

СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ 2-(3-ХЛОРПРОП-2-ЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНОНА**Р.Н. Шахмаев, А.Ш. Сунагатуллина, В.В. Зорин**

Ринат Нажибуллович Шахмаев *, Алиса Шамилевна Сунагатуллина, Владимир Викторович Зорин
 Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной
 технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062
 E-mail: shakhmaevrn@gmail.com*

В последнее время винилхлориды находят все большее применение в качестве электрофильных партнеров в различных реакциях кросс-сочетания. В отличие от малодоступных и дорогостоящих винилбромидов и иодидов во многих случаях винилхлориды проявляют высокую активность в присутствии не только традиционных комплексов палладия, но и экономичных и более безопасных соединений железа, кобальта и никеля. Ранее нами сообщалось о разработке новых подходов к получению стереохимически чистых (E)- и (Z)-винилхлоридов и их успешном использовании в синтезе лекарственных препаратов и феромонов насекомых. В продолжение этой работы разработан эффективный метод синтеза (E)- и (Z)-изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанонона – удобных предшественников 2-(алк-2-ен-1-ил)циклогексанононов, известных ароматизаторов и полупродуктов в синтезе полициклических соединений. При взаимодействии этил-2-оксоциклогексанкарбоксилата с (E)- и (Z)-изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 образуются соответствующие (E)- и (Z)-изомеры этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклогексанкарбоксилата с высокими выходами (80-86%), без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации хлорвинильной группировки. Стандартные методы декарбоксилирования изомеров этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклогексанкарбоксилата в кислотных или щелочных условиях приводят к весьма посредственным выходам соответствующих хлорвинилкетонеров. Лучшие результаты получены при их декарбоксилировании в незначительно модернизированных условиях Крапчо. Проведение реакции в N-метилпирролидоне при температуре 140-150 °С в присутствии 3 экв. LiCl и 2 экв. воды приводит к индивидуальным (E)- и (Z)-изомерам 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанонона с выходами 79-82 % и стереохимической чистотой ~99%. Структура полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Надежным доказательством пространственной конфигурации винильной группировки служит константа спин-спинового взаимодействия винильных атомов водорода, равная 13,2-13,4 и 7,0-7,3 Гц для (E)- и (Z)-продуктов соответственно, а также смещение сигналов аллильных атомов углерода транс-изомеров примерно на ~ 4 м.д. в более слабое поле по сравнению с цис-аналогами.

Ключевые слова: этил-2-оксоциклогексанкарбоксилат, винилхлориды, 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанон, кросс-сочетание

SYNTHESIS OF INDIVIDUAL ISOMERS OF 2-(3-CHLOROPROP-2-EN-1-YL)CYCLOHEXANONE**R.N. Shakhmaev, A.Sh. Sunagatullina, V.V. Zorin**

Rinat N. Shakhmaev *, Alisa Sh. Sunagatullina, Vladimir V. Zorin
 Department of Biochemistry and Microbiological Engineering, Ufa State Petroleum Technological University,
 Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia
 E-mail: shakhmaevrn@gmail.com*

Recently, vinyl chlorides has been increasingly used as electrophilic partners in various cross-coupling reactions. In contrast to inaccessible and expensive vinyl bromides and iodides, in many cases vinyl chlorides are highly active in the presence of not only traditional palladium complexes, but also economical and safe compounds of iron, cobalt and nickel. Earlier, we reported on

*the development of new approaches to the getting of stereochemically pure (E)- and (Z)-vinyl chlorides and their successful use at the synthesis of medicines and insect pheromones. Continuing this work, an effective method of the synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclohexanone - convenient precursors of 2-(alk-2-en-1-yl)cyclohexanones, known flavors and intermediates in the synthesis of polycyclic compounds was developed. In the reaction of ethyl 2-oxocyclohexanecarboxylate with the (E)- and (Z)-isomers of 1,3-dichloropropene under the phase-transfer catalysis conditions in the presence of K_2CO_3 , the corresponding (E)- and (Z)-isomers of ethyl 1-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexanecarboxylate were obtained in high yields (80-86%), without allyl rearrangement. The complete retention of the configuration of the chlorovinyl group is observed. Standard methods of the decarboxylation of isomers of ethyl 1-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexanecarboxylate under acidic or basic conditions result in very average yields of the corresponding chlorovinyl ketones. The best results were obtained by their decarboxylation in slightly modernized Krapcho conditions. Carrying out reaction in *N*-methylpyrrolidone at 140-150 °C in the presence of 3 eq. LiCl and 2 eq. of H_2O leads to individual (E)- and (Z)-isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclohexanone in 79-82% yields and a stereochemical purity of ~ 99%. The structure of the obtained compounds were confirmed by HRGC, NMR, and GC/MS data. The configuration of the vinyl group was proved by the coupling constants of the vinyl hydrogens, equal to 13.2-13.4 and 7.0-7.3 Hz for the (E)- and (Z)-products, respectively, as well as by the downfield shift of the allyl carbon atom of trans-isomers by ~4 ppm as compared to the cis-analogs.*

Key words: ethyl-2-oxocyclohexanecarboxylate, vinyl chlorides, 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclohexanone, cross-coupling

Для цитирования:

Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Синтез индивидуальных изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 66–70

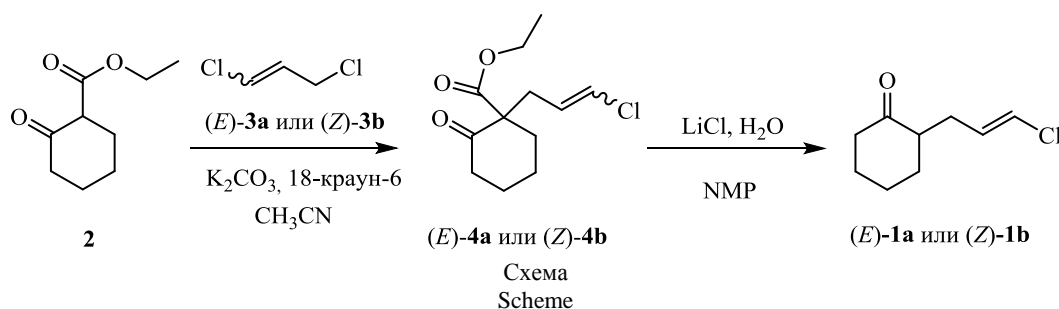
For citation:

Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. Synthesis of individual isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclohexanone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 66–70

Кросс-сочетание изомерно чистых винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями, алкенами и алкинами относится к наиболее эффективным и широко используемым методам стереоселективного создания $C_{sp^2}-C_{sp^3}$, $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ и $C_{sp^2}-C_{sp}$ -связи [1-3]. В качестве электрофильных партнеров, как правило, используются винилиодиды и бромиды [4-6], в то время как применение более дешевых винилхлоридов в кросс-сочетании ограничено отсутствием надежных методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой. Проведенные в последнее десятилетие исследования показали, что хлорвинильная группировка является весьма активной во многих реакциях кросс-сочетания, обеспечивая простой и эффективный путь к стереоселективному формированию двойной связи [7, 8]. В отличие от малодоступных и дорогостоящих ви-

нилбромидов и иодидов, во многих случаях винилхлориды активно вступают в реакции кросс-сочетания в присутствии не только традиционных комплексов палладия, но и экономичных и более безопасных соединений железа, кобальта и никеля [9, 10].

Ранее нами сообщалось о разработке новых подходов к получению стереохимически чистых (E)- и (Z)-винилхлоридов [11-13] и их успешном использовании в синтезе лекарственных препаратов [14-16] и феромонов насекомых [17-19]. В продолжение этой работы нами исследована возможность получения (E)- и (Z)-изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанола (**1**). Эти винилхлориды являются удобными предшественниками 2-(алк-2-ен-1-ил)циклогексанонов, известных ароматизаторов [20, 21] и полупродуктов в синтезе полициклических соединений [22].



Установлено, что при взаимодействии этил-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**2**) с (*E*)-1,3-дихлорпропеном (**3a**) в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 образуется этил-1-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-2-оксоциклогексанкарбоксилат (**4a**) с выходом 80%. Нуклеофильное замещение протекает без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации заместителей при двойной связи. Такой же высокий выход и изомерная чистота этил-1-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**4b**) наблюдается при аллилировании этил-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**2**) (*Z*)-1,3-дихлорпропеном (**3b**).

Стандартные методы декарбоксилирования изомеров этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**4**) в кислотных или щелочных условиях приводят к весьма посредственным выходам соответствующих хлорвинилкетон. Лучшие результаты получены при декарбоксилировании соединений **4a** и **4b** в незначительно модернизированных условиях Крапчо [23]. Проведение реакции в *N*-метилпирролидоне (NMP) при температуре 140-150 °С в присутствии 3 экв. LiCl и 2 экв. воды приводит к индивидуальным (*E*)- и (*Z*)-изомерам 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанона (**1a** или **1b**) с выходами 79-82% и стереохимической чистотой ~99% (схема 1).

Структура полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Надежным доказательством пространственной конфигурации винильной группировки служит константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) винильных атомов водорода, равная 13,2-13,4 и 7,0-7,3 Гц для (*E*)-**1a**, **4a** и (*Z*)-**1b**, **4b** продуктов соответственно, а также смещение сигналов аллильных атомов углерода *транс*-изомеров **1a**, **4a** примерно на ~ 4 м.д. в более слабое поле по сравнению с *цис*-аналогами **1b**, **4b**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры 1H и ^{13}C ЯМР записаны в $CDCl_3$ на приборе Bruker AV-500 (рабочая частота 500 и 125 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).

Этил-1-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-2-оксоциклогексанкарбоксилат (4a**)**. Суспензию 1 г (6 ммоль) этил-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**2**), 0,72 г (6,5 ммоль) (*E*)-1,3-дихлорпропена (**3a**), 1,22 г (9 ммоль) K_2CO_3 , 0,03 г 18-краун-6 в 10 мл ацетонитрила перемешивали при 50 °С в течение 18 ч до полной конверсии **2** (контроль методом ГЖХ). Реакционную смесь фильтровали, осадок промывали этилацетатом, и объединенные органические фазы концентрировали. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан – этилацетат, 8:2). Выход 1,18 г (80%). Спектр 1H ЯМР, δ , м. д.: 1,24 т (3H, CH_3CH_2O , *J* 7,0 Гц), 1,40-2,57 м (10H, $5CH_2$), 4,18 к (2H, CH_3CH_2O , *J* 7,0 Гц), 5,87 д.т (1H, $=CHCH_2$, *J* 13,4, 7,0 Гц), 5,94 д (1H, $=CHCl$, *J*_{транс} 13,4 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ_c , м.д.: 14,11 (CH_3CH_2O), 22,43 (C^5), 27,38 (C^4), 35,96 (C^6), 36,21 ($=CHCH_2$), 41,00 (C^3), 60,69 (C^1), 61,44 (CH_3CH_2O), 119,67 ($=CHCl$), 128,77 ($=CHCH_2$), 171,11 (OC=O), 207,16 (C^2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 244(2) [M]⁺, 171(17), 135(100), 107(19), 79(24), 67(19), 65 (21), 55(22), 41(17), 39 (21).

Этил-1-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-2-оксоциклогексанкарбоксилат (4b**)**. Получен из этил-2-оксоциклогексанкарбоксилата (**2**) и (*Z*)-1,3-дихлорпропена (**3b**) аналогично. Выход 1,26 г (86%). Спектр 1H ЯМР, δ , м. д.: 1,23 т (3H, CH_3CH_2O , *J* 7,0 Гц), 1,44-2,71 м (10H, $5CH_2$), 4,17 к (2H, CH_3CH_2O , *J* 7,0 Гц), 5,75 к (1H, $=CHCH_2$, *J* 7,3 Гц), 6,08 д (1H, $=CHCl$, *J*_{цис} 7,3 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ_c , м.д.: 13,96 (CH_3CH_2O), 22,30 (C^5), 27,33 (C^4), 32,04 ($=CHCH_2$), 35,56 (C^6), 40,83 (C^3), 60,33 (C^1), 61,40 (CH_3CH_2O), 120,47 ($=CHCl$), 126,51 ($=CHCH_2$), 171,20 (OC=O), 207,26 (C^2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 244(3) [M]⁺, 171(18), 135(100), 107(20), 79(25), 67(20), 65(23), 55(24), 41(17), 39 (22).

2-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]циклогексанон (1a**)**. Смесь 0,244 г (1 ммоль) соединения **4a**, 36 мг (2 ммоль) H_2O , 0,127 г (3 ммоль) LiCl в 2 мл *N*-метилпирролидона перемешивали 8 ч при 140-150 °С до полной конверсии субстрата (контроль методом ГЖХ). Затем добавили 10 мл воды и 15 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×5 мл). Объединенные органические фазы промывали водой, сушили $MgSO_4$ и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,141 г (82%). Спектр 1H ЯМР, δ , м. д.: 1,31-1,39 м (1H, CH_2), 1,60-1,72 м (2H, CH_2), 1,84-1,92 м (1H, CH_2), 1,98-2,15 м (3H, CH_2), 2,28-2,52 м (4H, CH_2), 5,88 д.т (1H, $=CHCH_2$, *J*_{транс} 13,2, 7,0 Гц), 5,97 д (1H, $=CHCl$, *J*_{транс} 13,2 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ_c , м.д.: 24,98 (C^4),

27,77 (C⁵), 30,68 (=CHCH₂), 33,40 (C³), 42,01 (C⁶), 49,92 (C²), 118,17 (=CHCl), 131,49 (=CHCH₂), 211,69 (C¹). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 172(7) [M]⁺, 137(100), 95(23), 79(35), 75(22), 67(46), 65(22), 55(37), 53(22), 41(65), 39(53).

2-[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]циклогексанон (1b). Получен аналогично из соединения **4b**. Выход 0,136 г (79%). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 1,39-1,47 м (1H, CH₂), 1,63-1,72 м (2H, CH₂), 1,84-1,92 м (1H, CH₂), 2,03-2,16 м (2H, CH₂), 2,27-2,57 м (5H, CH₂), 5,82 к (1H, =CHCH₂, J_{чис} 7,0 Гц), 6,07 д (1H,

=CHCl, J_{чис} 7,0 Гц). Спектр ¹³C ЯМР, δ_C, м. д.: 24,94 (C⁴), 27,08 (=CHCH₂), 27,80 (C⁵), 33,49 (C³), 41,93 (C⁶), 49,84 (C²), 119,16 (=CHCl), 129,49 (=CHCH₂), 212,10 (C¹). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 172(7) [M]⁺, 137(100), 119(23), 95(22), 79(34), 67(45), 65(22), 55(36), 53(21), 41(59), 39(45).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.6451.2017/8.9).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. by A. de Meijere, F. Diederich. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез природных (2E,4E)-диенамидов и их синтетических аналогов. *ЖОрХ*. 2012. Т. 48. №7. С. 913-918.
3. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]пиперидина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99.
4. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. by E. Negishi. N.-Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
5. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Абдуллина Э.А., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 2-алкинилпроизводных 19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-она. *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1668-1672.
6. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-катализируемое сочетание винилиодидов с алкинами в воде. *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 7. С. 1216-1217.
7. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-Cu-катализируемый синтез N-(2E,4)- и N-(2Z,4)-ениновых циклических аминов. *ЖОрХ*. 2013. Т. 49. № 5. С. 747-750.
8. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Синтез этил-(4E)-тридец-4-ен-6-иноата. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 1. С. 156-157.
9. Bauer I., Knölker H.-J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. N 9. P. 3170-3387. DOI: 10.1021/cr500425u.
10. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. Stereoselective synthesis of pear ester. *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 53. N 6. P. 1017-1019. DOI: 10.1007/s10600-017-2191-0.
11. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез (E)- и (Z)-изомеров 8-хлорокт-7-ен-4-она. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 40-44.
12. Тахаутдинова А.У., Миндиярова Э.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Реакции (E)- и (Z)-1,3-дихлорпропенов с вторичными аминами. *ЖПХ*. 2011. Т. 84. № 3. С. 513-515.
13. Алиева Р.М., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Синтез (E)- и (Z)- изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 21-25.
14. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез циннаризина. *ЖОрХ*. 2015. Т. 51. № 1. С. 98-100.
15. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Альтернативный синтез альверина. *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. № 6. С. 818-820.
1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. by A. de Meijere, F. Diederich. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. Stereoselective synthesis of natural (2E,4E)-dienamides and their synthetic analogs. *Russ. J. Org. Chem.* 2012. V. 48. N 7. P. 908-913. DOI: 10.1134/S1070428012070032.
3. Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. Pd-Catalyzed synthesis of 1-[(2E,4E)-dodeca-2,4-dienoyl]piperidine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
4. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. by E. Negishi. N.-Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
5. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Abdullina E.A., Zorin V.V. Pd-Catalyzed Synthesis of 2-Alkynyl Derivatives of 19β,28-Epoxy-18α-olean-1-en-3-one. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 11. P. 1705-1709. DOI: 10.1134/S1070428017110173.
6. Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Pd-catalyzed coupling of vinyl iodides with alkynes in water. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 7. P. 1313-1314. DOI: 10.1134/S1070363212070249.
7. Sunagatullina A.S., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Pd-Cu-Catalyzed synthesis of N-(2E,4)- and N-(2Z,4)-enyne cyclic amines. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 5. P. 730-733. DOI: 10.1134/S1070428013050163.
8. Sunagatullina A.S., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Synthesis of ethyl (4E)-tridec-4-ene-6-ynoate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 1. P. 148-149. DOI: 10.1134/S1070363213010313.
9. Bauer I., Knölker H.-J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. N 9. P. 3170-3387. DOI: 10.1021/cr500425u.
10. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. Stereoselective synthesis of pear ester. *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 53. N 6. P. 1017-1019. DOI: 10.1007/s10600-017-2191-0.
11. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Alieva R.M., Zorin V.V. Stereonaправlennyj sintez (E)- i (Z)-izomerov 8-khlorokt-7-en-4-ona. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 40-44 (in Russian).
12. Takhautdinova A.U., Mindiyarova E.R., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Reactions of (E)- and (Z)-1,3-dichloropropenes with secondary amines. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 3. P. 504-506. DOI: 10.1134/S1070427211030293.
13. Alieva R.M., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Sintez (E)- i (Z)- izomerov 2-(3-khlorprop-2-en-1-il)ciklopentanona. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 21-25 (in Russian).
14. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. Iron-catalyzed synthesis of cinnarizine. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 1. P. 95-97. DOI: 10.1134/S1070428015010169.

16. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Fe-Катализируемый синтез флунаризина и его (Z)-изомера. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 8. С. 1395-1398.
17. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Emyshaeva N.V., Zorin V.V.** Synthesis of (4E,6Z)-hexadeca-4,6-dien-1-ol and its acetate – components of the sex pheromone of Stathmopoda masinissa. *Chem. Nat. Compd.* 2015. V. 51. N 1. P. 127-129. DOI: 10.1007/s10600-015-1217-8.
18. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed synthesis of (13Z)-eicos-13-en-10-one, the main sex pheromone component of Carposina niponensis. *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 53. N 1. P. 128-131. DOI: 10.1007/s10600-017-1925-3.
19. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Акимова Д.А., Зорин В.В.** Fe-катализируемый синтез метил-(2E,4Z)-дека-2,4-диеноата - компонента половых феромонов гравера обыкновенного и фасоловой зерновки. *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 7. P. 1211-1213.
20. *Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry*. Ed. by S.D. Williams, W.H. Schmitt. London: Blackie Academic & Professional. 1996. 395 p.
21. **Fink M.J., Rudroff F., Mihovilovic M.D.** Baeyer–Villiger monoxygenases in aroma compound synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. V. 21. N 20. P. 6135-6138. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.08.025.
22. **Shishido K., Hiroya K., Ueno Y., Fukumoto K., Kametani T., Honda T.** An efficient synthesis of functionalized tricyclo[6.3.1.01,6]dodec-4-enes by a stereoselective intramolecular Diels–Alder reaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1986. 1. P. 829-836. DOI: 10.1039/P19860000829.
23. **Krapcho A.P., Ciganek E.** Dealkoxycarbonylation Reaction of Esters with alpha-Electron-withdrawing Substituents. *Org. React.* 2013. V. 81. P. 1-535. DOI: 10.1002/0471264180.or081.01.
15. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Alternative Synthesis of Alverine. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 6. P. 832-835. DOI: 10.1134/S1070428017060045.
16. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed Synthesis of Flunarizine and Its (Z)-isomer. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 8. P. 1969-1972. DOI: 10.1134/S107036321608034X.
17. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Emyshaeva N.V., Zorin V.V.** Synthesis of (4E,6Z)-hexadeca-4,6-dien-1-ol and its acetate – components of the sex pheromone of Stathmopoda masinissa. *Chem. Nat. Compd.* 2015. V. 51. N 1. P. 127-129. DOI: 10.1007/s10600-015-1217-8.
18. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed synthesis of (13Z)-eicos-13-en-10-one, the main sex pheromone component of Carposina niponensis. *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 53. N 1. P. 128-131. DOI: 10.1007/s10600-017-1925-3.
19. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed Synthesis of Methyl-(2E,4Z)-дека-2,4-диеноата, a Component of Sex Pheromones of Pityogenes chalcographus and Acanthoscelides obtectus. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 7. P. 1638-1640. DOI: 10.1134/S1070363217070325.
20. *Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry*. Ed. by S.D. Williams, W.H. Schmitt. London: Blackie Academic & Professional. 1996. 395 p.
21. **Fink M.J., Rudroff F., Mihovilovic M.D.** Baeyer–Villiger monoxygenases in aroma compound synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. V. 21. N 20. P. 6135-6138. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.08.025.
22. **Shishido K., Hiroya K., Ueno Y., Fukumoto K., Kametani T., Honda T.** An efficient synthesis of functionalized tricyclo[6.3.1.01,6]dodec-4-enes by a stereoselective intramolecular Diels–Alder reaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1986. 1. P. 829-836. DOI: 10.1039/P19860000829.
23. **Krapcho A.P., Ciganek E.** Dealkoxycarbonylation Reaction of Esters with alpha-Electron-withdrawing Substituents. *Org. React.* 2013. V. 81. P. 1-535. DOI: 10.1002/0471264180.or081.01.

Поступила в редакцию 21.08.2018

Принята к опубликованию 24.06.2019

Received 21.08.2018

Accepted 24.06.2019