molecular complexes with bromine and iodine, independent of the alkylation degree of the ammonium nitrogen (tertiary or quaternary). The anions formed in the latter complexes are also coordinated with the double bond in the common group, thus rendering the complexes especially stable.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян,* Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 493 (1965).
2. *А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. *А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
4. *Л. В. Коноваленко, О. С. Коноваленко, Н. И. Лобанов,* ЖНХ, 19, 89 (1974); *G. C. Hayward, P. I. Handro,* Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1967).
5. *К. Накамото,* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 159.
6. *П. Эндрюс, Л. Кифер,* Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 50.
7. *О. В. Свердлова,* Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 301—309 (1984 г.)

УДК 547.724

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 3-МЕТИЛ-3-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОФУРАНА

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IV 1983

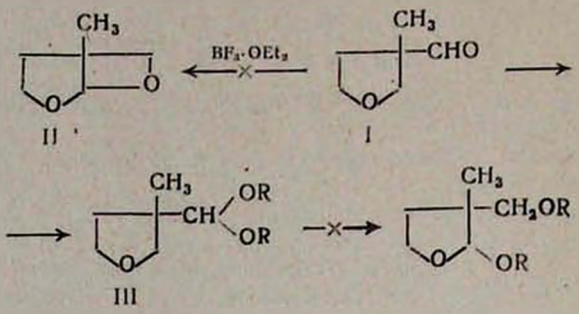
Исходя из 3-метил-3-формилтетрагидрофурана синтезирован ряд ацеталей, диоксоланов, вторичных спиртов и ацилаль.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок 4.

Недавно нами была осуществлена рециклизация 3,4-дигидрокси-4-метилтетрагидропирана в 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (I) [1], который как функционализированный изопреноидный синтон может быть использован для введения C_5-фрагмента в различные молекулы. Наряду с этим интересно было выяснить, насколько альдегид I поведет себя аналогично его изомеру—2-метил-3-формилтетрагидрофурану, который под влиянием кислот исключительно легко с количественным выходом превращается в бициклический продукт [2]. По аналогии следовало ожидать образования продуктов превращения 1-метилбицикло[2, 3, 0]-4,6-диоксагептана (II), а не альдегида I.

Исследования показали, что 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (спектр ПМР, рис. и табл. 1) в условиях [2], так же как в условиях получения ацеталей (в том числе циклических), изомеризации не подвергается: в первом случае возвращается 85% исходного альдегида и образу-

ется 15% высококипящего продукта (не идентифицированного нами), а во втором—наблюдается лишь некоторое увеличение (до 20—25%) доли последнего. Без изомеризации идет также реакция с уксусным ангидридом.



III, а. R = CH_3; б. R = C_3H_7; в. R = C_4H_9; г. R = *изо*-C_4H_9; д. R + R = $(CH_2)_2$; е. R + R = $CH_2CH_2C(CH_3)_2$; ж. R + R = $CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2$; з. R = $COCH_3$

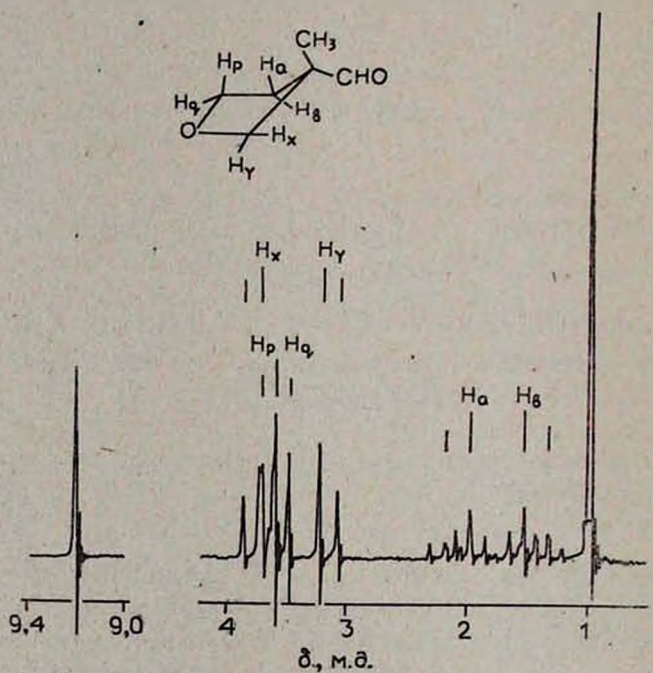
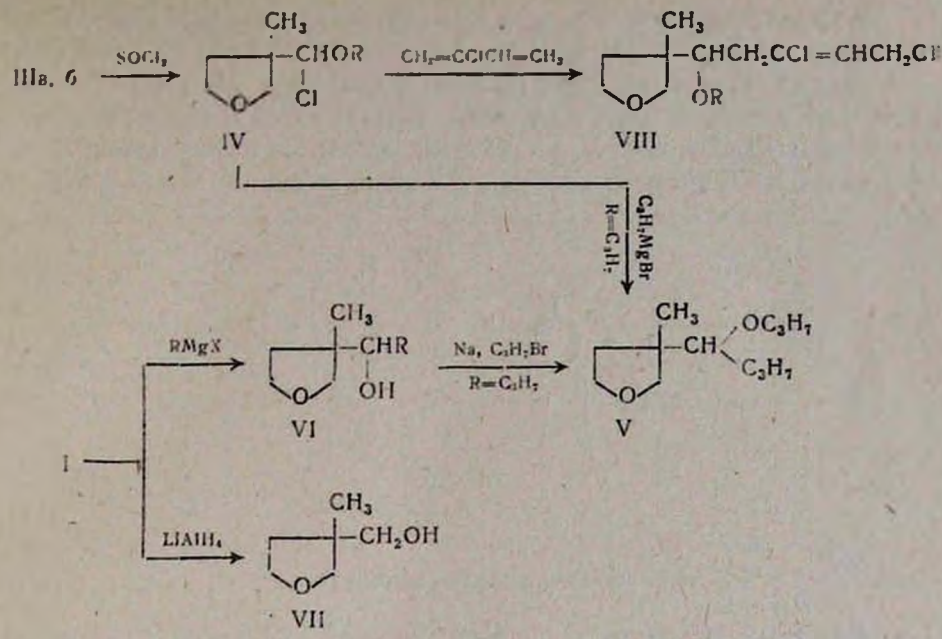


Рис.

В присутствии кислотных катализаторов ацетали III, согласно спектрам ПМР, изомеризации не подвергаются. Подтверждением этому служит также тот факт, что при гидролизе соединения IIIб выделяется альдегид с выходом 85%, образующий динитрофенилгидразон, идентичный полученному из исходного альдегида. При действии на ацетали IIIа, б хлористым тионилом образуются α-хлорэфиры IVа, б с высокими выходами.



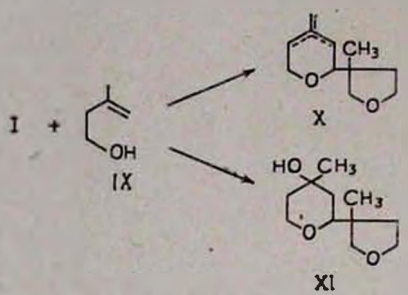
VI, R: а. CH_3; б. C_2H_5; в. C_3H_7; г. *изо*-C_3H_7; д. C_4H_9; е. *изо*-C_4H_9; ж. C_5H_{11}; з. *изо*-C_5H_{11}; и. C_6H_5; IV, VIII, R: а. CH_3; б. C_2H_7.

Строение синтезированных хлорэфиров подтверждено данными ПМР, приведенными в табл. 1. Наличие в молекуле α-хлорэфиров IV двух асимметрических центров и двух диастереомерных форм также подтверждается спектрами ПМР. Хлорэфиры IV обладают пониженной реакционной способностью: при взаимодействии с хлоропреном даже в достаточно жестких условиях (без растворителя, количество катализатора до 7%) выход продуктов VIII не превышает 50%. Наблюдаемые в спектре ПМР соединения VIIIа два синглетных сигнала при δ=3,40 и 3,42 *м. д.* (OCH_3) приблизительно равной интенсивности и два триплета при δ=5,85 и 5,90 *м. д.* в соотношении ~5 : 1 свидетельствуют о наличии двух диастереоизомеров и двух стереоизомеров (табл. 1).

Для подтверждения строения синтезированных α-хлорэфиров осуществили также реакцию IVв с пропилмагнийбромидом, приведшую к 3-метил-3-(1-пропокси-1-бутил)тетрагидрофурану Vв. Это же соединение V (ГЖХ) получили встречным синтезом из (3-метил-3-тетрагидрофуранил)пропилкарбинола VIв и пропилмагнийбромида по Вильямсону. Помимо VIв, был синтезирован ряд карбинолов VIа-и взаимодействием альдегида I с реактивами Гриньяра. При этом выяснилось, что наряду с нормальными продуктами реакции—вторичными спиртами—образуется и продукт восстановления исходного альдегида I—3-метил-3-оксиметилтетрагидрофуран (VII). Соотношение полученных карбинолов VI и VII и некоторые их характеристики приведены в табл. 3.

Спирт VII получили также восстановлением альдегида I алюмогидридом лития. Поскольку спектры ПМР карбинолов VIа-и оказались очень сложными (отчасти в связи с наличием двух диастереоизомеров), в табл. приведены данные только для соединения VIи.

В продолжение работ по циклоалкилированию аллилкарбинолов альдегидами и кетонами [3] альдегид I вводили в реакцию с металлилкарбинолом IX. При проведении реакции в бензоле в присутствии *п*-толуолсульфокислоты с удалением воды образуется 85% изомерной смеси ди- и тетрагидропиранов X, а в условиях получения тетрагидропиранолов [4] получено 19% смеси *цис-транс*-изомеров пиранола XI и 20% смеси X.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС).

Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли на колонке (1=2 *м*, 3 *м*) с 5% SE-30 (10% ПЭГ) на хроматоне N—AW—HMDS; скорость газа-носителя (гелий) 40—60 *мл/мин*, температура 100—200°.

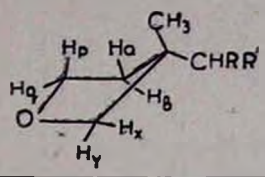
Получение соединений IIIа-и. а. В аппарат Сокслета, снабженный патроном с безводным сульфатом меди, помещают 11,4 *г* (0,1 моля) 3-метил-3-формилтетрагидрофурана, 0,2 моля спирта или 0,1 моля диола, 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты, 20 *мл* бензола и кипятят 10—12 *ч*. Удаляют бензол, остаток разгоняют в вакууме. Выходы и некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

б. При таком же соотношении реагентов берут 2 *мл* $BF_3 \cdot OEt_2$, наблюдается сильная экзотермичная реакция. После ее завершения кипятят реакционную смесь еще 2 *ч*, затем связывают катализатор 2 *мл* NEt_3, отфильтровывают, отгоняют бензол и перегоняют в вакууме.

Получение хлорэфиров IV а, б. К смеси 7,4 *г* (0,062 моля) хлористого тионила и 0,01 *мл* пиридина при перемешивании прибавляют по каплям 0,062 моля ацеталя IIIа или IIIб. Перемешивают 3 *ч* при 40°, после чего производят перегонку в вакууме. Для хлорэфира IVа выход 78%, т. кип. 81—82°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4603, d_4^{20} 1,1115. Найдено %: C 51,1; H 8,1; Cl 21,5. $C_7H_{13}ClO$, Вычислено %: C 51,1; H 7,9; Cl 21,6. Хлорэфир IVб: выход 82%, т. кип. 124—126°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4495, d_4^{20} 1,0422. Найдено %: C 56,2; H 8,6; Cl 18,2. $C_9H_{17}ClO_2$, Вычислено %: C 56,1; H 8,8; Cl 18,4.

Получение аддуктов VIII а, б. К смеси 0,087 моля хлорэфира IVа, б и 1 *г* хлористого цинка при перемешивании прибавляют по каплям 7,7 *г* (0,087 моля) хлоропрена. Реакционную смесь перемешивают при 40° 15 *ч*. Обрабатывают поташом, экстрагируют эфиром, высушивают суль-

Параметры спектров ПМР производных тетрагидрофурана



Соединение	δ, м. д., J, Гц					
	CH_3	CH	H_a, H_b	H_p, H_q	H_x, H_y	R, R′
1	2	3	4	5	6	7
IIIа	1,05 с	4,07 с	1,41 и 1,86 J_{ab}=12,4 J_{ap} = J_{aq} = 6,5 J_{bp} = J_{bq} = 7,7	3,67 д. д	3,28 и 3,64 J_{xy}=8,4	3,48 с
IIIб	1,06 с	4,21 с	1,2÷2,2 м J_{ap} = J_{aq} = 7,2 J_{bp} = J_{bq} = 7,2	3,75 т	3,29 и 3,68 J_{xy}=8,7	0,94 м (CH_3) 3,46 т (OCH_2) ~1,5 м (CH_2)
IIIв	1,05 с	4,17 с	~1,4 и 1,91 J_{ab}=12,1 J_{ap} = J_{aq} = 7,6 J_{bp} = J_{bq} = 6,9	3,72 д. д	3,27 и 3,60 J_{xy}=7,4	0,92 м (CH_3) 1,2÷1,7 (CH_2CH_2*) 3,60 т (OCH_2)
IIIд	1,04 с	4,65 с	1,52 и 1,95 J_{ab}=12,2 J_{ap} = J_{aq} = 6,4 J_{bp} = J_{bq} = 7,3	3,74 д. д	3,30 и 8,66 J_{xy}=8,6	3,75 с
IVа	1,24 с 1,24 с	5,36 с 5,38 с	1,60 и 1,94 1,64 и 1,94 J_{ab}=13,0 J_{ap} = J_{aq} = 6,8 J_{bp} = J_{bq} = 7,6	3,80 д. д 3,82 д. д	3,38 и 3,65 J_{xy}=9,0	5,52 с 3,52 с
VIн	0,83 с 0,85 с	4,35 с 4,35 с	1,35 и 2,05 1,18 и 1,80 J_{ab}=12,0 J_{ap} = J_{aq} = 6,0 J_{bp} = J_{bq} = 7,5	3,63 д. д 3,63 д. д	2,95 и 3,74 3,27 и 3,65 J_{xy}=8,5	7,18 (C_6H_5)
VIIIа	1,05 ш	4,15 м	1,3—2,0 м	3,3—3,9		3,40 с, 3,42 (OCH_3) ~2,5 м (C^*CH_2) 4,18 д (CH_2Cl, 7,5) 5,85 т, 5,90 т** (=CH)
VIIIб	1,07 ш	4,2 м	1,3÷2,0 м	3,1—3,9		0,90 м (CH_3Pr) 1,57 м (CH_2Pr) 2,5 м (C^*CH_2) 4,21 д (CH_2Cl, 7,5) 5,86 т, 5,90 т** (=CH)

* Смесь диастереоизомеров. ** Смесь *цис-транс*-изомеров.

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
IVб	1,20 с 1,20 с	5,46 с 5,48 с	1,2÷2,2 м		3,2—4,2 м	0,92 м (CH_3)
I	1,19 с	9,53 с	1,59—2,27 J_{ab}=13,4 J_{ap} = J_{aq} = 7,1 J_{bp} = 8,3, J_{bq} = 7,3	3,84 д. д	3,30 и 3,99 J_{xy}=9,0	—
VII	1,09 с	—	1,56 и 1,80 J_{ab}=12,2 J_{ap} = J_{aq} = 7,3 J_{bp} = J_{bq} = 7,3	3,84 т	3,32 и 3,67 J_{xy}=8,0	3,40 с (CH_2OH) 4,26 ш (OH)
IIIз	1,14 с	6,69 с	1,2÷1,8 м J_{ap} = J_{aq} = 7,0 J_{bp} = J_{bq} = 7,0	3,81 т	3,32 и 3,70 J_{xy}=8,9	2,04 с ($OCOCH_3$)

Таблица 2

Соединения IIIа-з

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
а	15 (56,5)*	75—77/13	1,4340	0,9285	64,25	10,44	64,20	10,66
б	55,6 (70)*	116—117/12	1,4360	0,9416	66,57	11,28	66,66	11,11
в	74	139—142/12	1,4394	0,9251	68,37	11,20	68,85	11,47
г	71	127—128/12	1,4350	0,9173	68,58	11,86	68,85	11,47
д	89	86—88/10	1,4552	1,0830	60,00	8,51	60,78	8,86
е	75	107—109/11	1,4585	1,0270	65,60	10,05	66,00	10,00
ж	79	105—107/11	1,4520	0,9934	67,47	10,47	67,29	10,28
з	61	133—135/11	1,4450	1,1329	55,70	7,67	55,55	7,41

* В качестве катализатора применяли $BF_3 \cdot OEt_2$

фатом натрия. Перегонкой в вакууме получено: VIIIа, 34%, т. кип. 121—122°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1678. Найдено %: C 52,45; H 7,20; Cl 28,47. $C_{11}H_{18}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 52,17; H 7,11; Cl 28,06. VIIIб: 55%, т. кип. 177—179°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 1,1053. Найдено %: C 55,84; H 7,92; Cl 25,70. $C_{13}H_{22}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 55,52; H 7,83; Cl 25,27. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1650 (C=C). Спектры ПМР VIIIа, б в табл. 1.

3-Метил-3-оксиметилтетрагидрофуран (VII). К эфирному раствору 1,14 *г* (0,03 моля) алюмогидрида лития прибавляют 11,4 *г* (0,1 моля) 3-метил-3-формилтетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы реакционная смесь непрерывно кипела. Перемешивают еще 20 *мин*. Затем при 0° прибавляют 10 *мл* воды. Перемешивают 10 *мин*, выливают на 50 *г*

мелко раздробленного льда, обрабатывают 100 *мл* 10% серной кислоты, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом меди. Перегонкой в вакууме выделено 9,3 *г* (80%) VII с т. кип. 94—95°/11 *мм*. n_D^{20} 1,4565, d_4^{20} 1,0305. Найдено %: С 62,41; Н 10,61. $C_6H_{12}O_2$. Вычислено %: С 62,07; Н 10,34.

Синтез карбинолов VI. К реактиву Гриньяра, полученному из 4 *г* (0,17 моля) магния и 0,15 моля алкилгалогенида в 100 *мл* эфира, охлажденному до—10°, прибавляют по каплям 11,4 *г* (0,1 моля) I в 20 *мл* эфира. Перемешивают реакционную смесь 1,5—2 *ч*, гидролизуют 20 *г* 30% раствора хлористого аммония. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют карбинолы VIa-е, некоторые характеристики которых приведены в табл. 3. ИК спектр, $см^{-1}$: 3200—3500 (OH).

Таблица 3

Соединения VIa-и

Соединение	Выход VI, %	Выход VII, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
а	47	—	92—94/12	1,4612	1,0209	64,00	10,56	64,61	10,77
б	74	—	96–98/14	1,4625	1,0032	66,27	11,48	66,66	11,11
в	47	11	115—117/12	1,4615	0,9878	68,20	11,27	68,35	11,39
г	46	11	113—115/15	1,4655	0,9939	11,51	68,35	68,35	11,39
д	38	60	108/5	1,4630	0,9700	69,98	11,62	69,77	11,63
е	24	35	90—92/3	1,4610	0,9659	69,76	11,51	69,77	11,63
ж	56	32	105/3	1,4630	0,9616	70,70	11,78	70,96	11,83
з	63	16	100–101/3	1,4625	0,9601	70,51	11,55	70,96	11,83
и	87	10	145–147/4	1,5450	1,0978	74,52	8,51	75,00	8,33

1-(3-Метил-3-тетрагидрофуранил)-1-пропоксибутан (V). а. К реактиву Гриньяра, полученному из 1 *г* (0,04 моля) магния и 4,9 *г* (0,04 моля) бромистого пропила в 50 *мл* эфира, охлажденному до—10°, прибавляют по каплям 5 *г* (0,026 моля) (3-метил-3-тетрагидрофуранил)пропоксикарбенилхлорида. Гидролизуют 6 *г* 30% раствора хлористого аммония. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют 2,6 *г* (50%) V с т. кип. 154—156°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4400, d_4^{20} 0,9010. Найдено %: С 72,30; Н 12,15. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

б. К смеси 6,5 *г* (0,04 моля) VIв и 15 *мл* толуола прибавляют 0,9 *г* (0,04 моля) натрия и перемешивают при 90—100° 20 *ч*. Затем при 20—25° прибавляют по каплям 4,9 *г* (0,04 моля) бромистого пропила. Перемешивают реакционную смесь 10 *ч* при 50°. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Перегонкой в вакууме получено 2,4 *г* (30%) продукта, идентичного по константам и ГЖХ с образцом, полученным по вышеописанной схеме, и 3,5 *г* непрореагировавшего карбинола.

Смесь 4-метил-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)-5,6-(3,6)-дигидро-2Н-пиранов и 4-метилен-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)тетрагидро-

пирана (X). Смесь 5,7 *г* (0,05 моля) альдегида I, 4,3 *г* (0,05 моля) металлилкарбинола, 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 25 *мл* бензола помещают в двухтубусную колбу, снабженную аппаратом Дина-Старка, и кипятят 20 *ч*. После удаления бензола перегонкой в вакууме выделено 7,7 *г* (85%) смеси X, кипящей при 109—112°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,0149. Найдено %: C 72,61; H 9,60. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,53; H 9,89. ИК спектр, $см^{-1}$: 1672, 1652 (C=C), 3070 (=CH_2).

4-Метил-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)тетрагидропиран-4-ол (XI). Смесь 11,4 *г* (0,1 моля) I, 8,6 *г* (0,1 моля) металлилкарбинола и 2,4 *г* 20% серной кислоты помещают в трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, и перемешивают 6 *ч* при 40°. Затем реакционную смесь нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют 9,6 *г* (50%) соединения XI с т. кип. 168—169°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,0773, и 3,6 *г* (20%) смеси X. Найдено %: C 72,61; H 9,60. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,53; H 9,89.

Гидролиз IIб в альдегид I. Смесь 7,9 *г* (0,036 моля) ацеталя IIб, 6 *г* 10% серной кислоты перемешивают при 60° в течение 19 *ч*, затем нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. Выделено 4 *г* (98%) I.

2,4-Динитрофенилгидразон альдегида I. *а*. Из 1 *г* (0,008) альдегида I и 2,4 *г* (0,012 моля) 2,4-динитрофенилгидразина получено 2,1 *г* (90%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метил-3-формилтетрагидрофурана, т. пл. 129°. Найдено %: N 18,80. $C_{12}H_{14}N_4O_5$. Вычислено: N 19,05 %. *б*. Из 1,6 *г* (0,008 моля) ацеталя IIIб получено 2,0 *г* (87%) продукта, идентичного (т. пл. 129°) с образцом, описанным выше.

Получение ацилаля IIIз. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, обратным холодильником, помещают 5,7 *г* (0,05 моля) альдегида I, 10 *мл* бензола, 0,1 *мл* $SnCl_4$ и при перемешивании прибавляют по каплям 10,2 *г* (0,1 моля) уксусного ангидрида, затем нагревают при 50—55° 3 *ч*, охлаждают, прибавляют 0,1 *мл* триэтиламина, отфильтровывают, перегоняют (табл. 2). ИК спектр, $см^{-1}$: 1757 (C=O).

3-ՄԵԹԻԼ-3-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԽԻԶԱՆՑՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Նշենք, որ 3-մեթիլ-3-ֆորմիլտետրահիդրոֆուրանից (I) սինթեզված է ացետալների, դիօքսալանների, երկրորդային սպիրտների շարք և ացիլալ։

CERTAIN REACTIONS OF 3-METHYL-3-FORMYLTETRAHYDROFURAN

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN, N. M. KHIZANTSIAN and G. A. PANOSSIAN

A series of acetals, dioxalanes, secondary alcohols and acylal has been synthesized starting from 3-methyl-3-formyltetrahydrofuran.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян*, Арм. хим. ж., 34, 435 (1981).
2. *H. Suzuki, H. Jashima, T. Hirose, M. Takahashi, J. Moro-Oka, T. Ikama*, Tetrah. Lett., 21, 4927 (1980).
3. *А. А. Геворкян, А. С. Аракелян*, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
4. *А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, П. И. Казарян*, ХГС, 1982, 1611.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 309—315 (1984 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CL. О РЕГИОХИМИИ ХЛОРАРИЛИРОВАНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛОВЫХ КАРБИНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. О. БАБАЯН, А. Б. САРГСЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

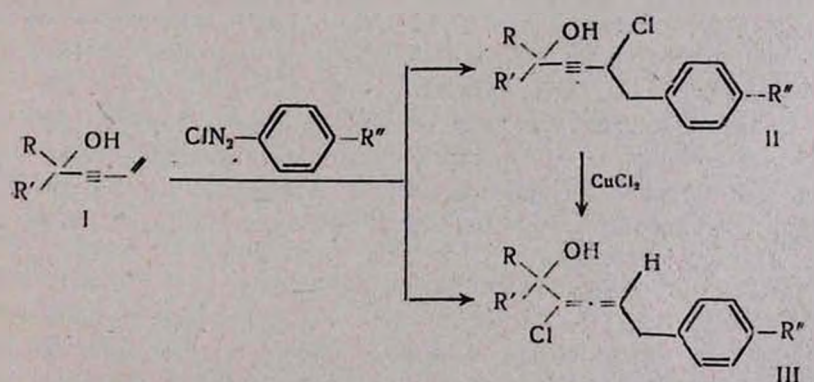
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Исследована региохимия хлорарилирования ениновых спиртов и их эфиров. Установлено, что региоселективность процесса зависит от pH среды.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Как уже отмечалось ранее, третичные и вторичные винилацетиленовые карбинолы в присутствии хлористой меди реагируют с фенилдиазоний хлоридом с образованием смеси хлорацетиленовых и хлоралленовых карбинолов [1, 2].

В настоящей статье рассмотрены реакции *пара*-замещенных ариддиазоний хлоридов с винилацетиленовыми третичными карбинолами I в широком интервале pH среды (pH 1—5). Проведенные исследования показали, что в кислых средах реакция в основном протекает по двойной связи ениновой системы и в смеси преобладает изомер II.



IIа, IIIа. R=CH_3, R′=C_2H_5, R″=H; IIб, IIIб. R=R′=пентаметилен, R″=H;
IIв, IIIв. R=R′=R″=CH_3; IIг, IIIг. R=R″=CH_3, R′=C_2H_5;
IIд, IIIд. R=R′=CH_3, R″=OCH_3; IIе, IIIе. R=CH_3, R′=C_2H_5, R″=OCH_3.