

УДК 542.943.5 + 542.957 + 547.596

## (R)-4-МЕНТЕН-3-ОН В РЕАКЦИЯХ 1,2- И 1,4-ПРИСОЕДИНЕНИЯ МАГНИЙ- И ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

© Г.Ю. Ишмуратов<sup>1,2\*</sup>, А.В. Баннова<sup>2</sup>, Э.Р. Латыпова<sup>2</sup>, Р.Р. Муслухов<sup>1</sup>, В.С. Тухватшин<sup>2</sup>,  
Р.Ф. Талипов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия), e-mail: insect@anrb.ru

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа,  
450074 (Россия), e-mail: lelvirar@mail.ru

Изучено влияние температуры, природы магний- и литийорганического реагентов, растворителя, катализатора на процессы 1,2- и 1,4-присоединения к еноновой системе (R)-4-ментен-3-она. Выявлены оптимальные условия синтеза 1,2- и 1,4-аддуктов.

**Ключевые слова:** (R)-4-ментен-3-он, аддукты 1,2- и 1,4-присоединения, магнийорганический реагент, литийорганический реагент.

### Введение

(R)-4-ментен-3-он (**1**) – легкодоступный монотерпеноид, содержащий асимметрический центр, ещё мало изучен и почти не применялся в органическом синтезе. Доступность (R)-4-ментен-3-она из *l*-ментола – основного компонента эфирного масла перечной мяты, произрастающей на всей европейской части России, в Сибири, вплоть до Камчатки, – делает его перспективным субстратом в синтезе биорегуляторов насекомых [1].

Ранее сообщалось [2] о значительно меньшей реакционной способности (R)-4-ментен-3-она (**1**) в сравнении с обычными циклическими енонами в катализированных (CuI, CuBr·Me<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>) реакциях 1,4-присоединения магнийорганических реагентов и инертности в реакциях Михаэля.

В продолжение работ по выявлению реакционной способности циклоенона (**1**) к участию в реакциях 1,2- и 1,4-присоединения с металлоорганическими соединениями проведена серия экспериментов, в которых

---

Ишмуратов Гумер Юсупович – заведующий лабораторией биорегуляторов насекомых, доктор химических наук, профессор, тел.: (3472) 35-58-01, e-mail: insect@anrb.ru

Баннова Анна Владимировна – инженер кафедры биоорганической химии, тел.: (3472) 72-32-29, e-mail: bannovaanna@mail.ru

Латыпова Эльвира Разифовна – доцент кафедры биоорганической химии, кандидат химических наук, тел.: (3472) 72-32-29, e-mail: lelvirar@mail.ru

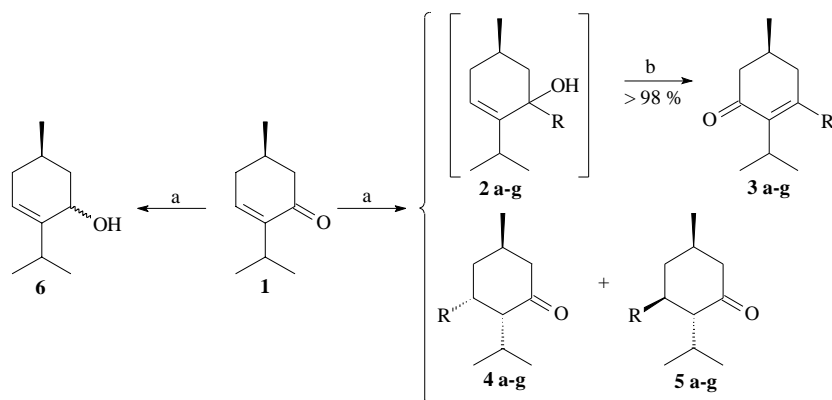
Муслухов Ринат Рафаисович – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (3472) 35-58-01, e-mail: insect@anrb.ru

Тухватшин Вадим Салаватович – ассистент кафедры биоорганической химии, тел.: (3472) 72-32-29, e-mail: lelvirar@mail.ru

Талипов Рифкат Фаатович – заведующий кафедрой биоорганической химии, доктор химических наук, профессор, тел.: (3472) 72-32-29, e-mail: lelvirar@mail.ru

варьировались магнийорганические (MeMgI, EtMgBr, *i*-BuMgBr, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgCl, CH<sub>2</sub>=CHMgBr, HC≡CMgBr, PhMgBr) и литийорганические (MeLi, EtLi, *i*-BuLi, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Li и PhLi) реагенты, катализаторы (CuI·BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, CuI·CuCl<sub>2</sub>·BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) и их количества, растворители (Et<sub>2</sub>O, THF, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), а также температурные условия (–78, 0 °С, Δ). В зависимости от условий реакции образуются либо аддукт 1,2-присоединения – третичный спирт (**2**), который окислением реагентом Кори переводится в более устойчивый енон (**3**), либо аддукты 1,4-присоединения – (*R,R,R*)- (**4**) или (*R,S,R*)-изомеры (**5**), или их смеси. Содержание продукта восстановления енона (**1**) металлоорганическими реагентами – (R)-4-ментен-3-ола (**6**) – в опытах не превышало (по данным ГЖХ) 3–5%.

\* Автор, с которым следует вести переписку.



Реагенты и условия: а)  $\text{RMgX}$  or  $\text{RLi}$ ; б)  $\text{PCC}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{R} =$ : а. Me, б. Et, в. *i*-Bu, д.  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , е.  $\text{HC}\equiv\text{C}$ -, ф. Ph, г.  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -

### 1. (*R*)-4-ментен-3-он в реакциях присоединения магнийорганических реагентов

Реакции (*R*)-4-ментен-3-она (**1**) с метилмагниййодидом в некаталитических условиях (оп. 1–3, табл. 1) прошли стандартным образом: при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  образовался единственный продукт реакции 1,2-присоединения – енон (**3а**) при конверсии 78%; с повышением температуры до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  она возросла до 100%, но доля (**3а**) снизилась до 82%. Кипячение способствовало дальнейшему изменению региоселективности в пользу 1,4-аддуктов (**4а** и **5а**), которые в сумме дали 78%, но в реакционной смеси всё же содержался 1,2-енон (**3а**) – 22%. Присутствие тандема  $\text{CuI}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  полностью меняло направление реакции в пользу сопряжённого присоединения независимо от природы эфирного растворителя (оп. 4, 5). В опытах 3-5, приведших к образованию 1,4-аддуктов, наивысшая стереоселективность в опыте 4 ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , катализатор,  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Замена растворителя на THF способствовала увеличению конверсии на 10% и падению стереоселективности на 5% (оп. 5). В условиях кипячения (оп. 3) максимальная конверсия (100%), однако регио- и стереоселективность наихудшая.

Некатализированные реакции (*R*)-4-ментен-3-она (**1**) с этилмагнийбромидом (оп. 6–8) прошли аналогично опытам с метилмагниййодидом. При  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  в THF (оп. 6) конверсия составляла 65%, преимущественным продуктом реакции был аддукт 1,2-присоединения (**3б**) с долей 92%. При повышении температуры до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  конверсия увеличилась до 100%, но доля последнего уменьшилась до 71%. Кипячение способствовало смене направления реакции в сторону сопряженного присоединения: в сумме содержание (**4б**) и (**5б**) составило 93% с преобладанием (*R,R,R*)-изомера (60%). Катализирование комплексом  $\text{CuI}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  благоприятствовало образованию 1,4-аддуктов (оп. 9, 10). Смена растворителя с THF на  $\text{Et}_2\text{O}$  приводила к падению конверсии со 100 до 83% (оп. 9, 10) с сохранением стереоселективности.

Енон (**1**) реагирует с *i*-BuMgBr при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  с образованием единственного 1,2-аддукта (**3с**) и конверсией 100%. Снижение температуры до  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  привело к уменьшению доли последнего до 62% (оп. 12) при той же конверсии. Смена растворителя на THF способствовала образованию 1,4-аддуктов (**4с** и **5с**). Кипячение позволило получить только последние с конверсией 100% (оп. 13). В присутствии комплекса  $\text{CuI}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  удалось провести более стереоселективную реакцию с преобладанием (96%) (*R,R,R*)-изомера (**4с**) (оп. 15).

Необычное увеличение региоселективности 1,2-присоединения объёмного магнийорганического реагента при повышении температуры от  $-78$  до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  согласуется с известными литературными данными для левоглюкозенона [3].

Взаимодействие (*R*)-4-ментен-3-она (**1**) с *n*-гексилмагнийбромидом (оп. 16) в THF при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , в отличие от других алкильных магнийорганических реагентов, прошло с преимущественным образованием 1,4-аддуктов, с долей 1,2-аддукта 13% при конверсии 82%. Повышение температуры до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  привело к возрастанию доли последнего до 84% и полной конверсии. Кипячение полностью изменило региоселективность процесса в сторону 1,4-присоединения, причем преимущественно был получен (*R,S,R*)-стереоизомер (**5д**) (оп. 18). Смена растворителя на  $\text{Et}_2\text{O}$  привела к падению стереоселективности (оп. 19). Катализ тандемом  $\text{CuI}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  в этом же растворителе несколько увеличил стереоселективность процесса (оп. 20).

Таблица 1. Зависимость содержания в реакционной массе аддуктов присоединения магнийорганических реагентов от условий реакций.

№	RMgX	T, °C	Растворитель	Катализатор	Конверсия (%)	Содержание в %, по данным ГЖХ (внутренний стандарт – тетрадекан)		
						3	(R,R,R)-(4)	(R,S,R)-(5)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	MeMgI	-78	Et <sub>2</sub> O	–	78	100	0	0
2	MeMgI	0	Et <sub>2</sub> O	–	100	82	17	1
3	MeMgI	Δ	Et <sub>2</sub> O	–	100	22	67	11
4	MeMgI	-78	Et <sub>2</sub> O	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	76	0	86	14
5	MeMgI	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	86	0	81	19
6	EtMgBr	-78	THF	–	65	92	8	0
7	EtMgBr	0	THF	–	100	71	25	4
8	EtMgBr	Δ	THF	–	100	7	33	60
9	EtMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	100	0	75	25
10	EtMgBr	-78	Et <sub>2</sub> O	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	83	0	74	26
11	<i>i</i> -BuMgBr	-78	Et <sub>2</sub> O	–	100	62	28	10
12	<i>i</i> -BuMgBr	0	Et <sub>2</sub> O	–	100	100	0	0
13	<i>i</i> -BuMgBr	Δ	Et <sub>2</sub> O	–	100	0	45	55
14	<i>i</i> -BuMgBr	0	THF	–	100	74	16	10
15	<i>i</i> -BuMgBr	-78	Et <sub>2</sub> O	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	94	0	96	4
16	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	-78	THF	–	82	13	77	10
17	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	0	THF	–	100	84	16	0
18	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	Δ	THF	–	100	0	21	79
19	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	Δ	Et <sub>2</sub> O	–	100	0	42	58
20	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	-78	Et <sub>2</sub> O	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	100	0	37	63
21	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgCl	-78	THF	–	15	71	14	15
22	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgCl	0	THF	–	92	56	29	15
23	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgCl	Δ	THF	–	100	41	17	43
24	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgCl	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	98	0	52	48
25	HC≡CMgBr	-78	THF	–	100	100	0	0
26	HC≡CMgBr	0	THF	–	67	84	16	0
27	HC≡CMgBr	Δ	THF	–	18	78	16	6
28	HC≡CMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	22	12	88	0
29	PhMgBr	-78	THF	–	100	100	0	0
30	PhMgBr	0	THF	–	100	82	16	2
31	PhMgBr	Δ	THF	–	100	78	16	6
32	PhMgBr	0	Et <sub>2</sub> O	–	89	93	4	3
33	PhMgBr	-78	Et <sub>2</sub> O	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	79	0	74	26
34	PhMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	100	0	72	28
35	CH <sub>2</sub> =CHMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	82	0	95	5
36	CH <sub>2</sub> =CHMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O : CuCl <sub>2</sub> 1.50 : 1.00	42	0	60	40
37	CH <sub>2</sub> =CHMgBr	-78	THF	CuI-BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O : CuCl <sub>2</sub> 1.00 : 1.33	70	0	100	0

Реакцией енона (1) с *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgCl при -78 °C в THF получен преимущественно аддукт 1,2-присоединения с конверсией 15% (оп. 21). Увеличение температуры до 0 °C привело к падению доли 1,2-аддукта на 15%, конверсия при этом возросла до 92%. Дальнейшее ее повышение до температуры кипения вело к уменьшению доли 1,2-аддукта (3d) еще на 15% и увеличению конверсии до 100% (оп. 23). Присутствие катализатора CuI – BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O полностью изменило региоселективность процесса в сторону сопряженного присоединения при конверсии 98% (оп. 24). Необходимо отметить, что стереоселективность реакции в условиях кипячения в пользу экваториального 1,4-присоединения, в присутствии медного катализатора – аксиального (оп. 23, 24).

Реакция (R)-4-ментен-3-она (1) с этилмагниибромидом при -78 °C позволила получить только 1,2-аддукт с конверсией 100% (оп. 25). Повышение температуры до 0 °C приводило к уменьшению конверсии и доли 1,2-аддукта (оп. 26). Кипячение в том же растворителе вело к дальнейшему падению конверсии и до-

ли последнего (оп. 27). Катализ CuI-BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O протекал преимущественно как 1,4-процесс с образованием единственного (*R,R,R*)-1,4-аддукта (**4e**) (оп. 28).

Взаимодействие енона (**1**) с PhMgBr в THF при -78 °C прошло как 1,2-присоединение с конверсией 100%. При нагревании до 0 °C в том же растворителе наблюдалось падение доли спирта до 82% (оп. 30). Кипячение привело к дальнейшему возрастанию доли 1,4-аддукта. Смена растворителя на Et<sub>2</sub>O при 0 °C (оп. 32) уменьшила конверсию до 89%, но повысила содержание енона (**3f**). Катализатор CuI - BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O изменил региоселективность реакции в пользу сопряжённого присоединения. Причем в Et<sub>2</sub>O конверсия ниже при практически одинаковой стереоселективности (оп. 33, 34).

Реакции (*R*)-4-ментен-3-она (**1**) с винилмагнийбромидом при -78 и 0 °C и кипячении, согласно данным ТСХ, протекали, однако выделить продукты не удалось, вероятно, из-за нестабильности последних в условиях колоночной хроматографии. Осуществление реакции в присутствии тандема CuI - BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O способствовало образованию 1,4-аддуктов (**4g** и **5g**) как смеси 95 : 5 (оп. 35). С целью увеличения стереоселективности реакции 1,4-присоединения к комплексу CuI - BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O добавляли CuCl<sub>2</sub> как реагент, способствующий повышению энантиоселективности процессов [4, 5]. Действительно, добавка 1.33 экв. CuCl<sub>2</sub> позволила получить единственный стереоизомер **4g** (оп. 37). При уменьшении количества CuCl<sub>2</sub> до 0,66 экв. наблюдалось падение конверсии (42%) и стереоселективности процесса (**4g** : **5g**=60 : 40) (оп. 36).

Анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>C и ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей полученных соединений свидетельствует об образовании только одной идентичной диастереоизомерной пары производных (**4**) и (**5**). Согласно данным ЯМР <sup>13</sup>C, величины химсдвигов атомов углерода Me и *i*-Pr групп смеси 1,4-аддуктов (**4**) и (**5**) близки значениям *l*-ментола и соответствующего ему кетона [6], что указывает на экваториальную ориентацию этих групп.

Сравнение спектральных параметров (**4g**) и (**5g**) показывает, что значения химических сдвигов атомов углерода цикла и α-атома углерода винильной группы стереоизомера (**4g**) расположены в более сильном поле (на 4–5 м.д.), чем для (**5g**), что свидетельствует об аксиальной ориентации винильной группы. В протонном спектре эпимера (**4g**) более слабый химсдвиг экваториального протона при C-3 (3,03 м.д.) в сравнении с аксиальным (2,84 м.д.) в (*R,S,R*)-изомере (**5g**) также подтверждает аксиальную ориентацию винильной группы. Меньшие величины вицинальных КССВ протона H-3 в спектре (**4g**) с протонами при атомах углерода C-2 и C-4 (<sup>3</sup>J=7,4 и 5,7 Гц соответственно), чем в (**5g**) (<sup>3</sup>J=9,8 и 10,3 Гц соответственно), также указывают на аксиальную ориентацию винильной группы в соединении (**4g**).

## 2. (*R*)-4-ментен-3-он в реакциях присоединения литийорганических реагентов

Реакции енона (**1**) с метиллитием при -78 и 0 °C в Et<sub>2</sub>O прошли с образованием только 1,2-аддуктов при полной конверсии (табл. 2, оп. 1, 2). Кипячение в гексане снижало конверсию до 17% и уменьшало долю продукта 1,2-присоединения до 23% (оп. 3), при этом в 1,4-аддукте преобладал (*R,R,R*)-стереоизомер (**4a**). С этил- и изобутиллитием наблюдались аналогичные зависимости (оп. 4–9).

Реакции с гексиллитием при -78 °C в присутствии Et<sub>2</sub>O (оп. 10, 11) прошли с меньшими значениями конверсий (44 и 67% соответственно), но при 0 °C и в кипящем гексане (оп. 13) она возрастала. При этом смесь Et<sub>2</sub>O-гексан и низкая температура (-78 °C) способствовали преимущественному образованию 1,2-аддукта (оп. 10). Увеличение полярности среды (оп. 10) привело к падению доли 1,2-аддукта, но возрастанию конверсии до 67%.

Взаимодействие (*R*)-4-ментен-3-она (**1**) с фениллитием при -78 и 0 °C в Et<sub>2</sub>O прошло с образованием 1,2-аддукта (**3f**) с полной конверсией, в кипящем гексане конверсия не превышала 21% при той же региоселективности.

Обобщение результатов экспериментов по 1,2- и 1,4-присоединению Mg- (МОС) и Li-органических (ЛОС) реагентов выявило влияние следующих факторов:

*природы металла*

- на конверсию – ЛОС более реакционноспособны, чем МОС;
- на региоселективность – МОС и ЛОС ведут себя при -78 и 0 °C преимущественно как жёсткие основания Льюиса, давая 1,2-аддукты; при кипячении – как мягкие.

Таблица 2. Зависимость содержания в реакционной массе аддуктов присоединения литийорганических реагентов от условий реакций

№	RLi	T, °C	Растворитель	Конверсия, %	Содержание, по данным ГЖХ (%) (внутренний стандарт – тетрадекан)		
					3	(R,R,R)-(4)	(R,S,R)-(5)
1	MeLi	-78	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
2	MeLi	0	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
3	MeLi	Δ	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	17	23	62	15
4	EtLi	-78	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
5	EtLi	0	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
6	EtLi	Δ	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	20	29	54	18
7	i-BuLi	-78	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
8	i-BuLi	0	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
9	i-BuLi	Δ	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	35	11	49	40
10	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Li	-78	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> / Et <sub>2</sub> O	44	94	6	0
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Li	-78	Et <sub>2</sub> O	67	60	29	11
12	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Li	0	Et <sub>2</sub> O	78	52	38	12
13	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Li	Δ	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	79	19	51	30
14	PhLi	-78	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
15	PhLi	0	Et <sub>2</sub> O	100	100	0	0
16	PhLi	Δ	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	21	100	0	0

*природы органической группы (радикала)*

– на *региоселективность* – в опытах с МОС при -78 °С с увеличением объема алкильного радикала наблюдается падение доли 1,2-аддукта, очевидно, из-за увеличения (+)-I-эффекта, дестабилизирующего карбанион [7]. При повышении температуры до 0 °С для стабильных карбанионов доля 1,2-аддуктов падает [8], для других (*изо*-бутильного и *n*-гексильного) – нет, что согласуется с данными работы по алкилированию левоглюкозенона *изо*-пропилмагнийбромидом [3]. При температуре кипения эфирного растворителя с увеличением объема алкильной группы доля 1,4-аддуктов возрастает, очевидно, из-за уменьшения жесткости нуклеофила.

– на *стереоселективность* – с увеличением объема R для всех насыщенных МОС увеличивается вероятность экваториального присоединения, ЛОС более склонны к аксиальному присоединению.

*природы противоиона в магнийорганическом реагенте*

– на *конверсию* – хлориды менее реакционноспособны, чем йодиды и бромиды, так как в эфирах склонны существовать в виде димеров [9];

– на *региоселективность* – хлориды являются более жесткими основаниями [7] и способствуют образованию 1,2-аддуктов; йодиды и бромиды проявляют двойственный характер;

*температуры*

– на *конверсию* – с увеличением температуры конверсия в опытах с МОС и ЛОС возрастает, кроме HC≡CMgBr, что, вероятно, связано с большим влиянием s-орбитали в sp-гибридизации: неподеленная пара электронов имеет более низкую энергию, и карбанион более стабилен [7];

– на *региоселективность* – для насыщенных ЛОС и МОС при повышении температуры доля 1,4-аддуктов увеличивается, кроме опытов с *изо*-бутил- и *n*-гексилмагнийбромидами;

– на *стереоселективность* – для МОС низкие температуры способствуют аксиальному присоединению (образованию (R,R,R)-изомера), кипячение – возрастанию доли экваториального (R,S,R)-изомера.

*природы растворителя*

– на *конверсию* – с увеличением полярности конверсия возрастает, так как степень ассоциации МОС и ЛОС уменьшается [8, 9];

– на *региоселективность* – для МОС замена Et<sub>2</sub>O на более полярный THF способствует повышению содержания продуктов 1,4-присоединения [8];

*катализатора*

– на *региоселективность* и *стереоселективность* – использование тандема CuI·BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O способствует сопряженному присоединению, так как купраты являются мягкими основаниями Льюиса [9], и образованию (R,R,R)-изомера; добавка CuCl<sub>2</sub> позволяет провести реакцию стереоспецифично [5].

Таким образом, нами выполнено систематическое исследование по изучению влияния температуры, природы Mg- и Li-органических реагентов, растворителя и катализатора на процессы 1,2- и 1,4-присоединения к (R)-4-ментен-3-ону. Подобраны условия преимущественного образования 1,2- и 1,4-аддуктов и (R,R,R)- или (R,S,R)-стереоизомеров в последних. Выявлена способность литийорганических реагентов вести себя как мягкие основания Льюиса при кипячении в гексане. Найдены новые примеры необычного увеличения доли аддукта 1,2-присоединения реагентов Гриньяра с объемными (изо-бутильным и н-гексильным) заместителями при повышении температуры от  $-78$  до  $0$  °С.

### *Экспериментальная часть*

ИК-спектры записывали на приборе IR Prestige-21 (Shimadzu) в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре BRUKER AM-300 (рабочая частота 300,13 МГц для  $^1\text{H}$  и 75,47 для  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{CDCl}_3$ . За внутренний стандарт принимали значение сигналов хлороформа: в ПМР – примесь протонов в дейтерированном растворителе ( $\delta$  7,27 м.д.), в ЯМР  $^{13}\text{C}$  – средний сигнал  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  77,00 м.д.). Отнесение сигналов спектров проводили с использованием методов COSY (H-H) и COSY (C-H), определение величин протон-протонных КССВ – с применением метода двойного резонанса. Хроматографический анализ проводили на приборах Chrom-5 (длина колонки – 1,2 м; неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%)+ OV-225 (3%) на Chromaton N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм); рабочая температура 50–200 °С) и GC-9A «Shimadzu» [кварцевая капиллярная колонка длиной 25 м, неподвижная фаза DB-1 (0,25 микрон), рабочая температура 80–280 °С]; газ-носитель – гелий. Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 241-МС». Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L (60–200 мкм) марки «Lancaster» (England). Для ТСХ использовали пластинки Sorbfil (Краснодар). Масс-спектры исследуемых соединений получены на приборе Shimadzu LCMS 2010 EV в условиях ХИАД при энергии электронов 20 эВ с регистрацией положительных и отрицательных электронов. Скорость газа-небулайзера (азот) – 0,05 л/мин, жидкая подвижная фаза – метанол – вода (50 : 50) при скорости потока носителя 0,03 мл/мин. Растворители сушили по стандартным методикам; ТГФ и  $\text{Et}_2\text{O}$  перед реакцией перегоняли над диизобутилалюминийгидридом.

**Метод 1.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 1,28 г (52,8 мг-ат.) Mg и (52,8 ммоль) RX в 55 мл абс. эфирного растворителя ( $\Delta$ , Ar), добавляли по каплям ( $-78$  °С, Ar) 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 15 мл абс. эфирного растворителя. Реакционную массу перемешивали 7 ч при  $-78$  °С, прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размешивали 1,5 ч и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 100$  мл). Объединенные экстракты промывали насыщенным раствором NaCl (до pH 7), сушили  $\text{MgSO}_4$  и упаривали. Полученный продукт без дальнейшей очистки применяли на следующей стадии, добавляя его раствор в 30 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  к интенсивно перемешиваемой суспензии 5,68 г (26,3 ммоль) PCC в 30 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5$  °С, Ar). Реакционную массу перемешивали 2 ч при комнатной температуре, добавляли 30 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , размешивали 15 мин, отфильтровывали через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промывая  $\text{Et}_2\text{O}$ , фильтрат упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$  (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 2.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 1,28 г (52,8 мг-ат.) Mg и (52,8 ммоль) RX в 55 мл абс. эфирного растворителя ( $\Delta$ , Ar), добавляли по каплям ( $0$  °С, Ar) 2,00 г (13,2 ммоль) енона (**1**) в 15 мл абс. эфирного растворителя. Реакционную массу перемешивали 7 ч при  $0$  °С и далее обрабатывали как описано в методе 1 (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 3.** К перемешиваемой смеси ( $\Delta$ , Ar), содержащей 1,28 г (52,8 мг-ат.) Mg и 2,00 г (13,2 ммоль) енона (**1**) в 15 мл абс. эфирного растворителя, добавляли (Ar,  $\Delta$ ) по каплям раствор 52,8 ммоль RX в 55 мл абс. эфирного растворителя. Реакционную массу кипятили 2 ч, охлаждали до  $5$  °С, прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и далее обрабатывали аналогично методу 1 (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 4.** К перемешиваемому раствору  $\text{RMgX}$ , генерированному из 79,2 ммоль RX и 1,93 г (79,2 мкг-атом) Mg в 30 мл абс. эфирного растворителя, прибавляли ( $-30$  °С, Ar) 7,55 г (39,6 ммоль) CuI в 30 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$ , перемешивали 5 мин, охлаждали до  $-78$  °С, добавляли по каплям 5,62 г (39,6 ммоль)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в 30 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$ . Реакционную массу перемешивали 15 мин при  $-78$  °С, добавляли 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 30 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$ . Реакционную массу размешивали 7 ч ( $-78$  °С, Ar), прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перемешивали 2 ч, постепенно повышая температуру до комнатной. Продукт реакции экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 120$  мл). Объединенные экстракты промывали насыщенным раствором NaCl, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали (внутренний стандарт – тетрадекан).

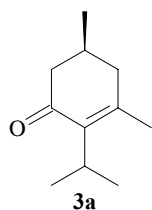
**Метод 5А.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 1,93 г (79,2 мг-ат.) Mg и 8,47 г (8,74 мл) (79,2 ммоль)  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$  в 80 мл абс. THF ( $\Delta$ , Ar), добавляли 7,55 г (39,6 ммоль) CuI ( $-30^\circ\text{C}$ , Ar), перемешивали 10 мин, затем охлаждали до  $-78^\circ\text{C}$  и добавляли по каплям 5,62 г (39,6 ммоль)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , перемешивали 5 мин и прибавляли 3,56 г (26,4 ммоль)  $\text{CuCl}_2$ , размешивали 5 мин и прикапывали 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 5 мл абс. THF. Реакционную массу перемешивали 7 ч при  $-78^\circ\text{C}$ , затем прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размешивали 1,5 ч, постепенно нагревая до комнатной температуры и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 120$  мл). Объединенные экстракты промывали насыщенным раствором NaCl (до pH 7), сушили  $\text{MgSO}_4$  и упаривали (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 5Б.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 1,93 г (79,2 мг-ат.) Mg и 8,47 г (8,74 мл) (79,2 ммоль)  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$  в 80 мл абс. THF ( $\Delta$ , Ar), добавляли 7,55 г (39,6 ммоль) CuI ( $-30^\circ\text{C}$ , Ar), перемешивали 10 мин, затем охлаждали до  $-78^\circ\text{C}$  и добавляли по каплям 5,62 г (39,6 ммоль)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , перемешивали 5 мин и прибавляли 7,13 г (52,8 ммоль)  $\text{CuCl}_2$ , размешивали 5 мин и прикапывали 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 5 мл абс. THF. Реакционную массу перемешивали 7 ч при  $-78^\circ\text{C}$ , затем прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размешивали 1,5 ч, постепенно нагревая до комнатной температуры, и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 120$  мл). Объединенные экстракты промывали насыщенным раствором NaCl (до pH 7), сушили  $\text{MgSO}_4$  и упаривали (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 6.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 0,74 г (105,6 мг-ат.) Li и (52,8 ммоль) RX в 53 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\Delta$ , Ar), добавляли по каплям 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 15 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $-78^\circ\text{C}$ , Ar). Реакционную массу перемешивали в течение 7 ч при  $-78^\circ\text{C}$ , прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размешивали 1,5 ч, постепенно нагревая до комнатной температуры, и обрабатывали аналогично методу 1 (внутренний стандарт – тетрадекан).

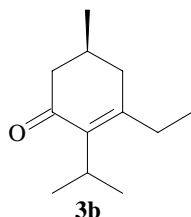
**Метод 7.** К перемешиваемой суспензии, полученной из 0,74 г (105,6 мг-ат.) Li и (52,8 ммоль) RX в 53 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\Delta$ , Ar), добавляли по каплям 2,00 г (13,2 ммоль) енона (**1**) в 15 мл абс.  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $0^\circ\text{C}$ , Ar). Реакционную массу перемешивали в течение 7 ч при  $0^\circ\text{C}$ , прибавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размешивали 1,5 ч, постепенно нагревая до комнатной температуры, и обрабатывали аналогично методу 1 (внутренний стандарт – тетрадекан).

**Метод 8.** К перемешиваемой смеси ( $\Delta$ , Ar), содержащей 0,74 г (105,6 мг-ат.) Li и 2,00 г (13,2 ммоль) ментенона (**1**) в 15 мл абс. гексана, добавляли по каплям раствор (52,8 ммоль) RX в 55 мл абс. гексана. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при  $\Delta$ , затем охлаждали до  $5^\circ\text{C}$  и далее обрабатывали аналогично методу 1 (внутренний стандарт – тетрадекан).



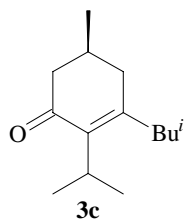
**3а**  
(5S)-3,5-диметил-2-(1-метилэтил)циклогекс-2-ен-1-он

Получен по методу 7. Выделили 1,94 г соединения (**3а**) (89%), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 96%,  $R_f$  0,67 (петролейный эфир :  $\text{EtOAc}$ , 2 : 1),  $[\alpha]_D^{21} +119,0^\circ$  ( $c$  7,1,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1676 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,98 (д, 3H, J = 5,8,  $\text{CH}_3$ -5), 1,12 и 1,15 [оба д, 6H, J = 7,1,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1,92 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ -3), 1,93-2,11 (м, 3H,  $\text{H}_a$ -4,  $\text{H}_b$ -5,  $\text{H}_c$ -6), 2,27 (д, 1H, J = 13,8,  $\text{H}_c$ -6), 2,38 (д, 1H, J = 12,7,  $\text{H}_c$ -4), 2,95 (г, 1H,  $^3J = 7,1$ ,  $\text{HCC}$ -2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 20,38 (к,  $\text{CH}_3$ -5), 20,90 и 21,15 [к,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 21,26 (д,  $\text{HCC}$ -2), 27,10 (к,  $\text{CH}_3$ -3), 29,41 (д, C-5), 42,26 (т, C-4), 47,24 (т, C-6), 139,75 (с, C-2), 153,38 (с, C-3), 199,31 (с, C-1).

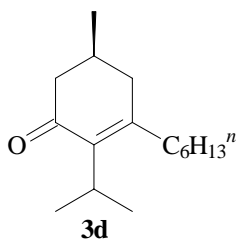


**3б**  
(5S)-3-этил-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогекс-2-ен-1-он

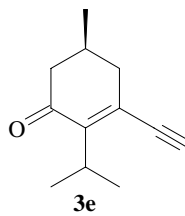
Получен по методу 7. Выделили 2,16 г соединения (**3б**) (91%), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 97%,  $R_f$  0,62 (петролейный эфир :  $\text{Bu}^t\text{OMe}$ , 2 : 1),  $[\alpha]_D^{21} +70,9^\circ$  ( $c$  7,23,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1676 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1,02 (д, 3H, J = 6,0,  $\text{CH}_3$ -5); 1,08 (т, 3H, J = 7,6,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,09 и 1,12 [оба д, 6H, J = 7,2,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ]; 1,95-2,01 (м, 1H,  $\text{H}_a$ -5); 2,03 (д.д., 1H,  $^2J = 10,2$ ,  $^3J = 10,6$ ,  $\text{H}_a$ -6); 2,31 (д.д., 1H,  $^2J = 10,2$ ,  $^3J = 2,6$ ,  $\text{H}_c$ -6); 2,06 (д.д., 1H,  $^2J = 13,7$ ,  $^3J = 12,3$ ,  $\text{H}_a$ -4); 2,38 (д.д., 1H,  $^2J = 13,7$ ,  $^3J = 3,3$ ,  $\text{H}_c$ -4); 2,23 (к, 2H, J = 7,6,  $\text{H}_2\text{CC}$ -3); 2,83 (г, 1H, J = 7,2,  $\text{HCC}$ -2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 12,23 (к, C-2); 20,48 (к,  $\text{CH}_3$ -5); 20,49 и 21,01 [к,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ]; 26,52 (д,  $\text{HCC}$ -2); 27,16 (т, C-1); 29,81 (д, C-5); 39,13 (т, C-4); 46,65 (т, C-6); 137,66 (с, C-2); 158,31 (с, C-3); 198,08 (с, C-1).



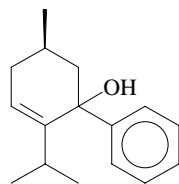
**3c**  
(5S)-5-метил-2-(1-метилэтил)-3-(2-метилпропил)циклогекс-2-ен-1-он



**3d**  
(5S)-3-гексил-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогекс-2-ен-1-он



**3e**  
(5S)-3-этинил-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогекс-2-ен-1-он



**2f**  
(5R)-5-метил-2-(1-метилэтил)-1-фенилциклогекс-2-ен-1-ол

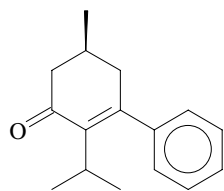
Получен по методу 2. Выделили 2,43 г (89%) енона (**3c**), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 97%,  $R_f$  0,70 (петролейный эфир :  $\text{Bu}^t\text{OMe}$ , 1:1),  $[\alpha]_D^{21} +49,5$  ( $c$  2,1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1674 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 241,10 (3,13), 227,10 (3,34), 225,10 (5,99), 211,15 (3,95), 210,10 (29,27), 209 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 207,05 (4,44), 195,10 (3,81), 185,10 (2,50), 183,05 (2,99), 129,05 (5,69). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,94 (д, 6H,  $^3\text{J}=6,5$ ,  $\text{CH}_3\text{H}-2'$ ); 0,99 (д, 3H,  $^3\text{J}=6,1$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 1,18 [д, 3H,  $^3\text{J}=6,9$ , ( $\text{CH}_3$ )CH]; 1,16 [д, 3H,  $^3\text{J}=6,9$ , ( $\text{CH}_3$ )CH]; 1,82-1,96 (м, 1H, H-2'); 2,04 (д, 2H,  $^3\text{J}=13,5$ , H-1'); 2,08-2,24 (м, 2H, H<sub>a</sub>-6, H<sub>e</sub>-6); 2,12-2,25 (м, 1H, H-5); 2,19 (дд, 1H,  $^3\text{J}=3,4$ ,  $^3\text{J}=12,7$ , H<sub>a</sub>-4); 2,40 (дд, 1H,  $^3\text{J}=4,0$ ,  $^3\text{J}=12,7$ , H<sub>e</sub>-4); 2,77-2,83 (м, 1H, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 21,10 [к, 2( $\text{CH}_3$ )C-2']; 21,40 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 22,50 [к, ( $\text{CH}_3$ )CH]; 22,80 [к, ( $\text{CH}_3$ )CH]; 27,47 (д, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH), 28,10 (д, C-2'), 29,57 (д, C-5), 40,34 (т, C-1'), 43,49 (т, C-4), 47,71 (т, C-6), 140,03 (с, C-2), 155,95 (с, C-3), 199,22 (с, C-1).

Получен по методу 6. Выделили 2,05 г соединения (**3d**) (66%), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 99%,  $R_f$  0,68 (петролейный эфир :  $\text{Bu}^t\text{OMe}$ , 3:1),  $[\alpha]_D^{21} +31,6^\circ$  ( $c$  0,6,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1666 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 473 (0,6;  $[\text{2M}+\text{H}]^+$ ), 321 (10,4), 237 (100;  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 153 (4,6). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,85 (т, 3H,  $^3\text{J}=6,6$ , H-6'); 0,92 (д, 3H,  $^3\text{J}=6,8$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 1,12 [д, 3H,  $^3\text{J}=6,5$ , ( $\text{CH}_3$ )CH]; 1,15 (д, 3H,  $^3\text{J}=6,5$ , ( $\text{CH}_3$ )CH); 1,15-1,34 (м, 6H, H-3', H-4', H-5'); 1,30-1,42 (м, 2H, H-2'); 1,88 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,6$ ,  $^3\text{J}=3,3$ , H<sub>a</sub>-6); 1,98 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,6$ ,  $^3\text{J}=4,1$ , H<sub>e</sub>-6); 2,03-2,14 (м, 1H, H-5); 2,06-2,20 (м, 2H, H-1'); 2,18 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,5$ ,  $^3\text{J}=4,3$ , H<sub>a</sub>-4); 2,32 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,5$ ,  $^3\text{J}=2,6$ , H<sub>e</sub>-4); 2,8 [септ, 1H, J=6,5, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 13,97 (к, C-6'), 20,99 [к, ( $\text{CH}_3$ )CH]; 21,16 (к, ( $\text{CH}_3$ )CH,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 22,52 (т, C-5'); 27,31 (д, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH); 28,15 (т, C-4'); 29,83 (д, C-5); 30,04 (т, C-3'); 31,62 (т, C-2'); 34,99 (т, C-1'); 40,14 (т, C-4); 47,51 (т, C-6); 139,34 (с, C-2); 157,33 (с, C-3); 199,54 (с, C-1).

Получен по методу 1. Выделили 1,74 г (76%) соединения (**3e**), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 98%,  $R_f$  0,53 (петролейный эфир :  $\text{EtOAc}$ , 1 : 1),  $[\alpha]_D^{21} +5,3$  ( $c$  0,3,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1674 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1,02 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 1,20 [д, 3H, J=7,1, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH], 1,22 [д, 3H, J=7,1, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CH], 1,90-2,08 (м, 1H, H-5), 2,04 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,4$ ,  $^3\text{J}=4,2$ , H<sub>a</sub>-4), 2,19 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,4$ ,  $^3\text{J}=6,6$ , H<sub>e</sub>-4), 2,48 (дд, 1H,  $^2\text{J}=14,1$ ,  $^3\text{J}=2,7$ , H<sub>a</sub>-6), 2,51 (дд, 1H,  $^2\text{J}=14,1$ ,  $^3\text{J}=3,1$ , H<sub>e</sub>-6), 3,26 [септ., 1H, J=7,1,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,70 (с, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 19,44 [к, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 20,03 [к, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 21,88 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 29,62 [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 29,74 (д, C-5), 39,85 (т, C-4), 46,88 (т, C-6), 74,12 (д,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 82,28 (с,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 134,59 (с, C-3), 148,62 (с, C-2), 198,48 (с, C-1).

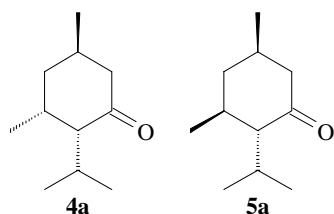
Получен по методу 7. Выделили 2,87 г (95%) соединения (**2f**), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 97%,  $R_f$  0,72 (петролейный эфир :  $\text{EtOAc}$ , 2:1),  $[\alpha]_D^{21} -25,2^\circ$  ( $c$  1,5,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 (OH), 1625 ( $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$ ), 1597 (Ph), 1150 (C-O-H), 1130, Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,84 (д, 3H, J=6,6,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 1,02 [д, 3H, J=6,8, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 1,12 [д, 3H, J=6,8, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 1,58-1,69 (м, 1H, H<sub>a</sub>-6), 1,73 (дд, 1H,  $^2\text{J}=12,7$ ,  $^3\text{J}=6,0$ , H<sub>e</sub>-6), 1,82-1,94 (м, 1H, H-5), 1,82-1,94 (м, 1H, H<sub>a</sub>-4), 2,24 (дд, 1H,  $^2\text{J}=16,5$ ,  $^3\text{J}=6,0$ , H<sub>e</sub>-4), 2,15 (септ, 1H, J=6,8,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,83 (дд, 1H,  $^2\text{J}=3,0$ ,  $^3\text{J}=4,9$ , H-3), 5,83 (уш.с., 1H, OH), 7,21 (т, 2H, J=7,6, H-3', Ph), 7,30 (т, 1H, J=7,6, H-4', Ph), 7,34 (д, 2H, H-2', Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 21,67 [к, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 23,74 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 25,63 [к, ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ C], 25,69 [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 34,19 (т, C-4), 49,89 (т, C-6), 78,26 (с, C-1), 122,83 (д, C-3), 126,70 (д, C-2', Ph), 127,39 (д, C-4', Ph), 129,09 (д, C-3', Ph), 146,56 (с, C-1', Ph), 146,67 (с, C-2).





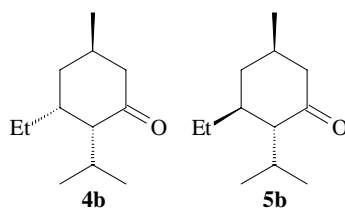
**3f**  
(5S)-5-метил-2-(1-метилэтил)-3-фенилциклогексан-2-он-1-ол

Получен по методу 7. Выделили 2,72 г (98%) соединения (**3f**), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 97%,  $R_f$  0,75 (петролейный эфир : EtOAc, 2:1),  $[\alpha]_D^{21} +87,2^\circ$  ( $c$  0,4,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3030, 1666 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ), 1625 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{Ph}$ ), 1597 (Ph), 1130, Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,97 (д, 3H,  $J=6,7$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 0,98 [д, 3H,  $J=6,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1,12 [д, 3H,  $J=6,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 2,08 (дд, 1H,  $^2J=12,7$ ,  $^3J=5,4$ ,  $\text{H}_a-4$ ), 2,21 (дд, 1H,  $^2J=12,7$ ,  $^3J=6,0$ ,  $\text{H}_c-4$ ), 2,15-2,27 (м, 1H,  $\text{H}-5$ ) 2,38-2,54 (м, 2H,  $\text{H}-6$ ), 2,38-2,54 (м, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7,09 (д, 2H,  $J=6,7$ ,  $\text{H}-2'$ , Ph), 7,23 (т, 1H,  $J=6,8$ ,  $\text{H}-4'$ , Ph), 7,28 (т, 2H,  $J=6,8$ ,  $\text{H}-3'$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 20,64 [к,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 20,95 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 21,33 [к,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 29,36 [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 29,87 (д, C-5), 42,40 (т, C-4), 47,63 (т, C-6), 126,83 (д, C-2', Ph), 127,87 (д, C-4', Ph), 128,56 (д, C-3', Ph), 140,12 (с, C-3', Ph), 142,14 (с, C-2), 155,61 (с, C-3), 199,82 (с, C-1).



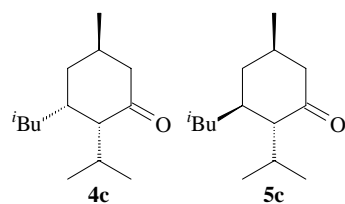
**4a** **5a**  
(2R,3R,5R)- и (2R,3S,5R)-3,5-диметил-2-(1-метилэтил)циклогексаноны

Получены по методу 3. Выделили 1,66 г (76%) смеси (67:11, по данным капиллярной ГЖХ) **4a** и **5a**,  $R_f$  0,70 (петролейный эфир-Et<sub>2</sub>O, 2:1). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1712 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,72-1,20 (м, 12H, 4 $\text{CH}_3$ ), 1,44-2,53 (м, 8H,  $\text{H}-2$ ,  $\text{H}-3$ ,  $\text{H}-4$ ,  $\text{H}-5$ ,  $\text{H}-6$ ,  $\text{HCC}-2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) (в скобках указаны сигналы **4a**): 20,50 (18,79) и 22,19 (19,89) [к,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 22,34 (20,85) (к,  $\text{CH}_3\text{C}-3$ ), 23,60 (22,35) (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 29,25 (28,13) (д, C-3), 31,13 (30,22) (д,  $\text{HCC}-2$ ), 33,83 (31,94) (д, C-5), 41,82 (35,26) (т, C-4), 51,62 (47,46) (т, C-6), 64,50 (61,12) (д, C-2), 214,75 (212,18) (с, C-1).



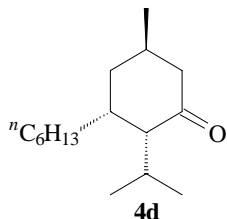
**4b** **5b**  
(2R,3R,5R)- и (2R,3S,5R)-3-этил-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексаноны

Получены по методу 3. Выделили 2,17 г (91%) смеси (33:60, по данным капиллярной ГЖХ) **4b** и **5b**,  $R_f$  0,67 (петролейный эфир-<sup>t</sup>BuOMe, 2:1).  $[\alpha]_D^{21} +4,2$  ( $c$  0,33,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 365,25 (19,9;  $[2\text{M}-\text{H}]^+$ ), 183 (100;  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ), 165 (17,6;  $[\text{M}-18]^+$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,73-0,85 (м, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,87-1,0 (м, 6H,  $\text{H}-2'$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 1,10-1,30 (м, 1H,  $\text{H}_a-4$ ), 1,23-1,37 (м, 2H,  $\text{H}-1'$ ), 1,75-1,98 [м, 4H,  $\text{H}-2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{H}_c-4$ ,  $\text{H}_a-6$ ], 2,10-2,18 (м, 2H,  $\text{H}_c-6$ ,  $\text{H}-5$ ), 2,18-2,28 (м, 1H,  $\text{H}-3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в скобках указаны сигналы **5b**) (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,94 (к, C-2'), 18,19 (17,18) [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23,33 (22,61) (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 26,53 (27,83) (т, C-1'), 28,27 (27,95) [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30,81 (29,51) (д, C-5), 36,53 (39,10) (т, C-4), 39,42 (40,78) (д, C-3), 51,78 (50,83) (т, C-6), 61,86 (61,90) (д, C-2), 212,59 (213,05) (с, C-1).

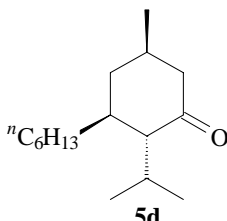


**4c** **5c**  
(2R,3R,5R)- и (2R,3S,5R)-5-метил-2-(1-метилэтил)-3-(2-метилпропил)циклогексаноны

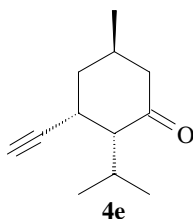
Получены по методу 3. Выделили 2,40 г (87%) смеси (45:55, по данным капиллярной ГЖХ) **4c** и **5c**,  $R_f$  0,71 (петролейный эфир-<sup>t</sup>BuOMe, 5:1).  $[\alpha]_D^{21} +2,93$  ( $c$  9,84,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 421 (20,6;  $[2\text{M}+\text{H}]^+$ ), 211 (100;  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ), 193 (15,8;  $[\text{M}-18]^+$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,73-0,80 [м, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 2 $\text{CH}_3\text{H}-2'$ ]; 0,91 (0,92) (д, 3H,  $J=6,7$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 1,05-1,12 (м, 1H,  $\text{H}_a-4$ ); 1,14-1,23 (м, 2H,  $\text{H}-1'$ ); 1,47-1,60 (м, 1H,  $\text{H}_c-4$ ); 1,82-1,87 [м, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{H}-2$ ,  $\text{H}-2'$ ]; 1,92 (дд, 1H,  $^2J=11,1$ ,  $^3J=5,8$ ,  $\text{H}_a-6$ ); 1,98-2,10 (м, 1H,  $\text{H}-5$ ); 2,10-2,25 (м, 1H,  $\text{H}-3$ ); 2,28 (дд, 1H,  $^2J=11,1$ ,  $^3J=3,2$ ,  $\text{H}_c-6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в скобках указаны сигналы **5c**) (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 20,53 [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 20,79 [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 22,38 (к, C-3'), 22,46 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-2'$ ), 23,10 (22,55) (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ), 24,98 (24,83) [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 27,89 (д, C-2'), 30,78 (34,45) (д, C-5), 34,45 (36,16) (т, C-1'), 32,66 (36,16) (д, C-3), 36,02 (41,20) (т, C-4), 47,48 (51,64) (т, C-6), 61,93 (61,49) (д, C-2), 212,49 (215,27) (с, C-1).



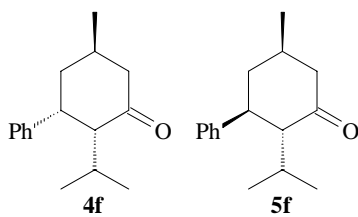
**4d**  
(2R,3R,5R)-3-гексил-5-метил-  
2-(1-метилэтил)-  
циклогексанон



**5d**  
(2R,3S,5R)-3-гексил-  
5-метил-2-(1-метилэтил)-  
циклогексанон



**4e**  
(2R,3R,5R)-3-этинил-  
5-метил-2-(1-метилэтил)-  
циклогексанон



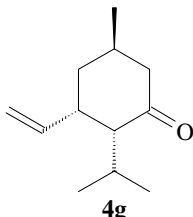
**4f**      **5f**  
(2R,3R,5R)- и (2R,3S,5R)-  
5-метил-2-(1-метилэтил)-  
3-фенилциклогексаноны

Получен по методу 3. Выделили 1,84 г (59%) гексилментона (**5d**), химическая чистота, согласно ГЖХ, составляла 99%,  $R_f$  0,72 (петролейный эфир : Bu<sup>t</sup>OMe, 3:1),  $[\alpha]_D^{21} +20,0$  ( $c$  0,072, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1710 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 477 (24,9; [2M+H]<sup>+</sup>), 239 (100; [MH]<sup>+</sup>), 237 (93,8; [MH-2]<sup>+</sup>), 221 (15,7; [MH-18]<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,78-0,89 (м, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 0,89 (т, 3H, J=6,8, H-6<sup>^</sup>), 1,10-1,30 (м, 10H, H-5<sup>^</sup>, H-4<sup>^</sup>, H-3<sup>^</sup>, H-2<sup>^</sup>, H-1<sup>^</sup>), 1,10-1,30 (м, 1H, H<sub>a</sub>-4), 1,45-1,54 (м, 1H, H<sub>c</sub>-4), 1,88-2,08 [м, 4H, H-2, H-3, H-5, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,93 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=11,4, <sup>3</sup>J=6,2, H<sub>a</sub>-6), 2,13 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=11,4, <sup>3</sup>J=3,5, H<sub>c</sub>-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75,47 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 14,06 (к, C-6<sup>^</sup>), 20,93 [к, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 21,13 (к, CH<sub>3</sub>C-5), 22,61 (т, C-5<sup>^</sup>), 27,38 (т, C-2<sup>^</sup>), 28,30 [д, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 29,25 (т, C-3<sup>^</sup>), 29,63 (д, C-5), 29,68 (т, C-1<sup>^</sup>), 31,77 (т, C-4<sup>^</sup>), 33,26 (т, C-4), 37,44 (д, C-3), 47,65 (т, C-6), 63,16 (д, C-2), 215,64 (с, C-1).

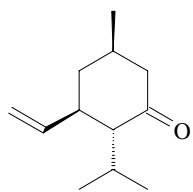
Получен по методу 3. Выделили 0,35 г (11%) **4d**,  $R_f$  0,72 (петролейный эфир : Bu<sup>t</sup>OMe, 3:1). ИК спектр (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1710 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 477 (24,9; [2M+H]<sup>+</sup>), 239 (100; [MH]<sup>+</sup>), 237 (93,8; [MH-2]<sup>+</sup>), 221 (15,7; [MH-18]<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,86 [д, 3H, J=7,1, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0,88 (т, 3H, J=6,7, H-6<sup>^</sup>), 0,97 [д, 3H, J=7,1, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,04 (д, 3H, J=6,7, CH<sub>3</sub>C-5), 1,18-1,37 (м, 10H, H-5<sup>^</sup>, H-4<sup>^</sup>, H-3<sup>^</sup>, H-2<sup>^</sup>, H-1<sup>^</sup>), 1,83-1,95 [м, 6H, H-2, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H-3, H<sub>a</sub>-4, H<sub>c</sub>-4, H-5], 1,98 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=8,9, <sup>3</sup>J=7,0, H<sub>a</sub>-6), 2,28 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=8,9, <sup>3</sup>J=2,1, H<sub>c</sub>-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75,47 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 13,91 (к, C-6<sup>^</sup>), 20,74 [к, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 20,95 [к, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 22,51 (т, C-5<sup>^</sup>), 23,19 (к, CH<sub>3</sub>C-5), 25,78 (т, C-2<sup>^</sup>), 29,45 [д, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 29,45 (д, C-5), 31,69 (т, C-4<sup>^</sup>), 39,58 (т, C-1<sup>^</sup>), 39,99 (д, C-3), 39,99 (т, C-4), 50,71 (т, C-6), 58,65 (д, C-2), 212,28 (с, C-1).

Получен по методу 4. Выделили 0,43 г (18%) кетона (**4e**), химическая чистота которого, согласно ГЖХ, составляла 98%,  $R_f$  0,55 (петролейный эфир : EtOAc, 2 : 1). ИК спектр (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3300 (C≡C), 1710 (C=O).. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1,02 (д, 3H, CH<sub>3</sub>C-5); 1,20 [д, 3H, J=7,1, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C]; 1,22 [д, 3H, J=7,1, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C]; 1,90-2,08 (м, 1H, H-5); 2,04 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=12,4, <sup>3</sup>J= 4,2, H<sub>a</sub>-4); 2,19 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=12,4, <sup>3</sup>J=6,6, H<sub>c</sub>-4); 2,48 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=14,1, <sup>3</sup>J=2,7, H<sub>a</sub>-6), 2,51 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=14,1, <sup>3</sup>J=3,1, H<sub>c</sub>-6), 3,26 [септ., 1H, J=7,1, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,70 (с, 1H, H-2<sup>^</sup>).

Получены по методу 4. Выделили 2,25 г (74%) смеси (74 : 26, по данным капиллярной ГЖХ) **4f** и **5f**,  $R_f$  0,62 (петролейный эфир : Bu<sup>t</sup>OMe, 3:1),  $[\alpha]_D^{21} +23,0$  ( $c$  0,067, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3040, 1710 (C=O), 1597 (Ph), 1150, Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 231 (100; [MH]<sup>+</sup>), 229 (30; [M-H]<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,88 [д, 3H, J=6,7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C]; 0,97 [д, 3H, J=6,7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C]; 0,97 [д, 3H, J=6,9, CH<sub>3</sub>C-5]; 1,63-1,95 (м, 1H, H<sub>a</sub>-4); 1,79-2,03 (м, 1H, H-5); 1,97-2,12 (м, 1H, H-2); 2,14 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=12,6, <sup>3</sup>J=5,8, H<sub>a</sub>-6); 2,31 (дд, 1H, <sup>2</sup>J=12,6, <sup>3</sup>J=6,1, H<sub>c</sub>-6); 2,61-2,87 (м, 2H, H-3, H<sub>c</sub>-4); 7,10 (д, 2H, J=6,9, H-2<sup>^</sup>), 7,18 (т, 2H, J=6,9, H-3<sup>^</sup>), 7,30 (т, 1H, J=6,9, H-4<sup>^</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в скобках указаны сигналы **4f**) (75,47 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 19,54 (к, CH<sub>3</sub>C-5), 21,33 [к, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 21,48 [к, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 26,99 (24,65) [д, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 29,09 (28,51) (д, C-5), 38,29 (33,94) (т, C-4), 45,68 (43,08) (д, C-3), 51,68 (48,62) (т, C-6), 60,54 (59,19) (д, C-2), 126,17 (д, C-2<sup>^</sup>), 128,84 (д, C-4<sup>^</sup>), 129,90 (д, C-3<sup>^</sup>), 144,88 (141,62) (с, C-1<sup>^</sup>), 214,31 (213,48) (с, C-1).



**4g**  
(2R,3R,5R)-3-этинил-5-метил-  
2-(1-метилэтил)-  
циклогексанон



**5g**  
(2R,3S,5R)-3-этинил-5-метил-  
2-(1-метилэтил)-  
циклогексанон

Получен по методу **5Б**. Выделили 1,54 г (65%) кетона (**4g**),  $R_f$  0,68 (петролейный эфир :  $t\text{BuOMe}$ , 3:1),  $[\alpha]_D^{21} + 4,5^\circ$  (с 3,69;  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078 ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ), 3015 ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ), 1708 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1654 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 915 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,73 и 0,82 [д, 6H,  $J=6,8$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]; 0,91 (д, 3H,  $J=6,7$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 1,59 (ддд, 1H,  $^2J=12,0$ ,  $^3J=4,9$ ,  $^3J=9,8$ ,  $H_a-4$ ); 1,73-1,83 [м, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]; 1,85-1,94 (м, 1H,  $H_c-4$ ); 2,03-2,12 (м, 1H,  $H-5$ ); 2,07 (дд, 1H,  $^3J=7,4$ ,  $^3J=5,1$ ,  $H-2$ ); 2,08 (дд, 1H,  $^2J=7,7$ ,  $^3J=12,4$ ,  $H_a-6$ ); 2,28 (дд, 1H,  $^2J=7,7$ ,  $^3J=2,1$ ,  $H_c-6$ ); 3,03 (ддд, 1H,  $^3J=7,4$ ,  $^3J=5,7$ ,  $^3J=4,9$ ,  $H-3$ ); 4,98 (дд, 2H,  $^2J=16,7$ ,  $^3J=11,4$ ,  $H-2'$ ); 5,52 (ддд, 1H,  $^2J=16,7$ ,  $^3J=11,4$ ,  $^4J=5,4$ ,  $H-1'$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 20,18 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 20,87 и 21,92 [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 29,53 (д, C-5); 27,94 [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 34,50 (т, C-4); 40,88 (д, C-3); 47,59 (т, C-6); 60,86 (д, C-2); 116,53 (т, C-2'); 136,87 (д, C-1'); 213,70 (с, C-1).

Получен по методу **5А**. Выделили 0,34 г (14%) кетона (**5g**),  $R_f$  0,68 (петролейный эфир :  $\text{EtOAc}$ , 4:1),  $[\alpha]_D^{21} -3,5$  (с 0,41,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078 ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ), 3015 ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ), 1708 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1654 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 915 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,73 и 0,82 [д, 6H,  $J=6,8$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]; 0,91 (д, 3H,  $J=6,7$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 1,59 (ддд, 1H,  $^2J=12,0$ ,  $^3J=10,3$ ,  $^3J=13,4$ ,  $H_a-4$ ); 1,73-1,83 [м, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]; 1,85-1,94 (м, 1H,  $H_c-4$ ); 2,03 - 2,12 (м, 1H,  $H-5$ ); 2,07 (дд, 1H,  $^3J=10,3$ ,  $^3J=5,5$ ,  $H-2$ ); 2,08 (дд, 1H,  $^3J=12,4$ ,  $^2J=7,7$ ,  $H_a-6$ ); 2,28 (дд, 1H,  $^2J=7,7$ ,  $^3J=2,1$ ,  $H_c-6$ ); 2,84 (ддд, 1H,  $^3J=10,3$ ,  $^3J=4,1$ ,  $^3J=9,8$ ,  $H-3$ ); 4,98 (дд, 2H,  $^2J=16,8$ ,  $^3J=11,3$ ,  $H-2'$ ); 5,74 (ддд, 1H,  $^2J=16,8$ ,  $^3J=11,3$ ,  $^4J=5,9$ ,  $H-1'$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,33 [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 18,73 (к,  $\text{CH}_3\text{C}-5$ ); 22,22 и 22,31 [к,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 31,46 (д, C-5); 24,13 [д,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 41,66 (т, C-4); 44,18 (д, C-3); 51,57 (т, C-6); 60,09 (д, C-2); 114,87 (т, C-2'); 140,83 (д, C-1'); 211,80 (с, C-1).

### Список литературы

1. Баннова А.В. 1,2- и 1,4-аддукты (R)-4-ментен-3-она с Mg- и Li-органическими реагентами: синтез и окислительные превращения: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2012. 108 с.
2. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Муслухов Р.Р., Баннова А.В., Талипов Р.Ф., Толстикова Г.А. (R)-4-ментен-3-он в реакциях 1,4-сопряженного и 1,3-диполярного присоединения // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, №5. С. 663–666.
3. Хакимова А.Н., Шарипов Б.Т., Валеев Ф.А. Алкилирование изопропилмагнийбромидом левоглюкозенона // Актуальные проблемы химии. Теория и практика: тез. докл. Всерос. науч. конф. Уфа, 2010. С. 107.
4. Robertson J., Ménard M., Ford R., Bell S. Conjugate addition of organocopper reagents to  $\alpha$ -alkoxybutenolides and application to the synthesis of non-racemic alkyl cyclopentenones // Org. Biomol. Chem. 2004. Vol. 2. Pp. 2988–2997.
5. Hatano M., Asai T., Ishihara K. Enantioselective conjugate addition of diethylzinc to cyclic enones catalyzed by chiral binaphthyldiamine-copper (I) complexes // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. Pp. 8590–8594.
6. Daniewski A.R., Warhol T. Synthesis of the ring D-building block of (24S)-24-hydroxyvitamin D<sub>3</sub> from menthol // Leibigs Ann. Chem. 1992. Pp. 965–973.
7. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М., 2007. Ч. 1. 567 с.
8. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М., 2009. 750 с.
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М., 2004. Ч. 4. 726 с.

Поступило в редакцию 22 мая 2012 г.

Ishmuratov G.Yu.<sup>1,2\*</sup>, Bannova A.V.<sup>2</sup>, Latypova E.R.<sup>2</sup>, Musluhlov R.R.<sup>1</sup>, Turchvatshin V.S.<sup>2</sup>, Talipov R.F.<sup>2</sup> (R)-4-MENTHEN-3-ONE IN THE REACTIONS 1,2- AND 1,4-ADDITION OF MAGNESIUM- AND ORGANOLITHIUM REAGENTS

<sup>1</sup>Institute of Organic Chemistry, USC RAS, pr. Oktiabria, 71, Ufa, 450054 (Russia), e-mail: insect@anrb.ru

<sup>2</sup>Bashkir State University, st. Zaki Validi, 32, Ufa, 450074 (Russia), e-mail: lelvirar@mail.ru

The influence of temperature, nature of magnesium and organolithium reagents, solvent, catalyst on the processes 1,2- and 1,4-addition to the enone system of (R)-4-Menten-3-one were studied. Optimal conditions for the synthesis of 1,2- and 1,4-adducts were identified.

**Keywords:** (R)-4-menthen-3-one, adducts of 1,2- and 1,4-addition, organomagnesium reagent, organolithium reagent.

### References

1. Bannova A.V. 1,2- i 1,4-addukty (R)-4-menten-3-ona s Mg- i Li-organicheskimi reagentami: sintez i oksislitel'nye prevrashcheniia: dis. ... kand. khim. nauk. [1,2- and 1,4-adducts (R)-4-menten-3-one, and Mg-Li-organic reagents: synthesis and oxidative transformations: candidate of chemical sciences thesis]. Ufa, 2012, 108 p. (in Russ.).
2. Ishmuratov G.Iu., Latypova E.R., Kharisov R.Ia., Musluhlov R.R., Bannova A.V., Talipov R.F., Tolstikov G.A. *Zhurnal organicheskoi khimii*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 663–666. (in Russ.).
3. Khakimova A.N., Sharipov B.T., Valeev F.A. *Aktual'nye problemy khimii. Teoriia i praktika: tez. dokl. vserossiiskoi nauchnoi konferentsii*. [Actual problems of chemistry. Theory and Practice: Abstracts of the All-Russian Scientific Conference]. Ufa, 2010, pp. 107. (in Russ.).
4. Robertson J., Ménard M., Ford R., Bell S. *Org. Biomol. Chem.*, 2004, vol. 2, pp. 2988–2997.
5. Hatano M., Asai T., Ishihara K. *Tetrahedron Lett.*, 2007, vol. 48, pp. 8590–8594.
6. Daniewski A.R., Warhol T. *Leibigs Ann. Chem.*, 1992, pp. 965–973.
7. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaiia khimiia*. [Organic chemistry]. Moscow, 2007, part 1. 567 p. (in Russ.).
8. Smit V.A., Dil'man A.D. *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza*. [Foundations of Modern Organic Synthesis]. Moscow, 2009, 750 p. (in Russ.).
9. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaiia khimiia*. [Organic chemistry]. Moscow, 2004, part 4, 726 p. (in Russ.).

Received May 22, 2012

---

\* Corresponding author.