

# ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ГЕТЕРОСОЧЕТАНИЕ $\alpha$ -КАРБАНИОНА 2-МЕТИЛПРОПАНОАТА ЛИТИЯ И ВТОРИЧНЫХ $\alpha$ -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ

© 2024 г. А. В. Зорин<sup>1</sup>, А. Т. Зайнашев<sup>1</sup>, В. В. Зорин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Уфа, 450064 Россия

\*e-mail: chemist.518@mail.ru

Поступило в редакцию 15 мая 2024 г.

После доработки 22 июля 2024 г.

Принято к печати 24 июля 2024 г.

При взаимодействии  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропановой кислоты (А) с  $\alpha$ -карбанионами ацилатов лития бутановой, пентановой, гексановой, гептановой и фенилэтановой кислот (В) в присутствии 1,2-дибромэтана образуется смесь продуктов окислительного гомо- (А-А, В-В) [2,2,3,3-тетраметил- и 2,3-диэтил- (или 2,3-дипропил-, 2,3-дибутил-, 2,3-дипентил-, 2,3-дифенил)янтарные кислоты] и гетеросочетания (А-В) [2,2-диметил-3-этил- (или 2,2-диметил-3-пропил-, 2,2-диметил-3-бутил-, 2,2-диметил-3-пентил-, 2,2-диметил-3-фенил) янтарные кислоты] с суммарным выходом 84–98%. Изучено влияние природы окислительного реагента (1,2-дибромэтана и других реагентов) и мольного соотношения сочетающихся  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -карбанионы ацилатов лития, 1,2-дибромэтан, дикарбоновые кислоты, металлирование, окислительное гомо- и гетеросочетание, 2-метилпропаноат

**DOI:** 10.31857/S0044460X24040049, **EDN:** EBLHUE

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окислительное сочетание карбанионов ацилатов лития приводит к различным производным (гомологам) янтарной кислоты [1–4]. В результате гетеросочетания разных по строению карбанионов ацилатов лития образуется смесь продуктов гомо- и гетеросочетания [5].

Ранее нами было показано, что при взаимодействии пар  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития 2-метилпропановой, бутановой, пентановой, гексановой, гептановой и фенилэтановой кислот, полученных из различных СН-кислот (А-Н, В-Н) под действием диизопропиламида лития в ТГФ, с 1,2-дибромэтаном образуется смесь продуктов окислительного гомо- (2,2,3,3-тетраметил-, 2,3-диэтил-, 2,3-дипропил-, 2,3-дибутил-, 2,3-дипентил- и 2,3-дифенил)янтарные кислоты) и гетеросочетания (2,2-диметил-3-этил-,

2-пропил-3-этил-, 2-бутил-3-этил-, 2-пентил-3-этил-, 2-фенил-3-этил-, 2-бутил-3-пропил-, 2-пентил-3-пропил-, 2-пропил-3-фенил-, 2-бутил-3-пентил-, 2-бутил-3-фенил- и 2-пентил-3-фенил)янтарные кислоты) с суммарным выходом 83–99% [5]. Селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения взаимодействующих  $\alpha$ -карбанионов.

В данной работе исследовано влияние строения окислителя на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания на примере окислительного гетеросочетания третичного  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при взаимодействии пар  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития  $A^-Li^+$  и  $B^-Li^+$   $2a-e$ ,

генерированных из 2-метилпропановой (**1а**), бутановой (**1б**), пентановой (**1в**), гексановой (**1г**), гептановой (**1д**) и фенилэтановой (**1е**) кислот под действием диизопропиламида лития (LDA), с 1,2-дибромэтаном **3а** в ТГФ при 20–25°C в атмосфере аргона при мольном соотношении реагентов  $A^-Li^+:B^-Li^+:LDA:3a$ , равном 1:1:4:1, в течение 2 ч образуется смесь продуктов окислительного гомо- (А-А, В-В) [2,2,3,3-тетраметил- (**4а**), 2,3-диэтил- (**4б**),

2,3-дипропил- (**4в**), 2,3-дибутил- (**4г**), 2,3-дипентил- (**4д**) и 2,3-дифенилэтановые кислоты (**4е**)] и гетеросочетания (А-В) [2,2-диметил-3-этил- (**5а**), 2,2-диметил-3-пропил- (**5б**), 2,2-диметил-3-бутил- (**5в**), 2,2-диметил-3-пентил- (**5г**) и 2,2-диметил-3-фенилэтановые (**5д**) кислоты] с суммарным выходом 84–98% (табл. 1, схема 1).

Кислоты **4а–е**, **5а–д** выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром, разделены

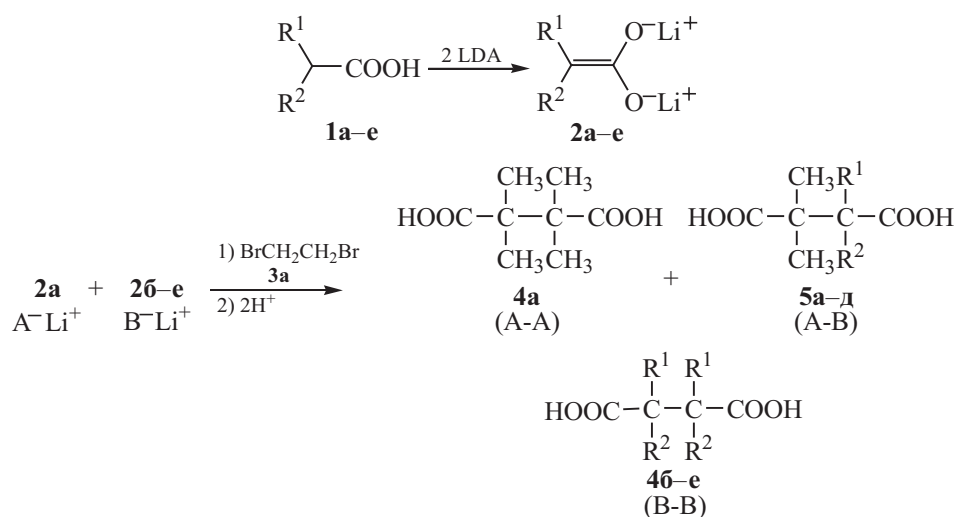
**Таблица 1.** Выходы продуктов гомо- и гетеросочетания в реакции<sup>а</sup> различных по строению пар  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном.

№ опыта	Пара $\alpha$ -карбанионов		Суммарный выход, % <sup>б</sup>	Относительный выход (мольная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
	A <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	B <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>		A-A	A-B	B-B
1	<b>2а</b>	<b>2б</b>	98	 <b>4а</b> 32	 <b>5а</b> 33	 <b>4б</b> 35
2	<b>2а</b>	<b>2в</b>	92	 <b>4а</b> 21	 <b>5б</b> 31	 <b>4в</b> 48
3	<b>2а</b>	<b>2г</b>	96	 <b>4а</b> 14	 <b>5в</b> 30	 <b>4г</b> 56
4	<b>2а</b>	<b>2д</b>	92	 <b>4а</b> 17	 <b>5г</b> 34	 <b>4д</b> 49
5	<b>2а</b>	<b>2е</b>	83	 <b>4а</b> 10	 <b>5д</b> 81	 <b>4е</b> 9

<sup>а</sup> 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч, мольное соотношение  $A^-Li^+:B^-Li^+:LDA:3a = 1:1:4:1$ .

<sup>б</sup> В % от теоретического.

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  (**4a**);  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (**4b**), Pr (**4в**), Bu (**4r**), Pent (**4д**), Ph (**4e**);  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (**5a**), Pr (**5б**), Bu (**5в**), Pent (**5r**), Ph (**5д**).

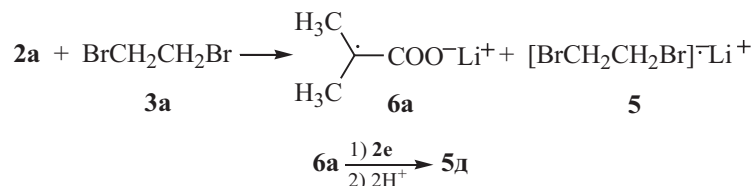
методом колоночной хроматографии и идентифицированы с использованием методов спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Спектральные характеристики соединений **4a–e** удовлетворительно совпадают с описанными в литературе [6].

Из анализа относительных выходов (мольных долей) продуктов гомо- и гетеросочетания (по данным ГЖХ), образующихся в результате взаимодействия различных пар  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном, следует, что селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения сочетающихся третичного  $\alpha$ -карбаниона **2a** и вторичных  $\alpha$ -карбанионов **2b–e** (табл. 1). Так, при сочетании  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата **2a** со вторичными  $\alpha$ -карбанионами ацилатов лития **2b–d** (оп. № 1–4) с увеличением длины углеводородной цепи  $\alpha$ -карбаниона выходы продуктов гомосочетания вторичных  $\alpha$ -карбанионов имеют тенденцию к возрастанию, а продукта **4a** гомосочетания третичного  $\alpha$ -карбаниона **2a** – к снижению (табл. 1). При этом селективность образования продуктов гетеросочетания остается практически неизменной. Однако гетеросочетание карбаниона **2a** с  $\alpha$ -карбанионом фенилацетата **2e** (оп. № 5), напротив, дает продукт гетеросочетания с высокой селективностью.

Можно предположить, что аномально высокая селективность образования 2,2-диметил-3-фенил-янтарной кислоты **5д** при сочетании  $\alpha$ -карбаниона фенилацетата с  $\alpha$ -карбанионом 2-метилпропаноата связана с наибольшей разницей в содержании енольных форм этих карбанионов, а также с их стабильностью и, соответственно, реакционной способностью образующихся из них свободных радикалов [7, 8].

Если предположить, что одноэлектронное окисление третичного  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата лития протекает менее эффективно, чем  $\alpha$ -карбаниона фенилацетата, так как в последнем случае образуется более стабильный бензильный радикал [7, 8], то образующиеся из  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата менее стабильные, но более реакционноспособные радикалы **6a** в значительной степени успевают присоединиться к  $\alpha$ -карбанионам фенилацетата **2e**, концентрация енольной формы которых существенно выше, чем у  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата, что характерно для типичных СН-кислот (например,  $\beta$ -дикетонов,  $\beta$ -кетэфиров [9–12]), содержащих алкильные или фенильные заместители у енольной группировки (схема 2). Этими же факторами обусловлено снижение селективности образования продукта гомосочетания **4a**.

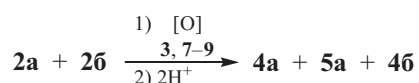
## Схема 2.



Следует отметить, что при сочетании вторичных  $\alpha$ -карбанионов с  $\alpha$ -карбанионом фенилацетата [5] наблюдается обратная картина (селективность продуктов гетеросочетания резко снижается). Это, по-видимому, связано с тем, что окисление вторичного карбаниона фенилацетата протекает существенно легче, чем других вторичных  $\alpha$ -карбанионов, принимающих участие в гетеросочетании, так как

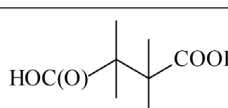
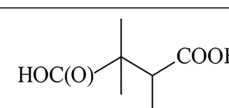
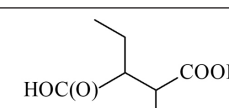
приводит к радикалу с неспаренным электроном в бензильном положении [7, 8]. При этом разница в концентрациях енольных форм енолят-анионов в этом случае [5] должна быть заметно меньше, чем при окислительном гетеросочетании третичного  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичного фенилацетата [9–18].

## Схема 3.



[O] = HlgCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Hlg [Hlg = Br (**3a**), I (**3b**)], CHlg<sub>4</sub> [Hlg = Cl (**7a**), Br (**7b**)], HlgNEt<sub>2</sub> [Hlg = Cl (**8a**), Br (**8b**)], I<sub>2</sub> (**9**).

**Таблица 2.** Выходы продуктов окислительного сочетания<sup>a</sup>  $\alpha$ -карбанионов бутаноата (**2a**) и 2-метилпропаноата лития (**2b**) под действием различных окислительных реагентов.

Окислительный реагент	Суммарный выход, % <sup>b</sup>	Относительный выход (молярная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
				
		<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>4b</b>
<b>3a</b>	98	32	33	35
<b>3b</b>	73	20	39	41
<b>7a</b>	53	10	29	61
<b>7b</b>	59	10	31	59
<b>8a</b>	54	13	32	55
<b>8b</b>	59	12	29	59
<b>9</b>	61	8	35	57

<sup>a</sup> 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч, молярное соотношение **2a:2b:LDA:3(7)** = 1:1:4:1, **2a:2b:LDA:8(9)** = 1:1:4:2.

<sup>b</sup> В % от теоретического.

Возможно, при окислительном сочетании третичного  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата со вторичным анионом фенилацетата их гомосочетания ограничены полярными и стерическими факторами енолят-анионов и анион-радикалов, образующихся из них, что увеличивает долю их гетеросочетания.

Также нами изучено влияние природы окислительного реагента на протекание реакции на примере сочетания  $\alpha$ -карбанионов 2-метилпропаноата и бутаноата лития. В аналогичных условиях проведено гетеросочетание  $\alpha$ -карбанионов 2-метилпропаноата (**2a**) и бутаноата (**2b**) лития под действием различных окислительных реагентов ([O]): 1,2-дибром- (**3a**), 1,2-диодэтана (**3b**), тетрафлор- (**7a**), тетрабромметана (**7b**), N,N-диэтил-N-хлор- (**8a**), N,N-диэтил-N-бром-амина (**8b**) и иода (**9**) (схема 3).

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания в целом мало зависит от природы окислительного реагента. Исключение составляют 1,2-дибром- (**3a**) и 1,2-диодэтан (**3b**), в случае которых разница в селективности образования продуктов гомо- и гетеросочетания несколько ниже, чем в других случаях.

На примере  $\alpha$ -карбанионов 2-метилпропаноата (**2a**) и бутаноата (**2b**) лития проведено исследование влияния соотношения сочетающихся под действием 1,2-дибромэтана **3a**  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания (табл. 3). Установлено, что выходы продуктов гомо- и гетеросочетания зависят от моль-

ного соотношения  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития, что позволяет влиять на селективность образования этих продуктов.

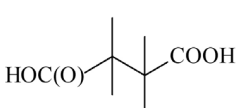
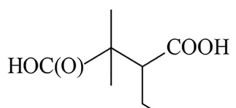
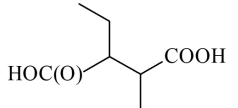
## ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования реакций окислительного гетеросочетания третичного  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития выявлено влияние строения окислителя (1,2-дибромэтана и других) и сочетающихся третичного и вторичных  $\alpha$ -карбанионов, а также их соотношения, на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения с чистотой не менее 99% (Sigma-Aldrich, Merk, Fluka, Acros и др.). Спектры ЯМР записаны на спектрометрах Bruker AMX300 [300 ( $^1\text{H}$ ), 75.47 МГц ( $^{13}\text{C}$ )] и AV500 [500 ( $^1\text{H}$ ), 125.76 МГц ( $^{13}\text{C}$ )] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали смесь  $\text{CDCl}_3$ - $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Хроматографический анализ выполнен на программно-аппаратном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин), капиллярная колонка Restek RTX-5 (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм). Использовали программированный температурный режим: 50–270 $^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры 10 или 20 град/мин. Хромато-масс-спектральный анализ проведен на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (Япония), электронная ионизация при

**Таблица 3.** Выходы продуктов окислительного сочетания<sup>a</sup>  $\alpha$ -карбанионов бутаноата (**2a**) и 2-метилпропаноата лития (**2b**) под действием 1,2-дибромэтана при различных соотношениях реагентов **2a:2b**.

Соотношение <b>2a:2b</b>	Относительный выход (мольная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
	 <b>4a</b>	 <b>5a</b>	 <b>4b</b>
1:3	30	42	28
1:1	32	33	35
3:1	71	24	5

<sup>a</sup> 20–25 $^\circ\text{C}$ , растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч.

70 эВ. Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм), температура испарителя – 280°C, температура ионизационной камеры – 200°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280°C со скоростью 10 град/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

**Окислительное гетеросочетание  $\alpha$ -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичных  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана.**

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и газоподводящей трубкой, в атмосфере аргона помещали 0.01 моль LDA в 30 мл абсолютного ТГФ и охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Затем, при перемешивании прибавляли растворы (0.0025 моль) кислот А (**2а–д**) и В (**2б–е**) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 30–40 мин. После охлаждения до 20–25°C добавляли 0.0025 моль 1,2-дибромэтана **3а** и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 30–40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой до pH = 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После упаривания эфира получали смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4а–е**, **5а–д** – продуктов гомо- и гетеросочетания, которые анализировали методом ГЖХ в присутствии тетрадекана в качестве внутреннего стандарта, разделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан–этилацетат, 9:1) и идентифицировали методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и ХМС. Аналогично проводили опыты при соотношении реагентов **2а:2б:3а** = 1:3:2, 3:1:2. Спектральные характеристики ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C продуктов гомосочетания **4а–е** и соединения **5а** совпадают с описанными в литературе [5, 6].

**2,2-Диметил-3-пропилянтарная кислота (5б).**

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.84 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 7.2 Гц), 1.05 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.55 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.39–1.68 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.50 с (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 13.18 (CH<sub>3</sub>), 21.90 (CH<sub>3</sub>), 22.35 (CH<sub>2</sub>), 22.83 (CH<sub>3</sub>), 30.20 (CH<sub>2</sub>), 45.07 (C), 52.67 (CH), 182.27 (C=O), 184.84 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 100 (11), 98 (42), 83 (16), 70 (17), 69 (100), 56 (35), 55 (23), 41 (62), 39 (20), 32 (8).

**2,2-Диметил-3-бутилянтарная кислота (5в).**

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.91 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 7.2 Гц), 1.29 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.67 м (4H,

CH<sub>2</sub>), 1.55–1.99 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.63–2.80 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 13.28 (CH<sub>3</sub>), 21.84 (CH<sub>3</sub>), 22.53 (CH<sub>2</sub>), 22.89 (CH<sub>3</sub>), 27.77 (CH<sub>2</sub>), 30.41 (CH<sub>2</sub>), 45.09 (C), 52.85 (CH), 182.18 (C=O), 184.75 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 112 (34), 84 (15), 83 (13), 70 (24), 69 (100), 57 (23), 56 (59), 55 (33), 41 (67), 39 (19).

**2,2-Диметил-3-пентилянтарная кислота (5г).**

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.88 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 7.2 Гц), 1.27 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.16–1.54 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.55–1.76 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.67–2.73 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 12.87 (CH<sub>3</sub>), 21.37 (CH<sub>3</sub>), 21.91 (CH<sub>2</sub>), 22.33 (CH<sub>3</sub>), 25.21 (CH<sub>2</sub>), 28.32 (CH<sub>2</sub>), 30.96 (CH<sub>2</sub>), 44.68 (C), 52.59 (CH), 181.79 (C=O), 184.42 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 126 (30), 84 (16), 83 (17), 70 (26), 69 (100), 57 (22), 56 (66), 55 (34), 41 (72), 39 (17).

**2,2-Диметил-3-фенилянтарная кислота (5д).**

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.23 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.27 с (1H, CH), 7.24–7.30 м (1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31–7.38 м (2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38–7.42 м (2H, CH<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 19.49 (CH<sub>3</sub>), 25.41 (CH<sub>3</sub>), 44.94 (C), 57.28 (CH), 127.85 (2CH<sub>Ar</sub>), 128.37 (CH<sub>Ar</sub>), 128.95 (2CH<sub>Ar</sub>), 136.45 (C<sub>Ar</sub>), 181.30 (C=O), 185.06 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 133 (12), 132 (100), 131 (9), 118 (10), 117 (82), 115 (22), 91 (23), 65 (13), 51 (10), 39 (14).

**Окислительное сочетание  $\alpha$ -карбанионов 2-метилпропаноата и бутаноата лития под действием различных реагентов.**

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и газоподводящей трубкой, в атмосфере аргона помещали 0.01 моль диизопропиламида лития в 30 мл тетрагидрофурана и охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Затем при перемешивании подавали раствор 0.0025 моль 2-метилпропановой (**1а**) и 0.0025 моль бутановой (**1б**) кислот в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 30–40 мин. После охлаждения до 20–25°C добавляли в реакционную смесь 0.0025 моль 1,2-диодэтана **3б** [или 0.0025 моль тетрахлор- (**7а**), тетрабромметана (**7б**), 0.005 моль N,N-диэтил-N-хлор- (**8а**), N,N-диэтил-N-бромамина (**8б**), иода (**9**)] и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 30–40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой

до pH = 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После упаривания эфира получали смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4а**, **4б**, **5а**, которые анализировали методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ХМС.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1826; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 1826. doi 10.1134/S1070363216110116
2. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 1. С. 61.
3. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 58.
4. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 4. С. 45.
5. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2023. Т. 59. С. 1142; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2023. Vol. 59. P. 1482. doi 10.1134/S107042802309004X
6. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 99.
7. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций / Под ред. Д. Нонхибела, Дж. Уолтона. М.: Мир, 1977. 606 с.
8. Прайер У. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970. 334 с.
9. Wheland G.W. Advanced Organic Chemistry. New York.: Wiley, 1960. Ch. 14.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 61.
12. Gero A. // J. Org. Chem. 1954. Vol. 19. N 12. P. 1960. doi 10.1021/jo01377a013
13. Nonhebel D.C. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. N 4. P. 1869. doi 10.1016/S0040-4020(01)82493-5
14. Burdett J.L., Rogers M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. N 11. P. 2105. doi 10.1021/ja01065a003
15. Молин Ю.Н., Иоффе С.Т., Заев Е.К., Соловьева Е.К., Кугучева Е.Е., Воеводский В.В., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1556.
16. Yoffe S.T., Fedin E.I., Petrovskii P.V. Kabachnik M.I. // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 7. N. 24. 2661. doi 10.1016/S0040-4039(00)62003-8
17. Tanaka M., Shono T., Shinra K. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 1967. Vol. 88. P. 1068.
18. Tanaka M., Shono T., Shinra K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. Vol. 42. N 11. P. 3190. doi 10.1246/bcsj.42.3190
19. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Усп. хим. 1971. Т. 11. № 9. С. 1646.

# Oxidative Heterocoupling of Lithium 2-Methylpropanoate $\alpha$ -Carbanion and Secondary $\alpha$ -Carbanions of Lithium Acylates

A. V. Zorin<sup>a</sup>, A. T. Zaynashev<sup>a</sup>, and V. V. Zorin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

\*e-mail: chemist.518@mail.ru

Received May 15, 2024; revised July 22, 2024; accepted July 24, 2024

When the  $\alpha$ -carbanion of 2-methylpropanoate (A) reacts with the  $\alpha$ -carbanions of lithium butanoate, pentanoate, hexanoate, heptanoate and phenylacetate (B) in the presence of 1,2-dibromoethane, a mixture of oxidative homocoupling (A-A, B-B) products [2,2,3,3-tetramethyl- and 2,3-diethyl- (or 2,3-dipropyl-, 2,3-dibutyl-, 2,3-dipentyl-, 2,3-diphenyl)succinic acids] and heterocouplings (A-B) products [2,2-dimethyl-3-ethyl- (or 2,2-dimethyl-3-propyl-, 2,2-dimethyl-3-butyl-, 2,2-dimethyl-3-pentyl-, 2,2-dimethyl-3-phenyl)succinic acids] is formed with a total yield of 84–98%. The effect of the nature of the oxidizing reagent (1,2-dibromoethane and other reagents) and the molar ratio of coupling  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates on the selectivity of the formation of homo- and heterocoupling products was studied.

**Keywords:**  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates, 1,2-dibromoethane, dicarboxylic acids, metalation, oxidative homo- and heterocoupling, 2-methylpropanoate