

УДК 541.124.127:547.811

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ С АЛЮМИНАЦИКЛОПЕНТАНАМИ

© 2019 г. Т. Ф. Дехтярь<sup>1, \*</sup>, О. С. Вострикова<sup>2</sup>, С. С. Злотский<sup>2</sup>,  
А. А. Богомазова<sup>1</sup>, Н. Н. Михайлова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет Стерлитамакский филиал, Стерлитамак, 453103 Башкирия

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Башкирия

\*E-mail: dekhtyartf@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2017 г.

После доработки 15.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Взаимодействие 2-монозамещенных 1,3-диоксоланов с 3-гексил-1-этилалюминациклопентаном приводит к расщеплению связи Al–C металлоцикла и образованию после гидролиза реакционной массы моноэфиров этиленгликоля. Каталитические количества  $ZrCl_4$ , или  $Ni(acac)_2$  активируют процесс. При взаимодействии 2-монозамещенных 1,3-диоксоланов с 1-этил-3-нафтилалюминациклопентаном, образуется продукт расщепления экзоциклической связи алюминациклопентана Al–Et.

**Ключевые слова:** алюминийорганические соединения, алюминациклопентаны, 1,3-диоксолан, катализ,  $ZrCl_4$

**DOI:** 10.1134/S0028242119070074

Взаимодействие циклических ацеталей и кеталей с простейшими алюминийорганическими соединениями находит широкое применение в органическом синтезе [1]. Использование для этих целей высших алюминийорганических соединений (АОС), ставших доступными в последнее время, изучено явно недостаточно [2, 3]. В тоже время привлечение таких АОС может оказаться весьма эффективным в плане синтеза производных высших моноэфиров гликолей [4], а кроме того, позволит углубить и расширить известные представления о механизмах реакций 1,3-диоксоланов. В связи с этим подробное изучение взаимодействия данных карбонильных субстратов с АОС различного строения представляется важной и актуальной задачей современного органического синтеза.

Алюминациклопентаны – пятичленные алюминийсодержащие гетероциклы, отличающиеся от триалкилаланов специфической реакционной способностью эндоциклических Al–C-связей, после разработки удобного метода их синтеза [5] на основе доступных продуктов нефтехимии стали объектами интенсивных исследований в ряде научных центров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Взаимодействие 3-гексил-1-этилалюминациклопентана (1) с 1,3-диоксоланами (2а–в) (общая**

**методика).** В атмосфере сухого аргона к раствору 40 ммоль соединения (1) в 10 мл безводного гептана при  $-20^\circ\text{C}$  добавляли по каплям 20 ммоль диоксолана (2а–д). Температуру повышали до необходимой и перемешивали реакционную массу в течение 2 или 6 ч, после чего охлаждали до  $-20^\circ\text{C}$  и разлагали 20 мл 10%-ной HCl. Органический слой отделяли, сушили  $MgSO_4$  и анализировали методом ГЖХ. Продукты реакции выделяли вакуумной перегонкой. Оксифиры (3а–в) идентифицированы в виде смеси региоизомеров (3) и (4). Соединение (5б) идентифицировано в индивидуальном виде, моноэфифиры (5а, в) идентифицировали методом ГЖХ сравнением с известными образцами [6].

**Взаимодействие 1,3-диоксоланов (2а–в) с 1-этил-3-нафтилалюминациклопентаном (6) (общая методика).** В атмосфере сухого аргона к 40 ммоль раствора алюминийорганического соединения (6) в 10 мл сухого  $CH_2Cl_2$  при  $0^\circ\text{C}$  добавляли по каплям 20 ммоль диоксолана (2а–д). Температуру реакционной массы повысили до  $20^\circ\text{C}$  и перемешивали в течение 6 ч, после чего охладили до  $-20^\circ\text{C}$  и разлагали 20 мл 10%-ного водного раствора HCl. Органический слой отделяли, сушили  $MgSO_4$  и анализировали методом ГЖХ. Продукт (5б) выделили вакуумной перегонкой, данный оксифир идентифицирован в индивидуальном виде. Моноэфифиры (5а, в) идентифици-

цировали методом ГЖХ сравнением с известными образцами [6].

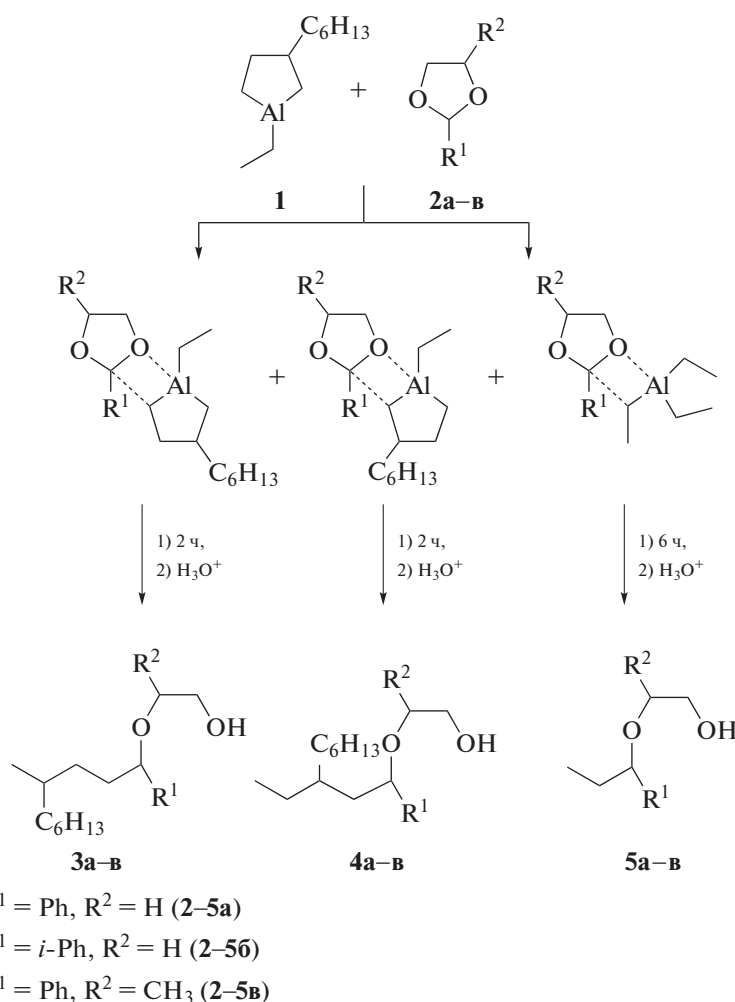
Алюминациклопентан (**1**) и 1-этил-3-нафтилалюминациклопентан (**6**) синтезировали согласно методике [5]. 2-Монозамещенные 1,3-диоксоланы (**2а–в**) синтезировали согласно методике [7], перегоняли в токе аргона над NaOH и хранили в инертной атмосфере. Их физико-химические константы совпадают с приведенными в литературе [8].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300.15 и 75.47 МГц, соответственно, причем, спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  – в режиме с модуляцией константы C–H-взаимодействия (JMODCH). Хроматографический анализ реакционных смесей проводили на хроматографе Chrom-5, колон-

ка из нержавеющей стали  $120 \times 0.5$  см, 5% SE-30 на хроматоне N-AW; детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы изучили взаимодействие 3-гексил-1-этилалюминациклопентана (**1**) с 1,3-диоксоланами (**2а–в**) [9], расщепление которых простейшими триалкилаланами ( $\text{AlEt}_3$  или  $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ ) приводит к образованию высших моноэфиров этиленгликоля [10]. В случае алюминациклопентанов, обладающих тремя неэквивалентными по активности связями Al–C, теоретически возможно образование из каждого ацетала трех различных моноэфиров (**3–5**).



Мы установили, что в изучаемой реакции участвуют преимущественно эндоциклические радикалы алюминациклопентана. Так 2-монозамещенные 1,3-диоксоланы (**2а–в**) взаимодей-

ствуют с двойным избытком алюминациклопентана в мягких условиях ( $20^\circ\text{C}$ , 2 ч), образуя смесь продуктов расщепления алюминийсодержащего гетероцикла (**3а–в**) и (**4а–в**) в соотношениях, за-

**Таблица 1.** Взаимодействие 2-монозамещенных-1,3-диоксоланов с 3-гексил-1-этилалюминациклопентаном (время реакции 2 ч, соотношение алюминациклопентан : ацеталь = 2 : 1)

Исходный ацеталь	Растворитель	Катализатор, 3 мольн. %	Температура, °С	Суммарный выход продуктов реакции, %	Соотношение (3/4)
<b>2а</b>	Гексан	—	20	<b>3а + 4а</b> (44)	1.59
<b>2а</b>	Гексан	ZrCl <sub>4</sub>	20	<b>3а + 4а</b> (71)	1.73
<b>2а</b>	Гексан	—	60	<b>3а + 4а</b> (64)	1.13
<b>2а</b>	Гексан	Ni(acac) <sub>2</sub>	20	<b>3а + 4а</b> (77)	2.71
<b>2а</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	20	<b>3а + 4а</b> (61)	1.44
<b>2а</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	20	<b>3а + 4а</b> (75)	2.75
<b>2б</b>	Гексан	—	20	<b>3б + 4б</b> (52)	1.36
<b>2б</b>	Гексан	ZrCl <sub>4</sub>	20	<b>3б + 4б</b> (54)	5.00
<b>2б</b>	Гексан	—	60	<b>3б + 4б</b> (65)	1.24
<b>2б</b>	Гексан	Ni(acac) <sub>2</sub>	20	<b>3б + 4б</b> (62)	1.95
<b>2б</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	20	<b>3б + 4б</b> (54)	1.45
<b>2б</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	20	<b>3б + 4б</b> (43)	2.58
<b>2в</b>	Гексан	—	20	<b>3в + 4в</b> (65)	1.03
<b>2в</b>	Гексан	ZrCl <sub>4</sub>	20	<b>3в + 4в</b> (64)	1.00

висящих как от строения исходных ацеталей, так и от условий проведения реакции (табл. 1). При эквимольном соотношении реагентов выход указанных продуктов реакции не превышает 3–5%, тогда как дальнейшее увеличение избытка алюминийорганического соединения заметного влияния на ход реакции не оказывает.

Металлокомплексные катализаторы оказывают заметное влияние на региоселективность процесса, и эффект (особенно ZrCl<sub>4</sub>), максимален в случае ацетала (**2б**). Хлористый метилен, который значительно повышает выходы продуктов реакций 1,3-диоксоланов с простейшими АОС [11], влияет на ход реакции неоднозначно. Повышает суммарный выход продуктов реакции (**3а**) и (**4а**) в случае 2-фенил-1,3-диоксолана (**2а**), не изменяя ее региоселективности; и повышает региоселективность расщепления с участием 2-изопропил-1,3-диоксолана (**2б**), почти не повышая суммарного выхода оксиэфиров (**3б**) и (**4б**).

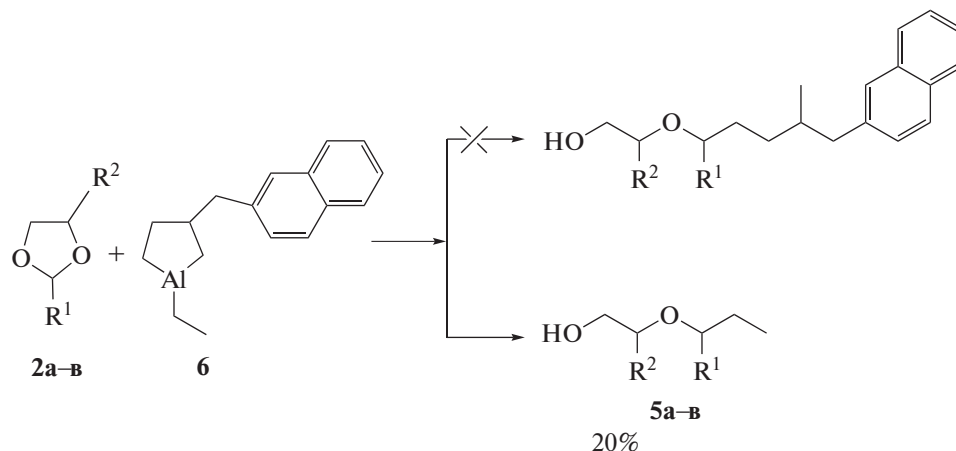
Интересно отметить, что соединение (**1**) взаимодействует с несимметричным ацеталем (**2в**) только по связи C<sup>2</sup>—O<sup>1</sup> диоксоланового гетероцикла, образуя примерно равные количества оксиэфиров (**3в**, **4в**), тогда как моноэфиры со вторичной группой —ОН в продуктах реакции не обнаруже-

ны. При этом региоселективность расщепления алюминациклопентана (**1**) оказалась самой низкой в наших опытах (табл. 1). Во всех случаях моноэфиры (**5а–в**) образуются только при увеличении времени реакции до 6 ч, однако их выходы не превышают 5–10%.

Повышение температуры реакции до 60°C приводит к некоторому увеличению суммарного выхода оксиэфиров (**3а**, **б**) и (**4а**, **б**), однако снижает селективность образования соединений (**3а**, **б**).

Ранее нами было показано, что при взаимодействии этилортоформиата с 1-этил-3-нафтилалюминациклопентаном, содержащим весьма объемный арильный заместитель при C<sup>3</sup>-атоме гетероцикла в реакции участвует эндоциклический радикал алюминациклопентана [12].

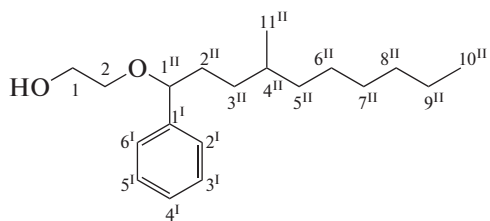
Представлялось интересным вовлечь в реакцию с 1,3-диоксацикланами упомянутый выше алюминациклопентан. Так 1,3-диоксоланы (**2а–в**) взаимодействуют с двойным избытком 1-этил-3-нафтилалюминациклопентана (**6**), селективно образуя в мягких условиях (20°C, 6 ч) алюминаты, дающие после гидролиза реакционной массы оксиэфиры (**5а–в**) с выходом не более 20% за 6 ч.



При эквимольном соотношении реагентов выход указанных продуктов реакции не превышает 3–5%, причем дальнейшее увеличение избытка алюминийорганического соединения заметного влияния на ход реакции не оказывает.

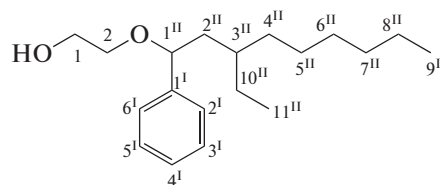
Как выяснилось, радикалы различного строения, входящие в состав одного и того же алюминийорганического соединения, обладают различной реакционной способностью в данной реакции, оказалось, что в одинаковых условиях (20°C, 2 ч) алюминияциклопентан (**6**) с циклическими ацеталами по эндоциклическому радикалу не реагирует, но увеличение продолжительности реакции до 6 ч приводит к образованию продуктов расщепления экзоциклической связи Al–Et в количестве не более 20%.

Структура всех полученных соединений установлена методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.

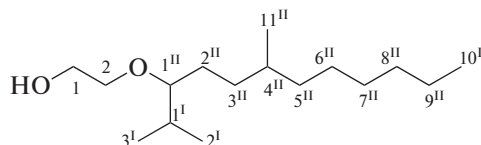


**2-[(4-Метил-1-фенилдецил)окси]-1-этанол (3a).** Т. кип. 120–125°C (1 мм. рт. ст.). Найдено (%): С 78.10; Н 11.00.  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$ . Вычислено (%): С 78.03; Н 10.94. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ : 0.88 д [3 Н, Н(11<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.7$ ], 0.9 т [3 Н, Н(10<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$ ], 1.15–1.45 м [11 Н, Н(4<sup>II</sup>)–Н(9<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ], 1.65–1.75 м [2 Н, Н(3<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 1.75–1.95 м [2 Н, Н(2<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 2.17 уш. с. (1 Н, ОН), 3.43 т [2 Н, Н(2),  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 7.7$ ], 3.70 т [2 Н, Н(1),  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 7.7$ ], 4.20 т [1 Н, Н(1<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ,  $J = 7.0$ ], 7.20–7.40 м [5 Н, Н(2<sup>I</sup>)–Н(6<sup>I</sup>),  $\text{CH}$ ,  $\text{Ar}$ ]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.99 [C(10<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ], 19.46 [C(11<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ], 22.55 [C(9<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 29.49 [C(7<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 29.65 [C(6<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 31.77 [C(8<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 32.58 [C(4<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ], 32.67

[C(5<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 35.61 [C(2<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 36.73 [C(3<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 61.79 [C(1),  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 69.75 [C(2),  $\text{CH}_2\text{O}$ ], 83.15 [C(1<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ], 126.48–128.28 [C(2<sup>I</sup>)–C(6<sup>I</sup>),  $\text{CH}$ ,  $\text{Ar}$ ], 142.42 [C(1<sup>I</sup>),  $\text{C}$ ,  $\text{Ar}$ ].



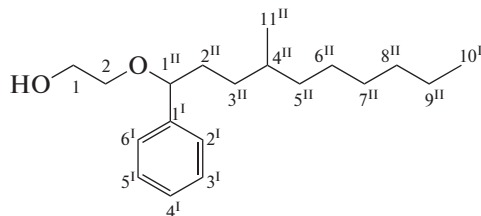
**2-[(1-Фенилнонил-3-этил)окси]-1-этанол (4a).** Т. кип. 120–125°C (1 мм. рт. ст.). Найдено (%): С 78.10; Н 11.00.  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$ . Вычислено (%): С 78.03; Н 10.94. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ : 0.84 т [3 Н, Н(11<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ,  $J = 5.1$ ], 0.86 т [3 Н, Н(9<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$ ], 1.15–1.45 м [10 Н, Н(4<sup>II</sup>)–Н(8<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 1.45–1.55 м [2 Н, Н(10<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 1.65–1.75 м [2 Н, Н(2<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 1.75–1.95 м [1 Н, Н(3<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ], 2.17 уш. с. (1 Н, ОН), 3.43 т [2 Н, Н(2),  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 7.7$ ], 3.70 т [2 Н, Н(1),  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 7.7$ ], 4.32 т [1 Н, Н(1<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ,  $J = 6.8$ ], 7.20–7.40 м [5 Н, Н(2<sup>I</sup>)–Н(6<sup>I</sup>),  $\text{CH}$ ,  $\text{Ar}$ ]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 10.45 [C(11<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ], 13.99 [C(9<sup>II</sup>),  $\text{CH}_3$ ], 22.55 [C(8<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 26.03 [C(5<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 26.84 [C(10<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 29.54 [C(6<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 31.77 [C(7<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 35.06 [C(3<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ], 35.47 [C(4<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 42.19 [C(2<sup>II</sup>),  $\text{CH}_2$ ], 61.79 [C(1),  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 69.75 [C(2),  $\text{CH}_2\text{O}$ ], 80.90–80.98 [C(1<sup>II</sup>),  $\text{CH}$ ], 126.48–128.28 [C(2<sup>I</sup>)–C(6<sup>I</sup>),  $\text{CH}$ ,  $\text{Ar}$ ], 142.34 [C(1<sup>I</sup>),  $\text{C}$ ,  $\text{Ar}$ ].



**2-[(1-Изопропил-4-метилдецил)окси]-1-этанол (3b).** Т. кип. 145–150°C (40 мм. рт. ст.). Найдено (%): С 73.36; Н 13.13.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Вычислено (%):

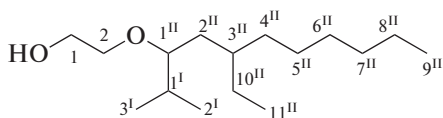
C 74.36; H 13.26. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц: 0.89 т [3 H, H(10<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.6], 0.9 д [3 H, H(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 5.2], 0.91 д [6 H, H(2<sup>I</sup>), H(3<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.7], 1.05–1.55 м [15 H, H(2<sup>II</sup>)–H(9<sup>II</sup>) CH<sub>2</sub>, CH], 1.80–192 м [1 H, H(1<sup>I</sup>), CH], 2.25 уш. с (1 H, OH), 2.97–3.07 м [1 H, H(1<sup>II</sup>), CH], 3.55 т [2 H, H(2), CH<sub>2</sub>O, J = 7.0], 3.72 т [2 H, H(1), CH<sub>2</sub>OH, J = 7.0]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.06 [C(10<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 18.03 [C(2<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>], 18.23 [C(3<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>], 19.60, 19.71 [C(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 22.65 [C(9<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 27.01 [C(6<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 27.72 [C(2<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 29.63 [C(7<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 30.65 [C(4<sup>II</sup>), CH], 31.90 [C(8<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 32.76, 32.86 [C(3<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 32.90, 33.01 [C(1<sup>I</sup>), CH], 36.90 [C(5), CH<sub>2</sub>], 62.25 [C(1), CH<sub>2</sub>OH], 70.70 [C(2), CH<sub>2</sub>O], 85.37, 85.47 [C(1<sup>II</sup>), CH].

(CH<sub>3</sub>); 22.85 (CH<sub>2</sub>); 30.22 (CH); 61.82 (CH<sub>2</sub>OH); 70.86 (CH<sub>2</sub>O); 86.24 (CHO).



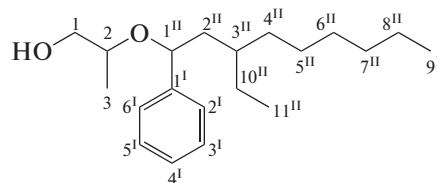
**2-[(4-Метил-1-фенилдецил)окси]-1-пропанол (3в).**

Т. кип. 180–185°C (5 мм. рт. ст.). Найдено (%): C 78.40; H 12.01. C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C 78.38; H 11.18. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц: 0.85 т [3 H, H(10<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 7.0], 0.90 д [3 H, H(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 5.7], 1.13 д [3 H, H(3), CH<sub>3</sub>, J = 5.8], 1.15–1.95 м [15 H, H(2<sup>II</sup>)–H(9<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>, CH], 2.11 уш. с (1 H, OH), 3.45 т [2 H, H(1), CH<sub>2</sub>OH, J = 5.2], 3.50–3.60 м [1 H, H(2), CH<sub>2</sub>O], 7.20–7.40 м [5 H, H(2<sup>I</sup>)–H(6<sup>I</sup>), CH, Ar]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.06 [C(10<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 17.56 [C(3), CH<sub>3</sub>], 19.55 [C(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 22.64 [C(9<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 29.57 [C(7<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 29.71 [C(6<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 31.86 [C(8<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 32.75 [C(4<sup>II</sup>), CH], 35.91 [C(5<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 36.04 [C(2<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 36.80 [C(3<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 65.65 [C(1), CH<sub>2</sub>OH], 74.27 [C(2), CH<sub>2</sub>O], 81.71 [C(1<sup>II</sup>), CH], 126.60–128.49 [C(2<sup>I</sup>)–C(6<sup>I</sup>), CH, Ar], 143.98 [C(1<sup>I</sup>), C, Ar].



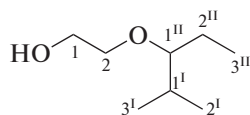
**2-[(1-Изопропилнонил-3-этил)окси]-1-этанол (4б).**

Т. кип. 145–150°C (40 мм. рт. ст.). Найдено (%): C 73.36; H 13.13. C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C 74.36; H 13.26. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц: 0,87 т [3 H, H(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.7], 0,91 д [6 H, H(2<sup>I</sup>), H(3<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.7], 0,92 т [3 H, H(9<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.9], 1,05–1,55 м [15 H, H(2<sup>II</sup>)–H(8<sup>II</sup>), H(10<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>, CH], 1,80–1,92 м [1 H, H(1<sup>I</sup>), CH], 2,25 уш. с (1 H, OH), 3,13–3,21 м [1 H, H(1<sup>II</sup>), CH], 3,55 т [2 H, H(2), CH<sub>2</sub>O, J = 7.0], 3,72 т [2 H, H(1), CH<sub>2</sub>OH, J = 7.0]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 10.30, 10.78 [C(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 14.06 [C(9<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 17.66, 17.83 [C(3<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>], 18.13, 18.20 [C(2<sup>I</sup>), CH<sub>3</sub>], 23.02 [C(8<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 26.23 [C(5<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 27.01 [C(10<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 29.63 [C(6<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 30.61, 30.65 [C(3<sup>II</sup>), CH], 31.90 [C(7<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 33.72, 34.30 [C(4<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 35.59 [C(1<sup>I</sup>), CH], 37.08 [C(2<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 62.25 [C(1), CH<sub>2</sub>OH], 70.47 [C(2), CH<sub>2</sub>O], 82.80 [C(1<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>].



**2-[(1-Фенилнонил-3-этил)окси]-1-пропанол (4в).**

Т. кип. 180–185°C (5 мм. рт. ст.). Найдено (%): C 78.40; H 12.01. C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C 78.38; H 11.18. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц: 0.85 т [3 H, H(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 7.1], 0.95 т [3 H, H(9<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>, J = 6.6], 1.13 д [3 H, H(3), CH<sub>3</sub>, J = 5.8], 1.15–1.95 м [15 H, H(2<sup>II</sup>)–H(8<sup>II</sup>), H(10<sup>II</sup>)CH<sub>2</sub>, CH], 2.11 уш. с (1 H, OH), 3.49 т [2 H, H(1), CH<sub>2</sub>OH, J = 6.6], 3.50–3.60 м [1 H, H(2), CH<sub>2</sub> O], 7.20–7.40 м [5 H, H(2<sup>I</sup>)–H(6<sup>I</sup>), CH, Ar]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 10.53 [C(11<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 14.06 [C(9<sup>II</sup>), CH<sub>3</sub>], 17.64 [C(3), CH<sub>3</sub>], 22.64 [C(8<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 26.05, 26.37 [C(10<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 26.11 [C(5<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 29.66 [C(6<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 31.86 [C(7<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 35.21 [C(3<sup>II</sup>), CH], 35.91 [C(4<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 42.71, 42.77 [C(2<sup>II</sup>), CH<sub>2</sub>], 65.75 [C(1), CH<sub>2</sub>OH], 74.45 [C(2), CH<sub>2</sub> O], 79.49 [C(1<sup>II</sup>), CH], 126.60–128.49 [C(2<sup>I</sup>)–C(6<sup>I</sup>), CH, Ar], 143.90 [C(1<sup>I</sup>), C, Ar].



**2-(2-Метил-1-этилпропокси)-1-этанол (5б).**

Т. кип. 72°C (10 Торр,  $n_D^{20}$  1.4357. Найдено (%): C 65.70; H 12.20. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C 65.71; H 12.41. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д., J/Гц): 0.73 (д, 3 H, CH<sub>3</sub>, J = 6.8); 0.77 (д, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 6.9); 0.8 (т, 3 H, CH<sub>3</sub>, J = 7.1); 1.25–1.42 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1.7 (ок, 1 H, CH, J = 6.6); 2.83 (к., 1 H, CHO, J = 6.5); 3.0 (уш. с, 1 H, OH); 3.42 (т, 2 H, CH<sub>2</sub>O, J = 4.6); 3.56 (т, 2H, CH<sub>2</sub>O, J = 4.6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 9.68 (CH<sub>3</sub>); 18.0 (CH<sub>3</sub>); 18.09

В спектрах соединений (3а, б, в–4а, б, в) наблюдалось удвоение некоторых сигналов угле-

родных атомов из-за образования диастереомерных продуктов.

Таким образом, взаимодействие 1,3-диоксоланов с 3-гексил-1-этилалюминациклопентаном может служить удобным методом синтеза 2-гидроксиэтиловых эфиров разветвленных вторичных и третичных высших спиртов, труднодоступных при получении другими методами. Влияние активирующих добавок на региоселективность реакции и выход целевых продуктов процесса неоднозначно и зависит от природы и расположения заместителей в исходных ацеталах.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дехтярь Татьяна Федоровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4870-8927>

Вострикова Ольга Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7715-8047>

Злотский Семён Соломонович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1869-7526>

Богомазова Анна Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2712-5869>

Михайлова Наталья Николаевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2913-047X>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yeh S.-M., Lee H., Wang Y., and Luh T.-Y.*, J. Org. Chem., 1997. V. 62. P. 8315.
2. *Дехтярь Т.Ф., Вострикова О.С., Злотский С.С.* // Башкирский химический журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 52.
3. *Вострикова О.С., Дехтярь Т.Ф., Злотский С.С.* // Известия вузов: химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 5. С. 157.
4. *Дехтярь Т.Ф., Вострикова О.С., Злотский С.С.* // Башкирский химический журн. 2003. Т. 10. № 3. С. 38.
5. *Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 207.
6. *Renoll M., Newmann M.S.* / Organic Synthesis. N. Y.: Coll. J. Wiley & Sons, 1955. Vol. 3. P. 502.
7. *Bielteins Handbook of Organic Chemisry* / Ed. Luckenbach R., N. Y.: Springer, 1987. Vol. 19. Ch. 1, 6.
8. *Гафарова Ю.Т.* Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Уфа, 2001. С. 24.
9. *Дехтярь Т.Ф., Дехтярь Е.Ф., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. № 6. С. 978.
10. *Вострикова О.С., Гафарова Ю.Т., Докичев В.А., Злотский С.С.* // Изв. РАН, Сер. хим. 1999. № 8. С. 1550.
11. *Гафарова Ю.Т., Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Вострикова О.С., Злотский С.С., Докичев В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 8. С. 951.
12. *Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф., Вострикова О.С., Злотский С.С.* // Башкирский химический журн. 2009. Т. 16. № 2. С. 93.