

**Для цитирования:**

Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В. Синтез янтарной кислоты и ее замещенных производных в реакциях  $\alpha$ -карбанионов ацилатов с хлорацетатом натрия. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 19–23.

**For citation:**

Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorin V.V. Synthesis of succinic acid and its substituted derivatives in reactions of acylate  $\alpha$ -carbanions with sodium chloroacetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 19–23.

УДК: 547.712.:547.124

**А.В. Зорин, А.Р. Чанышева, В.В. Зорин**

Александр Владимирович Зорин (✉), Алия Рафаэлевна Чанышева, Владимир Викторович Зорин  
Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный  
нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия, 450062  
E-mail: chemist.518@mail.ru (✉), aliyach@mail.ru

**СИНТЕЗ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ  
 $\alpha$ -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ С ХЛОРАЦЕТАТОМ НАТРИЯ**

*Взаимодействие  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития, генерируемых металлизацией уксусной, масляной, изомаляной, валериановой, изовалериановой и фенилуксусной кислот диизопропиламидом лития, с промышленно доступным хлорацетатом натрия в тетрагидрофуране в атмосфере аргона при нормальных условиях приводит к образованию соответственно янтарной, 2-этилянтарной, 2,2-диметилянтарной, 2-пропилянтарной, 2-изопропилянтарной и 2-фенилянтарной кислот с выходами 27-96%.*

**Ключевые слова:** дикарбоновые кислоты, металлизирование, нуклеофильное замещение, хлорацетат натрия, СН-кислоты

UDC: 547.712.:547.124

**A.V. Zorin, A.R. Chanysheva, V.V. Zorin**

Alexandr V. Zorin (✉), Aliya R. Chanysheva, Vladimir V. Zorin  
Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Production, Ufa State Petroleum  
Technological University, Kosmonavtov str. 1, Ufa, 450062, Russia  
e-mail: chemist.518@mail.ru (✉), aliyach@mail.ru

**SYNTHESIS OF SUCCINIC ACID AND ITS SUBSTITUTED DERIVATIVES IN REACTIONS  
OF ACYLATE  $\alpha$ -CARBANIONS WITH SODIUM CHLOROACETATE**

*Most approaches to the synthesis of dicarboxylic acids lead to formation of symmetrically substituted dicarboxylic acids. Interaction of iodoacetic acid salt with metallated cyclopropylacetic acid at -78 ° C gives asymmetrically substituted 2-cyclopropylsuccinic acid with high yield (93%). Industrially available monochloroacetic acid is more attractive precursor for creating preparative methods of synthesis of asymmetrically substituted derivatives of succinic acid. Thus, it is expected that the substitution of the chlorine will proceed less efficiently than iodine. The*

*possibility of synthesis of asymmetrically substituted succinic acids based on sodium chloroacetate and different metallated carboxylic acids have been studied. The conditions in which sodium chloroacetate effectively reacts with  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates have been found. Interaction of  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates generated from acetic, butyric, isobutyric, valeric, isovaleric and phenylacetic acids with lithium diisopropylamide with sodium chloroacetate in tetrahydrofurane medium at normal conditions under argon atmosphere during 24 hours, leads to formation of succinic acid (68% yield), and asymmetrically substituted 2-ethylsuccinic, 2,2-dimethylsuccinic, 2-propylsuccinic, 2-isopropylsuccinic and 2-phenylsuccinic acids with 58, 27, 46, 38 and 96% yields, respectively. Yields of dicarboxylic acids depend on  $\alpha$ -carbanions structure. Increase in chain size and branching of the alkyl substituent in  $\alpha$ -carbanions, as well as the transition from  $\alpha$ -carbanions with anionic center at the primary  $\alpha$ -carbon atom to  $\alpha$ -carbanion with an anionic center at the secondary and then tertiary  $\alpha$ -carbon atom leads to reduction of dicarboxylic acids yields. Reaction with metallated phenylacetic acid gives most effective yield.*

**Key words:** dicarboxylic acids, metallation, nucleophilic substitution, sodium chloroacetate, CH-acids

Дикарбоновые кислоты и их производные находят широкое применение. В медицине они используются для приготовления различных кремов, мазей, гидрогелей, системах доставки лекарственных веществ к участку действия, их производные используются для профилактики множества заболеваний и являются стимуляторами многих функций организма. Кроме того, они обладают антиоксидантными свойствами, антибактериальной и фунгицидной активностью. Благодаря стимулирующему эффекту, дикарбоновые кислоты усиливают ростовые процессы во всех органах [1]. Они также применяются для производства полиамидов, полиэфиров и полиуретанов, жидких кристаллов, отдушек, пластификаторов, синтетических смазочных материалов, клеев, красок, лаков и др. [2, 3].

Во многих случаях в основе способов получения дикарбоновых кислот лежат методы синтеза одноосновных кислот, причем карбоксильные группы могут вводиться в молекулу одновременно и последовательно. Например, омыление динитрилов, окисление окси- и оксокислот с первичными гидроксильной или карбонильной группами приводит к образованию дикарбоновых кислот [4, 5].

Дикарбоновые кислоты, как и монокарбоновые, образуются в реакциях окисления, идущих с расщеплением молекулы органических веществ [4, 5].

Существуют также специальные синтетические способы получения высших дикарбоновых кислот из низших. Электролиз солей кислых эфиров двухосновных кислот приводит к средним эфирам высших двухосновных кислот. Этим пу-

тем из малоновой кислоты можно получать янтарную кислоту, из янтарной кислоты – адипиновую кислоту и их гомологи, а из глутаровой кислоты – пробковую и т.д. [4, 5].

Окислением циклогексана азотной кислотой, окислами азота, кислородом, воздухом и озоном получают адипиновую кислоту [4, 5].

При взаимодействии  $\alpha$ -карбанионов, генерируемых металлизацией соответствующих малоновой и ацетоуксусной эфиров или карбоновых кислот, с иодом и другими окислительными реагентами, образуются продукты окислительного сочетания – симметрично замещенные янтарные кислоты и эфиры ди- и тетракарбоновых кислот [6-11]. Другие дикарбоновые кислоты образуются в результате нуклеофильного замещения брома в дибромалканах, содержащих удаленные терминальные бромметильные группы, под действием  $\alpha$ -карбанионов ацилатов [12, 13].

Известные подходы к синтезу дикарбоновых кислот приводят в основном к симметрично замещенным дикарбоновым кислотам.

В работе [14] было показано, что при взаимодействии соли иодуксусной кислоты с металлизированной циклопропилуксусной кислотой при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  с высоким выходом (93%) образуется 2-циклопропилянтарная кислота.

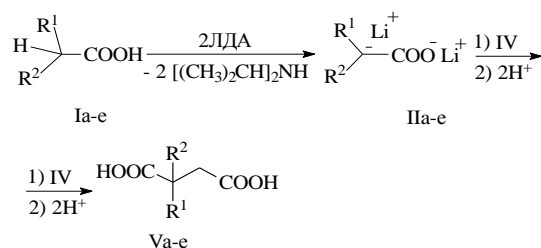
Промышленно доступная монохлоруксусная кислота является более привлекательным сырьем для создания препаративных методов синтеза несимметрично замещенных производных янтарной кислоты. При этом следует ожидать, что замещение хлора будет протекать менее эффективно, чем замещение иода.

Нами изучена возможность получения несимметрично замещенных янтарных кислот на основе хлорацетата натрия и различных по строению металлированных карбоновых кислот.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран осушали  $\text{LiAlH}_4$  и перегоняли при атмосферном давлении. Использовали коммерческий диизопропиламид лития фирмы Merck. Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки А. Использовали промышленный хлорацетат натрия без дополнительной очистки. Исходные карбоновые кислоты выдерживали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре BrukerAM-300 [300 ( $^1\text{H}$ ), 75,47 МГц ( $^{13}\text{C}$ )] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3-d_7 + \text{CF}_3\text{COOH}$ . Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30м×0,25мм×0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).



$\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$  (Ia, Va),  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Iб, Vб),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (Iв, Vв),  
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$  (Iг, Vг),  
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Iд, Vд),  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  (Iе, Vе).

Взаимодействие металлированных карбоновых кислот с хлорацетатом натрия осуществляли по следующей методике. К раствору диизопропиламида лития (0,02 моля) в 30 мл тетрагидрофурана, охлажденному до 0 – 5 °С, в атмосфере аргона при перемешивании прибавляли 0,01 моля карбоновой кислоты (Ia–Ie), растворенной в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь нагревали до 35 – 40 °С и перемешивали 30 – 40 мин. Затем колбу охлаждали до 20 – 25 °С, добавляли в реакционную смесь 0,01 моля хлорацетата натрия (IV) и перемешивали в течение 24 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 (6×30 мл). Эфирные вытяжки сушили  $\text{MgSO}_4$ . После упаривания эфира образовывались кристаллы янтарной (Va), 2-этилянтарной (Vб), 2,2-диметилянтарной (Vв), 2-пропилянтарной (Vг), 2-изопропилянтарной (Vд) и 2-фенилянтарной (Ve) кислот, соответственно.

**Янтарная кислота (Va).**  $T_{\text{пл.}} = 188 - 189$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,40 с (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 28,54 ( $\text{CH}_2$ ), 179,63 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 101 (15), 100 (49), 74 (69), 72 (18), 56 (36), 55 (95), 45 (100), 44 (41), 43 (15), 42 (13), 40 (15). Найдено, %: C 41,02; H 5,14. Вычислено, %: C 40,65; H 5,08.

**2-Этилянтарная кислота (Vб).**  $T_{\text{пл.}} = 96 - 98$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,9 т (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,4-1,7 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,4-2,45 м (H, CH), 2,4-2,7 м (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 10,56 (C,  $\text{CH}_3$ ), 24,83 (C,  $\text{CH}_2$ ), 34,79 (C,  $\text{CH}_2$ ), 42,54 (C, CH), 179,34 (C, C=O), 182,26 (C, C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 101 (6), 97 (9), 88 (100), 83 (8), 73 (12), 71 (9), 69 (18), 57 (17), 55 (23), 43 (20), 41 (29). Найдено, %: C 49,22; H 6,76. Вычислено, %: C 49,32; H 6,89.

**2,2-Диметилянтарная кислота (Vв).**  $T_{\text{пл.}} = 134 - 137$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,33 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,75 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 24,63 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 40,23 (C, C), 43,84 (C,  $\text{CH}_2$ ), 174,93 (C, C=O), 179,17 (C, C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 88 (100), 84 (49), 83 (25), 73 (52), 70 (46), 69 (80), 59 (34), 56 (15), 55 (30), 45 (19), 44 (46), 43 (43), 42 (19), 41 (88), 40 (28). Найдено, %: C 48,54; H 6,79. Вычислено, %: C 49,32; H 6,89.

**2-Пропилянтарная кислота (Vг).**  $T_{\text{пл.}} = 98 - 101$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,89 т (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,14-1,8 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,5-2,55 м (H, CH), 2,4-2,75 м (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 12,12 (C,  $\text{CH}_3$ ), 19,15 (C,  $\text{CH}_2$ ), 33,01 (C,  $\text{CH}_2$ ), 34,44 (C,  $\text{CH}_2$ ), 40,34 (C, CH), 178,56 (C, C=O), 181,72 (C, C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 118 (23), 114 (19), 101 (43), 100 (100), 97 (10), 83 (25), 73 (46), 72 (15), 70 (21), 69 (21), 60 (15), 55 (80), 45 (29), 44 (16), 43 (28), 42 (40), 41 (55). Найдено, %: C 51,91; H 7,43. Вычислено, %: C 52,49; H 7,55.

**2-Изопропилянтарная кислота (Vд).**  $T_{\text{пл.}} = 98 - 105$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,9 т (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,9-2,0 м (H, CH), 2,45-2,6 м (H, CH), 2,7-2,8 м (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 15,30 (C,  $\text{CH}_3$ ), 17,73 (C,  $\text{CH}_3$ ), 30,61 (C, CH), 34,64 (C,  $\text{CH}_2$ ), 46,8 (C, CH), 170,73 (C, C=O), 174,28 (C, C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 143 (34), 124 (20), 122 (32), 118 (26), 111 (17), 109 (26), 107 (46), 101 (20), 97 (32), 96 (14), 89 (14), 83 (46), 82 (58), 77 (16), 69

(39), 57 (14), 56 (74), 55 (100), 53 (16), 43 (96), 42 (21), 41 (99). Найдено, %: С 51,62; Н 7,41. Вычислено, %: С 52,49; Н 7,55.

**2-Фениллантарная кислота (Ve).**  $T_{пл.} = 162 - 165$  °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 2,5-3,2 м (2H,  $CH_2$ ), 3,85т (H, CH), 7,3-7,7 м (5H,  $CH_{Ar}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 36,73 (C,  $CH_2$ ), 47,01 (C, CH), 126,82 (2C,  $CH_{Ar}$ ), 127,54 (C,  $CH_{Ar}$ ), 129,01 (2C,  $CH_{Ar}$ ), 135,45 (C,  $C_{Ar}$ ), 178,40 (C, C=O), 179,64 (C, C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 176 (12), 150 (15), 148 (29), 107 (23), 105 (18), 104 (100), 103 (38), 91 (38), 79 (29), 78 (29), 7 (38), 51 (25), 44 (15). Найдено, %: С 61,32; Н 4,77. Вычислено, %: С 61,8; Н 5,15.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований были найдены условия, при которых хлорацетат натрия достаточно эффективно вступает в реакцию с  $\alpha$ -карбанионами ацилатов лития, генерируемыми из монокарбоновых кислот, и целевые продукты образуются с удовлетворительными выходами.

Установлено, что при взаимодействии  $\alpha$ -карбанионов (IIa-e) ацилатов лития, полученных металлизацией уксусной (Ia), масляной (Iб), изомасляной (Iв), валериановой (Iг), изовалериановой (Iд) и фенилуксусной (Ie) кислот с помощью диизопропиламида лития (ЛДА – III), с хлорацетатом натрия (IV) в ТГФ в атмосфере аргона при 20 – 25 °С в течение 24 ч при мольном соотношении реагентов (Ia-e):(III):(IV) = 1:2:1 образуются литиевые соли соответствующих дикарбоновых кислот, при обработке которых соляной кислотой выделяются янтарная кислота (Va) и соответствующие ее производные: 2-этилянтарная (Vб), 2,2-диметилянтарная (Vв), 2-пропилянтарная (Vг), 2-изопропилянтарная (Vд) и 2-фенилянтарная (Ve) кислоты с выходами 27 – 96%.

Из сопоставления полученных результатов в таблице с данными работы [14] следует, что нуклеофильное замещение атома хлора на  $\alpha$ -оксикарбонилалкильный остаток в хлоруксусной кислоте протекает менее эффективно, чем в иодуксусной кислоте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson R.W., Pollock Ch.M., Cantrell R.R. Dicarboxylic Acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1–18. Published online: 17 Sep 2010. DOI: 10.1002/0471238961.0409030110150814.a01.
2. Díaz A., Katsarava R., Puiggali J. *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. P. 7064–7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
3. Глазко И.Л., Дружинина Ю.А., Леванова С.В. Получение сложных эфиров дикарбоновых кислот из отходов

Анализ выхода дикарбоновых кислот (таблица) показывает, что с увеличением размера и разветвленности алкильного заместителя в  $\alpha$ -карбанионах, а также при переходе от  $\alpha$ -карбанионов с анионным центром при первичном  $\alpha$ -атоме углерода к  $\alpha$ -карбанионам с анионным центром при вторичном и при третичном  $\alpha$ -атоме углерода выходы дикарбоновых кислот снижаются. Наиболее эффективно реакция протекает с металлизированной фенилуксусной кислотой.

Таблица

**Выходы дикарбоновых кислот в реакции  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития, генерируемых при действии ЛДА (III) на карбоновые кислоты (Ia-Ie) с хлорацетатом натрия (IV)**

**Table. Yields of dicarboxylic acids in the reaction of lithium acylate  $\alpha$ -carbanions, generated by LDA (III) metallation of carboxylic acids (Ia-Ie), with sodium chloroacetate (IV)**

Исходное соединение	Продукты реакции	Выход, % от теоретического
Ia	Va	68
Iб	Vб	58
Iв	Vв	27
Iг	Vг	46
Iд	Vд	38
Ie	Ve	96

Примечание: T=20 – 25 °С, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), молярное соотношение (Ia-Ie):(III):(IV) = 1:2:1,  $\tau=24$  ч

Note: T=20 – 25 °С, solvent – THF, argon atmosphere, molar ratio (Ia-Ie):(III):(IV) = 1:2:1,  $\tau = 24$  h

#### ВЫВОДЫ

Взаимодействие металлизированных карбоновых кислот с промышленно доступным хлорацетатом натрия при температуре 20 – 25 °С в ТГФ в инертной атмосфере приводит к образованию несимметрично замещенных янтарных кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (проект №49).

#### REFERENCES

1. Johnson R.W., Pollock Ch.M., Cantrell R.R. Dicarboxylic Acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1–18. Published online: 17 Sep 2010. DOI: 10.1002/0471238961.0409030110150814.a01.
2. Díaz A., Katsarava R., Puiggali J. *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. P. 7064–7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
3. Glazko I.L., Druzhinina Yu.A., Levanova S.V. Preparation of carboxylic acid esters from wastes of caprolactam

- производства капролактама. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 107–110.
4. **Нейланд О.Я.** Органическая химия. М.: Высш. шк. 1990. 751 с.
  5. **Фрейдлин Г.Н.** Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия. 1978. 518 с.
  6. **Вейганд-Хильгетаг.** Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия. 1968. 944 с.
  7. **Губен И.** Методы органической химии. Пер. с нем. под ред. А.В. Кирсанова. М.: ОНТИ. 1935. Т. 3. Вып. 2. 454 с.
  8. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакциях окислительного сочетания енолятов ацилатов лития под действием иода. *Баш. Хим. Журн.* 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 99–103.
  9. **Renaud P., Fox M.** Reaction of dilithiated carboxylic acids with iodine: evidence for the formation of a radical anion intermediate. *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 3745–3752. DOI: 10.1021/jo00251a015.
  10. **Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В.** Взаимодействие  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном. *ЖОХ*. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 914–917.
  11. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** Синтез 2,3-диэтилантарной кислоты в реакции енолятианонов бутирата лития с трет-бутилгипоидитом. *Баш. Хим. Журн.* 2009. Т. 16. Вып. 4. С. 53–54.
  12. **Чанышева А. Р., Зорин А. В., Зорин В. В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакции  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития с 1,4-дибромбутаном и 1,8-дибромоктаном. *Баш. Хим. Журн.* 2015. Т. 22. Вып. 4. С. 50–54.
  13. **Creger P.L.** Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89 (10). P. 2500–2501. DOI: 10.1021/ja00986a056
  14. **Belletire J., Spletzer E., Pinhas A.** Oxidative coupling of carboxylic acid dianions. *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 5969–5972. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81735-4.
  - production. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 107–110 (in Russian).
  4. **Neilyland O.Ya.** Organic Chemistry. M.: Vyssh. shkola 1990. 751 p. (in Russian).
  5. **Freydlin G.N.** Aliphatic dicarboxylic acids. M.: Khimiya. 1978. 518 p. (in Russian).
  6. **Weygand-Hilgetag.** Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag. 1964.
  7. **Houben J.** Die Methoden Der Organischen Chemie. Verlag Georg Thieme. Leipzig. 1930.
  8. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids in reactions of oxidative combination enolates of lithium acylates under iodine action. *Bash. Khim. Zhurn.* 2014. V. 21. N 2. P. 99–103 (in Russian).
  9. **Renaud P., Fox M.** Reaction of dilithiated carboxylic acids with iodine: evidence for the formation of a radical anion intermediate. *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 3745–3752. DOI: 10.1021/jo00251a015.
  10. **Zorin A.V., Zaiynashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V.** Reaction of  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates with 1,2-dibromoethane. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 6. P. 1382–1385. DOI: 10.1134/S1070363215060043.
  11. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Spirikhin L.V., Zorin V.V.** Synthesis of 2,3-diethylsuccinic acid in oxidative coupling reaction of lithium butyrate enolate-anions with tert-butylhypoiodite. *Bash. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 4. P. 53–54 (in Russian).
  12. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids based on reaction of  $\alpha$ -carbanions of lithium acylates with 1,4-dibromobutane and 1,8-dibromooctane. *Bash. Khim. Zhurn.* 2015. V. 22. N 4. P. 50–54 (in Russian).
  13. **Creger P.L.** Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89 (10). P. 2500–2501. DOI: 10.1021/ja00986a056
  14. **Belletire J., Spletzer E., Pinhas A.** Oxidative coupling of carboxylic acid dianions. *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 5969–5972. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81735-4.

Поступила в редакцию 05.05.2016  
Принята к опубликованию 27.06.2016

Received 05.05.2016  
Accepted 27.06.2016