

С. Ж. Агайдарова (студ.), А. Ш. Сунагатуллина (к.х.н., доц.),
Р. Н. Шахмаев (к.х.н., доц.), В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ (3Z)-ДОДЕЦ-3-ЕН-5-ИН-1-ИЛМЕТИЛКЕТОНА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: biochem@rusoil.net

S. J. Agaidarova, A. Sh. Sunagatullina, R. N. Shakhmaev, V. V. Zorin

Pd-CATALYZED SYNTHESIS OF (3Z)-DODEC-3-EN-5-YN-1-YLMETHYL KETONE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: biochem@rusoil.net

На основе промышленно доступного (Z)-1,3-дихлорпропена разработан стереоселективный метод синтеза (3Z)-додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетона — предшественника некоторых низкомолекулярных биорегуляторов. В результате твердофазного моноалкилирования ацетоуксусного эфира (Z)-1,3-дихлорпропеном образуется этил-(4Z)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноат, последующее декарбалкокислирование которого в модернизированных условиях Крапчо приводит к (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-ону. Кросс-сочетание последнего с окт-1-ином, катализируемое слабосвязанным комплексом PdCl₂(PrCN)₂ и CuI в пиперидине, дает целевой (3Z)-додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетон с 81% выходом.

Ключевые слова: декарбалкокислирование; (3Z)-додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетон; кросс-сочетание; низкомолекулярные биорегуляторы; реакция Соногашира; условия Крапчо.

Сопряженные ениновые и диеновые фрагменты являются постоянным мотивом лекарственных препаратов, феромонов, пестицидов и других биологически активных веществ¹⁻⁴. В качестве наиболее удобного и эффективного метода получения подобных соединений используются стереоселективные Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания алкенилгалогенидов с алкенами (реакция Мизороки-Хека)⁵⁻⁸, алкенами (реакция Соногашира)⁹⁻¹² и металлоорганическими соединениями¹³⁻¹⁵.

На основе 1,3-дихлорпропена — крупнотоннажного побочного продукта производства аллилхлорида — нами разработан стереонаправленный метод синтеза (3Z)-додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетона (**1**), предшественника некоторых низкомолекулярных биорегуляторов^{16,17}. Особенностью стереоизомеров 1,3-дихлорпропена

Based on commercially available (Z)-1,3-dichloropropene, a stereoselective method for the synthesis of (3Z)-dodec-3-en-5-yn-1-ylmethyl ketone, a precursor of some low-molecular bioregulators, has been developed. The solid phase monoalkylation of the ethyl acetoacetate by (Z)-1,3-dichloropropene gives ethyl (4Z)-2-acetyl-5-chloropent-4-enoate, followed by decarboxylation under the modernized Krapcho conditions leading to (5Z)-6-chlorohex-5-en-2-one. Cross-coupling of the latter with oct-1-yne, catalyzed by a weakly ligated complex PdCl₂(PrCN)₂ and CuI in piperidine, gives the desired (3Z)-dodec-3-en-5-yn-1-ylmethyl ketone in 81% yield.

Key words: cross-coupling; decarboxylation; Krapcho conditions; low-molecular bioregulators; Sonogashira reaction; (3Z)-dodec-3-en-5-yn-1-ylmethyl ketone.

является значительная разница в температурах их кипения, позволяющая эффективно разделять *транс*- и *цис*-изомеры ректификацией. Стратегия, основанная на функционализации индивидуальных изомеров 1,3-дихлорпропена по аллильному положению с участием нуклеофилов различной природы и последующем стереоселективном кросс-сочетании по винильному положению, является весьма перспективной в синтезе стереохимически чистых функционализированных алкенов¹⁸⁻²¹.

При взаимодействии ацетоуксусного эфира **2** с (Z)-1,3-дихлорпропеном (**3**) на поверхности Al₂O₃, импрегнированного *t*-BuOK, образуется моноалкилированный продукт **4** с выходом 78%. Твердофазное алкилирование протекает с высокой селективностью и полным сохранением конфигурации хлорвинильной группировки, диалкилированный продукт

Дата поступления 28.06.18

образуется в незначительном количестве. Стандартные методы декарбокислирования кетоэфира **4** в кислотных или щелочных условиях приводят к весьма посредственным выходам соответствующего кетона **5**, лучшие результаты получены при декарбалкокислировании **4** в незначительно модернизированных условиях Крапчо. Проведение реакции в N-метилпирролидоне при 140–150 °С в присутствии 3 экв. LiCl приводит к (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-ону (**5**) с хорошим выходом (79%). Кросс-сочетание последнего с окт-1-ином (**6**) в присутствии слабосвязанного комплекса PdCl₂(PrCN)₂ и CuI в пиперидине при комнатной температуре дает целевой (3Z)-додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетон (**1**) с выходом 81% и изомерной чистотой 99% (схема).

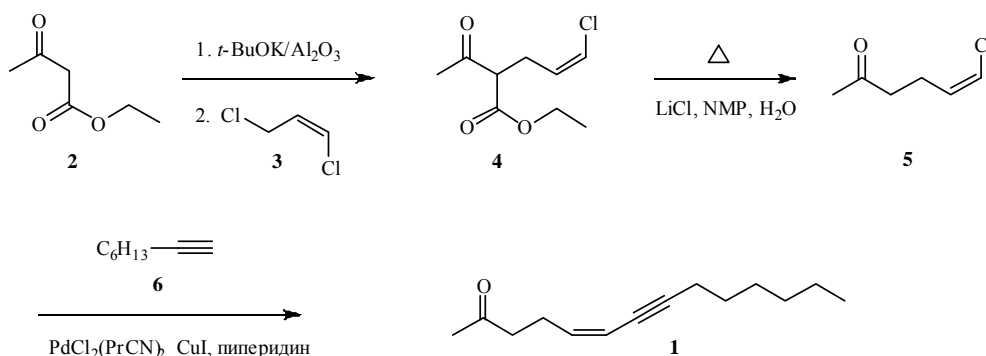
Структура, стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей при двойной связи полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. КССВ винильных атомов водорода енина **1** составляет 10.7 Гц, что однозначно свидетельствует о цисоидной конфигурации двойной связи.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на приборах Bruker AM-300 [300.13 (¹H) и 75.47 МГц (¹³C)], AV-500 [500.13 (1H) МГц и 125.76 МГц (¹³C)]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H измеряли относительно ТМС, в спектрах ЯМР ¹³C относительно сигнала растворителя (δ_C 77.00 м.д.). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Этил-(4Z)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноат (4). Активированный Al₂O₃ (10 г) перемешивали с раствором 0.56 г (5 ммоль) *t*-BuOK в 10 мл *трет*-бутилового спирта в атмосфере аргона в течение 20 мин. Растворитель полностью удаляли при пониженном давлении. К сухому остатку добавляли 0.65 г (5 ммоль) ацетоуксусного эфира **2** и интенсивно перемешивали 1 ч в атмосфере аргона. Затем добавляли 0.55 г (5 ммоль) (Z)-1,3-дихлорпропена (**3**) и интенсивно перемешивали 8 ч до завершения реакции (контроль методом ГЖХ). Твердую массу промывали этилацетатом на короткой колонке, растворитель удаляли в вакууме. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, гексан–этилацетат, 9:1→8:2). Выход 0.80 г (78%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.28 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 7.1 Гц), 2.26 с (3H, CH₃C=O), 2.76 т (2H, =CHCH₂, *J* 7.1 Гц), 3.56 т (1H, CHC=O, *J* 7.1 Гц), 4.21 к (2H, CH₃CH₂O, *J* 7.1 Гц), 5.77 к (1H, =CHCH₂, *J*_{вин} 7.1 Гц), 6.12 д (1H, =CHCl, *J*_{вин} 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 13.91 (CH₃CH₂O), 25.35 (=CHCH₂), 28.82 (CH₃C=O), 58.06 (CHC=O), 61.48 (CH₃CH₂O), 120.55 (=CHCl), 127.32 (=CHCH₂), 168.84 (OC=O), 201.95 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 161(3), 133(3), 99(4), 81(3), 53(6), 51(4), 44(4), 43(100), 42(3), 41(4).

(5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-он (5). Смесь 0.307 г (1.5 ммоль) этил-(4Z)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноата (**4**), 54 мг (3 ммоль) H₂O, 0.19 г (4.5 ммоль) LiCl в 3 мл N-метилпирролидона перемешивали в течение 8 ч при 140–150 °С до полной конверсии субстрата (контроль методом ГЖХ). Затем добавили 15 мл воды и 20 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный обрабатывали этилацетатом (2 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой, сушили MgSO₄ и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, гексан–этилацетат, 9:1). Выход 0.157 г (79%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.16 с (3H, C¹H₃), 2.44–2.60 м (4H, C³H₂, C⁴H₂), 5.79 к (1H, C⁵H, *J*_{вин} 7.0 Гц), 6.05 д (1H,



Схема

C^6HCl , $J_{\text{сис}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 21.18 (C^4), 29.63 (C^1), 41.80 (C^3), 118.94 (C^6), 129.91 (C^5), 207.51 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 132(1) [M] $^+$, 97(35), 89(8), 75(6), 55(3), 54(21), 53(19), 51(4), 43(100), 41(3).

(3Z)-Додец-3-ен-5-ин-1-илметилкетон (1). К суспензии 0.133 г (1 ммоль) (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-она (5), 12 мг (0.06 ммоль) CuI, 9 мг (0.03 ммоль) PdCl₂(PrCN)₂ в 1 мл пиперидина прибавили 0.143 г (1.3 ммоль) окт-1-ина (6). Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона и последовательно обрабатывали диэтиловым эфиром (10 мл) и водой (5 мл). Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром (3 × 5 мл). Объединен-

ные органические вытяжки промывали насыщенным раствором NH₄Cl, сушили MgSO₄ и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, гексан—этилацетат, 9:1). Выход 0.167 г (81%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.89 т (3H, $C^{14}H_3$, J 7.0 Гц), 1.26-1.56 м (8H, CH₂), 2.16 с (3H, C^1H_3), 2.33 т (2H, C^9H_2 , J 7.0 Гц), 2.53-2.56 м (4H, C^3H_2 , C^4H_2), 5.47 д (1H, C^6H , $J_{\text{сис}}$ 10.7 Гц), 5.77-5.82 м (1H, C^5H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 13.98 (C^{14}), 19.45 (C^9), 22.49 (C^{13}), 24.29 (C^4), 28.51 (C^{10}), 28.71 (C^{11}), 29.65 (C^1), 31.27 (C^{12}), 42.68 (C^3), 76.74 (C^7), 95.45 (C^8), 110.60 (C^6), 139.92 (C^5), 207.95 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 107(11), 105(11), 93(30), 91(28), 79(28), 77(16), 67(15), 55(14), 43(100), 41(17).

Литература

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F.— N.-Y.: Wiley-VCH, 2004.— 916 p.
2. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. Stereoselective Synthesis of Pear Ester // Chem. Nat. Compd.— 2017.— V.53, №6.— Pp.1017-1019.
3. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Синтез (2E,4E)-додека-2,4-диен-1-илизовалерата - основного компонента масла корневища эхинацеи пурпурной // ЖОрХ.— 2010.— Т. 46, №2.— С.183-184.
4. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]пиперидина // Изв. высших учебных заведений. Хим. и хим. технол.— 2011.— Т.54, №10.— С.97-99.
5. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi.— N.-Y.: Wiley interscience, 2002.— 3424 p.
6. Шахмаев Р.Н., Чанышева А.Р., Ишбаева А.У., Вершинин С.С., Зорин В.В. Интенсификация реакций арилирования активированных олефинов 4-бромацетофеноном с использованием микроволнового излучения // ЖОрХ.— 2010.— Т.46, №3.— С.459-460.
7. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-катализируемое арилирование акрилонитрила в условиях микроволнового излучения // Изв. высших учебных заведений. Хим. и хим. технол.— 2010.— Т.53, №8.— С.136-137.
8. Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез 1-[(2E,4E)-дека-2,4-диеноил]пиперидина // Баш. хим. ж.— 2010.— Т.17, №3.— С.53-55.
9. Alami M., Gueugnot S., Domingues E., Linstrumelle G. An efficient synthesis of 1,3(E),5(Z), 1,3(E),5(E) and 1,3(Z),5(Z)-trienes: Application to the synthesis of galbanolenes and (9Z,11E)-9,11,13-tetradecatrien-1-yl acetate // Tetrahedron.— 1995.— V.51, №4.— Pp.1209-1220.
10. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Абдуллина Э.А., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 2-алкинилпроизводных 19 β ,28-эпокси-18 α -оле-

References

1. [Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions]. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y., Wiley-VCH, 2004, 916 p.
2. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. [Stereoselective Synthesis of Pear Ester]. Chem. Nat. Compd., 2017, vol.53, no.6, pp.1017-1019. doi: 10.1007/s10600-017-2191-0.
3. Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. [Synthesis of (2E,4E)-dodeca-2,4-dien-1-yl isovalerate, the main component of rootstock oil of *Echinacea purpurea*]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2010, vol.46, no.2, pp.174-176. doi: 10.1134/S1070428010020041.
4. Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. Pd-kataliziruemyi sintez 1-[(2E,4E)-dodeka-2,4-dienoil]piperidina [Pd-Catalyzed Synthesis of 1-[(2E,4E)-dodeca-2,4-dienoyl]piperidine]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya «Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya» [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2011, vol.54, no.10, pp.97-99.
5. [Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis]. Ed. E. Negishi. N.-Y., Wiley interscience, 2002, 3424 p.
6. Shakhmaev R.N., Chanysheva A.R., Ishbaeva A.U., Vershinin S.S., Zorin V.V. [Microwave enhancement of arylation of activated olefins with 4-bromoacetophenone]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2010, vol.46, no.3, pp.455-456. doi: 10.1134/S1070428010030280.
7. Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Pd-kataliziruemoje arilirovanie akrilonitrila v usloviyakh mikrovolnovogo izlucheniya [Microwave Pd-Catalyzed Arylation of Acrylonitrile]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya «Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya» [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2010, vol.53, no.8, pp.136-137.
8. Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Stereonapravlennyi sintez 1-[(2E,4E)-deka-2,4-dienoil]piperidina [Stereo-directed Synthesis of 1-[(2E,4E)-deca-2,4-dienoyl]piperidine]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.3, pp.53-55.
9. Alami M., Gueugnot S., Domingues E., Linstrumelle G. [An efficient synthesis of 1,3(E),5(Z), 1,3(E),5(E) and 1,3(Z),5(Z)-trienes: Application to the synthesis of

- ан-1-ен-3-она // ЖОрХ.— 2017.— Т.53, №11.— С.1668-1672.
11. 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.— Т.51, №1.— С.127-129.
 12. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-Катализируемое сочетание винилиодидов с алкинами // ЖОХ.— 2012.— Т.82, №7.— С.1216-1217.
 13. 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.— Т.53, №1.— С.128-131.
 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.
 16. Лебедева К.В., Миняйло В.А., Пятнова Ю.Б. Феромоны насекомых.— М.: Наука, 1984.— 268 с.
 17. Dictionary of alkaloids. Ed. J. Buckingham.— Boca Raton: CRC Press, 2010.— 2374 p
 18. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Филиппова Е.А., Зорин В.В. Алкилирование ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа // Баш. хим. ж.— 2013.— Т.20, №1.— С.45-47.
 19. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В. Синтез изомерно чистых δ-хлор-γ-винилкетонов // ЖОХ.— 2017.— Т.87, №10.— С.1723-1727.
 20. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Акимова Д.А., Зорин В.В. Синтез (2E,4E)- и (2E,4Z)-изомеров этил 5-хлорпента-2,4-диеноата // ЖОрХ.— 2017.— Т.53, №4.— С.608-610.
 21. Тахаутдинова А.У., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Реакции нуклеофильного замещения с участием (E)- и (Z)-1,3-дихлорпропена // Баш. хим. ж.— 2010.— Т.17, №3.— С.39-41.
 22. 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.
 - gal-banolenes and (9Z,11E)-9,11,13-tetradecatrien-1-yl acetate]. *Tetrahedron*, 1995, vol.51, no.4, pp.1209-1220. doi: 10.1016/0040-4020(94)00991-3.
 10. 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]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.53, no.11, pp.1705-1709. doi: 10.1134/S1070428017110173.
 11. 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, vol.51, no.1, pp.127-129. doi:10.1007/s10600-015-1217-8.
 12. Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. [Pd-Catalyzed coupling of vinyl iodides with alkynes in water]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol.82, no.7, pp.1313-1314. doi: 10.1134/S1070363212070249.
 13. 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, vol.53, no.1, pp.128-131. doi: 10.1007/s10600-017-1925-3.
 14. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V. [Iron-catalyzed synthesis of cinnarizine]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol.51, no.1, pp.95-97. doi: 10.1134/S1070428015010169.
 15. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Alternative Synthesis of Alverine]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.53, no.6, pp.832-835. doi: 10.1134/S1070428017060045.
 16. Lebedeva K.V., Minyailo V.A., Piatnova Yu.B. *Feromony nasekomykh* [Insects pheromones]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 268 p.
 17. [Dictionary of alkaloids]. Ed. J. Buckingham. Boca Raton, CRC Press, 2010, 2374 p.
 18. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Filippova E.A., Zorin V.V. *Alkilirovaniye atsetouksusnogo efira individual'nyimi izomerami 1,3-dikhlorpropena v usloviyakh mezhfaznogo kataliza* [Alkylation of ethyl 3-oxobutanoate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.1, pp.45-47.
 19. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Synthesis of Isomerically Pure δ-Chloro-γ-vinylketones]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.10, pp.2472-2476. doi: 10.1134/S1070363217100310.
 20. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. [Synthesis of Ethyl (2E,4E)- and (2E,4Z)-5-Chloropenta-2,4-dienoates]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.53, no.4, pp.608-610. doi: 10.1134/S1070428017040194.
 21. Takhautdinova A.U., Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. *Reaktsii nukleofil'nogo zamesheniya s uchastiem (E)- i (Z)-1,3-dikhlorpropena* [Reactions of nucleophilic substitution of (E)- and (Z)-1,3-dichloropropene]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.3, pp.39-41.
 22. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Fe-catalyzed synthesis of flunarizine and its (Z)-isomer]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol.86, no.8, pp.1969-1972. doi: 10.1137/S107036321608034X.