

УДК 547.362

СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ЗАПАХОВ МОНО- И ДИАЛКОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

© *Е.А. Дикусар*^{1*}, *В.И. Поткин*¹, *С.К. Петкевич*¹, *М.Ю. Мурашева*², *С.Г. Стёпин*³, *О.Г. Выглазов*⁴,
*В.А. Чуйко*⁴

¹*Институт физико-органической химии Национальной академии наук
Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, (Республика Беларусь),
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by*

²*Беларуский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск,
220030 (Республика Беларусь)*

³*Витебский государственный технологический университет, Московский пр.,
72, Витебск, 210035 (Республика Беларусь)*

⁴*ООО «Тереза-Интер», Олимпийский пр., 22, Москва, 129110 (Россия)*

Разработан удобный и масштабируемый технологический способ получения моно- и диалкоксибензальдегидов – производных природных альдегидофенолов, их аналогов и гомологов с целью их дальнейшего использования в качестве душистых соединений и исходных веществ для последующих химических модификаций и превращений.

Ключевые слова: бензальдегиды ванилинового ряда, фенолы, бромалкилы, реакция Вильямсона, анализ запахов, душистые соединения.

Введение

Гидроксibenзальдегиды ванилинового ряда широко используются в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве душистых веществ и отдушек [1–3]. Сам ванилин, легко получаемый как из растительного сырья, так и отходов целлюлозно-бумажной промышленности (лигнина или сульфолигнина) [4–7], а также его гомологи и аналоги: ванилаль, изованилин, ортованилин, 4-гидроксibenзальдегид и другие альдегидофенолы [8–17], благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп могут служить удобными и доступными исходными соединениями (или синтонами) для синтеза на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих комплексом ценных и полезных свойств [1–7].

Обсуждение результатов

Дикусар Евгений Анатольевич – старший научный сотрудник, кандидат химических наук,
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Поткин Владимир Иванович – заведующий отделом органической химии, член-корр. НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,
e-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Петкевич Сергей Константинович – научный сотрудник

Мурашова Мария Юрьевна – студентка

Стёпин Святослав Генрихович – доцент кафедры химии, кандидат химических наук,
e-mail: stepins@tut.by

Выглазов Олег Геннадьевич – главный технолог-парфюмер, кандидат химических наук

Чуйко Вера Андреевна – технолог-парфюмер, кандидат химических наук

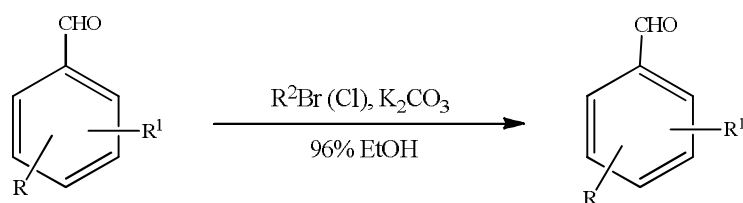
Цель данной работы – разработка удобного и масштабируемого технологического метода получения моно- и диалкоксибензальдегидов (Iб, Пб-д, IIIб, в, IVб-г, Vб, в, VIб-н, VIIб-м, VIIIб, в) с целью их дальнейшего использования в качестве душистых соединений и исходных веществ для последующих химических модификаций и превращений [2–7]. В качестве исходных альдегидофенолов были использованы салициловый альдегид (2-гидроксibenзальдегид) (Iа), 4-гидроксibenзальдегид (Iб), ортованилин (2-гидрокси-3-метоксибензальдегид) (IIIа), β-резорциловый альдегид (2,4-дигидроксibenзальдегид) (IVа), изованилин (3-гидрокси-4-

* Автор, с которым следует вести переписку.

метоксибензальдегид (Va), ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (VIa), ванилаль (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид (VIIa), протокатеховый альдегид (3,4-дигидроксибензальдегид (VIIIa) [18, 19].

Целевые моно- (Iб, IIб–д) и диалкоксибензальдегиды (IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) получали по реакции Вильямсона [20], специально модифицированной для достижения высокой степени конверсии исходных гидроксибензальдегидов (Iа–VIIIа) и чистоты образующихся соединений. Синтез проводили кипячением смеси исходных гидрокси- или дигидроксибензальдегидов (Iа–VIIIа), соответствующих бромалкилов, бромциклоалкилов или бензилхлорида, безводного карбоната калия в среде 96%-ного этанола в течение 10–12 ч. Для предотвращения окисления альдегидной группы в карбоксильную в процессе проведения синтеза применяли барботирование через кипящую реакционную смесь слабого тока азота. Дополнительную очистку полученных моно- (Iб, IIб–д) и диалкоксибензальдегидов (IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола и гексана, или колоночной хроматографией на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – бензол [21].

Выход синтезированных по данному методу моно- и диалкоксибензальдегидов (Iб, IIб–д, IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) составлял 66–89%. Попытки использования вместо бромалкилов или бромциклоалкилов (R^2Br) соответствующих хлоралкилов или хлорциклоалкилов (R^2Cl), за исключением бензилхлорида, оказались безуспешными и не приводили к образованию моно- и диалкоксибензальдегидов.



(Iа–VIIIа)

(Iб, IIб–д, IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в)

R = H, 2- R^1 = OH (Iа), *n*-BuO (Iб); R = H, 4- R^1 = OH (IIа), *n*-BuO (IIб), $O(CH_2)_{14}Me$ (IIв), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (IIг), $OCH_2C_6H_5$ (IIд); 3-R = OMe, 2- R^1 = OH (IIIа), *n*-BuO (IIIб), $OCH_2C_6H_5$ (IIIв); 2-R = 4- R^1 = OH (IVа), *n*-BuO (IVб), $OCH_2C_6H_5$ (IVв); 4-R = OMe, 3- R^1 = OH (Va), *n*-BuO (Vб), $OCH_2C_6H_5$ (Vв); 3-R = OMe, 4- R^1 = OH (VIа), EtO (VIб), $OCHMe_2$ (VIв), *n*-BuO (VIг), OCH_2CHMe_2 (VIд), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (VIе), $O(CH_2)_5Me$ (VIж), $O(CH_2)_7Me$ (VIз), $O(CH_2)_{14}Me$ (VIи), $OCH_2C\equiv CH$ (VIк), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (VIл), *цикло*- $C_7H_{13}O$ (VIм), $OCH_2C_6H_5$ (VIн); 3-R = OEt, 4- R^1 = OH (VIIа), EtO (VIIб), $OCHMe_2$ (VIIв), *n*-BuO (VIIг), OCH_2CHMe_2 (VIIд), $O(CH_2)_2CHMe_2$ (VIIе), $O(CH_2)_5Me$ (VIIж), $O(CH_2)_7Me$ (VIIз), $O(CH_2)_{14}Me$ (VIIи), *цикло*- $C_6H_{11}O$ (VIIк), *цикло*- $C_7H_{13}O$ (VIIл), $OCH_2C_6H_5$ (VIIм); 3-R = 4- R^1 = OH (VIIIа), *n*-BuO (VIIIб), $OCH_2C_6H_5$ (VIIIв)

Состав и строение синтезированных соединений (Iб, IIб–д, IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) доказаны данными спектров ИК и ЯМР 1H , данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрии. Полученные соединения (IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) обладают интенсивными ароматами фруктово-ягодной или цветочной направленности и являются перспективными субстратами для использования их в качестве ароматизаторов, душистых веществ и отдушек в пищевой и парфюмерной промышленности [22–25], а также могут служить доступными исходными соединениями для создания на их основе новых биологически активных веществ и разработки лекарственных препаратов медицинского или сельскохозяйственного назначения [16–18].

Органолептическая оценка ароматов некоторых из синтезированных моно- и диалкоксибензальдегидов проведена дегустационным советом при аккредитованной контрольно-аналитической лаборатории ООО «Гереза-Интер» (Москва, аттестат аккредитации Госстандарта РФ № РОСС RU.0001.512.312 от 6.07.2000). Дегустацию проводили 12 экспертов-парфюмеров по десяти дескрипторам. Среднестатистические данные дегустации чистых продуктов приведены в таблице. Как и сложные эфиры ванилина и ванилала [1], моно- и диалкоксибензальдегиды обладают перспективными ароматами для использования их в парфюмерной промышленности.

Данные органолептической оценки ароматов некоторых моно- и диалкоксибензальдегидов

№	Интенсивность запаха	Характер аромата
Iб	очень сильный	древесно-озоновый, ноты аниса, водорослей, кожи, дыма
IIд	слабый	цветочный, ноты розы и лилии
IVв	средний	ванильно-анисовый с нотой шоколада
Vв	слабый	цветочный, яркая нота розы с ванильным оттенком
VIб	средний	ванильно-древесный с приятными нотами кумина и тмина
VIв	средний	ванильно-сливочный с древесной нотой
VIг	Сильный	ванильно-древесный, пудровый, с выраженной модной металлической нотой
VIд	средний	ванильно-древесный с землистым оттенком
VIе	средний	ванильно-гвоздичный, нота шоколада, оттенок гваякола
VIж	слабый	пряно-гвоздичный, грибной оттенок
VIз	слабый	ванильный, сладкий
VIк	средний	древесно-куминовый со сладкой нотой ванили
VIм	очень сильный	модные ароматы кожи, дерева с пряным дымным оттенком
VIн	слабый	цветочно-ванильный с нотами лилии и белой сирени
VIIб	слабый	ванильный, древесно-пудровый
VIIв	средний	цветочно-ванильный с гвоздичной нотой
VIIг	слабый	ванильно-тминный
VIIд	сильный	ванильно-сливочный с шоколадно-пудровой нотой
VIIе	сильный	древесно-ванильный с выраженной нотой сладкой кожи
VIIж	сильный	ванильный с выраженной нотой гелиотропа
VIIз	сильный	озоново-цветочный, ноты настурции, цикламена, розы, аниса
VIIл	сильный	сладкий, древесно-кожаный, оттенок березового дегтя
VIIм	средний	сладкий, древесно-анисовый, цветочные ноты сирени, лилии, гелиотропа
VIIIб	слабый	ванильно-цветочный, ноты гелиотропа и сирени
VIIIв	слабый	цветочно-древесный с мускусной нотой

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений записаны на ИК Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы «Nicolet» в тонком слое или в КВг. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре BS-587A (100 МГц, Tesla) для 5%-ных растворов в CDCl_3 , химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard HP 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м \times 0,25 мм, фаза (5% PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °С.

Исходные альдегидофенолы были использованы (Ia–VIIa) после предварительной очистки перегонкой или перекристаллизацией и имели физико-химические константы, соответствовавшие литературным данным [19].

Моно- (Iб, IIб–д) и диалкоксибензальдегиды (IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в). Смесь 0,1 моль гидрокси- (Ia–IIIa, Va–VIIa) или 0,05 моль дигидроксибензальдегида (IVa, VIIa), 0,11 моль соответствующего бромалкила, бромциклоалкила или бензилхлорида и 0,11 моль безводного карбоната калия кипятили с обратным холодильником в среде 96%-ного этанола (200–250 мл) в течение 10–12 ч. Через кипящую реакционную смесь применяли барботирование слабого тока азота. После охлаждения реакционную смесь разбавляли 500 мл 10%-ного водного раствора хлорида натрия. Выпавшие из реакционной смеси в виде осадков кристаллические целевые продукты (IIв, д, IIIв, IVб, г, Vб, в, VIг, ж–к, н, VIIг, ж–и, м) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали водой (2–3 л), сушили при пониженном давлении (50–100 мм рт. ст. над осушителем MgSO_4 или Na_2SO_4). Жидкие продукты (Iб, IIб, г, IIIб, IVв, VIв–е, л, м, VIIб, в, д, е, к, л) экстрагировали хлористым метиленом (3 \times 150 мл), растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Дополнительную очистку полученных моно- (Iб, IIб–д) и диалкоксибензальдегидов (IIIб, в, IVб–г, Vб, в, VIб–н, VIIб–м, VIIIб, в) проводили низкотемпературной кристаллизацией из смеси бензола и гексана, или колоночной хроматографией на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – бензол.

2-н-Бутоксибензальдегид (Iб). Выход 89%, d_{20}^{20} 0,9846, n_D^{20} 1,5360, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3104, 3070, 3040, 3015 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2873 (CH_{Alk}); 2755 (CH_{CHO}); 1674, 1665, 1646 ($\text{C}=\text{O}$); 1620, 1599, 1582, 1386 (Ar); 1487, 1459 (CH_2); 1286, 1243, 1189, 1161, 1102, 1006, 972 ($\text{C}-\text{O}$); 883, 831, 758, 721 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,98 т (3H, Me), 1,25–2,05 м [4H, (CH_2) $_2$], 4,06 т (2H, CH_2O), 6,75–7,95 м (4H, C_6H_4), 10,51 с (1H, CHO). Масс-спектр: m/z 178 [M] $^+$. Найдено, %: C 74,38; H 8,10, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 74,13; H 7,92, M 178,23.

4-н-Бутоксibenзальдегид (IIб). Выход 87%, d_{20}^{20} 0,9961, n_D^{20} 1,5405, ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3065, 3013 (CH_{Ar}); 2959, 2936, 2873, 2828 (CH_{Alk}); 2736 (CH_{CHO}); 1695 ($\text{C}=\text{O}$); 1602, 1577, 1510, 1394 (Ar); 1468, 1428 (CH_2); 1313, 1258, 1216, 1160, 1110, 1005, 970 ($\text{C}-\text{O}$); 833 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96 т (3Н, Ме), 1,25–2,04 м [4Н, (CH_2)₂], 4,01 т (2Н, CH_2O), 6,75–7,95 м (4Н, C_6H_4), 9,85 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 178 [M]⁺. Найдено, %: С 74,33; Н 8,13, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74,13; Н 7,92, M 178,23.

4-н-Пентадеканоксibenзальдегид (IIв). Выход 89%, т. пл. 45–46°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3070, 3035, 3015 (CH_{Ar}); 2954, 2916, 2849, 2810 (CH_{Alk}); 2739 (CH_{CHO}); 1688 ($\text{C}=\text{O}$); 1606, 1580, 1510, 1403 (Ar); 1470, 1430 (CH_2); 1318, 1268, 1218, 1164, 1109, 1011, 972 ($\text{C}-\text{O}$); 859, 831, 718 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,89 т (3Н, Ме), 1,26 уш. с [24Н, (CH_2)₁₂], 1,95 т (2Н, CH_2), 4,14 т (2Н, CH_2O), 6,72–7,98 м (4Н, C_6H_4), 9,84 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 332 [M]⁺. Найдено, %: С 79,94; Н 10,15, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79,46; Н 10,91, M 332,52.

4-Циклогексикоксibenзальдегид (IIг). Выход 66%, d_{20}^{20} 1,1012, n_D^{20} 1,5610, ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3073, 3026 (CH_{Ar}); 2936, 2858 (CH_{Alk}); 2735 (CH_{CHO}); 1689 ($\text{C}=\text{O}$); 1600, 1574, 1507 (Ar); 1449, 1429 (CH_2); 1309, 1258, 1217, 1160, 1110, 1043, 1020, 967 ($\text{C}-\text{O}$); 860, 834 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,10–2,30 м [10Н, (CH_2)₅], 4,37 уш. с (1Н, СН), 6,72–7,95 м (4Н, C_6H_4), 9,86 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 204 [M]⁺. Найдено, %: С 76,80; Н 8,07, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76,44; Н 7,90, M 204,26.

4-Бензилоксibenзальдегид (IIд). Выход 83%, т. пл. 74–75°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3080, 3055, 3036, 3008 (CH_{Ar}); 2940, 2829, 2803 (CH_{Alk}); 2745 (CH_{CHO}); 1687 ($\text{C}=\text{O}$); 1601, 1575, 1509, 1425, 1394 (Ar); 1462, 1452 (CH_2); 1330, 1301, 1261, 1214, 1165, 1110, 1018 ($\text{C}-\text{O}$); 867, 832, 735, 696 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5,15 с (2Н, CH_2O), 7,07–7,85 м (9Н, C_6H_4 и C_6H_5), 9,89 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 212 [M]⁺. Найдено, %: С 79,48; Н 5,93, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79,22; Н 5,70, M 212,24.

2-н-Бутоксi-3-метоксibenзальдегид (IIIб). Выход 80%, d_{20}^{20} 0,9451, n_D^{20} 1,5235, ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3005 (CH_{Ar}); 2959, 2936, 2871, 2841 (CH_{Alk}); 2736 (CH_{CHO}); 1692 ($\text{C}=\text{O}$); 1594, 1584, 1483, 1378 (Ar); 1456, 1442 (CH_2); 1312, 1265, 1249, 1185, 1067, 1022 ($\text{C}-\text{O}$); 785, 764 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96 т (3Н, Ме), 1,25–1,98 м [4Н, (CH_2)₂], 3,87 с (3Н, МеО), 4,12 т (2Н, CH_2O), 6,90–6,55 м (3Н, C_6H_3), 10,45 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: С 69,45; Н 7,81, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69,21; Н 7,74, M 208,25.

2-Бензилоксi-3-метоксibenзальдегид (IIIв). Выход 74%, т. пл. 33–34°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3061, 3030, 3007 (CH_{Ar}); 2967, 2940, 2899, 2878, 2840 (CH_{Alk}); 2776, 2746 (CH_{CHO}); 1694 ($\text{C}=\text{O}$); 1594, 1584, 1480, 1390, 1367 (Ar); 1455, 1439 (CH_2); 1307, 1267, 1247, 1190, 1081, 1062, 968 ($\text{C}-\text{O}$); 919, 908, 858, 780, 765, 753, 698 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,94 с (3Н, МеО), 5,20 с (2Н, CH_2), 7,10–7,45 м (8Н, C_6H_3 и C_6H_5), 10,27 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 242 [M]⁺. Найдено, %: С 74,66; Н 5,99, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74,36; Н 5,82, M 242,27.

2,4-Диэтоксibenзальдегид (IVб). Выход 85%, т. пл. 70–71°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3075, 3040 (CH_{Ar}); 2981, 2950, 2931, 2902, 2859 (CH_{Alk}); 2773 (CH_{CHO}); 1672 ($\text{C}=\text{O}$); 1606, 1590, 1570, 1498, 1402 (Ar); 1470, 1760, 1452, 1442 (CH_2); 1328, 1262, 1230, 1187, 1117, 1095, 1045, 999 ($\text{C}-\text{O}$); 915, 854, 819, 808, 676 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,30–1,57 м (6Н, 2Ме), 4,88–4,30 м (4Н, 2 CH_2), 6,25–7,85 м (3Н, C_6H_3), 10,30 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 194 [M]⁺. Найдено, %: С 68,43; Н 7,34, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68,02; Н 7,27, M 194,23.

2,4-Ди-н-бутоксibenзальдегид (IVв). Выход 81%, d_{20}^{20} 1,0488, n_D^{20} 1,5280, ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3093, 3070, 3035 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2873 (CH_{Alk}); 2761 (CH_{CHO}); 1679, 1630 ($\text{C}=\text{O}$); 1601, 1576, 1505, 1390 (Ar); 1467, 1436 (CH_2); 1334, 1293, 1261, 1224, 1187, 1115, 1067, 1010, 987 ($\text{C}-\text{O}$); 817, 805, 760 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,97 т (6Н, 2Ме), 1,15–2,10 м [8Н, 2(CH_2)₂], 3,80–4,30 м (4Н, 2 CH_2O), 6,27–7,88 м (3Н, C_6H_3), 10,31 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 250 [M]⁺. Найдено, %: С 72,29; Н 9,03, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71,97; Н 8,86, M 250,33.

2,4-Дибензилоксibenзальдегид (IVг). Выход 75%, т. пл. 85–86°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3065, 3034 (CH_{Ar}); 2964, 2925, 2870, 2847 (CH_{Alk}); 2764 (CH_{CHO}); 1670 ($\text{C}=\text{O}$); 1607, 1578, 1501, 1436, 1369 (Ar); 1460 (CH_2); 1331, 1260, 1218, 1185, 1100, 1016 ($\text{C}-\text{O}$); 833, 818, 740, 731, 698, 674 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5,12 с и 5,15 с (4Н, 2 CH_2O), 6,50–7,95 м (13Н, 2 C_6H_5 и C_6H_3), 10,42 с (1Н, CHO). Масс-спектр: m/z 318 [M]⁺. Найдено, %: С 79,61; Н 5,92, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 79,22; Н 5,70, M 318,37.

3-н-Бутоксi-4-метоксibenзальдегид (Vб). Выход 83%, т. пл. 38–39°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3011 (CH_{Ar}); 2959, 2935, 2872, 2841 (CH_{Alk}); 2766 (CH_{CHO}); 1687 ($\text{C}=\text{O}$); 1587, 1512, 1394 (Ar); 1463, 1437 (CH_2); 1341, 1267, 1240, 1163, 1135, 1022 ($\text{C}-\text{O}$); 867, 810, 740 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,92 т (3Н,

Ме), 1,22–2,00 м [4Н, (СН₂)₂], 3,81 с (3Н, МеО), 4,00 т (2Н, СН₂О), 6,72–7,45 м (3Н, С₆Н₃), 9,77 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: С 69,53; Н 7,96, С₁₂Н₁₆О₃. Вычислено, %: С 69,21; Н 7,74, М 208,25.

3-Бензилокси-4-метоксибензальдегид (Vв). Выход 82%, т. пл. 64–65°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3072, 3046, 3035, 3009 (СН_{Ar}); 2964, 2932, 2872, 2840, 2812 (СН_{Alk}); 2749, 2718 (СН_{CHO}); 1677 (С=О); 1596, 1583, 1506, 1390, 1383 (Ar); 1457, 1432 (СН₂); 1260, 1236, 1159, 1009 (С–О); 872, 851, 807, 766, 736, 697, 640 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3,96 с (3Н, МеО), 5,19 с (2Н, СН₂), 6,99–7,48 м (8Н, С₆Н₃ и С₆Н₅), 9,82 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 242 [M]⁺. Найдено, %: С 74,79; Н 5,92, С₁₅Н₁₄О₃. Вычислено, %: С 74,36; Н 5,82, М 242,27.

3-Метокси-4-этоксibenзальдегид (VIб). Выход 88%, т. пл. 57–58°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3083, 3057, 3040, 3000 (СН_{Ar}); 2980, 2942, 2094, 2890, 2855 (СН_{Alk}); 2767 (СН_{CHO}); 1699, 1683, 1675 (С=О); 1598, 1584, 1509, 1393 (Ar); 1477, 1463 (СН₂); 1266, 1238, 1137, 1044, 1028 (С–О); 921, 860, 804, 733, 656 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,46 т (3Н, Ме), 3,89 с (3Н, МеО), 4,15 к (2Н, СН₂О), 6,85–7,50 м (3Н, С₆Н₃), 9,80 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 180 [M]⁺. Найдено, %: С 67,04; Н 6,66, С₁₀Н₁₂О₃. Вычислено, %: С 66,65; Н 6,71, М 180,20.

3-Метокси-4-изо-пропоксибензальдегид (VIв). Выход 68%, d_{20}^{20} 1,0004, n_D^{20} 1,5490, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3024 (СН_{Ar}); 2979, 2936, 2833 (СН_{Alk}); 2740, 2729 (СН_{CHO}); 1685 (С=О); 1594, 1584, 1507, 1386 (Ar); 1268, 1237, 1135, 1109, 1033, 950 (С–О); 866, 813, 781, 731, 655 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,34 д (6Н, Ме₂С), 3,84 с (3Н, МеО), 4,61 септ (1Н, СН), 6,76–7,42 м (3Н, С₆Н₃), 9,77 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 194 [M]⁺. Найдено, %: С 68,31; Н 7,46, С₁₁Н₁₄О₃. Вычислено, %: С 68,02; Н 7,27, М 194,23.

4-н-Бутокси-3-метоксибензальдегид (VIг). Выход 85%, т. пл. 31–32°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3072, 3060, 3003 (СН_{Ar}); 2959, 2937, 2873, 2835 (СН_{Alk}); 2761, 2732 (СН_{CHO}); 1682 (С=О); 1596, 1585, 1510, 1397 (Ar); 1466, 1424 (СН₂); 1332, 1267, 1239, 1159, 1136, 1023 (С–О); 868, 819, 772, 731 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,96 т (3Н, Ме), 1,25–2,10 м [4Н, (СН₂)₂], 3,89 с (3Н, МеО), 4,11 т (2Н, СН₂О), 6,85–7,55 м (3Н, С₆Н₃), 9,81 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: С 69,60; Н 7,87, С₁₂Н₁₆О₃. Вычислено, %: С 69,21; Н 7,74, М 208,25.

4-изо-Бутокси-3-метоксибензальдегид (VIд). Выход 68%, d_{20}^{20} 0,9842, n_D^{20} 1,5460, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3060, 3004 (СН_{Ar}); 2960, 2937, 2918, 2874, 2834 (СН_{Alk}); 2762, 2730 (СН_{CHO}); 1683 (С=О); 1596, 1586, 1510, 1397 (Ar); 1467, 1424 (СН₂); 1341, 1268, 1239, 1159, 1136, 1021 (С–О); 867, 809, 782, 731, 653 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,03 д (6Н, Ме₂С), 1,70–2,45 м (1Н, СН), 3,84 д (2Н, СН₂), 3,89 с (3Н, МеО), 6,82–7,53 м (3Н, С₆Н₃), 9,82 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: С 69,33; Н 7,64, С₁₂Н₁₆О₃. Вычислено, %: С 69,21; Н 7,74, М 208,25.

4-изо-Амилокси-3-метоксибензальдегид (VIе). Выход 70%, d_{20}^{20} 1,0967, n_D^{20} 1,5445, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3056, 3003 (СН_{Ar}); 2956, 2936, 2871, 2835 (СН_{Alk}); 2763, 2729 (СН_{CHO}); 1683 (С=О); 1596, 1586, 1510, 1397 (Ar); 1466, 1425 (СН₂); 1340, 1267, 1240, 1159, 1136, 1034, 1009, 977 (С–О); 871, 812, 766, 731 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,92 д (6Н, Ме₂С), 1,55–1,95 м (3Н, СН₂ и СН), 3,84 с (3Н, МеО), 4,06 т (2Н, СН₂О), 6,85–7,41 м (3Н, С₆Н₃), 9,77 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 222 [M]⁺. Найдено, %: С 70,65; Н 8,29, С₁₃Н₁₈О₃. Вычислено, %: С 70,24; Н 8,16, М 222,28.

4-н-Гексилокси-3-метоксибензальдегид (VIж). Выход 89%, т. пл. 34–35°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3058, 3004 (СН_{Ar}); 2957, 2931, 2871, 2858 (СН_{Alk}); 2762, 2722 (СН_{CHO}); 1685 (С=О); 1596, 1586, 1510, 1396 (Ar); 1466, 1424 (СН₂); 1340, 1268, 1240, 1159, 1136, 1035, 1020 (С–О); 868, 807, 782, 731 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,90 т (3Н, Ме), 1,15–1,60 м [6Н, (СН₂)₃], 1,85 т (2Н, СН₂), 3,91 с (3Н, МеО), 4,09 т (2Н, СН₂О), 6,78–7,51 м (3Н, С₆Н₃), 9,83 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 236 [M]⁺. Найдено, %: С 71,38; Н 8,72, С₁₄Н₂₀О₃. Вычислено, %: С 71,16; Н 8,53, М 236,31.

3-Метокси-4-н-октилоксибензальдегид (VIз). Выход 86%, т. пл. 30–31°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3081, 3005 (СН_{Ar}); 2978, 2956, 2934, 2919, 2875, 2854 (СН_{Alk}); 2762, 2723 (СН_{CHO}); 1689, 1684, 1670 (С=О); 1596, 1585, 1510, 1392 (Ar); 1467, 1426 (СН₂); 1276, 1270, 1238, 1159, 1136, 1028 (С–О); 868, 805, 732, 658 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,89 т (3Н, Ме), 1,12–1,70 м [10Н, (СН₂)₅], 1,91 т (2Н, СН₂), 3,93 с (3Н, МеО), 4,10 т (2Н, СН₂О), 6,78–7,52 м (3Н, С₆Н₃), 9,85 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 264 [M]⁺. Найдено, %: С 73,03; Н 9,19, С₁₆Н₂₄О₃. Вычислено, %: С 72,69; Н 9,15, М 264,36.

3-Метокси-4-н-пентадеканооксибензальдегид (VIи). Выход 82%, т. пл. 44–45°С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3078, 2998 (СН_{Ar}); 2960, 2917, 2850 (СН_{Alk}); 2756, 2740 (СН_{CHO}); 1698, 1679 (С=О); 1596, 1585, 1512, 1392 (Ar); 1467, 1457, 1426 (СН₂); 1272, 1236, 1159, 1141, 1071, 1027, 1009 (С–О); 880, 860, 802, 732, 720, 658 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,89 т (3Н, Ме), 1,26 уш. с [24Н, (СН₂)₁₂], 1,89 т (2Н, СН₂), 3,93 с (3Н, МеО),

4,10 т (2Н, С₆Н₃О), 6,87–7,52 м (3Н, С₆Н₃), 9,85 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 362 [M]⁺. Найдено, %: С 76,64; Н 10,88, С₂₃Н₃₈О₃. Вычислено, %: С 76,20; Н 10,56, М 362,55.

3-Метокси-4-пропаргиллоксибензальдегид (VIк). Выход 79%, т. пл. 83–84°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3249 (≡С–Н); 3077, 3009 (СН_{Ar}); 2977, 2960, 2923, 2865, 2852, 2830 (СН_{Alk}); 2765, 2740 (СН_{CHO}); 2127 (С≡С); 1702, 1688, 1669 (С=О); 1599, 1588, 1508, 1409, 1380 (Ar); 1471, 1451, 1432 (СН₂); 1281, 1267, 1244, 1158, 1135, 1035, 1003 (С–О); 862, 805, 735, 692, 658 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2,57 т (1Н, (≡СН), 3,93 с (3Н, МеО), 4,85 д (2Н, СН₂), 7,05–7,58 м (3Н, С₆Н₃), 9,86 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 190 [M]⁺. Найдено, %: С 69,87; Н 5,47, С₁₁Н₁₀О₃. Вычислено, %: С 69,46; Н 5,30, М 190,20.

3-Метокси-4-циклогексиллоксибензальдегид (VIл). Выход 66%, d_{20}^{20} 1,1457, n_D^{20} 1,5625, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3077, 3004 (СН_{Ar}); 2936, 2857 (СН_{Alk}); 2757, 2730 (СН_{CHO}); 1683 (С=О); 1595, 1583, 1506, 1424, 1396 (Ar); 1465, 1452 (СН₂); 1336, 1267, 1237, 1159, 1136, 1033, 967 (С–О); 866, 812, 782, 730, 652 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,95–2,25 м [10Н, (СН₂)₅], 3,83 с (3Н, МеО), 4,32 уш. с (1Н, СН), 6,80–7,42 м (3Н, С₆Н₃), 9,76 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 234 [M]⁺. Найдено, %: С 72,18; Н 8,01, С₁₄Н₁₈О₃. Вычислено, %: С 71,77; Н 7,74, М 234,29.

3-Метокси-4-циклогептиллоксибензальдегид (VIм). Выход 69%, d_{20}^{20} 1,0888, n_D^{20} 1,5675, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3076, 3002 (СН_{Ar}); 2931, 2857 (СН_{Alk}); 2756, 2724 (СН_{CHO}); 1682 (С=О); 1595, 1583, 1505, 1424, 1395 (Ar); 1464 (СН₂); 1337, 1266, 1238, 1158, 1136, 1033, 999 (С–О); 867, 810, 782, 729, 652 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,15–2,25 м [12Н, (СН₂)₆], 3,86 с (3Н, МеО), 4,49 уш. с (1Н, СН), 6,76–7,49 м (3Н, С₆Н₃), 9,79 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 248 [M]⁺. Найдено, %: С 72,83; Н 8,27, С₁₅Н₂₀О₃. Вычислено, %: С 72,55; Н 8,12, М 248,32.

4-Бензиллокси-3-метоксибензальдегид (VIн). Выход 79%, т. пл. 62–63°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3080, 3060, 3048, 3035, 3013 (СН_{Ar}); 2972, 2949, 2936, 2870, 2839 (СН_{Alk}); 2762, 2733 (СН_{CHO}); 1694, 1674 (С=О); 1597, 1583, 1505, 1425, 1400, 1384 (Ar); 1465 (СН₂); 1348, 1277, 1261, 1236, 1159, 1133, 1031, 989 (С–О); 919, 866, 856, 813, 748, 728, 698, 657 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3,91 с (3Н, МеО), 5,21 с (2Н, СН₂), 6,77–7,60 м (8Н, С₆Н₃ и С₆Н₅), 9,81 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 242 [M]⁺. Найдено, %: С 74,68; Н 6,05, С₁₅Н₁₄О₃. Вычислено, %: С 74,36; Н 5,82, М 242,27.

3,4-Диэтоксibenзальдегид (VIIб). Выход 84%, d_{20}^{20} 1,1090, n_D^{20} 1,5555, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3079, 3040, 3020 (СН_{Ar}); 2982, 2935, 2901, 2883, 2822 (СН_{Alk}); 2748, 2725 (СН_{CHO}); 1686 (С=О); 1595, 1585, 1509, 1436, 1397 (Ar); 1476 (СН₂); 1338, 1265, 1237, 1172, 1134, 1140 (С–О); 919, 899, 869, 807, 791, 742, 727, 655 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,30–1,62 м (6Н, 2Ме), 3,95–4,35 м (4Н, 2СН₂), 6,88–7,52 м (3Н, С₆Н₃), 9,81 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 194 [M]⁺. Найдено, %: С 68,45; Н 7,39, С₁₁Н₁₄О₃. Вычислено, %: С 68,02; Н 7,27, М 194,23.

4-изо-Пропокси-3-этоксibenзальдегид (VIIв). Выход 69%, d_{20}^{20} 1,0387, n_D^{20} 1,5445, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3078, 3010 (СН_{Ar}); 2980, 2934, 2901, 2879, 2820 (СН_{Alk}); 2740, 2727 (СН_{CHO}); 1689 (С=О); 1595, 1582, 1505, 1435, 1387 (Ar); 1467 (СН₂); 1334, 1267, 1237, 1169, 1133, 1107, 1043 (С–О); 948, 899, 869, 813, 789, 740, 655 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,26 д (6Н, Ме₂С), 1,30 т (3Н, Ме), 3,99 к (2Н, СН₂), 4,52 септ (1Н, СН), 6,75–7,40 м (3Н, С₆Н₃), 9,70 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 208 [M]⁺. Найдено, %: С 69,62; Н 7,88, С₁₂Н₁₆О₃. Вычислено, %: С 69,21; Н 7,74, М 208,25.

4-н-Бутокси-3-этоксibenзальдегид (VIIг). Выход 84%, т. пл. 36–37°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3070, 3055, 3005 (СН_{Ar}); 2988, 2967, 2955, 2918, 2870, 2848 (СН_{Alk}); 2765, 2740 (СН_{CHO}); 1683 (С=О); 1597, 1582, 1511, 1435, 1393 (Ar); 1463 (СН₂); 1277, 1240, 1165, 1132, 1061, 1045, 1020, 994 (С–О); 896, 870, 820, 804, 743, 657 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0,99 т (3Н, Ме), 1,46 т (3Н, Ме), 1,30–2,10 м [4Н, (СН₂)₂], 3,90–4,32 м (4Н, 2СН₂О), 6,82–7,55 м (3Н, С₆Н₃), 9,82 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 222 [M]⁺. Найдено, %: С 70,54; Н 8,32, С₁₃Н₁₈О₃. Вычислено, %: С 70,24; Н 8,16, М 222,28.

4-изо-Бутокси-3-этоксibenзальдегид (VIIд). Выход 66%, d_{20}^{20} 0,9666, n_D^{20} 1,5350, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3007 (СН_{Ar}); 2972, 2961, 2932, 1918, 2875, 2820 (СН_{Alk}); 2758, 2724 (СН_{CHO}); 1689 (С=О); 1595, 1584, 1510, 1436, 1397 (Ar); 1471 (СН₂); 1339, 1269, 1238, 1168, 1134, 1042, 1023, 999 (С–О); 899, 869, 809, 788, 742, 653 (СН_{Ar}). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,06 д (6Н, Ме₂С), 1,46 т (3Н, Ме), 1,60–2,45 м (1Н, СН), 3,89 д (2Н, СН₂), 4,17 к (2Н, СН₂), 6,84–7,51 м (3Н, С₆Н₃), 9,83 с (1Н, СНО). Масс-спектр: m/z 222 [M]⁺. Найдено, %: С 70,06; Н 8,30, С₁₃Н₁₈О₃. Вычислено, %: С 70,24; Н 8,16, М 222,28.

4-изо-Амилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIе). Выход 71%, d_{20}^{20} 1,0088, n_D^{20} 1,5310, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3010 (СН_{Ar}); 2957, 2933, 2872, 2820 (СН_{Alk}); 2765, 2722 (СН_{CHO}); 1689 (С=О); 1595, 1585, 1511,

1436, 1396 (Ar); 1474 (CH₂); 1339, 1267, 1239, 1169, 1134, 1043, 1008, 998 (C–O); 899, 870, 812, 790, 742, 655 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,92 д (6H, Me₂C), 1,44 т (3H, Me), 1,65–2,03 м (3H, CH₂ и CH), 3,90–4,28 м (4H, 2CH₂O), 6,75–7,48 м (3H, C₆H₃), 9,81 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 236 [M]⁺. Найдено, %: C 71,45; H 8,52, C₁₄H₂₀O₃. Вычислено, %: C 71,16; H 8,53, *M* 236,31.

4-*n*-Гексилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIЖ). Выход 88%, т. пл. 41–42°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3030 (CH_{Ar}); 2990, 2980, 2968, 2955, 2932, 2870, 2856 (CH_{Alk}); 2776, 2734 (CH_{CHO}); 1682 (C=O); 1596, 1583, 1511, 1436, 1394 (Ar); 1462 (CH₂); 1272, 1241, 1166, 1132, 1066, 1042, 991 (C–O); 940, 901, 867, 820, 805, 739, 660 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,91 т (3H, Me), 1,20–1,60 м [6H, (CH₂)₃], 1,47 т (3H, Me), 1,95 т (2H, CH₂), 3,90–4,40 м (4H, 2CH₂O), 6,85–7,55 м (3H, C₆H₃), 9,83 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 250 [M]⁺. Найдено, %: C 72,30; H 8,99, C₁₅H₂₂O₃. Вычислено, %: C 71,97; H 8,86, *M* 250,33.

4-*n*-Октилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIЗ). Выход 85%, т. пл. 34–35°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3083, 3005 (CH_{Ar}); 2978, 2946, 2922, 2871, 2853 (CH_{Alk}); 2760, 2735 (CH_{CHO}); 1686, 1674 (C=O); 1596, 1584, 1510, 1437, 1395 (Ar); 1475 (CH₂); 1270, 1236, 1166, 1132, 1110, 1041, 1022, 997 (C–O); 896, 867, 806, 742, 730, 659 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,91 т (3H, Me), 1,18–1,66 м [10H, (CH₂)₅], 1,48 т (3H, Me), 1,94 т (2H, CH₂), 3,92–4,46 м (4H, 2CH₂O), 6,80–7,58 м (3H, C₆H₃), 9,83 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 278 [M]⁺. Найдено, %: C 73,87; H 9,71, C₁₇H₂₆O₃. Вычислено, %: C 73,34; H 9,41, *M* 278,39.

4-*n*-Пентадеканокси-3-этоксibenзальдегид (VIIИ). Выход 84%, т. пл. 36–37°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3015 (CH_{Ar}); 2979, 2952, 2919, 2865, 2849 (CH_{Alk}); 2762, 2733 (CH_{CHO}); 1686, 1673 (C=O); 1595, 1584, 1509, 1437, 1401 (Ar); 1475, 1462 (CH₂); 1269, 1236, 1165, 1130, 1110, 1041, 1012, 997 (C–O); 898, 870, 807, 742, 724, 657 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,88 т (3H, Me), 1,26 уш. с [24H, (CH₂)₁₂], 1,48 т (3H, Me), 1,90 т (2H, CH₂), 3,90–4,30 м (4H, 2CH₂O), 6,82–7,52 м (3H, C₆H₃), 9,83 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 376 [M]⁺. Найдено, %: C 76,92; H 10,68, C₂₄H₄₀O₃. Вычислено, %: C 76,55; H 10,71, *M* 376,57.

4-Циклогексилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIК). Выход 66%, *d*₂₀²⁰ 1,0325, *n*_D²⁰ 1,5550, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3078, 3056, 3008 (CH_{Ar}); 2979, 2936, 2858, 2821 (CH_{Alk}); 2764, 2725 (CH_{CHO}); 1689 (C=O); 1594, 1582, 1505, 1435, 1394 (Ar); 1460 (CH₂); 1267, 1236, 1169, 1134, 1041, 1020 (C–O); 899, 869, 812, 788, 742, 652 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,95–2,25 м [10H, (CH₂)₅], 1,43 т (3H, Me), 4,12 к (2H, CH₂), 4,37 уш. с (1H, CH), 6,82–7,48 м (3H, C₆H₃), 9,81 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 248 [M]⁺. Найдено, %: C 72,89; H 8,06, C₁₅H₂₀O₃. Вычислено, %: C 72,55; H 8,12, *M* 248,32.

4-Циклогептилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIЛ). Выход 74%, *d*₂₀²⁰ 1,0774, *n*_D²⁰ 1,5560, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3070, 3006 (CH_{Ar}); 2979, 2929, 2859, 2820 (CH_{Alk}); 2765, 2724 (CH_{CHO}); 1688 (C=O); 1594, 1581, 1505, 1435, 1395, 1394 (Ar); 1460 (CH₂); 1266, 1236, 1166, 1133, 1043, 995 (C–O); 900, 871, 811, 785, 743, 660 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,05–2,25 м [12H, (CH₂)₆], 1,42 т (3H, Me), 4,09 к (2H, CH₂), 4,45 уш. с (1H, CH), 6,82–7,49 м (3H, C₆H₃), 9,80 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 248 [M]⁺. Найдено, %: C 72,89; H 8,06, C₁₅H₂₀O₃. Вычислено, %: C 72,55; H 8,12, *M* 248,32.

4-Бензилокси-3-этоксibenзальдегид (VIIМ). Выход 88%, т. пл. 66–67°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3081, 3070, 3055, 3044, (CH_{Ar}); 2976, 2952, 2933, 2893, 2879, 2816 (CH_{Alk}); 2762, 2728 (CH_{CHO}); 1686 (C=O); 1596, 1585, 1507, 1437, 1397 (Ar); 1467, 1455 (CH₂); 1345, 1268, 1227, 1169, 1135, 1042, 1014 (C–O); 925, 897, 863, 809, 742, 701, 654 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,48 т (3H, Me), 4,17 к (2H, CH₂), 5,23 с (2H, CH₂), 6,85–7,70 м (8H, C₆H₅ и C₆H₃), 9,82 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 256 [M]⁺. Найдено, %: C 75,14; H 6,43, C₁₆H₁₆O₃. Вычислено, %: C 74,98; H 6,29, *M* 256,30.

3,4-Ди-*n*-бутоксибензальдегид (VIIПб). Выход 80%, т. пл. 27–28°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3083, 3009 (CH_{Ar}); 2958, 2934, 2872 (CH_{Alk}); 2755, 2730 (CH_{CHO}); 1687, 1673 (C=O); 1596, 1585, 1510, 1394 (Ar); 1466, 1438 (CH₂); 1276, 1237, 1167, 1134, 1064, 1026, 970 (C–O); 867, 807, 761, 740, 659 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,96 т (6H, 2Me), 1,12–2,08 м [8H, 2(CH₂)₂], 3,83–4,20 м (4H, 2CH₂O), 6,80–7,55 м (3H, C₆H₃), 9,80 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 250 [M]⁺. Найдено, %: C 72,10; H 8,76, C₁₅H₂₂O₃. Вычислено, %: C 71,97; H 8,86, *M* 250,33.

3,4-Дибензилоксибензальдегид (VIIПв). Выход 72%, т. пл. 87–88°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3090, 3081, 3075, 3040, 30026, 3009 (CH_{Ar}); 2930, 2917, 2894, 2854, 2840, 2819 (CH_{Alk}); 2762, 2726 (CH_{CHO}); 1676 (C=O); 1596, 1581, 1512, 1498, 1435, 1397, 1386 (Ar); 1453 (CH₂); 1282, 1270, 1246, 1231, 1165, 1135, 1023 (C–O); 860, 845, 821, 758, 736, 697, 660, 630, 590 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5,21 с и 5,25 с (4H, 2CH₂O), 6,85–7,70 м (13H, 2C₆H₅ и C₆H₃), 9,82 с (1H, CHO). Масс-спектр: *m/z* 318 [M]⁺. Найдено, %: C 79,45; H 6,00, C₂₁H₁₈O₃. Вычислено, %: C 79,22; H 5,70, *M* 318,37.

Выводы

1. Разработан удобный и масштабируемый технологический способ получения моно- и диалкоксибензальдегидов – производных природных альдегидофенолов.
2. Ряд синтезированных диалкоксибензальдегидов обладает интенсивными ароматами фруктово-ягодной или цветочной направленности и являются перспективными соединениями для использования их в качестве ароматизаторов, душистых веществ и отдушек в пищевой и парфюмерной промышленности.
3. Моно- и диалкоксибензальдегиды могут служить доступными исходными соединениями для создания на их основе новых биологически активных веществ и разработки лекарственных препаратов медицинского или сельскохозяйственного назначения.

Список литературы

1. Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г. Препаративный синтез алканоев ванилина и ванилала // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, вып. 1. С. 122–126.
2. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. Производные гидроксibenзальдегидов ванилинового ряда: синтез, свойства и применение // Химресурс. 2010. №6. С. 39–47.
3. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Функционально-замещенные производные ванилина // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2011. №4. С. 105–120.
4. Першина Л.А., Ефанов М.В. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 42–45.
5. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 5–20.
6. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. Минск, 2011. 446 с.
7. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 612 с.
8. Загоскина Н.В., Бурлакова Е.Б. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты. М., 2010. 400 с.
9. Кабиев О.Н., Балмуханов С.Б. Природные фенолы – перспективный класс противоопухолевых и радиопотенцирующих соединений. М., 1975. 190 с.
10. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
11. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М., 1993. 272 с.
12. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М., 1988. 247 с.
13. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев, 1976. 260 с.
14. Барабой В.А. Растительные фенолы и здоровье человека. М., 1984. 155 с.
15. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев, 1986. 210 с.
16. Блажей А., Шугый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. 240 с.
17. Волюнец А.П. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. Минск, 2013. 283 с.
18. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., 1955. 840 с.
19. Словарь органических соединений: строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных / под ред. И. Хейльборн и Г.М. Бэнбери. М., 1949. Т. 1. 1072 с.; Т. 2. 982 с.; Т. 3. 978 с.
20. Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976. 528 с.
21. Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М., 1973. 368 с.
22. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Функционально-замещенные производные ванилина // Пищевые добавки и современные технологии переработки сельскохозяйственного сырья : матер. докл. Всеросс. конф. СПб., 2011. С. 40–42.
23. Dikusar E.A. Functional substituted vanillin and vanillal derivatives // Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine (RR 2011) : Book of Abstracts International Conference. St. Petersburg, 2011. Pp. 280–281.
24. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Продукты органического синтеза на основе лигнина – отхода целлюлозно-бумажной промышленности // Техника и технология защиты окружающей среды : материалы докл. Междунардн. научно-технич. конф. Минск, 2011. С. 31–35.
25. Дикусар Е.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л., Лашицкая Е.В. Новые ароматизаторы, душистые вещества и отдушки на основе продуктов лесохимии // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития : материалы Междун. научн.-техн. конф.: в 2 ч. Мн., 2009. Ч. 2. С. 203–206.
26. Скатецкий В.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Синтез 4-(10,10-диметил-8-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[С]акридин-7-ил)-2-метокси(этокси)-фениловых эфиров, обладающих бактерицидной активностью // Новые лекарственные средства: успехи и перспективы. Уфа, 2005. С. 61–62.

27. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Polikarpov A.P., Shunkevich A.A. Catalytic synthesis of functional substituted 2,2-arylmethylene-bis-(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enones) and 3,3,6,6-tetramethyl-9-aryl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1*H*-xanthene-1,8(2*H*)-diones // *Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012): Book of Abstracts of International Conf. Moscow, 2012.* P. 156.
28. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Золотарь Р.М., Чепик О.П., Ювченко А.П. Синтез и биологическая активность функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2012) : тез. докл. XXVI Междун. научно-технич. конф. Минск, 2012.* С. 86.

Поступило в редакцию 5 апреля 2013 г.

Dikusar E.A.* , Potkin V.I., Petkevich C.K., Murashova M.Y., Stepin S.G., Vzglazov O.G., Chuiko V.A. SYNTHESIS AND ANALYSIS MONO- AND DIALKOXY BENZALDEHYDES ODORS

¹*Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Surganova st., 13, Minsk, 220072, (Republic of Belarus), e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by*

²*Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030 (Republic of Belarus)*

³*Vitebsk State Technological University, Moskovskii ave., 72, Vitebsk, 210035 (Republic of Belarus)*

⁴*Ltd. «Teresa Inter», Olimpiiskii ave., 22, Moscow, 129110 (Russia)*

A convenient and scalable technological method of mono- and dialkoxy benzaldehydes synthesis for their further use as aromatic compounds and starting materials for further chemical modifications and conversions.

Keywords: benzaldehydes of vanniline row, phenols, bromalkany, Williamson reaction, analysis of odors, aromatic compounds.

References

1. Dikusar E.A., Vzglazov O.G., Moiseichuk K.L., Zhukovskaia N.A., Kozlov N.G. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2005, vol. 78, no. 1, pp. 122–126. (in Russ.).
2. Dikusar E.A., Kozlov N.G., Potkin V.I., Tlegenov R.T. *Khimresurs*, 2010, no. 6, pp. 39–47. (in Russ.).
3. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Tlegenov R.T. *Vesci NAN B. Ser. him. navuk*, 2011, no.4, pp. 105–120. (in Russ.).
4. Pershina L.A., Efanov M.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 1997, no. 2, pp. 42–45. (in Russ.).
5. Deineko I.P. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 1, pp. 5–20. (in Russ.).

* Corresponding author.

6. Dikusar E.A., Kozlov N.G., Potkin V.I., Iuvchenko A.P., Tlegenov R.T. *Zameshchennye benzal'degidy vanilinovogo riada v organicheskom sinteze: poluchenie, primenenie, biologicheskaya aktivnost'*. [Substituted benzaldehydes vanillyl series in organic synthesis: preparation, use, biological activity]. Minsk, 2011, 446 p. (in Russ.).
7. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G. *Benzal'degidy vanilinovogo riada. Sintez proizvodnykh, primenenie i biologicheskaya aktivnost'*. [Benzaldehydes vanillyl series. Synthesis of applying and biological activity]. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012, 612 p. (in Russ.).
8. Zagoskina N.V., Burlakova E.B. *Fenol'nye soedineniia: fundamental'nye i prikladnye aspekty*. [Phenolic compounds: fundamental and applied aspects]. Moscow, 2010, 400 p. (in Russ.).
9. Kabiev O.N., Balmukhanov S.B. *Prirodnye fenoly – perspektivnyi klass protivoopukholevykh i radiopotentisiruushchikh soedinenii*. [Natural phenols – a promising class of anticancer compounds and radiopotentisiryuschih]. Moscow, 1975, 190 p. (in Russ.).
10. Zaprometov M.N. *Osnovy biokhimii fenol'nykh soedinenii*. [Fundamentals of Biochemistry of phenolic compounds]. Moscow, 1974, 214 p. (in Russ.).
11. Zaprometov M.N. *Fenol'nye soedineniia: Rasprostraneniye, metabolizm i funktsii v rasteniiaxh*. [Phenolic compounds: Distribution, metabolism and function in plants]. Moscow, 1993, 272 p. (in Russ.).
12. Roginskii V.A. *Fenol'nye antioksidanty: reaktivnost' i effektivnost'*. [Phenolic antioxidants: reactivity and efficiency]. Moscow, 1988, 247 p. (in Russ.).
13. Baraboi V.A. *Biologicheskoe deistvie rastitel'nykh fenol'nykh soedinenii*. [The biological effect of plant phenolic compounds]. Kiev, 1976, 260 p. (in Russ.).
14. Baraboi V.A. *Rastitel'nye fenoly i zdorov'e cheloveka*. [Plant phenolics and human health]. Moscow, 1984, 155 p. (in Russ.).
15. Baraboi V.A. *Biologicheskoe deistvie rastitel'nykh fenol'nykh soedinenii*. [The biological effect of plant phenolic compounds]. Kiev, 1986, 210 p. (in Russ.).
16. Blazhei A., Shutyi L. *Fenol'nye soedineniia rastitel'nogo proiskhozhdeniia*. [Phenolic compounds of plant origin]. Moscow, 1977, 240 p. (in Russ.).
17. Volynets A.P. *Fenol'nye soedineniia v zhiznedeiatel'nosti rastenii*. [Phenolic compounds in plant life]. Minsk, 2013, 283 p. (in Russ.).
18. Vorozhtsov N.N. *Osnovy sinteza promezhutochnykh produktov i krasitelei*. [Principles of the synthesis of intermediates and dyes]. Moscow, 1955, 840 p. (in Russ.).
19. *Slovar' organicheskikh soedinenii: stroenie, fizicheskie i khimicheskie svoistva vazhneishikh organicheskikh soedinenii i ikh proizvodnykh*. [Dictionary of organic compounds: structure, physical and chemical properties of important organic compounds and their derivatives]. Ed. I. Kheil'born and G.M. Benberi. Moscow, 1949, vol. 1, 1072 p.; vol. 2, 982 p.; vol. 3, 978 p. (in Russ.).
20. Vatsuro K.V., Mishchenko G.L. *Imennyye reaktsii v organicheskoi khimii*. [Named Reactions in Organic Chemistry]. Moscow, 1976, 528 p. (in Russ.).
21. Berlin A.Ia. *Tekhnika laboratornoi raboty v organicheskoi khimii*. [Technique laboratory work in organic chemistry]. Moscow, 1973, 368 p. (in Russ.).
22. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G. *Pishchevye dobavki i sovremennyye tekhnologii pererabotki sel'skokhoziaistvennogo syr'ia: mater. dokl. vseross. konf.* [Food additives and modern technologies of processing of agricultural raw materials: materials national conference]. St. Petersburg, 2011, pp. 40–42. (in Russ.).
23. Dikusar E.A. *Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine (RR 2011) : Book of Abstracts International Conference*, St. Petersburg, 2011, pp. 280–281.
24. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Rudakov D.A., Iuvchenko A.P., Tlegenov R.T. *Tekhnika i tekhnologiya zashchity okruzhaiushchei sredy: materialy dokl. mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf.* [Engineering and Technology of the Environment: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference]. Minsk, 2011, pp. 31–35. (in Russ.).
25. Dikusar E.A., Vyglazov O.G., Chuiko V.A., Potkin V.I., Zhukovskaia N.A., Zvereva T.D., Shirokii V.L., Lashitskaia E.V. *Noveishie dostizheniia v oblasti importozameshcheniia v khimicheskoi promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov i perspektivy ikh razvitiia: materialy mezhdunar. nauchn.-tekhn. konf.* [The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and the production of building materials and their development prospects: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference]. Minsk, 2009, part. 2, pp. 203–206. (in Russ.).
26. Skatetskii, V.V., Dikusar E.A., Kozlov N.G. *Novyye lekarstvennyye sredstva: uspekhi i perspektivy*. [New medicines: progress and prospects]. Ufa, 2005, pp. 61–62. (in Russ.).
27. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kozlov N.G., Polikarpov A.P., Shunkevich A.A. *Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012): Book of Abstracts of International Conf.*, Moscow, 2012, p. 156.
28. Dikusar E.A., Potkin V.I., Kletskov A.V., Kozlov N.G., Zolotar' R.M., Chepik O.P., Iuvchenko A.P. *Khimicheskyye reaktivyy, reagenty i protsessy malotomazhnoi khimii (REAKTIV-2012): tez. dokl. XXVI mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf.* [Chemical reagents and fine chemical processes (REACT-2012): tezisy reports XXVI International Scientific and Technical Conference]. Minsk, 2012, p. 86. (in Russ.).

Received April 5, 2013