УДК 547.712.:547.124

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α-КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ С ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ

© 2019 г. А. В. Зорин*, А. Т. Зайнашев, В. В. Зорин

ФГБОУ ВО "Уфимский государственный нефтяной технический университет", 450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1
**e-mail: chemist.518@mail.ru*

Поступила в редакцию 7 июня 2018 г.
После доработки 26 июня 2018 г.
Принята к публикации 13 июля 2018 г.

Взаимодействие α-карбанионов ацилатов лития, полученных металлированием этановой (бутановой или 2-метилпропановой) кислоты диизопропиламидом лития в тетрагидрофуране в атмосфере аргона, с тетрахлорметаном при нормальных условиях (20–25°C) в течение 2 ч приводит к образованию бутандиовой кислоты или ее 2,3-диэтил-, 2,2,3,3-тетраметилзамещенных производных, а также соответствующих 2-хлоркарбоновых кислот и хлороформа. Обсуждается анион-радикальная схема образования дикарбоновых и 2-хлоркарбоновых кислот.

Ключевые слова: дикарбоновые кислоты; α-карбанионы ацилатов лития; металлирование; окислительное сочетание; перенос электрона; тетрахлорметан; хлорирование; 2-хлоркарбоновые кислоты.

DOI: 10.1134/S0514749219010063

Известно, что при взаимодействии α-карбанионов алкилацилатов, генерируемых металлированием эфиров карбоновых кислот, с тетрахлор- или тетрабромметаном в ТГФ в инертной атмосфере при –78°C образуются эфиры α-хлор- или α-бромкарбоновых кислот [1].

Возможность получения α-замещенных карбоновых кислот и их производных на основе α-карбанионов ацилатов и доступных органических галогенидов представляется перспективным направлением исследований.

Целью работы является исследование взаимодействия α-карбанионов ацилатов лития с тетрахлорметаном и определение пути протекания реакции.

Нами установлено, что при взаимодействии α-карбанионов ацилатов лития (**2a–2c**), полученных металлированием этановой (**1a**), бутановой (**1b**) и 2-метилпропановой кислот (**1c**) диизопропиламидом лития (LDA) в ТГФ в атмосфере аргона, с тетрахлорметаном (**3**) при нормальных условиях (20–25°C) в течение 2 ч при мольном соотношении реагентов **1a–1c** : LDA : **3** = 1 : 2 : 1 образуются соответственно бутандиовая (**8a**), 2,3-диэтилбутандиовая (**8b**), 2,2,3,3-тетраметилбутандиовая (**8c**) кислоты, а также хлорэтановая (**10a**), 2-хлорбутановая (**10b**), 2-хлор-2-метилпропановая (**10c**) кислоты и хлороформ (**12**) (см. таблицу).

Кислота (**8b**) образуется в виде смеси диастереомеров *мезо*- и (±)-форм в соотношении ~ (8 ÷ 10) : 1, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C и хроматомасс-спектометрии (ХМС).

Исходя из характера полученных продуктов **8a–8c**, **10a–10c**, **12**, а также литературных данных, описывающих взаимодействие литиевых солей вторичных нитросоединений с *гем*-дизамещенными нитрохлор- (нитробром-) алканами [2], циклоалканами [3], 1,3-дигетероциклоалканами [4], α-карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном [5], *N,N*-диэтил-*N*-хлор- и *N,N*-диэтил-*N*-бромаминами [6], а также α-карбанионов ацетоуксусного эфира и диэтилмалоната с *N*-хлораминами [7], можно предположить, что их образование про-

Выходы продуктов реакции[a] α-карбанионов ацилатов лития (**2a**–**2c**) с тетрахлорметаном (**3**)

Соотношение исходных реагентов		Выходы продуктов реакции, в % от теоретического				
		дикарбоновая кислота	%	2-хлоркарбоновая кислота	%	хлороформ (**12**), %
2a : **3**	2 : 1	**8a**	37	**10a**	36	9
	1 : 1		27		39	42
	1 : 40		17		43	47
2b : **3**	2 : 1	**8b**	52	**10b**	41	16
	1 : 1		26		49	32
	1 : 40		18		45	38
2c : **3**	2 : 1	**8c**	64	**10c**	24	21
	1 : 1		31		44	29
	1 : 40		3		63	32

[a] 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч.

текает через стадию переноса электрона с α-карбаниона ацилата лития (**2**) на CCl_4 (**3**).

При взаимодействии α-карбаниона ацилата лития (**2a**–**2c**) с тетрахлорметаном (**3**) в результате переноса электрона с α-карбаниона (**2a**–**2c**) на CCl_4 (**3**) образуются анион-радикалы **4a**–**4c** и **5**. Их последующие моно- и бимолекулярные превращения приводят к продуктам **8a**–**8c**, **10a**–**10c**, **12**.

Хлороформ (**12**) образуется в результате отрыва атома водорода трихлорметильным радикалом (**11**) от растворителя.

Образование дикарбоновых кислот **8a–8c** может также осуществляться в реакции нуклеофильного замещения атома хлора в литиевой соли 2-хлоркарбоновой кислоты (**9a–9c**), возникающей в ходе реакции, на оксикарбонилалкильный остаток под действием α-карбаниона ацилата лития (**2a–2c**) [8].

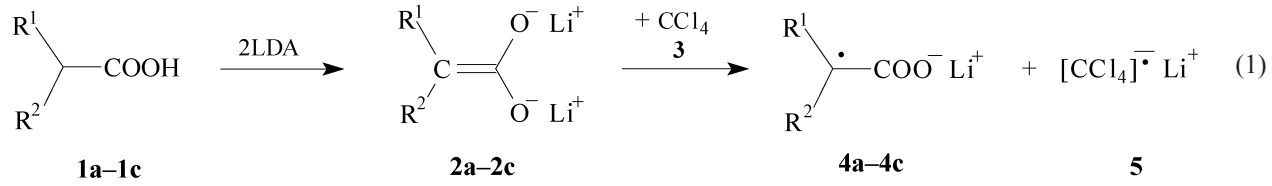
Для установления наиболее вероятного пути образования продуктов и изучения возможности повышения селективности их образования исследовали влияние соотношения реагентов на выходы продуктов реакции. Проведение реакции при соотношении реагентов **2a–2c** : **3** = 2 : 1 существенно изменяет селективность образования продуктов.

Из сопоставления данных видно, что с увеличением мольного соотношения **2a–2c** : **3** выходы дикарбоновых кислот возрастают, а выходы 2-хлоркарбоновых кислот несколько уменьшаются, при этом существенно снижается содержание хлороформа в продуктах реакций.

При исследовании реакции α-карбаниона ацетата лития (**2a**) с тетрахлорметаном (**3**) при еще большем избытке **2a** (при соотношении реагентов **2a** : **3** = 4 : 1) было установлено, что селективность образования бутандиовой кислоты резко возрастает (57%), а хлорэтановой – резко падает и составляет ~ 2%.

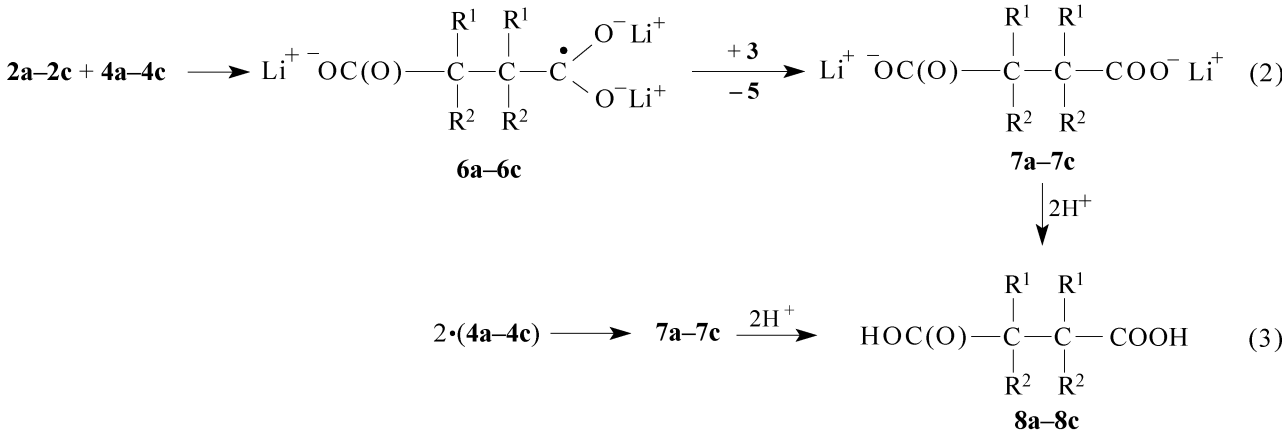
Напротив, при проведении реакции в избытке CCl_4 (мольное соотношение реагентов **2a–2c** : **3** = 1 : 40) выходы дикарбоновых кислот заметно падают, а селективность образования 2-хлоркар-

Схема 1.



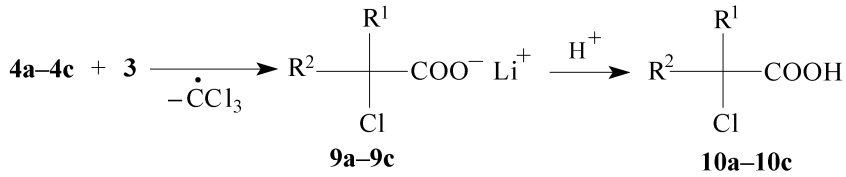
R^1 = H, R^2 = H (**a**), R^2 = C_2H_5 (**b**), R^1, R^2 = CH_3 (**c**).

Схема 2.

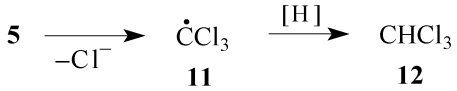


(2)

(3)

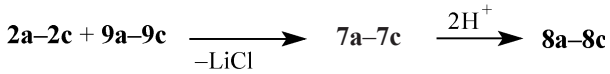


(4)



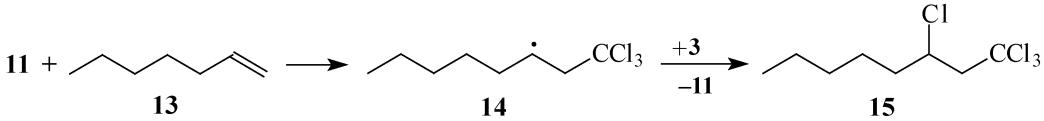
(5)

Схема 3.



(6)

Схема 4.



(7)

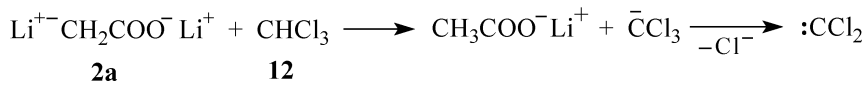
боновых кислот существенно возрастает. Также значительно возрастает содержание хлороформа в реакционной смеси.

С целью доказательства анион-радикального пути образования дикарбоновых кислот необходимо установление образования анион-радикалов **4a–4c**, **5** и трихлорметильных радикалов (**11**).

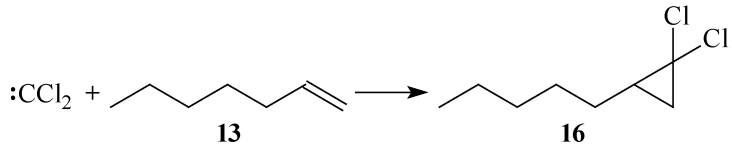
При проведении реакции α-карбаниона ацетата лития (**2a**) с CCl_4 (**3**) в присутствии гепт-1-ена (**13**) в качестве “спин-ловушки” трихлорметильных радикалов при прочих равных условиях методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и ХМС было обнаружено образование 1,1,1,3-тетрахлороктана (**15**), что является доказательством возникновения в ходе реакции трихлорметильных радикалов, которые, присоединяясь к гепт-1-ену, дают соответствующий спин-аддукт (**14**). Последний в стадии передачи цепи – отрыва атома хлора от CCl_4 – стабилизируется в виде 1,1,1,3-тетрахлороктана (**15**).

1,1,1,3-Тетрахлороктан (**15**) был получен встречным синтезом в реакции гепт-1-ена с те-

Схема 5.

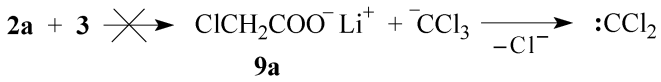


(8)



(9)

Схема 6.



(10)

трахлорметаном в присутствии перекиси бензоила по известной методике [9] и идентифицирован с использованием методов ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии и ХМС.

Образование спин-аддукта анион-радикала (**4a**) с гепт-1-еном (**13**) и продуктов его стабилизации (нонановой и 4-хлорнонановой кислот) не было обнаружено (по данным ХМС), вероятно, вследствие значительно более высокой реакционной способности α-карбаниона ацетата лития по сравнению с гепт-1-еном по отношению к анион-радикалу **4a**.

Увеличение выхода дикарбоновых кислот при проведении реакции в мольном соотношении реагентов **2a–2c** : **3** = 2 : 1 свидетельствует об ускорении реакции 2, а увеличение селективности образования 2-хлоркарбоновых кислот при проведении реакции в избытке тетрахлорметана указывает на увеличение скорости реакции (4).

Существенное снижение содержания хлороформа при проведении реакции при мольном соотношении реагентов **2a**−**2c** : **3** = 2 : 1, вероятно, обусловлено его вторичными превращениями под действием избытка α-карбаниона (**2a–2c**). Действительно, при проведении реакции α-карбаниона ацетата лития (**2a**) с CCl_4 (**3**) в присутствии гепт-1ена (**13**) при прочих равных условиях наряду с 1,1,1,3-тетрахлороктаном в реакционной смеси образуется 1,1-дихлор-2-пентилциклопропан (**16**), обнаруженный методами ГЖХ и ХМС. Соединение **16** было получено встречным синтезом в реакции гепт-1-ена с хлороформом по известной методике [10, 11] и идентифицировано с использованием методов ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии и ХМС. Присутствие этого продукта в реакционной смеси убедительно свидетельствует о возникновении в ходе реакции дихлоркарбенов, образование которых происходит в результате взаимодействия α-карбаниона **2a** с хлороформом (**12**), приводящему к трихлорметильному карбаниону, расщепление которого дает дихлоркарбен.

Примечательно, что при проведении реакции в присутствии гепт-1-ена в избытке тетрахлорметана этот продукт отсутствует полностью, а при соотношении реагентов **2a** : **3** = 1 : 1 – образуется в следовых количествах. Это доказывает, что дихлоркарбен образуется исключительно из хлороформа, возникающего при течении реакции по анион-радикальному пути, а не в результате переноса электрофильного хлора с молекулы CCl_4 на α-карбанион.

В работе [8] было показано, что при взаимодействии натриевой соли монохлоруксусной кислоты с α-карбанионами ацилатов лития образуются дикарбоновые кислоты, что не исключает их образование в изученных условиях с участием возникающих в ходе реакции 2-хлоркарбоновых кислот.

По-видимому, в отличие от исследованных нами превращений α-карбанионов ацилатов лития с CCl_4 в нормальных условиях (20–25°C), при проведении реакции при −78 °C [1] нуклеофильное замещение атома хлора на остаток енолята ал-

килацилата не протекает, и эфиры дикарбоновых кислот не образуются.

Таким образом, полученные результаты достаточно хорошо согласуются с анион-радикальной схемой образования дикарбоновых и 2-хлоркарбоновых кислот в реакции тетрахлорметана с α-карбанионами ацилатов лития.

Изменяя соотношение реагентов, можно увеличить селективность образования дикарбоновых или 2-хлоркарбоновых кислот, что позволяет использовать данные превращения в препаративных целях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker AM-300 [300 (^{1}H), 75.47 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали $CDCl_3$–CF_3COOH. Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 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 скоростью10 град/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Взаимодействие карбоновых кислот с тетрахлорметаном. К раствору 0.02 моля LDA в 30 мл абсолютного ТГФ, охлажденному до 0–5°C в атмосфере аргона, прибавляли при перемешивании раствор 0.01 моля карбоновой кислоты (**1a–1c**) в 20 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 30–40 мин. Затем смесь охлаждали до 20–25°C. В реакционную смесь добавляли 0.01 моля (или 0.005, 0.4 моля) тетрахлорметана (**3**) в 20 мл абсолютного ТГФ и перемешивали 2 ч. Затем в реакционную смесь добавляли 30 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой до pH 1, продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 30 мл). Объединенные экстракты сушили Na_2SO_4. После удаления эфира получали смеси дикарбоновых (**8a–8c**) и 2-хлоркарбоновых (**10a−10c**) кислот соответственно.

Аналогично проводили опыты в присутствии гепт-1-ена, который добавляли в колбу вместе с тетрахлорметаном в эквимолярных количествах. По окончании реакции органические фазы анализировали методами ГЖХ и ХМС.

Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C для полученных соединений (**8a–8c**, **10a–10c**, **15**, **16**) соответствуют описанным в литературе [10, 12, 13].

Бутандиовая кислота (**8a**): т. пл. 188–189°C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.40 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 28.54 (CH_2), 179.63 (C=O). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 101 (15), 100 (49), 74 (69), 72 (18), 56 (36), 55 (95), 46 (10), 45 (100), 44 (41), 43 (15), 42 (13), 40 (15).

2,3-Диэтилбутандиовая кислота (**8b**): т. пл. 127–133°C.

мезо-2,3-Диэтилбутандиовая кислота. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.90 т (6H, CH_3), 1.52–1.70 м (2H, CH_2), 1.70–1.87 м (2H, CH_2), 2.63–2.70 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 11.09 (CH_3), 22.20 (CH_2), 46.79 (CH), 182.08 (C=O). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 128 (25), 101 (44), 100 (13), 99 (21), 88 (19), 87 (30), 84 (50), 83 (34), 73 (37), 70 (20), 69 (75), 57 (10), 56 (46), 55 (100), 53 (13), 45 (28), 44 (26), 43 (32), 42 (43), 41 (65), 40 (16).

(±)-2,3-Диэтилбутандиовая кислота. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.05 т (6H, CH_3), 1.87–1.90 м (4H, CH_2), 2.70–2.80 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 13.03 (CH_3), 22.36 (CH_2), 48.48 (CH), 182.88 (C=O). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 128 (20), 101 (14), 100 (10), 99 (26), 88 (35), 87 (53), 84 (28), 83 (34), 73 (65), 70 (33), 69 (100), 56 (36), 55 (88), 53 (12), 45 (28), 44 (39), 43 (29), 42 (37), 41 (58), 40 (23).

2,2,3,3-Тетраметилбутандиовая кислота (**8c**): т. пл. 170–171°C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.20 с (12H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 17.32 (CH_3), 48.50 (C), 179.36 (C=O). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 88 (100), 87(10), 84 (49), 83(25), 73 (52), 71(14), 70 (46), 69 (80), 59 (34), 57(10), 56(15), 55 (30), 45 (19), 44 (46), 43 (43), 42 (19), 41 (88), 40 (28).

Хлорэтановая кислота (**10a**): Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 4.17 с (2H, $ClCH_2$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 40.06 (1C, $ClCH_2$), 179.84 (1C, C=O). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн.}$, %): 96 (2) и 94 (6) $[M]^+$, 52 (32), 51 (15), 50 (100), 49 (42), 48 (8) 45 (38), 44 (24), 42 (16), 41 (7), 40 (12).

2-Хлорбутановая кислота (**10b**): Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.36 т (3H, CH_3), 1.78–2.19 м (2H, CH_2), 4.31 т (1H, CHCl). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 13.38 (C, CH_3), 28.24 (C, CH_2), 58.52 (C, CHCl), 175.77 (C, C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): 96 (17), 94 (54), 87 (11), 77 (11), 76 (14), 69 (10), 45 (51), 44 (24), 43 (11), 42 (41), 41 (100), 40 (29).

2-Хлор-2-метилпропановая кислота (**10c**): Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.80 с (6H, $2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 29.48 (2C, CH_3), 64.19 (1C, CCl), 177.88 (1C, C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): 87 (11), 79 (31), 78 (15), 77 (92), 76 (7), 59 (14), 45 (20), 44 (8), 43 (12), 42 (36), 41 (100), 40 (9).

1,1,1,3-Тетрахлороктан (**15**)**:** Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.8 т (3H, CH_3), 1.2–1.3 м (2H, CH_2), 1.33–1.44 м (2H, CH_2), 1.45–1.55 м (2H, CH_2), 1.7–1.9 м (2H, CH_2), 3.02 д.д (1H, CH_2CCl_3, *J* 15.56, 4.27), 3.17 д.д (1H, CH_2CCl_3, *J* 15.56, 5.8), 4.13–4.19 м (1H, CHCl). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 13.98 (1C, CH_3), 22.42 (1C, CH_2), 25.60 (1C, CH_2), 31.00 (1C, CH_2), 38.93 (1C, CH_2), 57.56 (1C, CH_2), 62.23 (1C, CHCl), 96.95 (1C, CCl_3). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): 143 (14), 122 (14), 118 (11), 109 (12), 107 (18), 97 (18), 86 (10), 83 (22), 82 (27), 69 (22), 67 (17), 57 (14), 56 (35), 55 (52), 53 (10), 44 (100), 43 (66), 42 (17), 41 (59), 40 (47).

1,1-Дихлор-2-пентилциклопропан (**16**): Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.91 т (3H, CH_3), 1.0–1.36 м (2H, CH_2), 1.25–1.61 м (2H, CH_2), 1.33–1.61 м (2H, CH_2), 1.41–1.51 м (2H, CH_2), 1.54–1.61 м (3H, CH_2, CH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м.д.: 13.97 (1C, CH_3), 22.51 (1C, CH_2), 26.73 (1C, CH_2), 28.23 (1C, CH_2), 30.30 (1C, CH_2), 30.88 (1C, CH), 31.43 (1C, CH_2), 61.68 (1C, CCl_2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): 109 (15), 102 (11), 69 (48), 67 (13), 56 (100), 55 (51), 53 (10), 51 (10), 43 (51), 42 (42), 41 (44), 39 (18).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.6451.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnold R.T., Kulenovic S.T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3687. Doi 10.1021/jo00413a010.
2. Russell G.A., Mudryk B., Jawdosiuk M., Wrobel Z. *J. Org. Chem*. **1982**, 47, 1879. Doi 10.1021/jo00349a012.
3. Kornblum, N. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1975**, *14*, 734.
4. Рахманкулов, Д.Л., Зорин В.В., Злотский С.С. *Хим. гетероцикл. соед.* **1986**. С. 867.
5. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В. *ЖОХ*. **2015**, *85*, 6, 914. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2015**, *85*, 6, 1382. Doi 10.1134/S1070363215060043.]
6. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. *ЖОХ*. **2016**, *86,* 11, 1826. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2016**, *86*, 11, 2469. Doi 10.1134/S1070363216110116.]
7. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. *ЖОХ*. **2017**, 87, 8, 1271. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2017**, *87*, 8. 1685. Doi 10.1134/S1070363217080072.]
8. Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2016**, *59*, 10, 19. [Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorin V.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. **2016**, *59*, 10. 19.]
9. Kharasch M.S., Jensen E.V., Urry W.H. *J. Am. Chem. Soc*. **1947**, *69*, 5. 1100–1105. Doi 10.1021/ja01197a035.
10. Makosza M., Wawrzyniewicz M. *Tetrahedron Letters*. **1969**, *10*, 4659. Doi 10.1016/S0040-4039(01)88775-X.
11. Загидуллин А.А., Зорин А.В., Зорин В.В. *ЖОХ*. **2016**. *86*. 10. 1659. [Zagidullin A.A., Zorin A.V., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2016**, *86*, 10, 2307. Doi 10.1134/S1070363216100108.]
12. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. *Баш. хим. ж*. **2014**, *21*, 2, 99. [Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V. *Bash. khim. zh*. **2014**, *21*, 99.]
13. Ransley D.L. *J. Org. Chem*. **1969**, *34*, 2618. Doi 10.1021/jo01261a028.

Intereaction of α-Carbanions of Lithium Acylates with Carbon Tetrachloride

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

Ufa State Petroleum Technological University, 450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. Kosmonavtov 1
**e-mail: chemist.518@mail.ru*

Received June 7, 2018
Revised June 26, 2018
Accepted July 13, 2018

The interaction of α-carbanions of lithium acylates obtained by metallation of ethanoic (butanoic or 2-methylpropanoic) acid with lithium diisopropylamide in tetrahydrofuran under argon atmosphere, with carbon tetrachloride under normal conditions (20–25°C) leads to the formation of butanedioic acid or its 2,3-diethyl-, 2,2,3,3-tetramethylsubstituted derivatives, as well as the corresponding 2-chlorocarboxylic acids and chloroform. An anion-radical scheme for the formation of dicarboxylic and 2-chlorocarboxylic acids is discussed.

Keywords: α-carbanions of lithium acylates; carbon tetrachloride; chloration; 2-chlorocarboxylic acids; dicarboxylic acids; electron transfer; metalation; oxidative coupling