

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ГЕТЕРОСОЧЕТАНИЕ α -КАРБАНИОНА 2-МЕТИЛПРОПАНОАТА ЛИТИЯ И ВТОРИЧНЫХ α -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ

© 2024 г. А. В. Зорин¹, А. Т. Зайнашев¹, В. В. Зорин^{1,*}

¹ 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 α -карбаниона 2-метилпропановой кислоты (А) с α -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 α -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

Ключевые слова: α -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 α -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 α -карбанионов.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

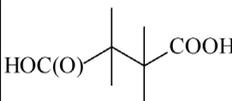
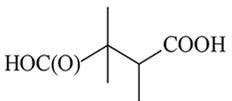
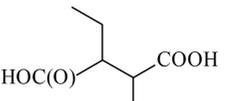
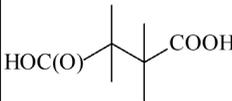
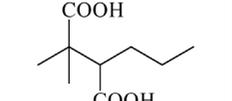
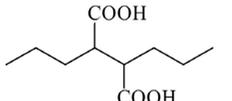
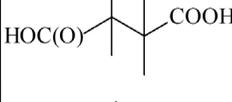
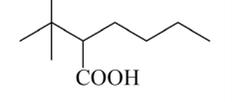
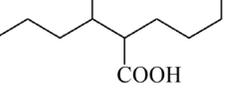
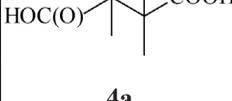
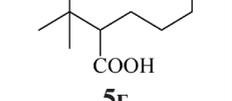
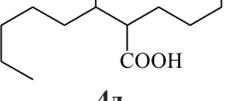
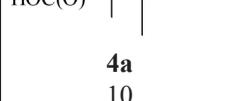
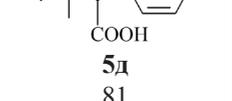
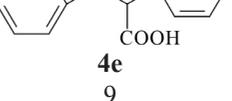
Установлено, что при взаимодействии пар α -карбанионов ацилатов лития A^-Li^+ и B^-Li^+ $2a-e$,

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

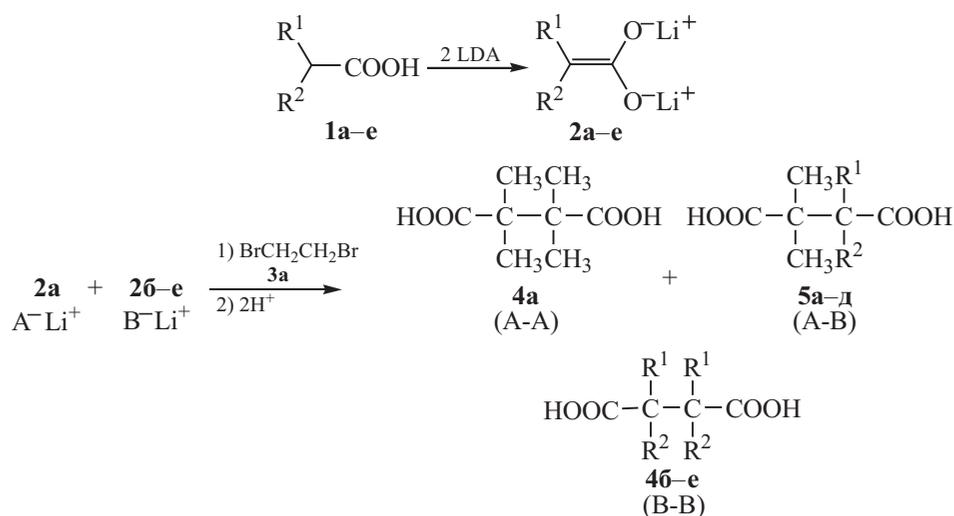
Таблица 1. Выходы продуктов гомо- и гетеросочетания в реакции^а различных по строению пар α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном.

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

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

^б 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**).

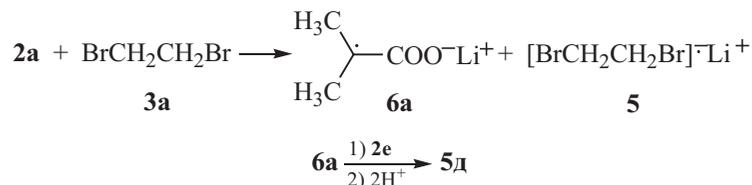
методом колоночной хроматографии и идентифицированы с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Спектральные характеристики соединений **4a–e** удовлетворительно совпадают с описанными в литературе [6].

Из анализа относительных выходов (молярных долей) продуктов гомо- и гетеросочетания (по данным ГЖХ), образующихся в результате взаимодействия различных пар α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном, следует, что селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения сочетающихся третичного α -карбаниона **2a** и вторичных α -карбанионов **2b–e** (табл. 1). Так, при сочетании α -карбаниона 2-метилпропаноата **2a** со вторичными α -карбанионами ацилатов лития **2b–d** (оп. № 1–4) с увеличением длины углеводородной цепи α -карбаниона выходы продуктов гомосочетания вторичных α -карбанионов имеют тенденцию к возрастанию, а продукта **4a** гомосочетания третичного α -карбаниона **2a** – к снижению (табл. 1). При этом селективность образования продуктов гетеросочетания остается практически неизменной. Однако гетеросочетание карбаниона **2a** с α -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 α -карбаниона фенилацетата с α -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 α -карбаниона 2-метилпропаноата лития протекает менее эффективно, чем α -карбаниона фенилацетата, так как в последнем случае образуется более стабильный бензильный радикал [7, 8], то образующиеся из α -карбаниона 2-метилпропаноата менее стабильные, но более реакционноспособные радикалы **6a** в значительной степени успевают присоединиться к α -карбанионам фенилацетата **2e**, концентрация енольной формы которых существенно выше, чем у α -карбаниона 2-метилпропаноата, что характерно для типичных СН-кислот (например, β -дикетонов, β -кетоксиэфиров [9–12]), содержащих алкильные или фенильные заместители у енольной группировки (схема 2). Этими же факторами обусловлено снижение селективности образования продукта гомосочетания **4a**.

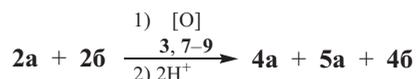
Схема 2.



Следует отметить, что при сочетании вторичных α -карбанионов с α -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 α -карбанионов, принимающих участие в гетеросочетании, так как

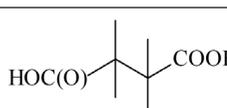
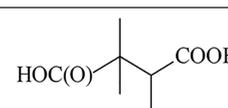
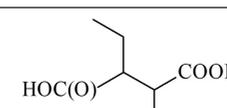
приводит к радикалу с неспаренным электроном в бензильном положении [7, 8]. При этом разница в концентрациях енольных форм енолят-анионов в этом случае [5] должна быть заметно меньше, чем при окислительном гетеросочетании третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичного фенилацетата [9–18].

Схема 3.



[O] = HlgCH₂CH₂Hlg [Hlg = Br (**3a**), I (**3b**)], CHlg₄ [Hlg = Cl (**7a**), Br (**7b**)], HlgNEt₂ [Hlg = Cl (**8a**), Br (**8b**)], I₂ (**9**).

Таблица 2. Выходы продуктов окислительного сочетания^a α -карбанионов бутаноата (**2a**) и 2-метилпропаноата лития (**2b**) под действием различных окислительных реагентов.

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

^a 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.

^b В % от теоретического.

Возможно, при окислительном сочетании третичного α -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 α -карбанионов 2-метилпропаноата и бутаноата лития. В аналогичных условиях проведено гетеросочетание α -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 α -карбанионов 2-метилпропаноата (**2a**) и бутаноата (**2b**) лития проведено исследование влияния соотношения сочетающихся под действием 1,2-дибромэтана **3a** α -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания (табл. 3). Установлено, что выходы продуктов гомо- и гетеросочетания зависят от моль-

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

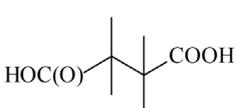
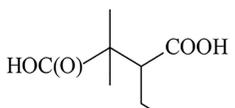
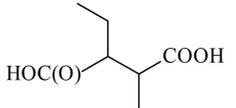
ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования реакций окислительного гетеросочетания третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных α -карбанионов ацилатов лития выявлено влияние строения окислителя (1,2-дибромэтана и других) и сочетающихся третичного и вторичных α -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 (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)] и AV500 [500 (^1H), 125.76 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали смесь CDCl_3 - CF_3COOH . 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^a α -карбанионов бутаноата (**2a**) и 2-метилпропаноата лития (**2b**) под действием 1,2-дибромэтана при различных соотношениях реагентов **2a:2b**.

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

^a 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 α -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичных α -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 Na₂SO₄. 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 ¹H и ¹³C и ХМС. Аналогично проводили опыты при соотношении реагентов **2а:2б:3а** = 1:3:2, 3:1:2. Спектральные характеристики ЯМР ¹H и ¹³C продуктов гомосочетания **4а–е** и соединения **5а** совпадают с описанными в литературе [5, 6].

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

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.84 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.05 с (3H, CH₃), 1.09 с (3H, CH₃), 1.05–1.55 м (2H, CH₂), 1.39–1.68 м (2H, CH₂), 2.50 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 13.18 (CH₃), 21.90 (CH₃), 22.35 (CH₂), 22.83 (CH₃), 30.20 (CH₂), 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 ¹H, δ , м. д.: 0.91 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.29 с (3H, CH₃), 1.30 с (3H, CH₃), 1.22–1.67 м (4H,

CH₂), 1.55–1.99 м (2H, CH₂), 2.63–2.80 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 13.28 (CH₃), 21.84 (CH₃), 22.53 (CH₂), 22.89 (CH₃), 27.77 (CH₂), 30.41 (CH₂), 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 ¹H, δ , м. д.: 0.88 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.27 с (3H, CH₃), 1.29 с (3H, CH₃), 1.16–1.54 м (6H, CH₂), 1.55–1.76 м (2H, CH₂), 2.67–2.73 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 12.87 (CH₃), 21.37 (CH₃), 21.91 (CH₂), 22.33 (CH₃), 25.21 (CH₂), 28.32 (CH₂), 30.96 (CH₂), 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 ¹H, δ , м. д.: 1.23 с (3H, CH₃), 1.38 с (3H, CH₃), 4.27 с (1H, CH), 7.24–7.30 м (1H, CH_{Ar}), 7.31–7.38 м (2H, CH_{Ar}), 7.38–7.42 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 19.49 (CH₃), 25.41 (CH₃), 44.94 (C), 57.28 (CH), 127.85 (2CH_{Ar}), 128.37 (CH_{Ar}), 128.95 (2CH_{Ar}), 136.45 (C_{Ar}), 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 α -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 Na₂SO₄. После упаривания эфира получали смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4а**, **4б**, **5а**, которые анализировали методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C 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 α -Carbanion and Secondary α -Carbanions of Lithium Acylates

A. V. Zorin^a, A. T. Zaynashev^a, and V. V. Zorin^{a,*}

^a 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 α -carbanion of 2-methylpropanoate (A) reacts with the α -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 α -carbanions of lithium acylates on the selectivity of the formation of homo- and heterocoupling products was studied.

Keywords: α -carbanions of lithium acylates, 1,2-dibromoethane, dicarboxylic acids, metalation, oxidative homo- and heterocoupling, 2-methylpropanoate