

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ С 1,2-ДИБРОМАЛКАНАМИ**А.В. Зорин, А.Р. Чанышева, А.О. Ленкова, В.В. Зорин**

Александр Владимирович Зорин, Алия Рафаэлевна Чанышева, Анастасия Олеговна Ленкова*,
Владимир Викторович Зорин

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной
технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

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

Исследовано взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромалканами с различной длиной углеродной цепи с целью установления направления протекания реакции. При взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития, полученных металлизацией уксусной, масляной и изомаляной кислот диизопропиламидом лития с 1,2-дибромалканами (1,2-дибромгексаном, 1,2-дибромгептаном или 1,2-дибромнонаном) при мольном соотношении реагентов равном 1:2:1 в атмосфере аргона в тетрагидрофуране при нормальных условиях (20-25 °С) в течение 2 ч, образуются продукты окислительного сочетания енолят-анионов: янтарная, 2,3-диэтилянтарная (в виде смеси диастереомеров мезо- и (\pm)-форм в соотношении ~ 2:1) и 2,2,3,3-тетраметилянтарная кислоты с выходами 10-70%. Продукты последовательного нуклеофильного замещения в реакции не были обнаружены. Выходы дикарбоновых кислот зависят от строения исходного α -карбаниона ацилата лития и от длины цепи вовлекаемого в реакцию 1,2-дибромалкана. Установлено, что наиболее эффективно окислительное сочетание протекает при взаимодействии 1,2-дибромалканов с α -карбанионом, содержащим анионоидный центр при вторичном α -атоме углерода – α -карбанионом бутирата лития (выходы 2,3-диэтилянтарной кислоты составляют 31-70%). Предложена наиболее вероятная анион-радикальная схема образования продуктов окислительного сочетания α -карбанионов ацилатов лития, включающая стадию переноса электрона с енолят-аниона на 1,2-дибромалкан с возникновением его анион-радикала. Показаны пути образования первичных бромалканов (1-бромгексана, 1-бромгептана, 1-бромнонана) и терминальных олефинов (гексена-1, гептена-1, нонена-1), возникающих из соответствующих 1,2-дибромалканов при элиминировании их анион-радикалов с потерей аниона брома и последующей стабилизацией 1-бромалкильных радикалов путем отрыва атома водорода от растворителя, либо элиминированием брома.

Ключевые слова: α -карбанионы ацилатов лития, 1,2-дибромалканы, дикарбоновые кислоты, металлизирование, окислительное сочетание

INTERACTION OF α -CARBANIONS OF LITHIUM ACYLATES WITH 1,2-DIBROMOALKANES**A.V. Zorin, A.R. Chanysheva, A.O. Lenkova, V.V. Zorin**

Alexander V. Zorin, Aliya R. Chanysheva, Anastasia O. Lenkova*, Vladimir V. Zorin

Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Production, Ufa State Petroleum Technological
University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

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

We have studied the interaction of α -carbanions of lithium acylates with 1,2-dibromoalkanes with different length of the carbon chain in order to establish the direction of the reaction. Interaction of α -carbanions of lithium acylates obtained by metallation of acetic, butyric and isobutyric acids with lithium diisopropylamide and 1,2-dibromoalkanes (1,2-dibromohexane, 1,2-dibromohexane or 1,2-dibromononane) with a molar ratio of reactants equal to 1: 2: 1 in argon atmosphere in tetrahydrofuran under normal conditions (20-25 °C) for 2 h leads to the products of the oxidative coupling of enolate anions: succinic acid, 2,3-diethylsuccinic acid (mixture of diastereomers of meso- and (\pm)-form in a ratio of ~ 2: 1) and 2,2,3,3-tetramethylsuccinic acid with

10-70% yields. We didn't observe any products of sequential nucleophilic substitution in reaction. The yields of dicarboxylic acids depend on the structure of the initial α -carbanion of lithium acylate and on the carbon chain length of 1,2-dibromoalkane involved in the reaction. We established that the oxidative coupling proceeds most effectively in the interaction of 1,2-dibromoalkanes with an α -carbanion containing an anionoid center at the secondary α -carbon atom - α -carbanion of lithium butyrate (2,3-diethylsuccinic acid yields are 31-70%). We suggested the most probable anion-radical scheme of the formation of the products of the oxidative coupling of α -carbanions of lithium acylates through electron transfer from the enolate anion to 1,2-dibromoalkane with the generation of its radical anion. The pathways for the formation of primary bromoalkanes (1-bromohexane, 1-bromoheptane, 1-bromononane) and terminal olefins (hexene-1, heptene-1, nonene-1) that are generated from the corresponding 1,2-dibromoalkanes during the elimination of their radical anions with the loss of the bromine anion and the subsequent stabilization of 1-bromoalkyl radicals by abstraction of the hydrogen atom from the solvent, or by bromine elimination, are shown.

Key words: lithium acylates α -carbanions, 1,2-dibromoalkanes, dicarboxylic acids, metallation, oxidative coupling

Для цитирования:

Зорин А.В., Чанышева А.Р., Ленкова А.О., Зорин В.В. Взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромалканами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 12–16

For citation:

Zorin A.V., Chanysheva A.R., Lenkova A.O., Zorin V.V. Interaction of α -carbanions of lithium acylates with 1,2-dibromoalkanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 12–16

ВВЕДЕНИЕ

Дикарбоновые кислоты являются ценными продуктами тонкого органического синтеза и находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются при создании различных биологически активных веществ, полимеров, пластификаторов и других важных соединений [1-6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записаны в $\text{CDCl}_3-d_1 + \text{CF}_3\text{COOH}$ на спектрометре Bruker AM-300 [300,13 МГц (^1H) и 75,47 МГц (^{13}C)]. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР измеряли относительно тетраметилсилана (ТМС), в спектрах ^{13}C ЯМР – относительно сигнала растворителя (77,0 м.д.). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0,25 мм×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).

Взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибром-алканами. К раствору 0,005 моль диизопропиламида лития (LDA) в 30 мл абсолютного тетрагидрофурана (ТГФ), охлажденному до 0-5 °С в атмосфере аргона, помещенному в трехгорлую колбу с магнитной мешалкой и газоподводящей трубкой, прибавляли при перемешивании раствор 0,0025 моль карбоновой кислоты

(**1a-c**) в 15 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35-40 °С и перемешивали 40 мин, затем охлаждали до 20-25 °С и добавляли 0,00125 моль 1,2-дибромгексана (**3a**) [или 1,2-дибромгептана (**3b**), 1,2-дибромнонана (**3c**)] в 10 мл абсолютного ТГФ и перемешивали в течение 2 ч. Затем в реакционную смесь добавляли 30 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали 10% раствором соляной кислоты до pH 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Объединенные экстракты сушили Na_2SO_4 . После упаривания эфира образовывались кристаллы дикарбоновых кислот (**8a-c**).

Идентификацию выделяющегося в ходе реакции этилена осуществляли, как описано ранее [10].

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР и температуры плавления дикарбоновых кислот удовлетворительно совпадают с литературными данными [17].

1-Бромгексан (10a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (38), 135 (42), 85 (51), 57 (20), 56 (22), 55 (49), 43 (100), 42 (20), 41 (56), 39 (21).

1-Бромгептан (10b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (42), 135 (45), 69 (17), 57 (100), 56 (15), 55 (35), 43 (49), 42 (16), 41 (57), 39 (14).

1-Бромнонан (10c). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (61), 135 (65), 85 (22), 71 (42), 69 (30), 57 (52), 55 (65), 43 (100), 41 (80), 32 (30).

Гексен-1 (11a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 84 (27), 69 (19), 56 (86), 55 (59), 43 (59), 42 (75), 41 (100), 39 (49), 29 (28), 27 (67).

Гептен-1 (11b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 98 (12), 70 (42), 69 (28), 57 (23), 56 (83), 55 (57), 44

(13), 43 (16), 42 (50), 41 (94), 40 (13), 39 (35), 32 (100).

Нонен-1 (11c). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 126 (5), 97 (21), 84 (21), 83 (24), 70 (47), 69 (52), 57 (22), 56 (100), 55 (80), 43 (82), 42 (34), 41 (72), 39 (27).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при взаимодействии дибромалканов, имеющих удаленные бромметиленовые группы, с α -карбанионами ацилатов лития последовательно протекает нуклеофильное замещение атомов брома с образованием соответствующих дикарбоновых кислот [7-9].

Ранее нами было показано, что при взаимодействии различных дианионов карбоновых кислот с 1,2-дибромэтаном образуются продукты окислительного сочетания (37-76%), и только в случае α -карбаниона ацетата лития, наряду с янтарной кислотой образуется продукт нуклеофильного замещения – адипиновая кислота. Кроме того, в ходе реакции выделяется этилен [10].

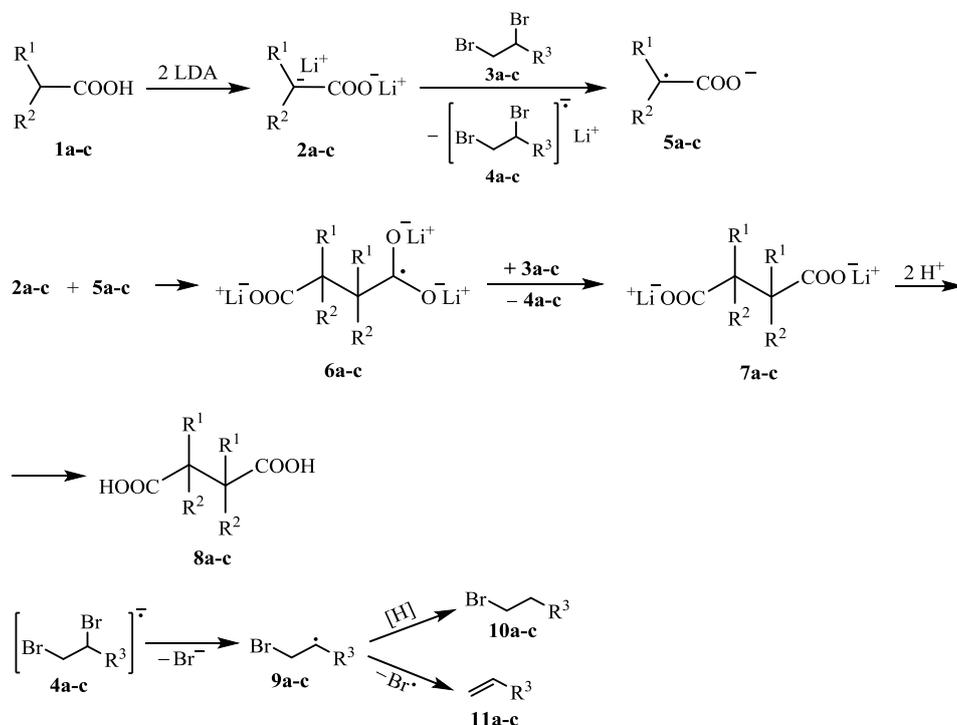
В реакции дианионов уксусной, масляной и изомасляной кислот с 1,2-диодэтаном образуются только продукты окислительного сочетания [11], несмотря на более высокую склонность иода к нуклеофильному замещению, чем брома [12, 13]. В ходе реакции также выделяется этилен.

В продолжение этих исследований нами с целью изучения направления протекания реакции в тех же условиях исследовано взаимодействие α -

карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромалканами [1,2-дибромгексаном, 1,2-дибромгептаном или 1,2-дибромнонаном].

Установлено, что при взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития (**2a-c**), полученных металлизированием соответствующих уксусной (**1a**), масляной (**1b**), изомасляной (**1c**) кислот под действием LDA, с 1,2-дибромалканами [1,2-дибромгексаном (**3a**), 1,2-дибромгептаном (**3b**) или 1,2-дибромнонаном (**3c**)] в атмосфере аргона в ТГФ при 20-25 °С при соотношении реагентов (**2a-c**):(**3a-c**), равном 2:1, образуются янтарная (**8a**), 2,3-диэтилянтарная (**8b**) и 2,2,3,3-тетраметилянтарная (**8c**) кислоты с выходами 10-70% (табл. 1). 2,3-Диэтилянтарная кислота (**8b**) образуется в виде смеси диастереомеров мезо- и (\pm)-форм в соотношении ~ 2:1. В реакционной смеси также обнаружены (по данным ХМС) соответствующие 1-бромалканы (**10a-c**) и α -олефины (**11a-c**), являющиеся производными 1,2-дибромалканов, вовлекаемых в реакцию.

Образование полученных дикарбоновых кислот (**8a-c**) из α -карбанионов ацилатов лития, очевидно, протекает по аналогичной схеме через перенос электрона с енолят-аниона на 1,2-дибромалкан, как и в реакциях с 1,2-дибром- [10] и 1,2-диодэтаном [11] и другими окислительными реагентами [14-20]:



$R^1 = R^2 = H$ (**1a**, **2a**, **5a-8a**); $R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$ (**1b**, **2b**, **5b-8b**); $R^1 = R^2 = CH_3$ (**1c**, **2c**, **5c-8c**);
 $R^3 = C_4H_9$ (**3a**, **4a**, **9a-11a**); C_5H_{11} (**3b**, **4b**, **9b-11b**); C_7H_{15} (**3c**, **4c**, **9c-11c**).

В результате элиминирования анион-радикала (**4a-c**) с потерей аниона брома образуется 1-бромалкильный радикал (**9a-c**), стабилизация которого при отрыве атома водорода от растворителя приводит к первичному алкилбромиду (**10a-c**), а при элиминировании брома – к образованию терминальных олефинов (**11a-c**).

Образование первичных алкилбромидов указывает на то, что они являются производными 1-бром-2-алкильных радикалов (**9a-c**), возникающих из анион-радикалов (**4a-c**).

В целом, полученные результаты показывают, что реакция α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромалканами протекает, как и в случае 1,2-дибром- [10] и 1,2-диодэтана [11], с образованием продуктов окислительного сочетания – дикарбоновых кислот. Также наиболее эффективно окислительное сочетание протекает при взаимодействии 1,2-дибромалканов (**3a-c**) с α -карбанионом **2b**, содержащим анионоидный центр при вторичном α -атоме углерода (таблица).

ВЫВОДЫ

Окислительное сочетание α -карбанионов ацилатов лития в дикарбоновые кислоты под действием 1,2-дигалогеналканов является характерной общей реакцией для 1,2-дибромэтана и его гомологов.

ЛИТЕРАТУРА

- Huf S., Krügener S., Hirth T., Rupp S., Zibek S. Biotechnological synthesis of long-chain dicarboxylic acids as building blocks for polymers. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 2011. V. 113. N 5. P. 548-561. DOI: 10.1002 / ejlt.201000112.
- Diaz A., Katsarava R., Puiggali J. Synthesis, properties and applications of biodegradable polymers derived from diols and dicarboxylic acids: from polyesters to poly(ester amide)s. *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. N 5. P. 7064-7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
- Chae T.U., Ahn J.H., Ko Y.-S., Kim J.W., Lee J.A., Lee E.H., Lee S.Y. Metabolic engineering for the production of dicarboxylic acids and diamines. *Metabol. Eng.* 2020. V. 58. P. 2-16. DOI: 10.1016/j.ymben.2019.03.005.
- Haushalter R.W., Phelan R.M., Hoh K.M., Su C., Wang G., Baidoo E.E.K., Keasling J.D. Production of odd-carbon dicarboxylic acids in *Escherichia coli* using an engineered biotin-fatty acid biosynthetic pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 13. P. 4615-4618. DOI: 10.1021/jacs.6b1189.
- Robert C., de Montigny F., Thomas C.M. Facile and efficient synthesis of cyclic anhydrides from dicarboxylic acids. *ACS Catalysis.* 2014. V. 4. N 10. P. 3586-3589. DOI:10.1021/cs501237p.
- Shevchenko A., Miroshnyk I., Pietilä L.-O., Haarala J., Salmia J., Sinervo K., Mirza S., van Veen B., Kolehmainen E., Nonappa, Yliruusi J. Diversity in itraconazole cocrystals with aliphatic dicarboxylic acids of varying chain length. *Crystal Growth & Design.* 2013. V. 13. N 11. P. 4877-4884. DOI: 10.1021/cg401061t.

Таблица

Выходы дикарбоновых кислот **8a-c** в реакциях α -карбанионов ацилатов лития **2a-c**, генерируемых из карбоновых кислот **1a-c**, с 1,2-дибромалканами **3a-c** а

Table. Yields of dicarboxylic acids **8a-c** in reactions of α -carbanions of lithium acylates **2a-c** generated from carboxylic acids **1a-c** with 1,2-dibromoalkanes **3a-c** а

α -карбанион ацилата лития	1,2-дибромалкан	дикарбоновые кислоты	Выход, %
2a	3a	8a	10
	3b		13
	3c		20
2b	3a	8b	70
	3b		65
	3c		31
2c	3a	8c	13
	3b		35
	3c		19

Условия реакции: 20-25 °С, ТГФ, инертная атмосфера (Ar), мольное соотношение **1a-c**:LDA:**3a-c** = 2:4:1, время реакции – 2 ч

Reaction conditions: 20-25 °C, THF, inert atmosphere (Ar), molar ratio **1a-c**:LDA:**3a-c** = 2:4:1, reaction time - 2 h

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (№ 4.6451.2017/8.9).

REFERENCES

- Huf S., Krügener S., Hirth T., Rupp S., Zibek S. Biotechnological synthesis of long-chain dicarboxylic acids as building blocks for polymers. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 2011. V. 113. N 5. P. 548-561. DOI: 10.1002 / ejlt.201000112.
- Diaz A., Katsarava R., Puiggali J. Synthesis, properties and applications of biodegradable polymers derived from diols and dicarboxylic acids: from polyesters to poly(ester amide)s. *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. N 5. P. 7064-7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
- Chae T.U., Ahn J.H., Ko Y.-S., Kim J.W., Lee J.A., Lee E.H., Lee S.Y. Metabolic engineering for the production of dicarboxylic acids and diamines. *Metabol. Eng.* 2020. V. 58. P. 2-16. DOI: 10.1016/j.ymben.2019.03.005.
- Haushalter R.W., Phelan R.M., Hoh K.M., Su C., Wang G., Baidoo E.E.K., Keasling J.D. Production of odd-carbon dicarboxylic acids in *Escherichia coli* using an engineered biotin-fatty acid biosynthetic pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 13. P. 4615-4618. DOI: 10.1021/jacs.6b1189.
- Robert C., de Montigny F., Thomas C.M. Facile and efficient synthesis of cyclic anhydrides from dicarboxylic acids. *ACS Catalysis.* 2014. V. 4. N 10. P. 3586-3589. DOI:10.1021/cs501237p.
- Shevchenko A., Miroshnyk I., Pietilä L.-O., Haarala J., Salmia J., Sinervo K., Mirza S., van Veen B., Kolehmainen E., Nonappa, Yliruusi J. Diversity in itraconazole cocrystals with aliphatic dicarboxylic acids of varying chain length. *Crystal Growth & Design.* 2013. V. 13. N 11. P. 4877-4884. DOI: 10.1021/cg401061t.

7. **Creger P.L.** Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. N 10. P. 2500-2501. DOI: 10.1021/ja00986a056.
8. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакции α -карбанионов ацилатов лития с 1,4-дибромбутаном и 1,8-дибромоктаном. *Баи. хим. ж.* 2015. Т. 22. № 4. С. 50-54.
9. **Kofron W.G., Hauser C.R.** Coupling of carbanions. Formation of succinic acid derivatives. *J. Org. Chem.* 1970. V. 35. P. 2085-2086. DOI: 10.1021/jo00831a107.
10. **Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В.** Взаимодействие енолят-анионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном. *ЖОХ.* 2015. Т. 85. № 6. С. 914-917.
11. **Зорин А.В., Чанышева А.Р., Ленкова А.О., Зорин В.В.** Взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-диiodэтаном. *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 1. С. 134-137.
12. **Donham L.L., Gronert Sc.** Substitution reactions on iodine and bromine -mechanisms for facile halogenations of heterocycles. *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. N 9. P. 5757-5762. DOI: 10.1021/acs.joc.9b00721.
13. **Levin V.V., Smirnov V.O., Struchkova M.I., Dilman A.D.** Nucleophilic iododifluoromethylation of aldehydes using bromine/iodine exchange. *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. N 18. P. 9349-9353. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01590.
14. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В.** Реакция металлированной уксусной кислоты с 1,2-дигалогенэтанами. *Баи. хим. ж.* 2016. Т. 23. № 2. с. 44-46.
15. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Спирихин Л.В., Валиев А.Ю., Зорин В.В.** Синтез 2,3-диэтилянтарной кислоты окислительным сочетанием металлированной литиевой соли масляной кислоты. *Баи. хим. ж.* 2008. Т. 15. № 4. С. 34.
16. **Ленкова А.О., Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В.** Взаимодействие α -карбаниона бутирата лития с трет-бутилгипохлоритом. *Баи. хим. ж.* 2017. Т. 24. № 2. С. 33-35.
17. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакциях окислительного сочетания енолятов ацилатов лития под действием иода. *Баи. хим. ж.* 2014. Т. 21. № 2. С. 99-103.
18. **Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В.** Реакции α -карбанионов ацилатов лития с N,N-диэтил-N-хлор- и N,N-диэтил-N-бромаминами. *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1826-1829. DOI: 10.1134/S1070363216110116.
19. **Зайнашев А.Т., Зорин А.В., Зорин В.В.** Реакция енолята ацетата лития с тетрахлорметаном. *Баи. хим. ж.* 2014. Т. 21. № 2. С. 58-60.
20. **Зайнашев А.Т., Зорин А.В., Зорин В.В.** Реакция енолята ацетата лития с тетрабромметаном. *Баи. хим. ж.* 2014. Т. 21. № 4. С. 45-47.
7. **Creger P.L.** Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. N 10. P. 2500-2501. DOI: 10.1021/ja00986a056.
8. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids based on reaction of α -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).
9. **Kofron W.G., Hauser C.R.** Coupling of carbanions. Formation of succinic acid derivatives. *J. Org. Chem.* 1970. V. 35. P. 2085-2086. DOI: 10.1021/jo00831a107.
10. **Zorin A.V., Zainashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V.** Reaction of α -carbanions of lithium acylates with 1,2-dibromoethane. *J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 6. P. 1382-1385. DOI: 10.1134/S1070363215060043.
11. **Zorin A.V., Chanysheva A.R., Lenkova A.O., Zorin V.V.** Reactions of lithium acylates α -carbanions with 1,2-diiodoethane. *Zhurn.Obshch. Khim.* 2019. V. 89. N 1. P. 134-137 (in Russian). DOI:10.1134/S0044460X19010219.
12. **Donham L.L., Gronert Sc.** Substitution reactions on iodine and bromine -mechanisms for facile halogenations of heterocycles. *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. N 9. P. 5757-5762. DOI: 10.1021/acs.joc.9b00721.
13. **Levin V.V., Smirnov V.O., Struchkova M.I., Dilman A.D.** Nucleophilic iododifluoromethylation of aldehydes using bromine/iodine exchange. *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. N 18. P. 9349-9353. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01590.
14. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** The reaction of metallated acetic acid with 1,2-dihaloethanes. *Bash. Khim. Zhurn.* 2016. V. 23. N 2. P. 44-46 (in Russian).
15. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Spirikhin L.V., Valiev A.Yu., Zorin V.V.** Synthesis of 2,3-diethyl succinic acid by the oxidative combination of a metallated lithium salt of butyric acid. *Bash. Khim. Zhurn.* 2008. V. 15. N 4. P. 34 (in Russian).
16. **Lenkova A.O., Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorin V.V.** Interaction of α -carbanion of lithium butyrate with tert-butylhypochlorite. *Bash. Khim. Zhurn.* 2017. V. 24. N 2. P. 33-35 (in Russian).
17. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids in oxidative coupling of lithium acylate enolates under the action of iodine. *Bash. Khim. Zhurn.* 2014. V. 21. N 2. P. 99-103 (in Russian).
18. **Zorin A.V., Zainashev A.T., Zorin V.V.** Reactions of α -carbanions of lithium acylates with N,N-diethyl-N-chloro- and N,N-diethyl-N-bromoamines. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2016. V. 86. N 11. P. 1826-1829 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363216110116.
19. **Zainashev A.T., Zorin A.V., Zorin V.V.** The reaction of lithium acetate enolate with tetrachloromethane. *Bash. Khim. Zhurn.* 2014. V. 21. N 2. P. 58-60 (in Russian).
20. **Zainashev A.T., Zorin A.V., Zorin V.V.** The reaction of lithium acetate enolate with tetrabromomethane. *Bash. Khim. Zhurn.* 2014. V. 21. N 4. P. 45-47 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 14.10.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 06.02.2020