

DOI: 10.6060/tcct.2017604.5499

УДК: 547.322

## СИНТЕЗ (E)- И (Z)- ИЗОМЕРОВ 2-(3-ХЛОРПРОП-2-ЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПЕНТАНОНА

Р.М. Алиева, А.Ш. Сунагатуллина, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин

Регина Михайловна Алиева, Алиса Шамилевна Сунагатуллина, Ринат Нажибуллович Шахмаев \*, Владимир Викторович Зорин

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: biochem@rusoil.net \*

*В работе исследована возможность получения (E)- и (Z)-изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанона на основе аллилирования доступного этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена с последующим декарбокислированием образующихся изомеров этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклопентанкарбоксилата. Аллилирование этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата (E)- или (Z)-изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа в присутствии  $K_2CO_3$  гладко приводит к соответствующим изомерам этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклопентанкарбоксилата с выходами 84 и 80% соответственно. Декарбокислирование алкилированных кетэфиров в щелочных условиях приводит к раскрытию цикла и образованию соответствующих  $\alpha$ -замещенных адипиновых кислот, а в кислотных – к неприемлемо низким выходам целевых хлорвиниловых кетонов. Лучшие результаты получены при декарбалкокислировании изомеров этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклопентанкарбоксилата в условиях Крапчо. Однако и в этом случае наблюдалось образование соответствующих побочных  $\alpha$ -замещенных моно- и диэтиловых эфиров адипиновой кислоты (до 30%). Проведенные нами исследования по оптимизации данной реакции показали, что добавление уксусной кислоты в качестве донора протонов практически полностью подавляет раскрытие цикла. Осуществление декарбалкокислирования в N-метилпирролидоне при температуре 130-150 °C в присутствии 3 экв. LiCl, 2 экв. воды и 2 экв. уксусной кислоты приводит к (E)- и (Z)-изомерным 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанонам с выходами 75-77 % и стереохимической чистотой ~99%.*

**Ключевые слова:** этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат, винилхлориды, 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанон, кросс-сочетание

## SYNTHESIS OF (E)- AND (Z)-ISOMERS OF 2-(3-CHLOROPROP-2-EN-1-YL)CYCLOPENTANONE

R.M. Alieva, A.Sh. Sunagatullina, R.N. Shakhmaev, V.V. Zorin

Regina M. Alieva, Alisa Sh. Sunagatullina, Rinat N. Shakhmaev \*, Vladimir V. Zorin

Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Productions, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: biochem@rusoil.net \*

*The possibility of the synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclopentanone based on allylation of an available ethyl 2-oxocyclopentanecarboxylate by individual isomers of 1,3-dichloropropene followed by decarboxylation of the resulting isomers of ethyl 1-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-2-oxocyclopentanecarboxylate was investigated. The allylation of ethyl 2-oxocyclopentanecarboxylate by (E)- or (Z)-isomers of 1,3-dichloropropene under the phase-transfer catalysis conditions in the presence of  $K_2CO_3$  smoothly leads to the corresponding isomers of ethyl 1-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-2-oxocyclopentanecarboxylate with 84 and 80% yields, respectively. Decarboxylation of alkylated ketoesters under basic conditions leads to ring opening and formation of the corresponding  $\alpha$ -substituted adipic acids, and under acid conditions in unacceptably low yields of ketones. Best results are obtained by decarboxylation of isomers of ethyl 1-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-2-oxocyclopentanecarboxylate under Krapcho conditions. However, in this case a side-formation of the corresponding  $\alpha$ -substituted mono- and diethyl esters of adipic acid is observed too. The optimization of the reaction showed that the addition of acetic acid as the proton donor suppresses almost completely the ring opening. The decarboxylation in N-methylpyrrolidone at a temperature of 130-150 °C in the presence of 3 eq. LiCl, 2 eq. water and 2 eq. acetic acid affords to (E)- and (Z)-isomeric 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclopentanones with 75-77% yields and stereochemical purity of ~ 99%.*

**Ключевые слова:** ethyl 2-оксочиклопентанкарбоксилат, винил хлориды, 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанон, кросс-сочетание

**Для цитирования:**

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. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 21–25.

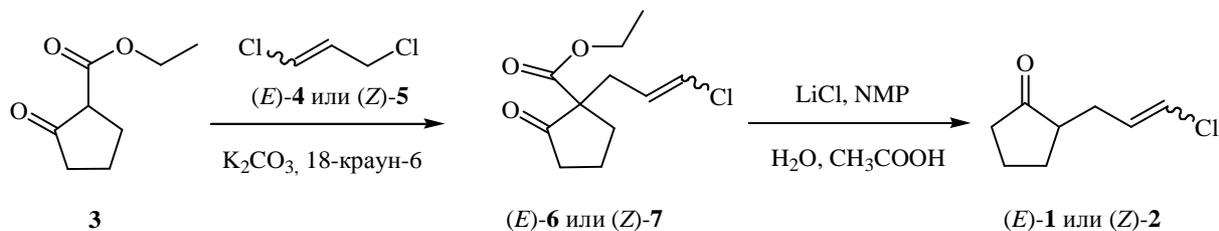
**For citation:**

Alieva R.M., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclopentanone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 21–25.

Изомерно чистые 2-(алк-2-ен-1-ил)циклопентаноны входят в состав многих фармакологически активных эфирных масел и применяются в качестве репеллентов, одорантов и отдушек [1-7]. Удобными предшественниками для получения подобных соединений могут служить (E)- и (Z)-изомеры 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанона (**1** и **2**). Проведенные в последние 10 лет исследования показали, что хлорвинильная группировка является весьма активной во многих реакциях кросс-сочетания, обеспечивая простой и эффективный путь к стереоселективному формированию двойной связи [8, 9]. В отличие от малодоступных и дорогостоящих винилбромидов и иодидов [10-13], 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 [14-16].

Ранее нами сообщалось о новых подходах к синтезу изомерно чистых винилхлоридов и их использовании в синтезе фармацевтических препаратов и феромонов насекомых [16-19]. В продолжение этой работы нами исследована возможность получения (E)- и (Z)-изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанона (**1** и **2**) на основе аллилирования доступного этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**3**) индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена (**4** и **5**) с последующим декарбокислированием образующихся изомеров этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**6** и **7**).



Аллилирование этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**3**) (*E*- или *Z*-изомерами 1,3-дихлорпропена (**4** и **5**) в условиях межфазного катализа в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  гладко приводит к соответствующим изомерам этил-1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**6** и **7**) с выходами 84 и 80% соответственно. Нуклеофильное замещение протекает без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации заместителей при двойной связи.

Декарбокислирование алкилированных кетоэфиров (**6** и **7**) в щелочных средах приводит к раскрытию цикла и образованию соответствующих  $\alpha$ -замещенных адипиновых кислот, а в кислотных [20] – к неприемлемо низким выходам целевых хлорвиниловых кетонов (**1** и **2**). Лучшие результаты получены при декарбалкокислировании **6** и **7** в условиях Крапчо [21]. Однако и в этом случае наблюдалось образование соответствующих побочных  $\alpha$ -замещенных моно- и диэтиловых эфиров адипиновой кислоты (до 30%). Проведенные нами исследования по оптимизации данной реакции показали, что добавление уксусной кислоты в качестве донора протонов практически полностью подавляет раскрытие цикла. Осуществление декарбалкокислирования в *N*-метилпирролидоне (NMP) при температуре 130-150 °С в присутствии 3 экв. LiCl, 2 экв. воды и 2 экв. уксусной кислоты приводит к (*E*- и *Z*-)изомерным 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанонам **1** и **2** с выходами 75-77% и стереохимической чистотой ~99%.

Структура, изомерная чистота и конфигурация хлорвинильной группировки полученных соединений были подтверждены высокоэффективным ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Надежным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13,2 Гц для (*E*-)соединений (**1**, **6**) и 7-7,2 Гц для (*Z*-)изомеров (**2**, **7**), а также смещение сигнала аллильного атома углерода *транс*-изомеров (**1**, **6**) примерно на ~4 м.д. в более слабое поле по сравнению с (*Z*-)аналогами (**2**, **7**).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны в  $\text{CDCl}_3$  на приборах Bruker AM-300 [300,13 ( $^1\text{H}$ ) и 75,47 МГц ( $^{13}\text{C}$ )], AV-500 [500,13 ( $^1\text{H}$ ) МГц и 125,76 МГц ( $^{13}\text{C}$ )]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  измеряли относительно ТМС, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  относительно сигнала растворителя ( $\delta_{\text{C}}$  77,0 м.д.). 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-оксоциклопентанкарбоксилат (**6**).** Суспензию 0,78 г (5 ммоль) этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**3**), 0,55 г (5 ммоль) (*E*-)1,3-дихлорпропена (**4**), 0,83 г (6 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,02 г 18-краун-6 в 8 мл ацетонитрила перемешивали при 50 °С в течение 8 ч до полной конверсии **3** (контроль методом ГЖХ). Реакционную смесь фильтровали, осадок промывали этилацетатом и объединенные органические слои концентрировали. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , гексан – диэтиловый эфир, 9:1→7:3). Выход 0,97 г (84%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,26 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7 Гц), 1,87-2,10 м (3H,  $\text{CH}_2$ ), 2,22-2,52 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,62-2,70 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,17 к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7 Гц), 5,78-5,88 м (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 6,05 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 13,99 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 19,42 ( $\text{C}^4$ ), 32,24 ( $\text{C}^5$ ), 34,49 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 37,84 ( $\text{C}^3$ ), 59,56 ( $\text{C}^1$ ), 61,57 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 120,68 ( $=\text{CHCl}$ ), 128,29 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 170,47 ( $\text{OC}=\text{O}$ ), 214,10 ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 230(6) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 157(37), 121(100), 114(36), 93(34), 79(32), 77(24), 75(21), 67(23), 65 (35), 39(31).

**Этил-1-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-2-оксоциклопентанкарбоксилат (**7**).** Получен из (*Z*-)1,3-дихлорпропена (**5**) и этил-2-оксоциклопентанкарбоксилата (**3**) аналогично соединению **6**. Выход

0,92 г (80%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,26 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 1,90-2,11 м (3H,  $\text{CH}_2$ ), 2,25-2,62 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,76-2,83 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,17 к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 5,79 к (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J_{\text{винс}}$  7,2 Гц), 6,17 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{винс}}$  7,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 13,97 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 19,51 ( $\text{C}^4$ ), 30,48 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 32,52 ( $\text{C}^5$ ), 37,82 ( $\text{C}^3$ ), 59,45 ( $\text{C}^1$ ), 61,51 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 121,16 ( $=\text{CHCl}$ ), 126,58 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 170,79 ( $\text{OC}=\text{O}$ ), 214,26 ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 230(5) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 157(27), 121(100), 114(34), 93(38), 79(33), 77(26), 67(27), 65(42), 55 (22), 39(35).

**2-[(2E)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]циклопентанон (1).** Смесь 0,231 г (1 ммоль) соединения **6**, 36 мг (2 ммоль)  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,127 г (3 ммоль)  $\text{LiCl}$ , 0,12 г (2 ммоль) уксусной кислоты в 2 мл *N*-метилпирролидона перемешивали при 140-150 °С до полной конверсии субстрата (6-8 ч, контроль методом ГЖХ). Затем добавили 10 мл воды и 10 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×5 мл). Объединенные органические слои промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  и концентрировали при атмосферном давлении. Сырой

продукт очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,121 г (77%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,51-1,59 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,75-1,84 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,99-2,37 м (6H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), 2,47-2,52 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 5,87 д.т (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2, 7,6 Гц), 6,01 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 20,48 ( $\text{C}^4$ ), 28,81 ( $\text{C}^3$ ), 30,66 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 37,91 ( $\text{C}^5$ ), 48,43 ( $\text{C}^2$ ), 118,53 ( $=\text{CHCl}$ ), 130,91 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 219,64 ( $\text{C}^1$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158(10) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 123(100), 95(54), 81(25), 80(32), 79(42), 67(74), 65(23), 55(37), 41(26), 39(44).

**2-[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]циклопентанон (2).** Получен из **7** аналогично соединению **1**. Выход 0,119 г (75%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,55-1,66 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,75-1,85 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,00-2,36 м (6H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), 2,58-2,63 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 5,79 к (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J_{\text{винс}}$  7 Гц), 6,11 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{винс}}$  7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 20,55 ( $\text{C}^4$ ), 26,85 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 29,03 ( $\text{C}^3$ ), 37,93 ( $\text{C}^5$ ), 48,17 ( $\text{C}^2$ ), 119,61 ( $=\text{CHCl}$ ), 128,83 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 220,03 ( $\text{C}^1$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158(10) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 123(100), 95(50), 81(25), 80(33), 79(42), 67(73), 65(23), 55(38), 41(26), 39(44).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ho C.-L., Jie-Ping O., Liu Y.-C., Hung C.-P., Tsai M.-C., Liao P.-C., Wang E. I.-C., Chen Y.-L., Su Y.-C. Compositions and in vitro anticancer activities of the leaf and fruit oils of *Litsea cubeba* from Taiwan. *Nat. Prod. Commun.* 2010. V. 5. N 4. P. 617-620.
2. Miyazawa M., Kawata J. Composition of the essential oil of rootstock from *Cimicifuga simplex*. *Natural Product Research.* 2006. V. 20. N 6. P. 542-547. DOI: 10.1080/14786410500182037.
3. Ono Y., Koyama H., Miyoshi K., Tanaka O., Nakayama K. JP Patent N 5840477. 2013.
4. Bedoukian R.H. US Patent N 20120046359. 2012.
5. Kropf C., Gerke T., Huchel U., Muller T.J.J., Nordmann J. WO Patent N 2012130739. 2012.
6. Scognamiglio J., Jones L., Letizia C.S., Api A.M. Fragrance material review on hexenylcyclopentanone. *Food and Chemical Toxicology.* 2012. V. 50. P. S604-S607. DOI: 10.1016/j.fct.2012.03.028.
7. Hexenylcyclopentanone. *Food and Cosmetics Toxicology.* 1979. V. 17. Suppl. P. 795. DOI: 10.1016/S0015-6264(79)80040-1.
8. 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. 4. № 5. С. 747-750.
9. 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.
10. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
11. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]-пиперидина. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99.

## REFERENCES

1. Ho C.-L., Jie-Ping O., Liu Y.-C., Hung C.-P., Tsai M.-C., Liao P.-C., Wang E. I.-C., Chen Y.-L., Su Y.-C. Compositions and in vitro Anticancer activities of the Leaf and Fruit Oils of *Litsea cubeba* from Taiwan. *Natural Product Communications.* 2010. V. 5. N 4. P. 617-620.
2. Miyazawa M., Kawata J. Composition of the essential oil of rootstock from *Cimicifuga simplex*. *Natural Product Research.* 2006. V. 20. N 6. P. 542-547. DOI: 10.1080/14786410500182037.
3. Ono Y., Koyama H., Miyoshi K., Tanaka O., Nakayama K. JP Patent N 5840477. 2013.
4. Bedoukian R.H. US Patent N 20120046359. 2012.
5. Kropf C., Gerke T., Huchel U., Mueller T.J.J., Nordmann J. WO Patent N 2012130739. 2012.
6. Scognamiglio J., Jones L., Letizia C.S., Api A.M. Fragrance material review on hexenylcyclopentanone. *Food and Chemical Toxicology.* 2012. V. 50. P. S604-S607. DOI: 10.1016/j.fct.2012.03.028.
7. Hexenylcyclopentanone. *Food and Cosmetics Toxicology.* 1979. V. 17. Suppl. P. 795. DOI: 10.1016/S0015-6264(79)80040-1.
8. 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.
9. 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.
10. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
11. 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).

12. **Изибаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** Синтез метилового эфира 2(Е),4(Е)-додекадиеновой кислоты на основе реакции Хека. *Башк. хим. ж.* 2009. Т. 16. № 1. С. 30-31.
13. **Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез 1-[(2Е,4Е)-дека-2,4-диеноил]пиперидина. *Башк. хим. ж.* 2010. Т. 17. № 3. С. 53-55.
14. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
15. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Новый подход к синтезу этил-(4Е)-алкеноатов. *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 11. С. 1819-1821.
16. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез аллиламинов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реактивами Гриньяра. Синтез нафтифина. *ЖОрХ.* 2014. Т. 50. № 3. С. 334-343.
17. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Алкилирование малонового эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа. *Башк. хим. ж.* 2012. Т. 19. № 2. С. 5-7.
18. **Тахавудинова А.У., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Реакции нуклеофильного замещения с участием (Е)- и (Z)-1,3-дихлорпропена. *Башк. хим. ж.* 2010. Т. 17. № 3. С. 39-41.
19. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Fe-катализируемый синтез (4Е)-тридец-4-ен-1-илацетата – полового феромона томатной моли (*Keiferia lycopersicella*). *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. № 5. С. 687-689.
20. **Yamakawa N., Suemasu S., Okamoto Y., Tanaka K., Ishihara T., Asano T., Miyata K., Otsuka M., Mizushima T.** Synthesis and Biological Evaluation of Derivatives of 2-{2-Fluoro-4-[(2-oxocyclopentyl)methyl]phenyl}propanoic Acid: Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs with Low Gastric Ulcerogenic Activity. *J. Med. Chem.* 2012. V. 55. № 11. P. 5143-5150. DOI: 10.1021/jm300049g.
21. **Krapcho A.P., Ciganek E.** Krapcho Dealkoxycarbonylation Reaction of Esters with alpha-Electron-withdrawing Substituents. *Organic Reactions.* 2013. V. 81. P. 1-535. DOI: 10.1002/0471264180.or081.01.
12. **Izibaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V.** Synthesis of methyl ester 2(E), 4(E)-dodecadienoic acid based on Heck reaction. *Bashk. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
13. **Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of 1-[(2E,4E)-deca-2,4-dienoyl]piperidine. *Bashk. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 3. P. 53-55 (in Russian).
14. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
15. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.** A new approach to the synthesis of ethyl (4E)-alkenoates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 11. P. 2018-2020. DOI: 10.1134/S1070363213110078.
16. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of allylamines by iron-catalyzed cross-coupling of 3-chloroprop-2-en-1-ylamines with Grignard reagents. Synthesis of naftifine. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 3. P. 322-331. DOI: 10.1134/S1070428014030038.
17. **Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Alkynylation of diethylmalonate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions. *Bashk. Khim. Zhurn.* 2012. V. 19. N 2. P. 5-7 (in Russian).
18. **Takhautdinova A.U., Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Reactions of nucleophilic substitution of (E)- and (Z)-1,3-dichloropropene. *Bashk. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 3. P. 39-41 (in Russian).
19. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed synthesis of (4E)-tridec-4-en-1-yl acetate, sex pheromone of tomato pinworm (*Keiferia lycopersicella*). *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 5. P. 669-671. DOI: 10.1134/S1070428013050059.
20. **Yamakawa N., Suemasu S., Okamoto Y., Tanaka K., Ishihara T., Asano T., Miyata K., Otsuka M., Mizushima T.** Synthesis and Biological Evaluation of Derivatives of 2-{2-Fluoro-4-[(2-oxocyclopentyl)methyl]phenyl}propanoic Acid: Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs with Low Gastric Ulcerogenic Activity. *J. Med. Chem.* 2012. V. 55. N 11. P. 5143-5150. DOI: 10.1021/jm300049g.
21. **Krapcho A.P., Ciganek E.** Krapcho Dealkoxycarbonylation Reaction of Esters with alpha-Electron-withdrawing Substituents. *Organic Reactions.* 2013. V. 81. P. 1-535. DOI: 10.1002/0471264180.or081.01.

Поступила в редакцию 10.11.2016  
Принята к опубликованию 28.02.2017

Received 10.11.2016  
Accepted 28.02.2017