИК спектре соединения найдены частоты, характерные для гидроксильной группы (3250—3450  $см^{-1}$ ) и двойной связи (1660  $см^{-1}$ ).

Аллилэтинилкарбинолы III—V подвергнуты изомеризации в присутствии серноокислой ртути в среде сухого метанола при 30—35°. Получены соответствующие метоксикетоны XI—XIII. Последние получены также в 90%-ном метаноле при 60° в присутствии серноокислой ртути и следов серной кислоты. Строение кетонов доказано спектральным анализом и химическим путем на примере метоксикетона XI. При окис-

лении последнего перманганатом калия получены метилэтилкетон и  $\beta$ -метоксимасяная кислота. В ИК спектрах соединений XI—XIII обнаружены частоты, характерные для сопряженной карбонильной группы ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ), двойной связи ( $1615 \text{ см}^{-1}$ ) и эфирной группировки ( $1090\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ).

Изомеризация хлоркарбинолов VI—VIII в тех же условиях приводит к образованию дивинилхлоркетонов XIV—XVI. Гидрированием хлоркетона XIV получен ненасыщенный хлоркетон XVII. В ИК спектрах соединений XIV—XVI найдены частоты, характерные для сопряженной двойной связи ( $1615 \text{ см}^{-1}$ ), сопряженной карбонильной группы ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ) и нес сопряженной двойной связи ( $1660 \text{ см}^{-1}$ ).



Аллилэтинилкарбинолы III—V далее подвергнуты циклогидратации 10%-ной серной кислотой в присутствии сернокислой ртути; получены соответствующие 2,2-диалкил-6-метилтетрагидропиран-4-оны (XVIII—XX). Последние, аналогично другим тетрагидропиран-4-онам [4], при взаимодействии с 25%-ным водным метиламином образуют N-метил-2,2-диалкил-6-метил-4-пиперидоны (XXI—XXIII).

Аллилэтинилхлоркарбинолы VI—VIII не циклизуются в вышеприведенных условиях. В присутствии 40%-ной серной кислоты или катионита КУ-1 в  $\text{H}^+$  форме карбинолы III—VIII легко дегидратируются и образуют соответствующие аллилвинилацетиленовые соединения XXIV—XXIX. Гидрирование соединений XXIV и XXVII с Pt-катализатором приводит к образованию известного насыщенного углеводорода. XXX и ненасыщенного хлорида XXXI.

В ИК спектрах соединений XXIV—XXIX найдены, частоты характерные для сопряженной двойной связи ( $1610\text{ см}^{-1}$ ), несопряженной винильной группы ( $3090, 1640, 915, 995\text{ см}^{-1}$ ) и тройной связи ( $2230\text{ см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

*Аллилэтинилкарбинолы III—VIII.* Смесь 200 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония и 0,5 моля однохлористой меди при перемешивании и непрерывном пропускании тока азота нагревают до  $45-50^\circ$  и по каплям добавляют 0,5 моля карбинола и эквивалентное количество 40%-ного раствора гидроокиси натрия в течение часа. Затем по каплям добавляют 0,5 моля хлористого или бромистого аллила или 1,3-дихлорбутена-2 и перемешивание продолжают еще 10 часов, не прекращая тока азота. По окончании реакции смесь подкисляют 10%-ной соляной кислотой до  $\text{pH} = 1$ , масляный слой отделяют, нейтрализуют поташом, промывают водой и насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Некоторые константы и данные анализа полученных карбинолов приведены в таблице 1.

*Изомеризация аллилэтинилкарбинолов III—VIII.* а) Смесь (0,2 моля) карбинола в 5-кратном объеме сухого метанола и 2 г сернокислой ртути перемешивают при  $30-35^\circ$  в течение 15—20 часов. По окончании реакции смесь фильтруют, удаляют метанол в вакууме водоструйного насоса, остаток нейтрализуют поташом, промывают водой, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

б) Опыт проводят в 40 мл 90%-ного метанола в присутствии 1 г сернокислой ртути и следов серной кислоты при  $50-60^\circ$  в течение 5—6 часов. Обработка реакционной смеси проводилась по вышеописанному. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных метоксивинилкетонов XI—XIII и хлорвинилкетонов XIV—XVI приведены в таблице 2.

*Циклогидратация аллилэтинилкарбинолов XVIII—XX.* Смесь 0,2 моля карбинола в 100 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути нагревают при  $70-75^\circ$  в течение 6 часов. Органический слой отделяют, фильтруют, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных пиранонов приведены в таблице 3.

*Пиперидоны XXI—XXIII.* Смесь 0,057 моля пиранона и 20 мл 25%-ного водного раствора метиламина нагревают в запаянной ампуле при  $80-85^\circ$  в течение 10—15 часов. Избыток этиламина отгоняют на водяной бане при  $50^\circ$  в вакууме, раствор подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нейтральный продукт экстрагируют эфи-

ром. Органические основания тщательно высаливают поташом, экстрагируют эфиром и высушивают сернистым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных пиперидонов приведены в таблице 4.

*Дегидратация аллилэтинилкарбинолов III—VIII.* В колбу помещают смесь 0,1 моля карбинола, 20 мл 40%-ной серной кислоты или 10 г сухого катионита КУ-1 в  $H^+$  форме, перемешивают при 80—85° в течение 6—8 часов; затем отделяют масляный слой, нейтрализуют поташом, промывают водой, экстрагируют эфиром и сушат сернистым магнием. После удаления эфира, остаток перегоняют в вакууме. Некоторые константы полученных диенинов XXIV—XXVI и диениновых хлоридов XXVII—XXIX приведены в таблице 5.

*Гидрирование карбинолов III и VII, кетона XIV, диенина XXIV и диенинового хлорида XXVII.* Гидрирование проводилось с Pt-катализатором в этаноле при комнатной температуре. Из 4 г 2-метилгептен-6-ин-3-ола-2 (III) получено 3 г (71,5%) 2-метилгептанола-2 (IX); т. кип. 60—61° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4300 [3].

Из 3 г 2-метил-7-хлороктен-6-ин-3-ола-2 (VII) получено 2,2 г (71,9%) 2-метил-7-хлороктен-6-ола-2 (X); т. кип. 55—56° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4650. Найдено %: С 61,12; Н 9,88; Cl 20,01.  $C_9H_{17}ClO$ . Вычислено %: С 61,19, Н 9,63; Cl 20,11.

Из 1,5 г 2-хлороктадиен-2,6-она-5 (XIV) получено 1,1 г (72,4%) 2-хлороктен-2-она-5 (XVII); т. кип. 49—50° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4430. Найдено %: Cl 20,10.  $C_8H_{15}ClO$ . Вычислено %: Cl 20,34.

Из 2,1 г 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 (XXIV) получено 1,7 г (74,5%) 2-метилгептана (XXX); т. кип. 112° при 680 мм;  $n_D^{20}$  1,4000 [3]. Из 1,5 г 2-метил-7-хлороктадиен-1,6-ина-3 (XXVII) получено 1,2 г (76,9%) 2-метил-7-хлороктена-6 (XXXI); т. кип. 48—49° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4750. Найдено %: Cl 22,00.  $C_8H_{17}Cl$ . Вычислено %: Cl 22,11.

*Окисление 3-метил-7-метоксиоктен-3-она-5 (XI).* Смесь 8 г метоксикетона XI и 200 мл воды при интенсивном перемешивании охлаждалась до 5°. Затем порциями в течение 5 часов добавляли 14,85 г порошкообразного перманганата калия. На следующий день после 3-часового перемешивания смесь отфильтровали, фильтрат промыли несколько раз горячей водой и экстрагировали эфиром. Из нейтральных продуктов выделен метилэтилкетон; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 114° [3]. Водный раствор солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха, подкислен соляной кислотой, тщательно экстрагирован эфиром и высушен сернистым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2,8 г  $\beta$ -метоксимасляной кислоты; т. кип. 90—92° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4230 [5]. Молекулярный вес по титрации 120,2.  $C_7H_{10}O_3$ . Вычислено 118.

Таблица 1

## Аллилэтинилкарбинолы III—VIII

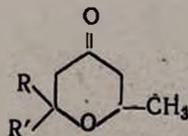
| Карбинолы | Молекулярная формула                | Выход |      | Т. кип., °С/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | Анализ, % |       |       |           |       |       |
|-----------|-------------------------------------|-------|------|----------------|------------|------------|-----------------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|           |                                     | г     | %    |                |            |            | найдено         | вычислено | найдено   |       |       | вычислено |       |       |
|           |                                     |       |      |                |            |            |                 |           | С         | Н     | Cl    | С         | Н     | Cl    |
| III       | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O    | 41,0  | 66,4 | 67—68/12       | 1,4620     | 0,8866     | 38,45           | 38,20     | 77,56     | 9,41  | —     | 77,42     | 9,67  | —     |
| IV        | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O    | 43,0  | 62,3 | 83—84/12       | 1,4640     | 0,8897     | 42,80           | 42,82     | 77,91     | 10,34 | —     | 78,26     | 10,14 | —     |
| V         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O   | 40,0  | 52,6 | 88—89/12       | 1,4670     | 0,8935     | 47,32           | 47,44     | 78,45     | 10,81 | —     | 78,94     | 10,52 | —     |
| VI        | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClO  | 58,5  | 67,8 | 77—78/2        | 1,4870     | 1,0475     | 47,62           | 47,68     | 62,25     | 7,21  | 20,90 | 62,61     | 7,53  | 20,58 |
| VII       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClO | 49,0  | 52,5 | 85—86/2        | 1,4860     | 1,0059     | 52,90           | 52,30     | 64,00     | 8,20  | 19,40 | 64,34     | 8,04  | 19,03 |
| VIII      | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO | 60,5  | 60,4 | 98—99/2        | 1,4880     | 1,0127     | 56,41           | 56,92     | 66,19     | 8,62  | 18,09 | 65,83     | 8,47  | 17,70 |

Таблица 2

## Метоксивинилкетоны XI—XIII и дивинилхлоркетоны XIV—XVI

| Кетоны | Способ получения | Кол-во исход. карбинола, г | Молекулярная формула кетона                    | Выход |       | Т. кип., °С/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | Анализ, % |       |       |           |       |       |
|--------|------------------|----------------------------|--|-------|-------|----------------|------------|------------|-----------------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|        |                  |                            |  | г     | %     |                |            |            | найдено         | вычислено | найдено   |       |       | вычислено |       |       |
|        |                  |                            |  |       |       |                |            |            |                 |           | С         | Н     | Cl    | С         | Н     | Cl    |
| XI     | а                | 24,8                       | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 15,6  | 50,0  | 84—85/12       | 1,4570     | 0,9151     | 45,76           | 44,95     | 69,29     | 10,54 | —     | 69,23     | 10,25 | —     |
| XI     | б                | 10,0                       | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> H <sub>2</sub>  | 6,2   | 49,3  | 83—84/12       | 1,4565     | 0,9150     | 45,70           | 44,95     | 69,38     | 10,40 | —     | 69,23     | 10,25 | —     |
| XII    | а                | 6,0                        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 4,6   | 62,16 | 97—98/12       | 1,4580     | 0,9207     | 50,28           | 49,57     | 70,31     | 10,93 | —     | 70,58     | 10,58 | —     |
| XII    | б                | 8,0                        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 5,6   | 56,75 | 98—99/12       | 1,4570     | 0,9205     | 50,20           | 49,57     | 70,65     | 10,72 | —     | 70,58     | 10,58 | —     |
| XIII   | а                | 10,0                       | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 7,2   | 59,5  | 107—108/12     | 1,4600     | 0,9204     | 54,73           | 54,18     | 71,69     | 10,87 | —     | 71,72     | 10,86 | —     |
| XIII   | б                | 7,0                        | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 5,1   | 60,2  | 108—109/12     | 1,4590     | 0,9200     | 54,70           | 54,18     | 71,85     | 10,90 | —     | 71,72     | 10,86 | —     |
| XIV    | а                | 20,0                       | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClO             | 11,5  | 57,5  | 72—73/3        | 1,4710     | —          | —               | —         | 62,45     | 7,67  | 20,31 | 62,60     | 7,53  | 20,58 |
| XV     | а                | 9,0                        | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClO            | 5,1   | 56,6  | 81—83/3        | 1,4790     | —          | —               | —         | 64,05     | 7,95  | 19,30 | 64,34     | 8,04  | 19,03 |
| XVI    | а                | 4,0                        | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO            | 1,7   | 42,5  | 88—89/2        | 1,4810     | —          | —               | —         | 65,81     | 8,77  | 17,91 | 65,83     | 8,47  | 17,70 |

Таблица 3



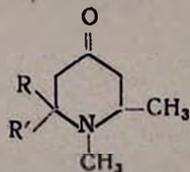
| R                             | R <sub>1</sub>                | Кол-во<br>исход. кар-<br>бинола, z | Молекулярная<br>формула                             | В ы х о д |       | Т. кип.,<br>°С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |                | А н а л и з, % |       |           |       |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|-----------|-------|-------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|-----------|-------|
|                               |                               |                                    |   | z         | %     |                   |                              |                              | найдено         | вычис-<br>лено | найдено        |       | вычислено |       |
|                               |                               |                                    |   |           |       |                   |                              |                              |                 |                | С              | Н     | С         | Н     |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 24,8                               | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> XVIII | 21,0      | 73,94 | 67—68/12          | 1,4480                       | 0,9511                       | 39,96           | 39,10          | 67,41          | 9,55  | 67,61     | 9,86  |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6,0                                | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> XIX   | 3,8       | 56,04 | 81—82/12          | 1,4490                       | 0,9359                       | 44,33           | 44,58          | 69,20          | 10,08 | 69,23     | 10,25 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 4,0                                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> XX   | 2,5       | 56,15 | 94—95/15          | 1,4470                       | 0,9290                       | 48,88           | 47,83          | 70,29          | 10,68 | 70,50     | 10,59 |

XVIII) 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 154—155° (из этанола). Найдено %: N 17,04. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 17,39.

XIX) 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 112—113° (из этанола). Найдено %: N 17,00. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 16,66.

XX) Не образует 2,4-динитрофенилгидразона.

Таблица 4



| R                             | R <sub>1</sub>                | Кол-во исходн. пирана, z | Молекулярная формула               | Выход |       | Т. кип., °C/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Т. пл. пикрата (из этанола), °C | Молекулярная формула пикрата                                  | Анализ пикрата на N, % |           |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------|-------|----------------|------------------------------|---------------------------------|---|------------------------|-----------|
|                               |                               |                          |                                    | z     | %     |                |                              |                                 |   | найдено                | вычислено |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 7,1                      | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO  | 4,7   | 60,64 | 79—80/12       | 1,4460                       | 159—160                         | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> | 14,20                  | 14,58     |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3,0                      | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO | 1,8   | 55,38 | 86—87/12       | 1,4500                       | 155—156                         | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> | 14,11                  | 14,07     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6,0                      | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO | 3,4   | 52,64 | 97—99/10       | 1,4540                       | 125—126                         | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> | 13,45                  | 13,59     |

Таблица 5

## Диениновые углеводороды XXIV—XXVI и хлориды XXVII—XXIX

| Диенилы | Кол-во исходн. карбинола, z | Молекулярная формула               | Выход |      | Т. кип., °C/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Анализ, % |       |       |           |       |       |
|---------|-----------------------------|------------------------------------|-------|------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|         |                             |                                    | z     | %    |                |                              |                              | найдено         | вычислено | найдено   |       |       | вычислено |       |       |
|         |                             |                                    |       |      |                |                              |                              |                 |           | C         | H     | Cl    | C         | H     | Cl    |
| XXIV    | 12,4                        | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>     | 6,2   | 58,5 | 40—41/12       | 1,4730                       | 0,8098                       | 36,50           | 36,21     | 89,10     | 9,80  | —     | 90,56     | 9,44  | —     |
| XXV     | 6,9                         | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>     | 4,2   | 60,8 | 60—61/12       | 1,4770                       | 0,8215                       | 41,32           | 40,83     | 89,00     | 9,80  | —     | 90,00     | 10,00 | —     |
| XXVI    | 7,6                         | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>    | 5,1   | 67,1 | 65—66/12       | 1,4790                       | 0,8733                       | 43,64           | 45,44     | 89,43     | 10,18 | —     | 89,56     | 10,44 | —     |
| XXVII   | 8,0                         | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl  | 5,0   | 69,8 | 63—64/2        | 1,4970                       | 1,0011                       | 45,15           | 43,96     | —         | —     | 22,60 | —         | —     | 22,90 |
| XXVIII  | 6,0                         | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl | 4,0   | 73,8 | 76—77/2        | 1,4985                       | 1,0215                       | 48,41           | 50,31     | 70,79     | 7,34  | 20,90 | 71,22     | 7,71  | 21,06 |
| XXIX    | 8,0                         | C <sub>11</sub> C <sub>15</sub> Cl | 5,7   | 78,3 | 84—85/2        | 1,5000                       | 1,0110                       | 53,06           | 54,93     | 72,07     | 8,73  | 19,20 | 72,31     | 8,22  | 19,46 |

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԼԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆԲԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԿԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ երրորդային ացետիլինային կարբինոլինները միարժեք պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի հետ ջրային միջավայրում, ազոտի հոսանքում ալիլքլորիդի կամ ալիլբրոմիդի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հետ առաջացնում են համապատասխան (III—VIII) ալիլէթինիլկարբինոլիներ, վերջիններս չոր մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ իզոմերանում են (XI—XIII) մեթօքսիլինիլկետոններ և (XIV—XVI) դիվինիլքլորկետոնների: (III—V) ալիլէթինիլկարբինոլինների ցիկլոհիդրատացումը հանգեցնում է (XVIII—XX) տետրահիդրոպիրանների, որոնք ջրային մեթիլամինի հետ փոխազդելիս սուաջացնում են համապատասխան (XXI—XXIII) պիպերիդոնները: Նշված բոլոր ալիլէթինիլկարբինոլինները ենթարկվում են դեհիդրատացման. ստացված են (XXIV—XXVI) դիենիններն ու (XXVII—XXIX) քլորդիենինները:

Նշված միացություններից մի քանիսը ենթարկված են հիդրման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. № 775,723, 29 V 1957 [С. А., 51, 16511 (1957)].
2. Пат. ФРГ № 1007767, 17, 19, 57 [Реф. ж. хим. № 22, 74854 (1958)].
3. J. Heilbron, H. M. Bunbury, Dictionary of organic compounds. P. 719, 718, 697 (1946) London.
4. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, ЖОХ, 23, 1990 (1953). С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, 17, 436 (1964).
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953 (1954). С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по общей химии, т. II, 963 (1963), изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1953.