

DOI: 10.15643/swipc-2024-13

Cr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование азотсодержащих алленов с помощью триэтилалюминия

Т. П. Зосим*, Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: tania-ygnty@ya.ru

Впервые осуществлено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование азотсодержащих алленов с помощью Et_3Al с регио- и стереоселективным образованием пропилзамещенных (*Z*)-2-алкениламинов.

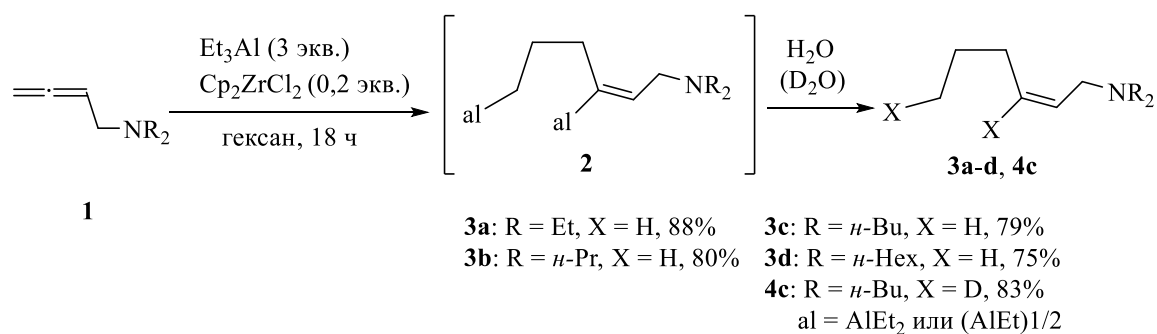
Ключевые слова: 2-алюминийэтилалюминирование, *N,N*-диалкилзамещенные азотсодержащие аллены, триэтилалюминий, цирконоцендихлорид

Zr-катализируемое метилалюминирование алкинов с помощью Me_3Al является одним из универсальных методов построения три- и тетразамещенных алкенов, представляющих собой широкий спектр природных и синтетических соединений, имеющих биологическое и медицинское значение [1–6]. Множество известных синтетических превращений 1-алкенилаленов под действием различных электрофилов является одним из главных преимуществ реакции метилалюминирования алкинов по Негиши [7–12]. У.М. Джемилевым впервые продемонстрировано, что Cr_2ZrCl_2 -реакция дизамещенных ацетиленов с Et_3Al сопровождается высокоселективным образованием циклических алюминийорганических соединений - 1-этил-2,3-диалкил(арил)алюминациклопент-2-енов [13,14]. В целом, реакция циклоалюминирования по Джемилеву позволяет синтезировать алюминий- и магнийорганические металлациклопентаны и металлациклопентены из алкенов и алкинов с помощью триалкил- и алкилгалогенидных производных Mg и Al [15,16]. Ранее нами было осуществлено регио- и стереоселективное Zr-катализируемое циклоалюминирование функционально замещенных ацетиленов – ацетиленовых спиртов [17], 1-алкинилфосфинов [18], фосфорсульфидов [19], сульфидов [20], селенидов [21] и 2-алкиниламинов [17].

Циклоалюминирование функционально замещенных олефинов (аллиламинов, аллилсульфидов и гомоаллиловых спиртов) также является эффективным подходом для селективного построения новой углерод-углеродной связи [22]. Таким образом, реакция циклоалюминирования позволяет осуществить эффективное одnoreакторное превращение ацетиленовых и олефиновых соединений в функционально замещенные алкены и алканы. Что касается циклоалюминирования 1,2-диеновых производных [23,24], то реакция *N*-, *P*-, *O*- и *S*-содержащих алленов с алюминийорганическими соединениями требует фундаментального и синтетического изучения. В настоящей работе представлены первые результаты изучения Zr-катализируемой реакции азотсодержащих алленов с Et₃Al.

Установлено, что реакция бута-2,3-диен-1-аминов **1** с 3 экв. Et₃Al в присутствии 0,2 экв. Cr₂ZrCl₂ в растворе гексана приводит к регио- и стереоселективному образованию (*Z*)-*N,N*-диалкилгекс-2-ен-1-аминов **3,4** с выходом 75-88% (схема 1). Структура образующихся пропилзамещенных аллиламинов установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии продукта гидролиза **3a-d** и дейтеролиза **4c**.

Схема 1

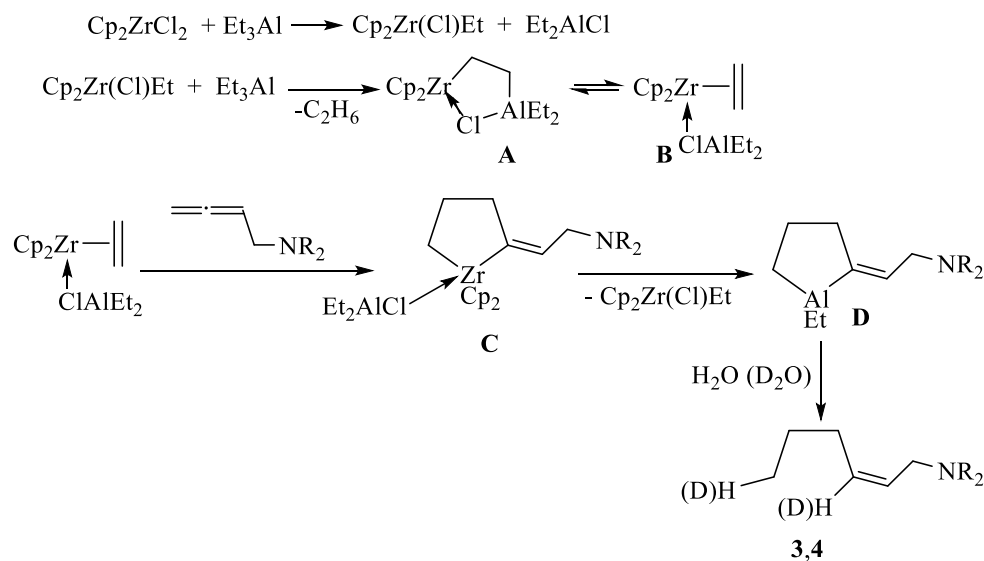


Из полученных данных по дейтеролизу реакционной смеси следует, что образующееся в ходе реакции промежуточное металлоорганическое соединение **2** содержит алюминийорганический структурный фрагмент с двумя высокоактивными металл-углеродными связями. Для установления точной структуры образующегося в ходе реакции алюминийорганического соединения **2** необходимо дальнейшее ЯМР-спектроскопическое исследование.

Согласно предложенной схеме реакции (схема 2), карбоалюминирование алленов инициируется алкилированием Cr₂ZrCl₂ под действием Et₃Al с образованием пятичленного биметаллического комплекса **A**. Впервые возможность генерации цирконийалюминийорганического комплекса **A** в ходе реакции циклоалюминирования алкинов была высказана Негиши [25]. Дальнейшая перегруппировка комплекса **A** дает цирконоцен-этиленовый комплекс **B**. Последующее сочетание терминальной двойной связи алленового фрагмента с этиленом с участием низковалентного комплекса циркония сопровождается образованием цирконациклопентана **C**. Переметаллирование атома

циркония в комплексе **C** на атом алюминия под действием молекулы Et_2AlCl дает алуминациклопентан **D**, дейтеролиз или гидролиз которого приводит к образованию целевого замещенного аллиламина **3(4)**. Таким образом, 2-алюминийэтилалюминирование *N,N*-диалкилзамещенных бута-2,3-диен-1-аминов с помощью Et_3Al в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 сопровождается регио- и стереоселективным образованием пропилзамещенных (*Z*)-2-алкениламинов.

Схема 2



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Van Horn D.E., Negishi E. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysts. 8. Controlled carbometalation. Reaction of acetylenes with organoalane-zirconocene dichloride complexes as a route to stereo- and regio-defined trisubstituted olefins // Journal of the American Chemical Society. 1978. V. 100. P. 2252–2254.
2. Rand C.L., Van Horn D.E., Moore M.W., Negishi E. A versatile and selective route to difunctional trisubstituted (E)-alkene synthons via zirconium-catalyzed carboalumination of alkynes // Journal of Organic Chemistry. 1981. V. 46. P. 4093–4096.
3. Ma S., Negishi E. Anti-carbometalation of homopropargyl alcohols and their higher homologues via non-chelation-controlled syn-carbometalation and chelation-controlled isomerization // Journal of Organic Chemistry. 1997. V. 62. P. 784–785.

4. Wang G., Zhu G., Negishi E. Zirconium-catalyzed methylalumination of heterosubstituted arylethyne: Factors affecting the regio-, stereo-, and chemoselectivities // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2007. V. 692. P. 4731–4736.
5. Huo S. Carboalumination reactions, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. 2009. P. 1–64.
6. Negishi E. Transition metal-catalyzed organometallic reactions that have revolutionized organic synthesis // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2007. V. 80. P. 233–257.
7. Fillion E., Carson R.J., Trépanier V.E., Goll J.M., Remorova A.A. Palladium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond-Forming 1,2-Ligand Migration of Organoalanes // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. P. 15354–15355.
8. Fillion E., Trépanier V.É., Heikkinen J.J., Remorova A.A., Carson R.J., Goll J.M., Seed A, Palladium-Catalyzed Intramolecular Reactions of (E)-2,2-Disubstituted 1-Alkenyldimethylalanes with Aryl Triflates // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 3518–3531.
9. Normant J.F., Alexakis A. Carbometallation (C-metallation) of alkynes: Stereospecific synthesis of alkenyl derivatives // *Synthesis*. 1981. V. 1981. P. 841–870.
10. Zweifel G., Miller J.A. Syntheses Using Alkyne-Derived Alkenyl-and Alkynylaluminum Compounds // *Organic Reactions*. 2004. V. 32. P. 375–517.
11. Negishi E. Controlled carbometallation as a new tool for carbon-carbon bond formation and its application to cyclization // *Accounts of Chemical Research*. 1987. V. 20. P. 65–72.
12. Negishi E., Takahashi T. Organozirconium compounds in organic synthesis // *Synthesis*. 1988. V. 1988. P. 1–19.
13. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Zolotarev A.P. Synthesis of 1-Ethyl-cis-2,3-dialkyl(aryl)aluminacyclopent-2-enes. A Novel Class of Five-membered Organoaluminium Compounds // *Mendeleev Commun.* 1992. V. 2. P. 135–136.
14. Ибрагимов А.Г. Реакции Джемилева в химии Al-и Mg-органических соединений // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. С. 715–719.
15. Dzhemilev U.M. New achievements in the use of zirconium complexes in the chemistry of organoaluminium and magnesium compounds // *Tetrahedron*. 1995. V. 51. P. 4333–4346.
16. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. A novel reaction of cycloalumination of olefins and acetylenes mediated by metallocomplex catalysts // *Russian Chemical Bulletin*. 1998. V. 47. P. 786–794.
17. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. Cp₂ZrCl₂-Catalyzed cycloalumination of acetylenic alcohols and propargylamines by Et₃Al // *Russian Chemical Bulletin*. 2011. V. 60. P. 99–106.
18. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Dzhemilev U.M. A Route to 1-alkenylphosphine derivatives via the Zr-catalyzed reaction of 1-alkynylphosphines with triethylaluminum // *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2015. V. 4. P. 1301–1307.
19. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Nadrshina Z.I., Dzhemilev U.M. Zirconium-Catalyzed Reactions of 1-Alkynyl Phosphine Oxides and Sulfides with Et₃Al // *Synlett*. 2016. V. 27. P. A–D.
20. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Dzhemilev. Zirconium-catalyzed reaction of 1-alkynyl sulfides with Et₃Al: A Novel Route to Trisubstituted 1-Alkenyl Sulfides // *Synlett*. 2018. V. 29. P. 1773–1775.

21. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V, Dzhemilev U.M. Zirconium-catalyzed alkyne carbo- and cycloaluminum reactions in stereoselective preparation of 1-alkenyl selenides // *Synthesis*. 2017. V. 49. P. 4523–4534.
22. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. The Cp₂ZrCl₂-catalyzed cycloaluminum of functionally substituted olefins with triethylaluminum // *Russian Chemical Bulletin*. 2011. V. 60. P. 1628–1632.
23. D'yakonov V. A., Timerkhanov R. K., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis and transformations of metallacycles 33. The first example of cycloaluminum of cyclonona-1, 2-diene with Et₃Al and EtAlCl₂ in the presence of Cp₂ZrCl₂ // *Russian Chemical Bulletin*. 2007. V. 56. 2232–2235.
24. Khafizova L. O., Ibragimov A. G., Gilfanova G. N., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M., Synthesis and transformations of metallacycles. 26. Cp₂ZrCl₂-Catalyzed cycloaluminum of substituted allenes with Et₃Al // *Russian Chemical Bulletin*. 2001. V. 50. P. 2188–2192.
25. Negishi E., Kondakov D. Y., Danie`le Choueiry K. K., Takahashi T. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboaluminum of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C–H Activation // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 9577–9588.

Cp₂ZrCl₂-Catalyzed 2-Aluminiumethylaluminum of Nitrogen-Containing Allenes with Triethylaluminum

T. P. Zosim*, R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: tania-ygnty@ya.ru

Cp₂ZrCl₂-catalyzed 2-aluminiumethylaluminum of nitrogen-containing allenes with Et₃Al was carried out for the first time with regio- and stereoselective formation of propyl-substituted (*Z*)-2-alkenylamines.

Keywords: 2-aluminumethylaluminum, *N,N*-dialkyl-substituted nitrogen-containing allenes, triethylaluminum, zirconocene dichloride