

$\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-EtMgBr}$ -КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ 2-ЦИНКОЭТИЛЦИНКIROВАНИЯ 2-АЛКИНИЛАМИНОВ

© 2024 г. А. М. Габдуллин, Р. Н. Кадикова*, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук,

Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141

**e-mail: kadikritan@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Обнаружено, что $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-EtMgBr}$ -катализируемая реакция 2-алкиниламинов с Et_2Zn приводит к регио- и стереоселективному образованию (2*Z*)-аллиламинов с высоким выходом. Установлено, что присутствие морфолильного и пиперидильного заместителей в структуре пропаргиламинов не препятствует регио- и стереоселективному 2-цинкоэтилцинкированию тройной углерод-углеродной связи. Впервые осуществлена карбоциклизация α,ω -бис(аминометил)алкадинов на основе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-EtMgBr}$ -катализируемой реакции карбоцинкирования с помощью Et_2Zn . Предложен механизм каталитического 2-цинкоэтилцинкирования α,ω -бис(аминометил)алкадинов.

Ключевые слова: 2-алкиниламины, 2-цинкоэтилцинкирование, α,ω -бис(аминометил)алкадины, (2*Z*)-аллиламины, цирконоценовый катализ, диэтилцинк

DOI: 10.31857/S0514749224010056, EDN: ENKQWW

ВВЕДЕНИЕ

Карбометаллирование ацетиленов является эффективным инструментом для построения алкенильных производных металлоорганических соединений различного строения [1]. Синтетические трансформации образующихся *in situ* металлоорганических соединений в различные классы органических соединений включают три основных подхода. Во-первых, гидролиз алкенилметаллов является источником одnoreакторного получения олефинов [2, 3]. Во-вторых, взаимодействие металлоорганических интермедиатов с электрофильными реагентами различной природы позволяет осуществить синтез широкого спектра различных классов органических соединений [4]. И в-третьих, окисление алкенилметаллов — это простой инструмент для получения олефиновых спиртов [5]. Таким образом, реакции карбометаллирования ацетиленов являются эффектив-

ными методами регио- и стереоселективного синтеза полизамещенных олефинов. К наиболее широко распространенным синтетическим методам карбометаллирования ацетиленов следует отнести Zr-катализируемое метилалюминирование ацетиленов по Негиши [2, 6, 7], реакцию Джемилева [8, 9], карбокуприрование [10], карбостаннирование [11], карбоборирование [12, 13] и карбомагнирование [14]. Карбометаллирование ацетиленов с помощью цинкорганических реагентов является одним из наиболее эффективных подходов к синтезу функционально замещенных олефинов различного строения [15]. Широкий интерес к цинкорганическому синтезу полизамещенных олефинов вызван в первую очередь толерантностью гетерофункциональных заместителей в структуре ацетиленовых субстратов по отношению к цинкорганическим реагентам. Нами обнаружено, что реакция алкиниламинов и алкинилфосфинов с Et_2Zn под действием таких ката-

литических систем, как Ti(O-*i*Pr)₄-EtMgBr [16–18] и Ср₂ZrCl₂-EtMgBr [19], сопровождается регио- и стереоселективным образованием алкениламинов и фосфинов с *Z*-конфигурацией двойной связи. Настоящая статья посвящена расширению границ применения Zr-Mg-катализируемой реакции замещенных 2-алкиниламинов с Et₂Zn.

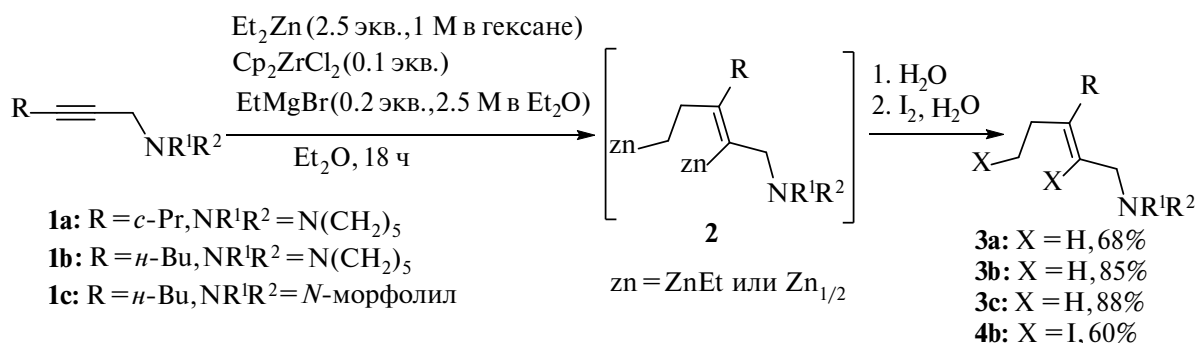
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы обнаружили, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 2,5 эквивалентами Et₂Zn (1 М в гексане) в присутствии 10 мол. % Ср₂ZrCl₂ и 20 мол. % EtMgBr (2,5 М в диэтиловом эфире) в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре за 18 ч после гидролиза и иодиолиза дает соответствующие замещенные аллиламины **3** и **4** с *Z*-конфигурацией двойной связи (схема 1). Реакция проходит регио- и стереоселективно. Структура образующихся замещенных 2-алкениламинов установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии продуктов их гидролиза **3a–c** и иодиолиза **4b**. Таким образом, присутствие электроноакцепторного атома кислорода морфоллильного заместителя в структуре алкиниламина **1c**, а также пиперидинового и циклопропильного заместителей в соответствующих ацетиленовых субстратах **1a** и **1b** не препятствует 2-цинкоэтилцинкированию тройной углерод-углеродной связи пропаргиламинов. Полученные данные иодиолиза реакционной смеси свидетельствуют о генерации металлоорганического интермедиата **2** с двумя активными металл-углеродными связями, что позволяет отнести изучаемое превращение к реакции 2-цинкоэтилцинкирования или циклоцинкирования. Природа переходного металла металлокомплексного катализатора

сильно влияет на маршрут превращения пропаргиламинов в реакции с Et₂Zn. Так, замена Ср₂ZrCl₂ на NbCl₅ в изучаемой реакции приводит к образованию уже не продуктов 2-цинкоэтилцинкирования, а 1,2-дизамещенных (2*Z*)-алкениламинов, получающихся в результате восстановления замещенных пропаргиламинов [19]. В то же время, при использовании Ti(O-*i*Pr)₄ в качестве катализатора в реакции замещенных ацетиленов с Et₂Zn образуются продукты 2-цинкоэтилцинкирования [16]. Мы полагаем, что прохождение реакции по пути 2-цинкоэтилцинкирования в случае использования Ср₂ZrCl₂ и Ti(O-*i*Pr)₄ обусловлено близкой природой атомов циркония и титана.

Известно, что Zr-катализируемое карбоалюминирование α,ω-бис(аминометил)алкадиенов и триметил(окт-7-ен-1-ин-1-ил)силана с помощью Et₃Al проходит с селективным образованием алкилиденовых производных циклогексана [20, 21]. В настоящей работе мы установили, что аналогичным образом проходит взаимодействие *N,N,N',N'*-тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина с 2,5 эквивалентами Et₂Zn в присутствии 10 мол. % Ср₂ZrCl₂ и 20 мол. % EtMgBr в растворе диэтилового эфира. В результате реакции при комнатной температуре за 18 ч после дейтеролиза или гидролиза образуется бис-алкилиденное производное циклогексана **5** и **6** (схема 2). Согласно приведенной ниже схеме, при взаимодействии Ср₂ZrCl₂ с EtMgBr происходит быстрый обмен лигандами с образованием Ср₂ZrEt₂, который дает цирконоцен-этиленовый комплекс. При внедрении одной из ацетиленовых связей тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина по Zr-C

Схема 1. Ср₂ZrCl₂-EtMgBr-катализируемая реакция 2-цинкоэтилцинкирования замещенных 2-алкиниламинов с помощью Et₂Zn.



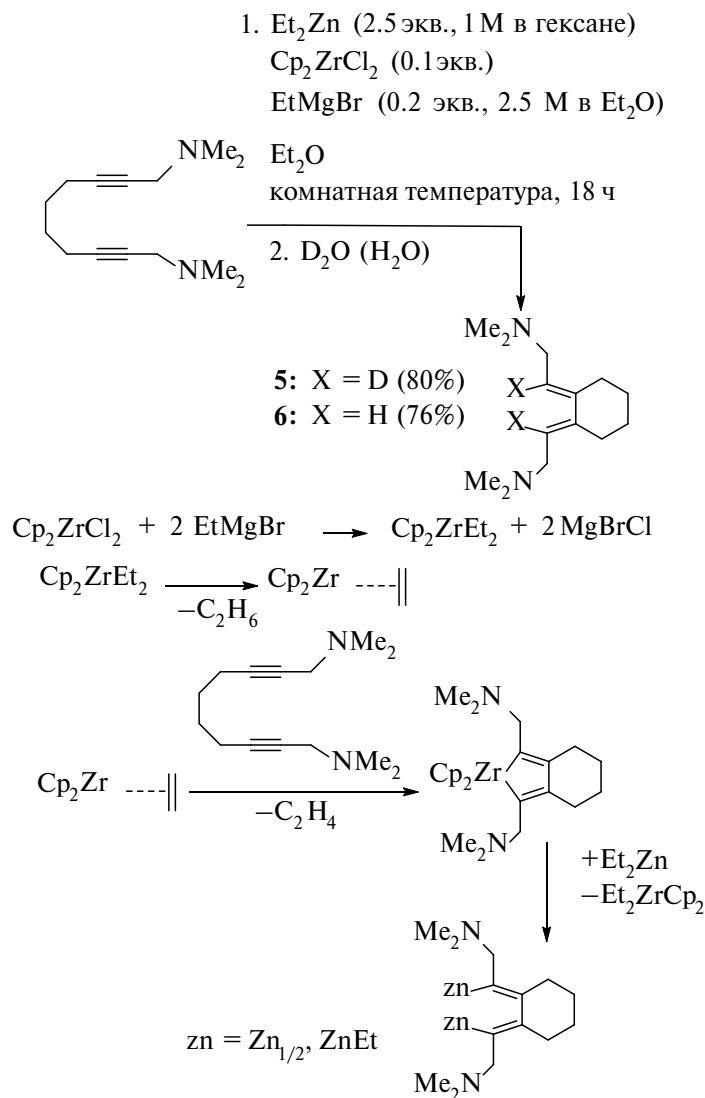
связи данного комплекса происходит вытеснение этилена из координационной сферы атома циркония и сочетание двух ацетиленовых фрагментов с формированием цирконациклопентадиенового интермедиата, последующее переметаллирование которого в каталитическом цикле и последующий дейтеролиз (или гидролиз) приводят к образованию целевого *бис*-алкилиденевого производного циклогексана **5** и **6**. В спектре NOESY соединения **6** наблюдается взаимодействие метиленовой группы *N,N*-диметиламинометильного фрагмента с α -метиленовой группой циклогексанового кольца, что указывает на *E*-конфигурации двойных связей. В спектре COSY продукта гидролиза

6 кросс-пик между триплетным сигналом атома водорода при двойной связи и дублетом метиленовой группы при атоме азота свидетельствует о геминальном расположении атома водорода и *N,N*-диметиламинометильной группы при атоме углерода двойной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 x 2 мм, неподвижная фаза — силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель — гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °C со скоростью

Схема 2. Предполагаемый механизм каталитического 2-цинкоэтилцинкирования 2-алкиниламинов.



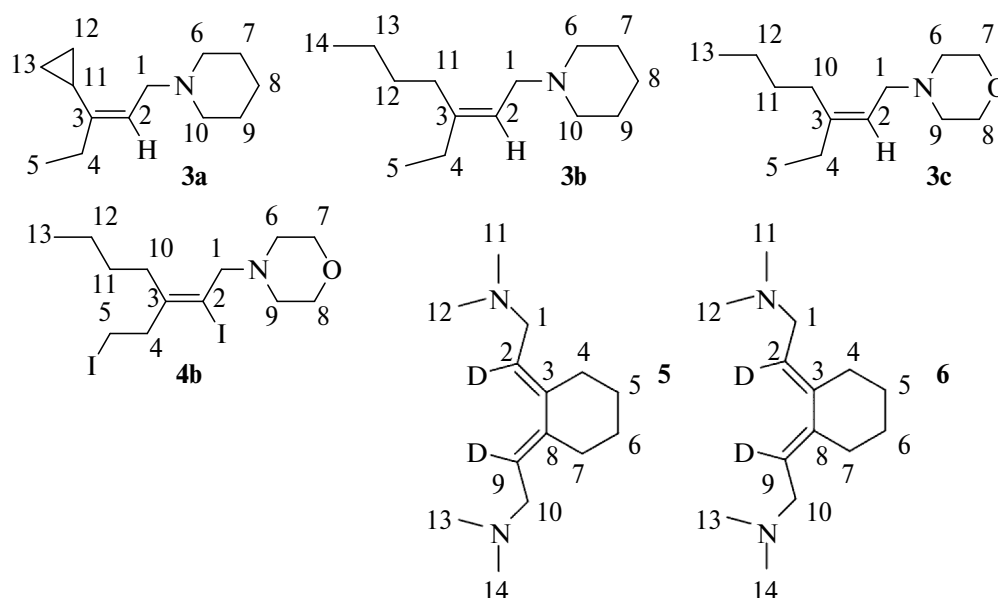
8°С/мин. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на спектрометре “Bruker Avance-500” (125 МГц для ¹³C и 500 МГц для ¹H), химические сдвиги даны относительно SiMe₄. Хромато-масс-спектральный анализ соединений проводили на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (стеклянная капиллярная колонка SLB-5ms 60000 × 0.25мм × 0.25m (Supelco, США), температура источника ионов 200°С, 70 эВ). Реакции каталитического карбоцинирования проводили в токе сухого аргона. Диэтиловый выдерживали над КОН, затем кипятили с натриевой стружкой и перегоняли в токе аргона над LiAlH₄. Использовали коммерчески доступные реагенты: диэтилцинк (1М р-р в гексане), дихлорид бис (циклопентадиенил) циркония (Фирма Sigma-Aldrich). Исходные соединения – 2-алкиниламины [22], этилмагнийбромид [23] синтезированы по методикам, описанным в литературе.

Общая методика. В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 2-алкиниламин **1** (2 ммоль), диэтиловый эфир (6 мл), Et₂Zn (1 М в гексане, 5 мл, 5 ммоль), Cr₂ZrCl₂ (58.4 мг, 0.2 ммоль) и этилмагнийбромид (2.5 М в Et₂O, 0.16 мл, 0.4 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 18 ч. После 18 ч реакцию смесь разбавляли Et₂O (5 мл) и по каплям при 0°С добавляли КОН (25%) (3 мл). После добавления раствора щелочи реакцию смесь

смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Водный слой экстрагировали с помощью диэтилового эфира (3 × 5 мл). Комбинированные экстракты промывали насыщенным раствором соли (10 мл) и сушили над безводным CaCl₂. Реакционную массу отфильтровывали от CaCl₂ через бумажный фильтр, концентрировали с помощью ротационного испарителя RV 10 digital V и остаток очищали перегонкой с получением аллиламинов **3a–3c**.

(Z)-1-(3-Циклопропилпент-2-ен-1-ил)пиперидин (3a). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 0.40–0.50 (м, 2H, C(12)H_A, C(13)H_B), 0.50–0.70 (м, 2H, C(12)H_A, C(13)H_B), 1.00 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(5)H₃), 1.30–1.50 (м, 2H, C(8)H₂), 1.50–1.70 (м, 4H, C(7,9)H₂, 1H, C(11)H₁), 1.73 (кв., J = 7.3 Гц, 2H, C(4)H₂), 2.20–2.60 (м, 4H, C(6,10)H₂), 3.11 (д, J = 6.8 Гц, 2H, C(1)H₂), 5.34 (т, J = 6.7 Гц, 1H, C(2)H₁). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. = 4.74 (2C(12,13)), 11.78 (C(11)), 13.20 (C(5)), 24.47 (C(8)), 25.43 (C(4)), 26.06 (2C(7,9)), 54.67 (2C(6,10)), 56.57 (C(1)), 121.77 (C(2)), 142.88 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)) = 193 (16) [M⁺], 178 (45), 164 (24), 136 (8), 111 (34), 98 (62), 84 (100), 67 (58), 55 (40), 41 (39). Выход: 262 мг, 68%. Т. кип. 87 – 89°С (1 ммHg), бесцветная жидкость. C₁₃H₂₃N. Вычислено %: C, 80.76; H, 11.99; N, 7.24. Найдено %: C, 80.7; H, 12.0; N, 7.3.

Схема 3



(Z)-1-(3-Этилгепт-2-ен-1-ил)пиперидин (3b).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.92$ (т, $J = 6.4$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.01 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(5)H₃), 1.20–1.40 (м, 4H, C(12,13)H₂), 1.40–1.50 (м, 2H, C(8)H₂), 1.50–1.70 (м, 4H, C(7,9)H₂), 1.95–2.10 (м, 4H, C(4,11)H₂), 2.20–2.50 (м, 4H, C(6,10)H₂), 2.95 (д, $J = 6.7$ Гц, 2H, C(1)H₂), 5.25 (т, $J = 6.5$ Гц, 1H, C(2)H₁). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. = 12.71 (C(5)), 14.04 (C(14)), 22.86 (C(13)), 24.47 (C(8)), 26.04 (2C(7,9)), 29.61 и 30.40 и 30.71 (C(4,11,12)), 54.64 (2C(6,10)), 56.69 (C(1)), 120.19 (C(2)), 144.14 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 209 (9) [M^+], 178 (8), 152 (1), 110 (4), 85 (72), 84 (100), 55 (17), 41 (19). Выход: 355 мг, 85%. Т. кип. 98 – 100°C (1 ммHg), бесцветная жидкость. C₁₄H₂₇N. Вычислено %: C, 80.31; H, 13.00; N, 6.69. Найдено %: C, 80.4; H, 12.8; N, 6.7.

(Z)-4-(3-Этилгепт-2-ен-1-ил)морфолин (3c).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.2$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.00 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(5)H₃), 1.20–1.40 (м, 4H, C(11,12)H₂), 1.95–1.10 (м, 4H, C(4,10)H₂), 2.30–2.55 (м, 4H, C(7,8)H₂), 2.98 (д, $J = 6.6$ Гц, 2H, C(1)H₂), 3.60–3.80 (м, 4H, C(6,9)H₂), 5.20 (т, $J = 6.3$ Гц, 1H, C(2)H₁). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. = 12.68 (C(5)), 14.00 (C(13)), 22.82 (C(12)), 29.59 и 30.39 и 30.69 (C(4,10,11)), 53.69 (2C(7,8)), 56.24 (C(1)), 67.04 (2C(6,9)), 119.06 (C(2)), 145.30 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 211 (15) [M^+], 182 (8), 154 (9), 124 (23), 95 (77), 87 (100), 57 (44), 41 (29). Выход: 371 мг, 88%. Т. кип. 101 – 103°C (1 ммHg), бесцветная жидкость. C₁₃H₂₅NO. Вычислено %: C, 73.88; H, 11.92; N, 6.63. Найдено %: C, 74.0; H, 11.8; N, 6.7.

Методика иодиолиза продуктов Zr-Mg-катализируемого карбоцинкарирования 2-алкиниламинов. В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолин (362 мг, 2 ммоль), диэтиловый эфир (6 мл), Et₂Zn (1 М в гексане, 5 мл, 5 ммоль), Cr₂ZrCl₂ (58.4 мг, 0.2 ммоль) и этилмагнийбромид (2.5 М в Et₂O, 0.16 мл, 0.4 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 18 ч. После 18 ч к реакционной смеси при –78°C добавляли I₂ (1575 мг, 12,5 ммоль) в растворе ТГФ (12.5 мл) и перемешивали при комнатной температуре 10 ч. После 10 ч реакционную смесь разбавляли Et₂O (5 мл) и по каплям при 0°C добавляли 25% КОН. После добав-

ления 25% КОН реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Водный слой экстрагировали с помощью диэтилового эфира (3 × 5 мл). Комбинированные экстракты последовательно промывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (20 мл), насыщенным раствором NaCl (10 мл) и сушили над безводным CaCl₂. Реакционную массу отфильтровывали от CaCl₂ через бумажный фильтр, концентрировали с помощью ротационного испарителя RV 10 digital V и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии с получением **4b**.

(Z)-4-(2-Иод-3-(2-иодэтил)гепт-2-ен-1-ил)морфолин (4b).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.94$ (т, $J = 6.8$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.20–1.50 (м, 4H, C(11,12)H₂), 2.30 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(10)H₂), 2.35–2.55 (м, 4H, C(6,9)H₂), 2.87 (т, $J = 8.2$ Гц, 2H, C(4)H₂), 3.15–3.25 (м, 2H, C(1)H₂, 2H, C(5)H₂I), 3.65–3.80 (м, 4H, C(7,8)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. = 0.98 (C(5)), 13.91 (C(13)), 22.65 (C(12)), 30.99 (C(11)), 32.82 (C(10)), 46.81 (C(4)), 52.73 (2C(6,9)), 64.99 (C(1)), 67.02 (2C(7,8)), 104.17 (C(2)), 147.73 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 336 (22) [$M-\text{HI}^+$], 249 (1), 122 (2), 100 (27), 87 (100), 57 (14), 41 (5). Выход: 556 мг, 60%. $R_f = 0.60$ (гексан/этилацетат, 5 : 1), бесцветная жидкость. C₁₃H₂₃I₂NO. Вычислено %: C, 33.71; H, 5.01; I, 54.80; N, 3.02. Найдено %: C, 33.9; H, 5.1; N, 3.2.

Zr-Mg-катализируемое карбоцинкарирование N^1, N^1, N^{10}, N^{10} -тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина. В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 440 мг N^1, N^1, N^{10}, N^{10} -тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина (2 ммоль), диэтиловый эфир (6 мл), Et₂Zn (1 М в гексане, 5 мл, 5 ммоль), Cr₂ZrCl₂ (58.4 мг, 0.2 ммоль) и этилмагнийбромид (2.5 М в Et₂O, 0.16 мл, 0.4 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 18 ч. После 18 ч реакционную смесь разбавляли Et₂O (5 мл) и по каплям при 0°C добавляли D₂O (3 мл). После добавления дейтероводы реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Водный слой экстрагировали с помощью диэтилового эфира (3 × 5 мл). Комбинированные экстракты промывали насыщенным раствором соли (10 мл) и сушили над безводным CaCl₂. Реакционную массу отфильтровывали от CaCl₂ через бумажный фильтр, кон-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 1 2024

центрировали с помощью ротационного испарителя RV 10 digital V и остаток очищали перегонкой с получением **5**.

(2E,2'E)-2,2'-(Циклогексан-1,2-диилиден)-бис(N,N-диметилэтан-1-амин-2-d) (5). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 1.55–1.7 (м, 4H, C(5,6)H₂), 2.15–2.3 (м, 16H, C(4,7)H₂, C(11-14)H₃), 3.19 (с, 4H, C(1,10)H₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. = 26.51 (2C, C(5,6)), 29.00 (2C, C(4,7)), 45.20 (4C, C(11-14)), 56.29 (2C, C(1,10)), 119.47 (2C, C(2,9)), т, J = 23.5 Гц, 144.47 (2C, C(3,8)). Выход: 358 мг, 80%. Т. кип. 116–119°C (1 ммHg), бесцветная жидкость. C₁₄H₂₄D₂N₂. Вычислено %: C, 74.94; N, 12.49. Найдено %: C, 75.31; N, 11.21.

(2E,2'E)-2,2'-(Циклогексан-1,2-диилиден)-бис(N,N-диметилэтан-1-амин) (6). Аналогично описанной выше процедуре для синтеза **5** получали **6** из 440 мг N¹,N¹,N¹⁰,N¹⁰-тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамин (2 ммоль) и последующего разложения реакционной массы с помощью H₂O (вместо D₂O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 1.55–1.7 (м, 4H, C(5,6)H₂), 2.15–2.35 (м, 16H, C(4,7)H₂, C(11-14)H₃), 2.93 (д, 4H, C(1,10)H₂, J = 7.2 Гц), 5.48 (т, 2H, C(2,9)H, J = 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. = 26.52 (2C, C(5,6)), 29.05 (2C, C(4,7)), 45.19 (4C, C(11-14)), 56.39 (2C, C(1,10)), 119.84 (2C, C(2,9)), 144.57 (2C, C(3,8)). Выход: 337 мг, 76%. Т. кип. 117–119°C (1 ммHg), бесцветная жидкость. C₁₄H₂₆N₂. Вычислено %: C, 75.62; H, 11.79; N, 12.60. Найдено %: C, 75.51; H, 11.66; N, 12.72.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продemonстрировано, что присутствие морфолильного и пиперидильного заместителей в структуре пропаргиламинов не препятствует регио- и стереоселективному 2-цинкоэтилцинкированию тройной связи. Впервые осуществлена карбоциклизация α,ω-бис(аминометил)алкадинов на основе Cr₂ZrCl₂-EtMgBr-катализируемой реакции карбоцинкирования с помощью Et₂Zn. Предложен механизм каталитического 2-цинкоэтилцинкирования α,ω-бис(аминометил)алкадинов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования

«Агидель» УФИЦ РАН, Отделение — Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0076. Синтез исходных пропаргиламинов, осушка растворителя (диэтилового эфира) были осуществлены в рамках государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0075.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Габдуллин Азат Мунаварович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5204-7394>

Кадикова Рита Назифовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4636-1739>

Рамазанов Ильфир Рифович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3846-6581>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Negishi E. *Accounts of Chemical Research*. **1987**, 20, 65–72. doi 10.1021/ar00134a004
2. Van Horn D.E., Negishi E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2252–2254. doi 10.1021/ja00475a058
3. Negishi E., Kondakov D.Y., Choueiry D., Kasai K., Takahashi T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9577–9588. doi 10.1021/ja9538039
4. Normant J.F., Alexakis A. *Synthesis*. **1981**, 1981, 841–870. doi 10.1055/s-1981-29622.
5. Halpern J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, 24, 274–282. doi 10.1002/anie.198502741
6. Negishi E., *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2333–2356. doi:10.1351/pac198153122333
7. Negishi E., Van Horn D.E., Yoshida T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6639–6647. doi 10.1021/ja00309a036
8. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., *Изв. АН. Сер. хим.* **1998**, 47, 816–823. [Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 786–794.] doi 10.1007/BF02498144
9. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Рамазанов И.Р., Лукьянова М.П., Шарипова А.З. *Изв. АН. Сер. хим.* **2001**, 50, 465–468. [Dzhemilev U.M., Ibragi-

- mov A.G., Ramazanov I.R., Luk'yanova M.P., Shari-pova A.Z. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 484–487. doi 10.1023/A:1011321526314
10. Normant J.F., Bourgain M. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2583–2586. doi 10.1016/S0040-4039(01)96925-4
 11. Shirakawa E., Yamasaki K., Yoshida H., Hiyama T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10221–10222. doi 10.1021/ja992597s
 12. Sugimoto M., Shirakura M., Yamamoto A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14438–14439. doi 10.1021/ja064970j
 13. Daini M., Sugimoto M. *Chem. Commun.* **2008**, 5224–5226. doi 10.1039/B809433K
 14. Shirakawa E., Yamagami T., Kimura T., Yamaguchi S., Hayashi T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17164–17165. doi 10.1021/ja0542136
 15. Fallis A.G., Forgiione P. *Tetrahedron*. **2001**, *28*, 5899–5913. doi 10.1016/S0040-4020(01)00422-7
 16. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Mozgovoi O.S., Gabdullin A.M., Dzhemilev U.M. *Synlett*. **2019**, *30*, 2019, 311–314. doi 10.1055/s-0037-1612009
 17. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Gabdullin A.M., Mozgovoi O.S., Dzhemilev U.M. *Catalysts*. **2019**, *9*, 1022. doi 10.3390/catal9121022
 18. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Gabdullin A.M., Mozgovoi O.S., Dzhemilev U.M. *RSC Advances*. **2020**, *10*, 17881–17891. doi 10.1039/D0RA02677H
 19. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Gabdullin A.M., Mozgovoi O.S., Dzhemilev U.M. *RSC Advances*. **2021**, *11*, 4631–4638. doi 10.1039/D0RA10132J
 20. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. *Изв. АН. Сер. хим.*. **2011**, *60*, 99–106. [Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 99–106.] doi 10.1007/s11172-011-0013-2
 21. Negishi E., Montchamp J.-L., Anastasia L., Elizarov A., Choueiry D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2503–2506. doi 10.1016/S0040-4039(98)00349-9
 22. Bieber L.W., Da Silva M.F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8281–8283. doi 10.1016/j.tetlet.2004.09.079
 23. Иоффе С.Т., Несмеянов А.Н. *Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий*. 1963. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 561 с.

Cp₂ZrCl₂-EtMgBr-CATALYSED REACTION OF 2-ZINCOETHYLZINCATION OF 2-ALKYNYLAMINES

A. M. Gabdullin, R. N. Kadikova*, and I. R. Ramazanov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Russia*

*e-mail: kadikritan@gmail.com

Received April 7, 2022; revised April 18, 2022; accepted April 20, 2022

It was found that the Cp₂ZrCl₂-EtMgBr-catalyzed reaction of 2-alkynylamines with Et₂Zn leads to the regio- and stereoselective formation of (2Z)-allylamines in high yield. It has been established that the presence of morpholyl and piperidyl substituents in the structure of propargylamines does not interfere with the regio- and stereoselective 2-zincoethylzincation of the triple bond. Carbocyclization of α,ω-bis(aminomethyl)alkadiynes based on the Cp₂ZrCl₂-EtMgBr-catalyzed carbocyclization reaction with Et₂Zn was carried out for the first time. A mechanism for the catalytic 2-zincoethylzincation of α,ω-bis(aminomethyl)alkadiynes was proposed.

Keywords: 2-alkynylamines, 2-zincoethylzincation, α,ω-bis(aminomethyl)alkadiynes, (2Z)-allylamines, zirconocene catalysis, diethylzinc