

## СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ГИДРИРОВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ С ГИДРОКСИАРИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ В $\beta$ -ПОЛОЖЕНИИ

© В.Н.Коваленко,<sup>1,2@</sup> А.С.Пратько<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

220030, Минск, пр. Независимости, 4; e-mail: kovalenkovn@rambler.ru

<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени М.Танка, Минск

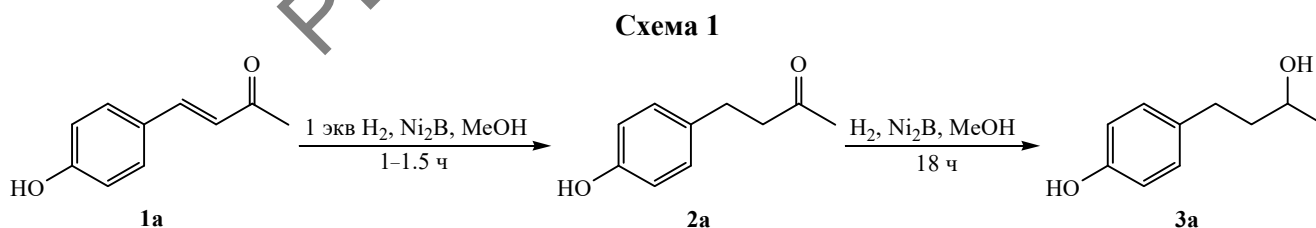
Поступила 31 мая 2016 г.

Достигнута высокая селективность 1,4-восстановления при гидрировании  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с гидроксиарильным (фенольным) заместителем в  $\beta$ -положении в присутствии катализатора  $Ni_2B$ . Отработанная методика гидрирования использована для синтеза представителей природных соединений фенилпропанового ряда и их структурных аналогов.

Восстановление  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений – типичный случай в органическом синтезе, когда возникает необходимость в избирательной трансформации функциональных групп. Однако, несмотря на большое количество методов и реагентов [1], для определенного субстрата не всегда удается достигнуть желаемой селективности [2, 3]. В нашей предыдущей работе [3] гидрированием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных предшественников в присутствии дешевого катализатора (борида никеля  $Ni_2B$ ) получены кетон малины и родственный ему зингерон. Селективность 1,4-восстановления составила  $\geq 98\%$ . Предложенная методика может быть использована для синтеза других соединений фенилпропанового ряда. В настоящей работе гидрированием доступных продуктов альдольно-кратоновой конденсации получен ряд структурных аналогов кетона малины и зингерона, изучено влияние природы заместите-

лей на селективность и скорость восстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов.

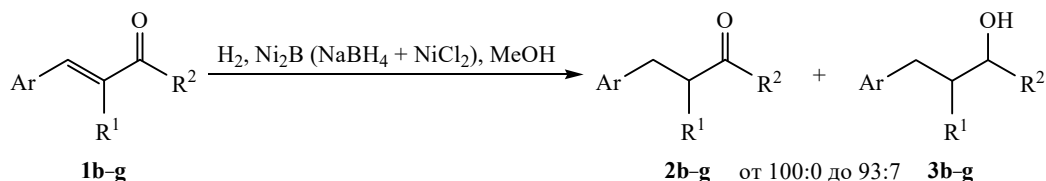
Интересной особенностью гидрирования енонов с гидроксиарильным заместителем в  $\beta$ -положении является обесцвечивание реакционной смеси при полном расходовании ненасыщенного кетона (исчезновении сопряженной системы), что позволяет легко отследить момент завершения реакции и добиться селективности восстановления двойной связи. По нашим наблюдениям, гидрирование в течение более продолжительного времени приводит к затрагиванию карбонильной группы вплоть до ее полного восстановления (схема 1). В результате из 4-гидроксибензилиденацетона **1a** в одних и тех же условиях может быть получен продукт 1,4-восстановления **2a** (кетон малины), либо соответствующий спирт **3a** (рододендрол).



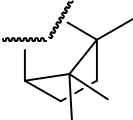
Гидрирование структурно родственных соединений **1b–g** (схема 2) проводили в схожих условиях, определяя момент завершения реакции по исчезновению цвета. Каждый насыщенный кетон **2b–g** получен и выделен с выходом  $\geq 65\%$ . Селективность 1,4-восстановления определяли по соотношению насыщенных кетонов **2** и соответствующих насыщенных спиртов **3** в реакционных смесях по данным

газовой хроматографии. В случае зингерона **2b** селективность восстановления была сопоставима с кетоном малины **2a** (98%). При гидрировании салицилиденацетона **1c** селективность уменьшилась до 93%. Заместитель при двойной связи в  $\alpha$ -положении (енон **1d**) и *tert*-бутильный заместитель при карбонильной группе (еноны **1e, f**) заметно замедляли скорость гидрирования (селективность реакции

Схема 2



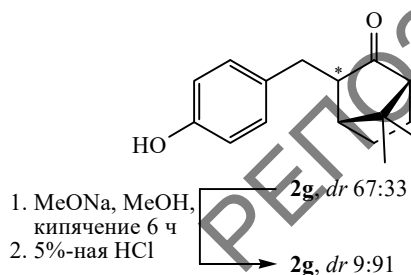
Ar = 3-CH<sub>3</sub>O-4-HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (**b**); Ar = 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (**c**); Ar = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (**d**);

Ar = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (**e**); Ar = 3-CH<sub>3</sub>O-4-HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (**f**); Ar = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> =  (**g**).

составила 96–97%). Наиболее трудно протекало гидрирование производного камфоры **1g**, потребовалось увеличение загрузки катализатора, времени реакции и температуры, однако побочный продукт восстановления карбонильной группы отсутствовал.

Насыщенный кетон **2g** представлял собой смесь диастереомеров 2:1. Эпимеризация в присутствии основания изменяла соотношение диастереомеров в противоположную сторону (схема 3), предположительно, в сторону *транс*-изомера (9:1). Содержание эпимеров в смеси определяли интегрированием сигналов одного из бензильных протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H – дублетов дублетов при δ 3.16 и 3.09 м.д. После двухкратной перекристаллизации такой смеси это соотношение не менялось.

Схема 3



Исходные соединения **1a–g** легко получают при конденсации ароматических альдегидов с соответствующими кетонами (см. экспериментальную часть). При получении енонов **1e, f** конденсацией соответственно 4-гидроксibenзальдегида и ванилина с пинаколином обнаружено неожиданное различие в реакционной способности альдегидов. В первом случае реакция протекала гладко при кипячении в метаноле в присутствии метилата натрия с практически полной конверсией и, таким образом, не потребовалось введение защитных групп. При взаимодействии ванилина с пинаколином в аналогичных условиях продукт конденсации отсутствовал, фиксировались лишь исходные соединения. Низкая реакционная способность ванилина могла бы быть связана с образова-

нием малорастворимого фенолята натрия, что отмечалось ранее [4]. В настоящей работе при замене метилата натрия на метилат калия был получен хорошо растворимый в метаноле фенолят, однако это несколько не способствовало протеканию реакции; лишь с ванилином, защищенным тетрагидропирильной группой, конденсация с пинаколином прошла без осложнений. Такое существенное влияние заместителя в *мета*-положении на ход конденсации, возможно, связано с координацией метоксигруппы с ионом металла, дополнительной стабилизацией фенолят-аниона и, как следствие, со снижением активности карбонильной группы ванилина.

Таким образом, предложена простая методика селективного 1,4-восстановления ненасыщенных кетон, содержащих гидроксиарильный заместитель в β-положении. Используя последовательность реакций альдольно-кетоновой конденсации ароматических альдегидов с кетонами и гидрирования, мы получили ряд структурно родственных соединений фенолпропанового ряда, включая природные – кетон малины и зингерон.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C растворов соединений в CDCl<sub>3</sub> получены на приборе Bruker Avance 500 с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно. ИК спектры записаны на спектрофотометре Bruker Vertex 70. Температуры плавления веществ определяли капиллярным методом. ГХ-МС анализ проводили на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 с капиллярной колонкой Equity-5. Колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле (70–230 меш), для ТСХ использовали пластины Silufol, элюент – ?, прояв- !!! ляли чем?. Элементный анализ проводили на CHNS/O-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Растворители сушили стандартными методами и перекристалливали.

(3*E*)-4-(4-Гидроксифенил)бут-3-ен-2-он **1a** получали по методике [5], очищали перекристаллизацией из смеси толуол–этилацетат, 2:1.

(3*E*)-4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)бут-3-ен-2-он **1b** получали по методике [5], очищали перекристаллизацией из 75%-ного изопропилового спирта.

(3*E*)-4-(2-Гидроксифенил)бут-3-ен-2-он **1c** получали конденсацией салицилового альдегида с ацетоном по методике получения енонов **1a, b** [5], сократив время реакции до 6 ч. Очищали перекристаллизацией с активированным углем из бензола [6].

(3*E*)-4-(4-Гидроксифенил)-3-метилбут-3-ен-2-он **1d** получали по методике [7].

**(1*E*)-1-(4-Гидроксифенил)-4,4-диметилпент-1-ен-3-он (1e)**. К раствору 100 ммоль метилата натрия в 45 мл метанола добавляли 5.0 г (40.9 ммоль) 4-гидроксibenзальдегида и 9.0 г (90 ммоль) пинаколина. Смесь кипятили 9 ч, затем концентрировали при пониженном давлении. Остаток обрабатывали 100 мл 10%-ной HCl, продукт реакции экстрагировали этилацетатом (4×25 мл). Объединенные органические вытяжки интенсивно встряхивали в течение 30 мин с раствором, приготовленным из 20 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 100 мл воды и 3.9 г 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после чего промывали водой (10 мл), насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub> и NaCl (по 10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После отгонки растворителя при пониженном давлении остаток кристаллизовали из толуола. Выход 6.35 г (76%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 125–128°C. ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3150 (ОН), 1665 (C=O), 1600 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.22 с (9H, 3CH<sub>3</sub>), 6.92–6.93 м (2H<sub>аром.</sub>), 7.03 д (1H, CH=, *J* 15.5 Гц), 7.46–7.47 м (2H<sub>аром.</sub>), 7.67 д (1H, CH=, *J* 15.5 Гц), 7.83 уш.с (1H, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 26.4 (3CH<sub>3</sub>), 43.2 (C), 116.0 (2CH), 117.7 (CH), 126.9 (C), 130.4 (2CH), 144.0 (CH), 158.7 (C), 206.3 (C). Найдено, %: C 76.60; H 7.84. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 76.44; H 7.90.

**(1*E*)-1-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-4,4-диметилпент-1-ен-3-он (1f)**. Раствор 2.5 г (16.4 ммоль) ванилина, 2.1 г (25.0 ммоль) дигидропирана и 0.1 г (0.4 ммоль) тозилата пиридиния в 10 мл безводного дихлорметана перемешивали 40 ч при комнатной температуре. После завершения реакции смесь промывали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток растворяли в 15 мл метанола, содержащего 20 ммоль метилата натрия, и добавляли 2.5 г (25 ммоль) пинаколина. Смесь выдерживали 20 ч при комнатной температуре, затем концентрировали при пониженном давлении. К остатку добавляли 20 мл воды и 20 мл этилацетата, слои разделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные орга-

нические вытяжки промывали водой (10 мл), насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub> и NaCl (по 10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После отгонки растворителя при пониженном давлении сырой продукт альдольно-кетоновой конденсации растворяли в 20 мл метанола, добавляли 0.06 г (0.24 ммоль) тозилата пиридиния и выдерживали реакционную смесь 3 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 0.1 мл триэтиламина и отгоняли растворитель при пониженном давлении. К остатку добавляли 10 мл воды и 10 мл этилацетата, слои разделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×5 мл). Объединенные органические вытяжки интенсивно встряхивали в течение 10 мин с раствором, приготовленным из 4 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 20 мл воды и 0.8 г 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после чего промывали водой (5 мл), насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub> и NaCl (по 5 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После отгонки растворителя при пониженном давлении получили 3.5 г сырого продукта с чистотой >90% (по данным ЯМР <sup>1</sup>H). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан–этилацетат, 5:1) выход 3.35 г (87%), маслообразное вещество. ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3200 (ОН), 1645 (C=O), 1590 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.22 с (9H, 3CH<sub>3</sub>), 3.92 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 6.11 уш.с (1H, ОН), 6.90–6.91 м (1H<sub>аром.</sub>), 6.97 д (1H, CH=, *J* 15.5 Гц), 7.02–7.03 м (1H<sub>аром.</sub>), 7.13–7.14 м (1H<sub>аром.</sub>), 7.62 д (1H, CH=, *J* 15.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 26.4 (3CH<sub>3</sub>), 43.1 (C), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 110.2 (CH), 114.8 (CH), 118.2 (CH), 122.8 (CH), 127.4 (C), 143.2 (CH), 146.7 (C), 147.9 (C), 204.3 (C). Найдено, %: C 71.50; H 7.70. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 71.77; H 7.74.

**(3*E*)-3-(4-Гидроксибензилиден)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он (1g)** получен по модифицированной методике [8]. Раствор 2.0 г (16.4 ммоль) 4-гидроксibenзальдегида, 2.1 г (25.0 ммоль) дигидропирана и 0.1 г (0.4 ммоль) тозилата пиридиния в 10 мл безводного дихлорметана выдерживали 20 ч при комнатной температуре. После завершения реакции смесь промывали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток растворяли в 10 мл ДМСО, добавляли 2.0 г (35.7 ммоль) порошка KOH и 2.20 г (14.5 ммоль) (±)-камфоры. Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 ч, разбавляли 100 мл воды, обрабатывали этилацетатом (3×20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (20 мл), насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub> и NaCl (по 20 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгоняли растворитель при пониженном давлении. Удаление тетрагидропиранильной защиты проводили как в предыдущей методике. Сырой продукт реакции очищали кристаллизацией из

метанола. Выход 2.38 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 207–212°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3230 (OH), 1660 (C=O), 1592 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.81 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48–1.60 м (2H), 1.75–1.81 м (1H), 2.13–2.20 м (1H), 3.08 уш.д (1H,  $\text{HCC}=\text{CH}$ ,  $J$  4.1 Гц), 5.65 уш.с (1H, OH), 6.86–6.89 м ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 7.19 уш.с (1H, C=CH) 7.38–7.41 м (2H,  $\text{CH}_{\text{аром.}}$ ).

#### Гидрирование ненасыщенных кетонов (1a–g).

**Общая методика.** 0.46 г (12.1 ммоль)  $\text{NaBH}_4$  добавляли порциями при 0°C при перемешивании к раствору 1.10 г (4.63 ммоль)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл метанола. После добавления всего количества  $\text{NaBH}_4$  суспензию перемешивали 15 мин при 0°C и кипятили 20 мин в атмосфере аргона. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 9.25 ммоль ненасыщенного кетона **1a–g** и перемешивали в атмосфере водорода. В момент исчезновения зеленой окраски реакционной смеси процесс гидрирования останавливали, смесь фильтровали. Осадок бориды никеля дополнительно промывали небольшим количеством метанола, фильтрат упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в этилацетате (20 мл) и промывали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 мл). Органическую фазу отделяли, водную обрабатывали этилацетатом (10 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенными растворами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  (по 10 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали кристаллизацией из соответствующих смесей растворителей, либо хроматографически.

**4-(4-Гидроксифенил)бутан-2-он (2a)** получили гидрированием 1.5 г (9.25 ммоль) енона **1a**. При 25°C гидрирование завершали в течение 1 ч. Продукт реакции очищали кристаллизацией из смеси метанол–вода, 1:3. Выход 1.14 г (75%), бесцветные кристаллы, т.пл. 82–83°C. Спектральные характеристики соответствовали приведенным в работе [5].

**1-(4-Гидроксифенил)пропан-2-ол (3a)** получили из 1.5 г (9.25 ммоль) енона **1a** аналогично, продолжая гидрирование в течение 18 ч после исчезновения зеленой окраски раствора. Продукт реакции очищали кристаллизацией из смеси метанол–вода, 1:2. Выход 1.0 г (65%), бесцветные кристаллы, т.пл. 70–73°C. Спектральные характеристики соответствовали приведенным в работе [9].

**4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)бутан-2-он (2b)** получили из 1.78 г (9.26 ммоль) енона **1b**. При 25°C реакция завершалась в течение 1.5 ч. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, от 1:5 до 1:3). Выход 1.69 г (94%), вязкая жидкость,

кристаллизирующаяся в холодильнике, т.пл. 39–40°C. Альтернативно, сырой продукт перекристаллизовали из смеси метанол–вода, 1:3, используя затравку чистого соединения. Выход 1.22 г (68%), бесцветные кристаллы, т.пл. 41–42°C. Спектральные характеристики соответствовали приведенным в работе [5].

**4-(2-Гидроксифенил)бутан-2-он (2c)** получили из 1.5 г (9.25 ммоль) енона **1c**. При 25°C реакция завершалась в течение 1 ч. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, от 1:10 до 1:5). Выход 1.33 г (88%), вязкая жидкость, кристаллизирующаяся в холодильнике, т.пл. 38–40°C. Спектральные характеристики соответствовали приведенным в работе [10].

**4-(4-Гидроксифенил)-3-метилбутан-2-он (2d)** получили из 1.63 г (9.25 ммоль) енона **1d**. При 25°C реакция завершалась в течение 3 ч. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, от 1:10 до 1:3). Выход 1.5 г (91%), вязкая жидкость. Спектральные характеристики соответствовали приведенным в работе [11].

**1-(4-Гидроксифенил)-4,4-диметилпентан-3-он (2e)** получили из 1.89 г (9.25 ммоль) енона **1e**, перемешивали в атмосфере водорода 3 ч при 35–40°C. Продукт реакции очищали кристаллизацией из смеси метанол–вода, 4:3. Выход 1.36 г (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 84–86.5°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3050 (OH), 1700 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.11 с (9H, 3 $\text{CH}_3$ ), 2.76–2.83 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.36 уш.с (1H, OH), 6.77–6.79 м ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 7.02–7.04 м ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.2 (3 $\text{CH}_3$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 38.8 ( $\text{CH}_2$ ), 44.1 (C), 115.3 (2CH), 129.4 (2CH), 133.1 (C), 154.1 (C), 216.6 (C). Найдено, %: C 75.50; H 8.75.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 75.69; H 8.80.

**1-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-4,4-диметилпентан-3-он (2f)** получили из 2.17 г (9.26 ммоль) енона **1f**, перемешивали в атмосфере водорода 4 ч при 35–40°C. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, от 1:15 до 1:10). Выход 1.99 г (91%), вязкая жидкость, кристаллизирующаяся в холодильнике, т.пл. 60–65°C. Аналитический образец получали перекристаллизацией из смеси метанол–вода, 4:3, т.пл. 66–68.5°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3062 (OH), 1701 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.10 с (9H, 3 $\text{CH}_3$ ), 2.74–2.82 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.86 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 5.56 уш.с (1H, OH), 6.64–6.69 м ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 6.81–6.82 м ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.2 (3 $\text{CH}_3$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}_2$ ), 44.0 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 111.1 (CH), 114.2 (CH), 120.7 (CH), 133.4

(C), 143.8 (C), 146.3 (C), 215.1 (C). Найдено, %: C 71.04; H 8.50. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 71.16; H 8.53.

**3-(4-Гидроксibenзил)-1,7,7-триметилбицикло-[2.2.1]гептан-2-он (2g)** получили из 2.37 г (9.24 ммоль) енона **1g**, увеличив в 2 раза количество бориды никеля, перемешивали в атмосфере водорода 5 ч при 50°C. Растворитель – метанол–тетрагидрофуран, 1:1. Полученный сырой продукт (смесь диастереомеров, 2:1) растворяли в метаноле (30 мл), содержащем 30 ммоль метилата натрия. Смесь кипятили 6 ч, метанол упаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли 40 мл 5%-ной HCl, продукт реакции экстрагировали этилацетатом (3×15 мл). Органические фазы промывали водой (10 мл), насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub> и NaCl (по 10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток дважды кристаллизовали из толуола. Выход 1.82 г (76%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129–132°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3245 (OH), 1738 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (смесь диастереомеров 9:1, указаны сигналы основного изомера),  $\delta$ , м.д.: 0.85 с (3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 с (3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.33–1.38 м (1H), 1.69–1.80 м (3H), 1.93–1.95 м (1H), 2.44 д.д (1H, ArCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> 14.4, J<sub>2</sub> 11.1 Гц), 2.65–2.69 м [1H, C(O)CH], 3.09 д.д (1H, ArCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> 14.4, J<sub>2</sub> 4.5 Гц), 5.82 уш.с (1H, OH), 6.77–6.80 м (2H<sub>аром.</sub>), 7.03–7.05 м (2H<sub>аром.</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (указаны сигналы основного изомера),  $\delta$ , м.д.: 9.51 (CH<sub>3</sub>), 19.21 (CH<sub>3</sub>), 19.47 (CH<sub>3</sub>), 20.19 (CH<sub>2</sub>), 30.93 (CH<sub>2</sub>), 31.76 (CH<sub>2</sub>), 45.68

(CH), 45.73 (C), 52.06 (CH), 58.96 (C), 115.35 (2CH), 129.46 (2CH), 131.84 (C), 154.16 (C), 221.91 (C). Найдено, %: C 79.40; H 8.70. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 79.03; H 8.58.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15M-020) и Министерства образования Республики Беларусь (Государственная программа научных исследований на 2016–2018 гг., задание № 2.31).*

### Список литературы

1. Larock R.C. Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations. N.-Y. etc: Wiley, **1999**, 7.
2. Viviano M., Glasnov T.N., Reichart B., Tekautz G., Kappe C.O. *Org. Proc. Res. Dev.* **2011**, *15*, 858.
3. Bandarenko M., Kovalenko V. *Z. Naturforsch. B.* **2014**, *69b*, 885.
4. Plourde G.L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3597.
5. Smith L.R. *Chem. Educ.* **1996**, *1* (3). DOI: 10.1333/s00897960034a.
6. Берлин А.Я., Шерлин С.М., Серебrenникова Т.А. *ЖОХ.* **1949**, *19*, 569.
7. Iwamoto K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1927**, *2*, 51.
8. Mena E., Van De Witte P., Lub J. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 929.
9. Yuasa Y., Shibuya S., Yuasa Y. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1469.
10. You J., Ye C., Weng Y., Mo X., Wang Y. *Arkivoc.* **2008** (xvii), 1.
11. Kawai Y., Saitou K., Hida K., Dao D.H., Ohno A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2633.