

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ГЕТЕРОСОЧЕТАНИЕ α-КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,2-ДИБРОМЭТАНА

© 2023 г. А. В. Зорин, А. Т. Зайнашев*, В. В. Зорин

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Россия, 450064 Уфа, ул. Космонавтов, 1
*e-mail: chemist.518@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 16.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

При взаимодействии пар α-карбанионов 2-метилпропаноата, бутаноата, пентаноата, гексаноата, гептаноата и фенилацетата лития, 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-дифенилянтарная 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-фенилянтарная кислоты) с суммарным выходом 83–99%. Селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения взаимодействующих α-карбанионов.

Ключевые слова: 1,2-дибромэтан, дикарбоновые кислоты, α-карбанионы ацилатов лития, металлирование, окислительное гомо- и гетеросочетание

DOI: 10.31857/S0514749223090045, **EDN:** ХТХНРТ

ВВЕДЕНИЕ

Окислительное сочетание α-карбанионов ацилатов лития приводит к образованию симметрично замещенных дикарбоновых кислот и может осуществляться под действием различных реагентов: иода, алкилгипогалогенидов, 1,2-дигалогенэтана и 1,2-дибромалканов, тетрахлор- и тетрабромметана, *N,N*-диэтил-*N*-хлораминов и *N,N*-диэтил-*N*-бромаминов [1–7].

Показано [6], что окислительное гомосочетание α-карбанионов ацилатов лития протекает по анион-радикальному механизму через стадию пе-

реноса электрона с α-карбаниона на 1,2-дибромэтан (схема 1).

Исходя из этого, можно предположить, что сочетание 2 различных по строению α-карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана и других реагентов может приводить к одновременному образованию продуктов гомо- и гетеросочетания.

Целью данного исследования является изучение реакции окислительного сочетания 2 различных по строению α-карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана. В этой связи

Схема 1

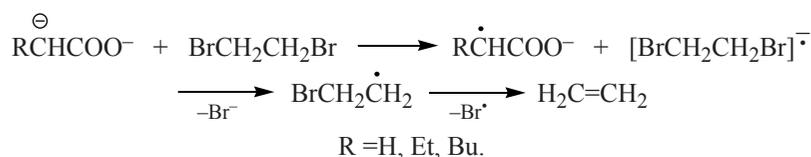
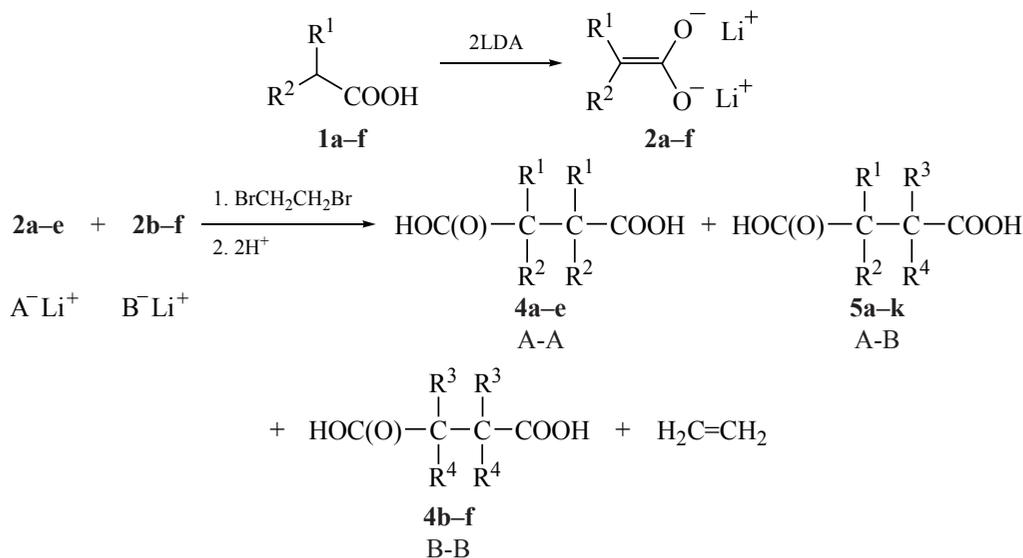


Схема 2



1, 2, 4 (A-A), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**b**), **Pr** (**c**), **Bu** (**d**), **Pe** (**e**), **Ph** (**f**);
4 (B-B), $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Et}$ (**b**), **Pr** (**c**), **Bu** (**d**), **Pe** (**e**), **Ph** (**f**); **5 (A-B)**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Et}$ (**a**),
 $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^4 = \text{Pr}$ (**b**), **Bu** (**c**), **Pe** (**d**), **Ph** (**e**), $\text{R}^2 = \text{Pr}$, $\text{R}^4 = \text{Bu}$ (**f**), **Pe** (**g**), **Ph** (**h**),
 $\text{R}^2 = \text{Bu}$, $\text{R}^4 = \text{Pe}$ (**i**), **Ph** (**j**), $\text{R}^2 = \text{Pe}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$ (**k**).

нами исследована возможность гетеросочетания различных пар α -карбанионов ацилатов лития, образованных из различных СН-кислот (А-Н, В-Н), под действием 1,2-дибромэтана, а также изучено влияние строения α -карбанионов на общий выход и селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при взаимодействии пар α -карбанионов ацилатов лития **2a-f**, полученных из 2-метилпропановой (**1a**), бутановой (**1b**), пентановой (**1c**), гексановой (**1d**), гептановой (**1e**) и фенилуксусной (**1f**) кислот (А-Н, В-Н) под действием диизопропиламида лития (LDA), с 1,2-дибромэтаном (**3a**) в ТГФ при 20–25°C в атмосфере аргона при мольном соотношении реагентов (А-Н)–(В-Н)–LDA–**3a**, равном 1:1:4:1, в течение 2 ч образуется смесь продуктов окислительного гомо- (А-А, В-В) и гетеросочетания (А-В) с суммарным выходом 83–99% от теоретического (схема 2, см. таблицу).

Продуктами гомосочетания (А-А, В-В) являются 2,2,3,3-тетраметил- (**4a**), 2,3-диэтил- (**4b**), 2,3-дипропил- (**4c**), 2,3-дибутил- (**4d**), 2,3-дипентил- (**4e**) и 2,3-дифенилэтанарная (**4f**) кислоты, а про-

дуктами гетеросочетания (А-В) – 2,2-диметил-3-этил- (**5a**), 2-пропил-3-этил- (**5b**), 2-бутил-3-этил- (**5c**), 2-пентил-3-этил- (**5d**), 2-фенил-3-этил- (**5e**), 2-бутил-3-пропил- (**5f**), 2-пентил-3-пропил- (**5g**), 2-пропил-3-фенил- (**5h**), 2-бутил-3-пентил- (**5i**), 2-бутил-3-фенил- (**5j**) и 2-пентил-3-фенилэтанарная (**5k**) кислоты.

В ходе реакции, как и при гомосочетании α -карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана [6], выделяется этилен.

Кислоты **4a-f**, **5a-k** выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром, разделены методом колоночной хроматографии и идентифицированы с использованием методов ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Спектральные характеристики соединений **4a-f** – продуктов гомосочетания – удовлетворительно совпадают с описанными в литературе [1].

Дикарбоновые кислоты **4b-f** образуются в виде смеси диастереомеров [*мезо*- и (\pm)-форм], а соединения **5b-f** – продукты гетеросочетания – в виде смеси диастереомеров *трео*- и *эритро*-форм, что подтверждается данными ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

Селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания определяли методом ГЖХ с

Выход продуктов гомо- и гетеросочетания в реакции^a пар б-карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном

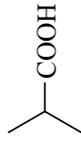
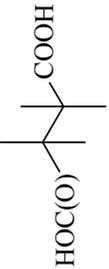
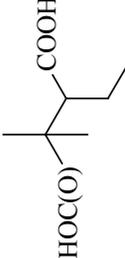
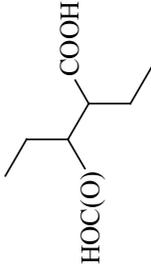
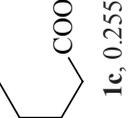
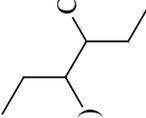
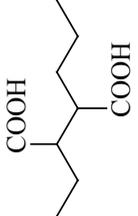
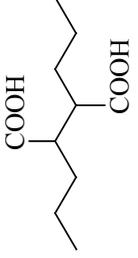
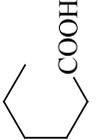
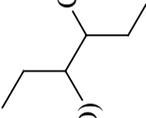
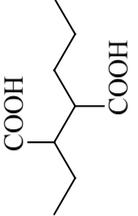
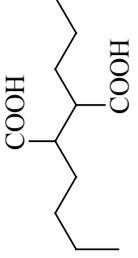
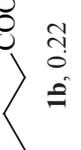
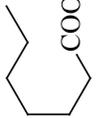
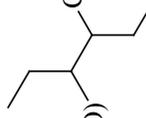
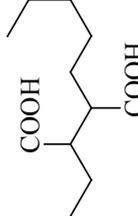
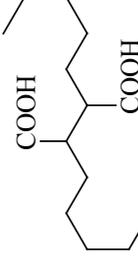
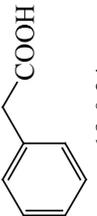
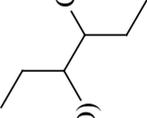
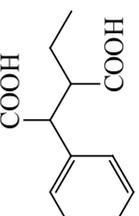
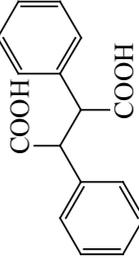
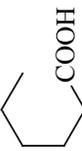
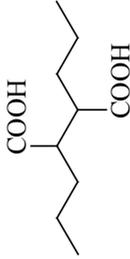
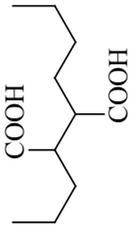
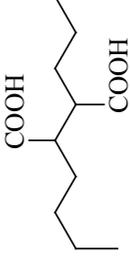
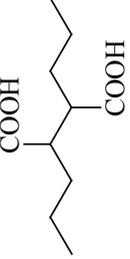
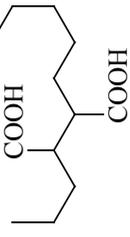
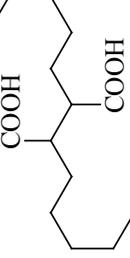
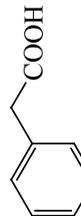
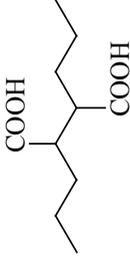
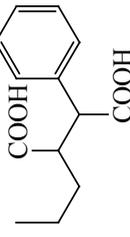
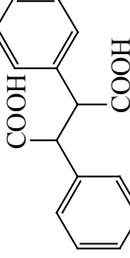
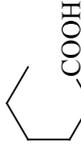
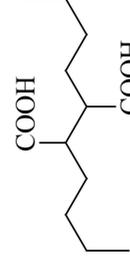
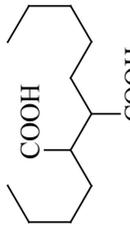
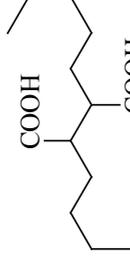
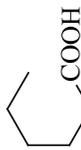
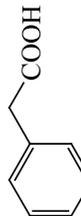
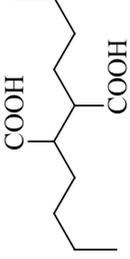
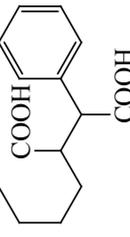
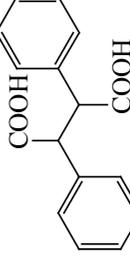
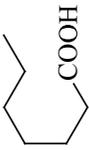
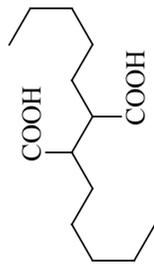
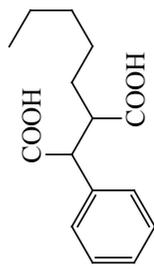
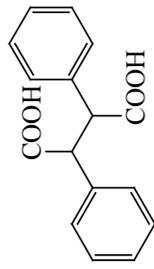
| Эксперимент | Взаимодействующие кислоты, масса, г | | Суммарный выход, | | Относительный выход ^c продуктов гомо- и гетеросочетания, мол % | | |
|-------------|---|--|------------------|----------------|--|--|--|
| | 1a, 0.22 | 1b, 0.22 | масса, г | % ^b | A-A | A-B | B-B |
| 1 |  1a, 0.22 |  1b, 0.22 | 0.431 | 98 |  НОС(О) 4a, 32 |  НОС(О) 5a, 33 |  НОС(О) 4b, 35 |
| 2 |  1b, 0.22 |  1c, 0.255 | 0.409 | 92 |  НОС(О) 4b, 16 |  COOH 5b, 48 |  COOH 4c, 36 |
| 3 |  1b, 0.22 |  1d, 0.29 | 0.490 | 96 |  НОС(О) 4b, 11 |  COOH 5c, 48 |  COOH 4d, 41 |
| 4 |  1b, 0.22 |  1e, 0.325 | 0.497 | 92 |  НОС(О) 4b, 9 |  COOH 5d, 53 |  COOH 4e, 38 |
| 5 |  1b, 0.22 |  1f, 0.34 | 0.465 | 83 |  НОС(О) 4b, 20 |  COOH 5d, 53 |  COOH 4f, 74 |

Таблица. (продолжение)

| Эксперимент | Взаимодействующие кислоты, масса, г | | Суммарный выход, | | Относительный выход ^c продуктов гомо- и гетеросочетания, мол % | | | | |
|-------------|---|---|------------------|----------------|--|---|---|--|--|
| | 1c , 0.255 | 1d , 0.29 | масса, г | % ^b | A-A | A-B | B-B | | |
| 6 |  1c , 0.255 |  1d , 0.29 | 0.491 | 90 |  4c , 22 |  5f , 50 |  4d , 28 | | |
| 7 |  1c , 0.255 |  1e , 0.32 | 0.546 | 95 |  4c , 18 |  5g , 51 |  4e , 31 | | |
| 8 |  1c , 0.255 |  1f , 0.34 | 0.589 | 99 |  4c , 24 |  5h , 3 |  4f , 73 | | |
| 9 |  1d , 0.29 |  1e , 0.32 | 0.549 | 90 |  4d , 26 |  5i , 46 |  4e , 28 | | |
| 10 |  1d , 0.29 |  1f , 0.34 | 0.580 | 92 |  4d , 33 |  5j , 3 |  4f , 64 | | |

| Эксперимент | Взаимодействующие кислоты, масса, г | | Суммарный выход, | | Относительный выход ^c продуктов гомо- и гетеросочетания, мол % | | |
|-------------|---|---|------------------|----------------|--|--|---|
| |  1e, 0.32 |  1f, 0.34 | масса, г | % ^b | A-A | A-B | B-B |
| | | | | | | | |
| 11 | | | | |  4e, 27 |  5k, 7 |  4f, 66 |

^a $t = 20-25^{\circ}\text{C}$, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), $\tau = 2$ ч, молярное соотношение (A⁻Li⁺)-(B⁻Li⁺)-LDA-(3) = 1:1:4:1

^b в % от теоретического

^c по данным ГЖХ-анализа

использованием внутренних стандартов в режиме программированного подъема температуры со скоростью 10 (эксперименты 1, 2, 6, 9) или 20°С/мин (эксперименты 3–5, 7, 8, 10, 11).

Из анализа выходов продуктов гомо- и гетеросочетания, 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 взаимодействующих α -карбанионов.

Так, при сочетании α -карбанионов ацилатов лития с α -карбанионом бутаноата с увеличением длины углеводородной цепи α -карбаниона выход продуктов гетеросочетания монотонно возрастает, а выход 2,3-диэтилянтарной кислоты монотонно падает (см. таблицу, эксперименты 1–4). При этом при сочетании α -карбанионов ацилатов лития, полученных из бутановой и фенилуксусной кислот, селективность образования продукта гетеросочетания резко падает, а селективность 2,3-дифенилянтарной кислоты резко возрастает (см. таблицу, эксперимент 5).

При сопоставлении результатов сочетания пар других вторичных α -карбанионов ацилатов лития (см. таблицу, эксперименты 6–11) установлено, что наиболее низкая селективность образования продуктов гетеросочетания наблюдается при сочетании с α -карбанионом, образующимся из фенилуксусной кислоты. Во всех этих случаях выход 2,3-дифенилянтарной кислоты заметно выше.

Можно предположить, что при сочетании α -карбанионов бутаноата лития с α -карбанионом фенилацетата из 2 вторичных анионоидных центров легче окисляется α -карбанион фенилацетата с образованием анион-радикала со стабилизированным радикальным центром в бензильном положении, который присоединяется к α -карбаниону фенилацетата существенно более легко, чем к α -карбаниону бутаноата, вследствие более высокого содержания енольной формы в α -карбанионе фенилацетата, чем в α -карбанионе бутаноата [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения чистотой не менее 99% (Sigma-Aldrich, Merk, Fluka, Acros). Спектры ЯМР синтезированных соедине-

ний записаны на спектрометрах Bruker AMX300 [300 (^1H), 75.47 (^{13}C) МГц] и AV500 [500 (^1H), 125.76 (^{13}C) МГц] (США) относительно ТМС, в качестве растворителя использовали CDCl_3 – CF_3COOH . Хроматографический анализ продуктов проводили 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 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (Япония), электронная ионизация при 70 эВ. Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм), температура испарителя 280 $^\circ\text{C}$, температура ионизационной камеры 200 $^\circ\text{C}$. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 $^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин). Элементный анализ проводили на элементном анализаторе EA3100 (EuroVector, Италия).

Окислительное сочетание пар вторичных α -карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана (общая методика). 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 $^\circ\text{C}$ на ледяной бане. Затем при перемешивании прикапывали раствор по 0.0025 моль кислоты А-Н (**1a–e**) и В-Н (**1b–f**) (массы указаны в таблице) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35–40 $^\circ\text{C}$ и перемешивали в течение 30–40 мин. Затем колбу охлаждали до 20–25 $^\circ\text{C}$, прибавляли 0.0025 моль (0.22 мл) 1,2-дибромэтана (**3**) и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции в реакционную смесь прибавляли 30–40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой до pH 1.0 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 \times 30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na_2SO_4 . После упаривания эфира образовывались смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4a–f**, **5a–k** – продуктов гомо- и гетеросочетания, которые разделяли методом колоночной хроматографии (элюент – гексан–этил-ацетат, 9:1) и анализировали методами ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии и ХМС.

2,2-Диметил-3-этилянтарная кислота (**5a**).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.83 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.08 с (3H, CH_3), 1.11 с (3H, CH_3), 0.99–1.67 м (2H, CH_2), 2.40–2.55 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.89 (CH_3), 21.37 (CH_2), 21.88 (CH_3), 22.75 (CH_3), 45.22, 55.07 (CH), 182.11 (C=O), 184.99 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 84 (61), 70 (7), 69 (100), 56 (8), 55 (12), 42 (8), 41 (57), 40 (6), 39 (21), 32 (14). Найдено, %: C 55.64; H 8.44. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 55.17; H 8.05.

Продукты **5b–k** представляют собой смесь диастереомеров, *трео*- и *эритро*-форм, идентификация которых осуществляли в соответствии с правилами [10] отнесения величин химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для *трео*- и *эритро*-диастереомеров.

2-Пропил-3-этилянтарная кислота (**5b**).

Найдено, %: C 57.49; H 9.09. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 57.45; H 8.51.

***трео*-2-Пропил-3-этилянтарная кислота (**5b**¹).** Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.04 т (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.11–1.33 м (4H, CH_2), 1.41–1.62 м (2H, CH_2), 2.39–2.48 м (1H, CH), 2.48–2.52 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.46 (CH_3), 14.39 (CH_3), 20.07 (CH_2), 21.79 (CH_2), 31.04 (CH_2), 45.62 (CH), 47.60 (CH), 176.12 (C=O), 176.26 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 100 (12), 98 (55), 83 (19), 70 (41), 69 (60), 57 (13), 56 (100), 55 (60), 54 (11), 53 (9), 43 (16), 42 (21), 41 (92), 39 (29), 32 (27).

***эритро*-2-Пропил-3-этилянтарная кислота (**5b**²).** Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.81 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 0.84 т (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.11–1.33 м (4H, CH_2), 1.41–1.62 м (2H, CH_2), 2.39–2.48 м (1H, CH), 2.48–2.52 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.35 (CH_3), 14.39 (CH_3), 20.07 (CH_2), 21.79 (CH_2), 31.04 (CH_2), 45.62 (CH), 47.60 (CH), 176.04 (C=O), 176.26 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 128 (10), 100 (15), 98 (59), 83 (22), 70 (45), 69 (63), 57 (13), 56 (100), 55 (58), 54 (12), 53 (9), 43 (17), 42 (19), 41 (89), 39 (28).

2-Бутил-3-этилянтарная кислота (**5c**).

Найдено, %: C 60.1; H 9.76. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 59.41; H 8.91.

***трео*-2-Бутил-3-этилянтарная кислота (**5c**¹).** Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.82 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц),

0.84 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.12–1.67 м (6H, CH₂), 1.41–1.67 м (2H, CH₂), 2.36–2.46 м (1H, CH), 2.46–2.55 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 10.71 (CH₃), 13.79 (CH₃), 22.00 (CH₂), 22.57 (CH₂), 28.74 (CH₂), 29.40 (CH₂), 46.03 (CH), 49.38 (CH), 180.62 (C=O), 181.49 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 112 (55), 111 (14), 100 (21), 84 (26), 83 (61), 82 (12), 70 (74), 69 (49), 57 (18), 56 (62), 55 (89), 43 (18), 42 (35), 41 (100), 39 (29).

эритро-2-Бутил-3-этилянтарная кислота (5c²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.05 т (6H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.12–1.67 м (6H, CH₂), 1.41–1.67 м (2H, CH₂), 2.36–2.46 м (1H, CH), 2.46–2.55 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 10.77 (CH₃), 13.79 (CH₃), 21.90 (CH₂), 22.57 (CH₂), 28.56 (CH₂), 29.40 (CH₂), 45.46 (CH), 49.11 (CH), 180.41 (C=O), 181.34 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 153 (50), 112 (49), 84 (28), 83 (59), 70 (66), 69 (47), 57 (19), 56 (57), 55 (93), 44 (20), 43 (31), 42 (34), 41 (100), 39 (29), 32 (75).

2-Пентил-3-этилянтарная кислота (5d). C₁₁H₂₀O₄.

трео-2-Пентил-3-этилянтарная кислота (5d¹). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.89 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 0.98 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.18–1.96 м (8H, CH₂), 1.57–1.96 м (2H, CH₂), 2.66–2.75 м (1H, CH), 2.75–2.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 10.35 (CH₃), 13.65 (CH₃), 21.80 (CH₂), 23.74 (CH₂), 26.02 (CH₂), 28.83 (CH₂), 30.63 (CH₂), 45.37 (CH), 48.94 (CH), 182.05 (C=O), 182.28 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 126 (38), 111 (43), 97 (27), 87 (24), 84 (30), 83 (52), 73 (30), 70 (56), 69 (77), 56 (54), 55 (100), 43 (32), 42 (31), 41 (87), 39 (27).

эритро-2-Пентил-3-этилянтарная кислота (5d²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.89 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 0.98 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.18–1.96 м (8H, CH₂), 1.57–1.96 м (2H, CH₂), 2.66–2.75 м (1H, CH), 2.75–2.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 10.43 (CH₃), 13.65 (CH₃), 21.90 (CH₂), 23.56 (CH₂), 25.95 (CH₂), 28.76 (CH₂), 31.46 (CH₂), 45.24 (CH), 48.94 (CH), 182.05 (C=O), 182.28 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 126 (35), 111 (57), 101 (27), 97 (25), 84 (31), 83 (49), 73 (22), 70 (50), 69 (64), 56 (53), 55 (100), 43 (32), 42 (32), 41 (82), 39 (26).

2-Фенил-3-этилянтарная кислота (5e). Найдено, %: C 64.87; H 6.68. C₁₂H₁₄O₄. Вычислено, %: C 64.86; H 6.31.

трео-2-Фенил-3-этилянтарная кислота (5e¹).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.06 т (3H, CH₃, *J* 7.5 Гц), 1.63–1.94 м (2H, CH₂), 3.25–3.32 м (1H, CH), 3.91 д (1H, CH, *J* 5.8 Гц), 7.22–7.29 м (1H_{аром}), 7.30–7.44 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 11.32 (CH₃), 24.97 (CH₂), 50.59 (CH), 53.68 (CH), 128.10 (CH_{аром}), 128.50 (2C, CH_{аром}), 129.26 (2C, CH_{аром}), 136.86 (C_{аром}), 179.56 (C=O), 180.98 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 133 (9), 132 (78), 118 (10), 117 (100), 115 (22), 91 (21), 77 (11), 65 (9), 51 (11), 39 (9).

эритро-2-Фенил-3-этилянтарная кислота (5e²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.27 т (3H, CH₃, *J* 7.5 Гц), 2.02–2.21 м (2H, CH₂), 3.25–3.32 м (1H, CH), 3.97 д (1H, CH, *J* 6.2 Гц), 7.22–7.29 м (1H_{аром}), 7.30–7.44 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 11.38 (CH₃), 25.15 (CH₂), 49.27 (CH), 51.47 (CH), 128.37 (CH_{аром}), 128.76 (2C, CH_{аром}), 128.98 (2C, CH_{аром}), 136.72 (C_{аром}), 179.56 (C=O), 180.98 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 133 (8), 132 (74), 118 (11), 117 (100), 115 (21), 91 (20), 77 (11), 51 (11), 39 (9), 32 (14).

2-Бутил-3-пропилянтарная кислота (5f). Найдено, %: C 61.4; H 10.39. C₁₁H₂₀O₄. Вычислено, %: C 61.11; H 9.26.

трео-2-Бутил-3-пропилянтарная кислота (5f¹). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 0.93 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.51–1.61 м (8H, CH₂), 1.63–1.80 м (2H, CH₂), 2.74–2.81 м (1H, CH), 2.88–2.94 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.20 (CH₃), 13.38 (CH₃), 21.96 (CH₂), 22.28 (CH₂), 29.15 (CH₂), 30.56 (CH₂), 31.12 (CH₂), 45.91 (CH), 47.73 (CH), 181.70 (C=O), 182.39 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 126 (34), 111 (44), 98 (14), 97 (60), 84 (23), 83 (24), 70 (38), 69 (31), 56 (47), 55 (100), 43 (25), 42 (26), 41 (67), 39 (21), 32 (27).

эритро-2-Бутил-3-пропилянтарная кислота (5f²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 0.93 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.23–1.45 м (8H, CH₂), 1.63–1.80 м (2H, CH₂), 2.74–2.81 м (1H, CH), 2.81–2.80 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.24 (CH₃), 13.42 (CH₃), 22.08 (CH₂), 22.28 (CH₂), 28.84 (CH₂), 30.12 (CH₂), 31.18 (CH₂), 45.81 (CH), 47.73 (CH), 181.70 (C=O), 182.39 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 126 (33), 111 (37), 98 (13), 97 (54), 84 (22), 83 (24), 70 (36), 69 (29), 67 (11), 56 (46), 55 (100), 43 (21), 42 (22), 41 (57), 39 (18).

2-Пентил-3-пропилянттарная кислота (5g).
C₁₂H₂₂O₄.

трео-2-Пентил-3-пропилянттарная кислота (5g¹). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 0.97 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.20–1.60 м (8H, CH₂), 1.60–1.80 м (4H, CH₂), 2.75–2.81 м (1H, CH), 2.81–2.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.30 (CH₃), 13.42 (CH₃), 20.61 (CH₂), 22.44 (CH₂), 27.11 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.52 (CH₂), 31.76 (CH₂), 46.50 (CH), 48.18 (CH), 182.31 (C=O), 183.05 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 140 (24), 125 (56), 97 (63), 84 (24), 83 (50), 73 (34), 70 (38), 69 (49), 56 (48), 55 (100), 43 (34), 42 (27), 41 (81), 39 (23), 32 (20).

эритро-2-Пентил-3-пропилянттарная кислота (5g²). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 0.97 т (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.20–1.60 м (8H, CH₂), 1.60–1.80 м (4H, CH₂), 2.75–2.81 м (1H, CH), 2.81–2.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.12 (CH₃), 13.30 (CH₃), 20.61 (CH₂), 22.44 (CH₂), 27.00 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.52 (CH₂), 31.76 (CH₂), 46.56 (CH), 48.38 (CH), 182.31 (C=O), 183.05 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 140 (31), 125 (52), 111 (18), 97 (61), 84 (22), 83 (28), 70 (42), 69 (51), 57 (17), 56 (53), 55 (100), 43 (29), 42 (26), 41 (74), 39 (20).

2-Пропил-3-фенилянттарная кислота (5h). Найдено, %: C 65.88; H 6.79. C₁₃H₁₆O₄. Вычислено, %: C 66.1; H 6.78.

трео-2-Пропил-3-фенилянттарная кислота (5h¹). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.99 т (3H, CH₃, *J* 7.5 Гц), 1.19–1.50 м (2H, CH₂), 1.38–1.85 м (2H, CH₂), 3.32–3.40 м (1H, CH), 3.90 д (1H, CH, *J* 5.7 Гц), 7.17–7.32 м (1H_{аром}), 7.32–7.43 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.48 (CH₃), 20.54 (CH₂), 31.29 (CH₂), 46.03 (CH), 51.45 (CH), 128.09 (2C, CH_{аром}), 128.49 (CH_{аром}), 129.25 (2C, CH_{аром}), 136.84 (C_{аром}), 177.30 (C=O), 180.70 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 147 (8), 146 (54), 118 (11), 117 (100), 115 (29), 104 (37), 91 (23), 77 (10), 51 (8), 39 (9).

эритро-2-Пропил-3-фенилянттарная кислота (5h²). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.96 т (3H, CH₃, *J* 7.5 Гц), 1.87–1.94 м (2H, CH₂), 2.02–2.14 м (2H, CH₂), 3.23–3.30 м (1H, CH), 3.96 д (1H, CH, *J* 5.8 Гц), 7.17–7.32 м (1H_{аром}), 7.32–7.43 м (4H_{аром}).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.67 (CH₃), 19.82 (CH₂), 31.46 (CH₂), 47.20 (CH), 49.02 (CH), 128.39 (2C, CH_{аром}), 129.00 (CH_{аром}), 129.56 (2C, CH_{аром}), 136.70 (C_{аром}), 177.30 (C=O), 180.70 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 146 (53), 118 (11), 117 (100), 115 (28), 104 (38), 91 (24), 77 (10), 51 (9), 39 (11), 32 (20).

2-Бутил-3-пентилантарная кислота (5i). Найдено, %: C 64.46; H 10.4. C₁₃H₂₄O₄. Вычислено, %: C 63.93; H 9.84.

трео-2-Бутил-3-пентилантарная кислота (5i¹). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.11 т (6H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 0.83 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.10–1.38 м (10H, CH₂), 1.38–1.68 м (4H, CH₂), 2.25–2.40 м (1H, CH), 2.42–2.55 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.21 (CH₃), 13.35 (CH₃), 19.55 (CH₂), 22.28 (CH₂), 28.59 (CH₂), 29.15 (CH₂), 29.88 (CH₂), 31.02 (CH₂), 32.23 (CH₂), 45.76 (CH), 47.70 (CH), 181.66 (C=O), 182.35 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 154 (24), 139 (27), 125 (48), 111 (68), 97 (30), 83 (31), 70 (42), 69 (59), 57 (25), 56 (51), 55 (100), 43 (37), 42 (24), 41 (76), 32 (23).

эритро-2-Бутил-3-пентилантарная кислота (5i²). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.82 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 0.83 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.10–1.38 м (10H, CH₂), 1.38–1.68 м (4H, CH₂), 2.25–2.40 м (1H, CH), 2.42–2.55 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.15 (CH₃), 13.26 (CH₃), 20.28 (CH₂), 22.08 (CH₂), 28.35 (CH₂), 29.35 (CH₂), 30.29 (CH₂), 31.02 (CH₂), 32.67 (CH₂), 45.70 (CH), 47.54 (CH), 181.66 (C=O), 182.35 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 154 (23), 125 (41), 111 (57), 97 (28), 84 (21), 83 (30), 70 (41), 69 (59), 57 (24), 56 (52), 55 (100), 43 (33), 42 (20), 41 (68), 39 (18).

2-Бутил-3-фенилянттарная кислота (5j).
C₁₄H₁₈O₄.

трео-2-Бутил-3-фенилянттарная кислота (5j¹). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.93 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 1.23–1.50 м (4H, CH₂), 1.63–1.96 м (2H, CH₂), 3.29–3.40 м (1H, CH), 3.89 д (1H, CH, *J* 6.0 Гц), 7.18–7.56 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.15 (CH₃), 22.38 (CH₂), 29.50 (CH₂), 31.62 (CH₂), 49.69 (CH), 51.80 (CH), 128.29 (CH_{аром}), 128.56 (2C, CH_{аром}), 129.16 (2C, CH_{аром}), 137.03 (C_{аром}), 179.88 (C=O), 183.21 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 160 (48), 118 (14), 117 (100), 116 (9), 115 (33), 105 (11), 104 (96), 91 (32), 77 (12), 39 (10).

эритро-2-Бутил-3-фенилэнтанная кислота (5j²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.17 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.23–1.50 м (4H, CH₂), 1.97–2.22 м (2H, CH₂), 3.21–3.29 м (1H, CH), 3.96 д (1H, CH, J 6.0 Гц), 7.18–7.56 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.15 (CH₃), 22.57 (CH₂), 30.30 (CH₂), 31.62 (CH₂), 48.50 (CH), 53.00 (CH), 128.29 (CH_{аром}), 128.56 (2C, CH_{аром}), 129.60 (2C, CH_{аром}), 136.86 (C_{аром}), 179.88 (C=O), 183.21 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 160 (47), 118 (14), 117 (99), 115 (36), 105 (11), 104 (100), 91 (33), 77 (13), 39 (11), 32 (10).

2-Пентил-3-фенилэнтанная кислота (5k). Найдено, %: C 68.47; H 7.02. C₁₅H₂₀O₄. Вычислено, %: C 68.18; H 7.58.

трео-2-Пентил-3-фенилэнтанная кислота (5k¹). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃, J 7.1 Гц), 1.03–1.12 м (2H, CH₂), 1.42–1.52 м (4H, CH₂), 2.01–2.16 м (2H, CH₂), 3.20–3.27 м (1H, CH), 3.89 д (1H, CH, J 5.8 Гц), 7.22–7.28 м (1H_{аром}), 7.28–7.44 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.68 (CH₃), 22.10 (CH₂), 29.66 (CH₂), 30.32 (CH₂), 31.25 (CH₂), 46.98 (CH), 54.07 (CH), 127.93 (CH_{аром}), 128.30 (2C, CH_{аром}), 128.96 (2C, CH_{аром}), 136.90 (C_{аром}), 180.86 (C=O), 182.13 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 174 (29), 118 (11), 117 (69), 116 (8), 115 (26), 105 (11), 104 (100), 91 (27), 77 (8), 41 (11).

эритро-2-Пентил-3-фенилэнтанная кислота (5k²). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.82 т (3H, CH₃, J 7.1 Гц), 1.13–1.23 м (2H, CH₂), 1.25–1.41 м (4H, CH₂), 1.73–1.92 м (2H, CH₂), 3.20–3.27 м (1H, CH), 3.89 д (1H, CH, J 5.8 Гц), 7.22–7.28 м (1H_{аром}), 7.28–7.44 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.68 (CH₃), 22.10 (CH₂), 29.05 (CH₂), 30.13 (CH₂), 31.25 (CH₂), 46.98 (CH), 52.29 (CH), 127.93 (CH_{аром}), 128.03 (2C, CH_{аром}), 128.94 (2C, CH_{аром}), 136.77 (C_{аром}), 180.86 (C=O), 182.13 (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 174 (35), 118 (11), 117 (75), 115 (28), 105 (13), 104 (100), 91 (29), 77 (9), 55 (9), 41 (10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате взаимодействия различных пар α-карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном образуются дикарбоновые кислоты – продук-

ты гомо- и гетеросочетания с общим выходом 83–99%. Селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения взаимодействующих α-карбанионов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайнашев Альберт Тимербаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5662-9690>

Зорин Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-5588-1202>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. *Баш. хим. ж.* **2014**, 21, 99–103. [Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V. *Bash. Khim. Zh.* **2014**, 21, 99–103.]
2. Belletire J.L., Spletzer E.G., Pinhas A.R. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5969–5972. doi 10.1016/S0040-4039(01)81735-4
3. Bergman J., Pelcman B. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4441–4444. doi 10.1016/S0040-4039(00)96533-X
4. Belletire J.L., Spletzer E.G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 131–134. doi 10.1016/S0040-4039(00)83959-3
5. Belletire J.L., Fry D.F. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2549–2555. doi 10.1021/jo00388a036
6. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В. *ЖОХ.* **2015**, 85, 914–917. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 1382–1385.] doi 10.1134/S1070363215060043
7. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. *ЖОрХ.* **2019**, 55, 1577–1582. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 1527–1531.] doi 10.1134/S1070428019100105
8. Wheland G.W. *Advanced Organic Chemistry*. 3rd Edn. New York: Wiley. **1960**, 14.
9. Ингольд К. *Теоретические основы органической химии*. М.: Мир. **1973**.
10. Потапов В.М. *Стереохимия*. 2е изд. М.: Химия. **1988**.

Oxidative Heterocoupling of α -Carbanions of Lithium Acylates with 1,2-Dibromoethane

A. V. Zorin, A. T. Zaynashev*, and V. V. Zorin

Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450064 Russia

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

Received July 4, 2022; revised July 16, 2022; accepted July 17, 2022

The interaction of pairs of α -carbanions of lithium 2-methylpropanoate, butanoate, pentanoate, hexanoate, heptanoate and phenylacetate, generated from various CH-acids (A-H, B-H) under the action of lithium diisopropylamide in THF, with 1,2-dibromoethane leads to a mixture of products of oxidative homo- [2,2,3,3-tetramethyl-, 2,3-diethyl-, 2,3-dipropyl-, 2,3-dibutyl-, 2,3-dipentyl- and 2,3-diphenylsuccinic acids] and heterocoupling [2,2-dimethyl-3-ethyl-, 2-propyl-3-ethyl-, 2-butyl-3-ethyl-, 2-pentyl-3-ethyl-, 2-phenyl-3-ethyl-, 2-butyl-3-propyl-, 2-pentyl-3-propyl-, 2-propyl-3-phenyl-, 2-butyl-3-pentyl-, 2-butyl-3-phenyl- and 2-pentyl-3-phenylsuccinic acids] with a total yield of 83–99%. The selectivity of the formation of homo- and heterocoupling products depends on the structure of the coupled α -carbanions.

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