

В реакции кислоты **1** с пара-ксилолом в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ при комнатной температуре образуется бициклическое соединение **5** с выходом 23 %, в то время как во фторсульфоновой кислоте FSO_3H при -78°C выход соединения **5** достигает 94 % (схема 2). Строение соединения **5** было подтверждено с помощью РСА.

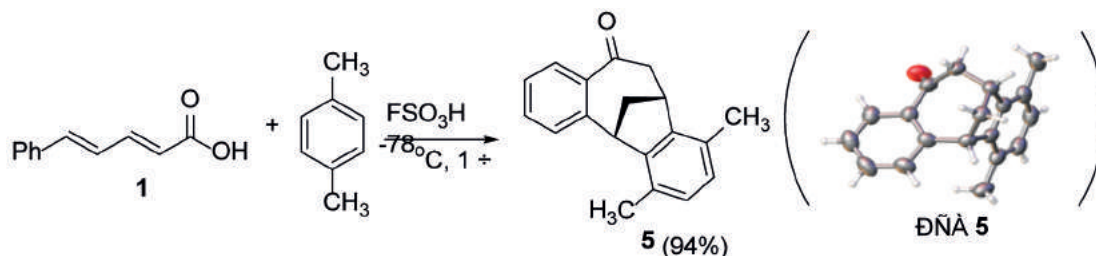


Схема 2. Реакция 5-фенилпента-2,4-диеновой кислоты **1** с пара-ксилолом

В результате взаимодействия метилового эфира **6** с бензолом в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ получено соединение **2** с выходом 8 % (схема 3), которое было также синтезировано из кислоты **1** (схема 1), а в присутствии AlCl_3 получено соединение **7** с выходом 35 % (схема 3).

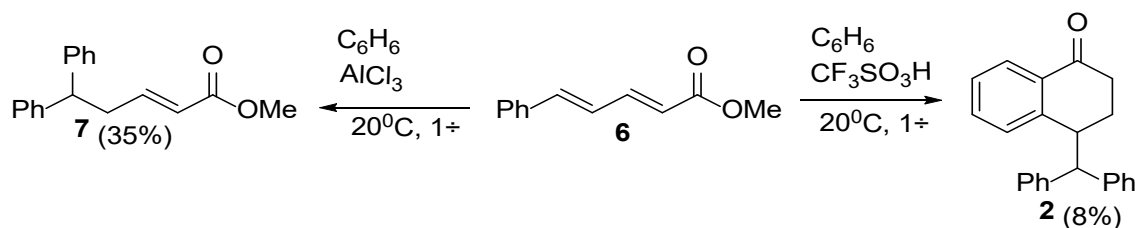


Схема 3. Реакция метилового эфира 5-фенилпента-2,4-диеновой кислоты **6** с бензолом

УДК 547.1-304.2

**Р. Н. Кадикова, А. М. Габдуллин, О. С. Мозговой,
И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев**

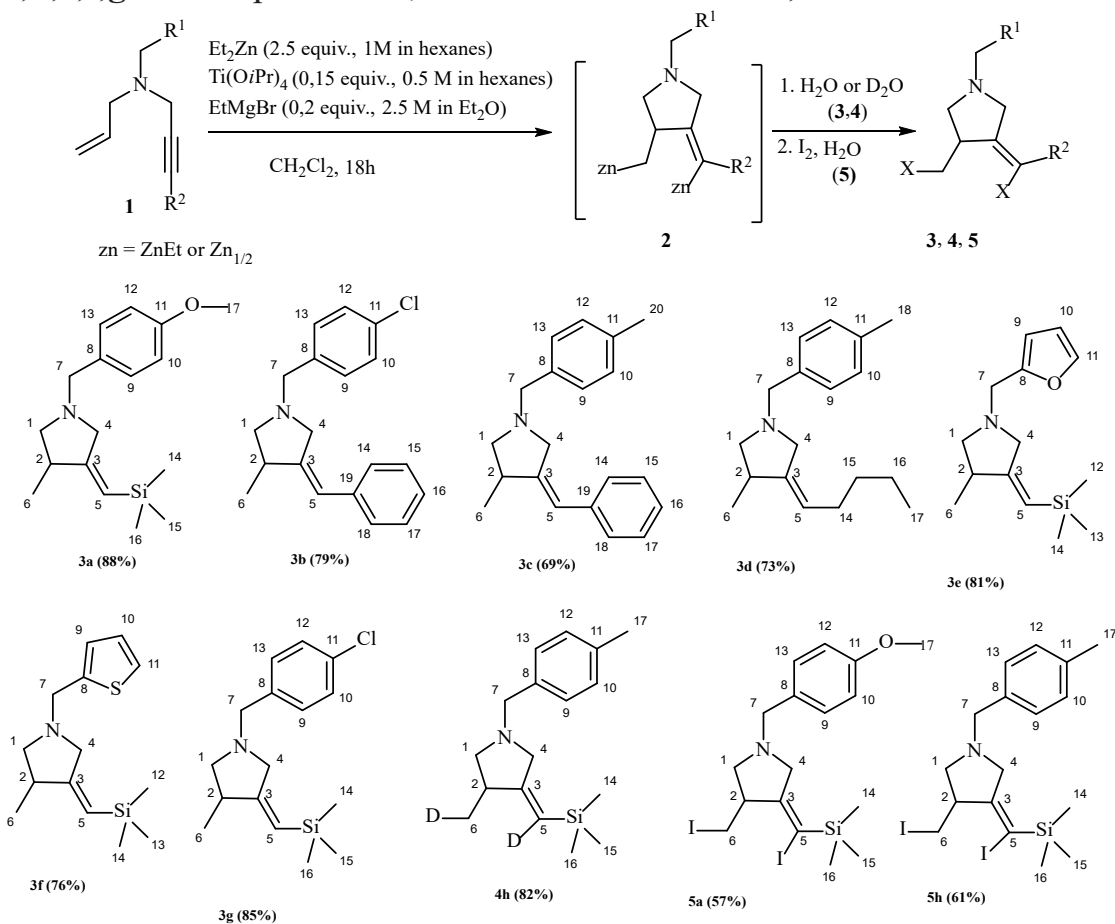
*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141,
kadikritan@gmail.com*

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ ПИРРОЛИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ Ti-Mg-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ КАРБОЦИНКИРОВАНИЯ N-АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЛКИНИЛАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ Et_2Zn^*

Ключевые слова: N-аллилзамещенные 2-алкиниламины, карбоцинкарование, титаноценовый катализ, карбоциклизация.

Пяти- и шестичленные азотсодержащие гетероциклы являются широко распространенными структурными элементами множества природных и биологически активных соединений, таких как пирролидиновые алкалоиды, карбапенемы и нейромедиаторы. Особенный интерес представляют 3-бензилпирролидиновые производные, проявляющие биологическую активность, такие как ингибиторы протеинкиназы C, а также антагонисты NK-3 рецепторов и дофаминовых рецепторов. Таким образом, разработка новых эффективных методов получения пяти- и шестичленных гетероциклов является актуальной и важной задачей. Использование катализаторов на основе переходных металлов для органического синтеза природных и биологически активных соединений является весьма перспективным направлением. Что касается реакций карбометаллирования, то данный способ генерации металл-углеродной связи является одним из ведущих методов металлорганической химии, лежащим в основе синтеза широкого спектра органических соединений. Мы обнаружили, что реакция N-аллилзамещенных пропаргиламинов **1** с 2,5 эквивалентами Et₂Zn (1 M в гексане) в присутствии 15 мол. % Ti(O-iPr)₄ (0.5 M в гексане) и 20 мол. % EtMgBr (2.5 M в Et₂O) в среде хлористого метилена при комнатной температуре за 18 часов после дейтеролиза или гидролиза дает метиленипирролидиновые производные **3**, **4** с Z-конфигурацией двойной связи.

Структура образующихся метиленипирролидиновых производных установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР-спектроскопии продуктов их гидролиза **3a,b,c,d,e,f,g** и дейтеролиза **4h**, а также иодиолиза **5a,h**.



Таким образом, нами впервые осуществлено Ti-Mg-катализируемое карбоцинкирование N-аллилзамещенных 1,6-енинов с помощью Et₂Zn.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10113.*

УДК 547.1–304.2

**Р. Н. Кадикова, А. М. Габдуллин, О. С. Мозговой,
И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев**

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141,
kadikritan@gmail.com*

Ti-Mg-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ КАРБОЦИНКIROВANIA ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ N-АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЛКИНИЛАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ Et₂Zn

Ключевые слова: N-аллилзамещенные 2-алкиниламины, карбоцинкирование, титаноценовый катализ, карбоциклизация.

В настоящее время нами продемонстрировано, что окислительное сочетание молекул N,N-диалкилзамещенных 2-алкиниламинов и этилена на диизопропоксититане, генерированного взаимодействием Ti(i-OPr)₄ с EtMgBr, в присутствии Et₂Zn приводит к селективному образованию продуктов

2-цинкоэтилцинкирования [1, 2]. В продолжение исследований по Ti-Mg-катализируемому карбоцинкированию функционально замещенных ацетиленовых субстратов в настоящей работе нами изучено карбоцинкирование аллилзамещенных пропаргиламинов различного строения. Нами установлено, что реакция N-аллилзамещенных алкинил-1,4-диаминов **1** с 2,5 эквивалентами Et₂Zn в присутствии 15 мол. Ti(O-iPr)₄ (0.5 М в гексане) и 20 мол. % EtMgBr (2.5 М в Et₂O) в растворе хлористого метилена приводит к регио- и стереоселективному образованию продуктов карбоциклизации **2,3** с высоким выходом. Таким образом, присутствие дополнительной аминотетильной группы при тройной связи в структуре молекулы азотсодержащих енинов **1** не препятствует сочетанию этиленового и ацетиленового фрагментов на низковалентном диизопропоксититановом комплексе.

Таким образом, нами осуществлено регио- и стереоселективное Ti(O-iPr)₄ и EtMgBr-катализируемое карбоцинкирование N-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et₂Zn. Продемонстрировано, что наличие аминной группы при тройной связи молекулы енинов не препятствует карбоцинкированию