

Ю. С. Блохина (асп.), Д. А. Ялашкин (магистрант), А. Т. Зайнашев (к. х. н., доц.),
А. В. Зорин (к. х. н., доц.), Л. Н. Зорина (к. х. н., доц.)*

СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКИХ 3-ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств,
*кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: z.albert.t@mail.ru

Yu. S. Blokhina, D. A. Yalashkin, A. T. Zaynashev, A. V. Zorin, L. N. Zorina

SYNTHESIS OF RACEMIC 3-HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS AND THEIR ESTERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: z.albert.t@mail.ru

При взаимодействии α -карбаниона ацетата лития, полученного металлизацией уксусной кислоты диизопропиламидом лития в атмосфере аргона в абсолютизированном ТГФ, с пропаналем (или октаналем, 4-хлорбензальдегидом) при нормальных условиях (20–25 °С) образуются рацемические 3-оксипентановая, 3-оксидекановая или 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановая кислоты с выходами 34–52 %. Рацемические этил- 3-оксипентаноат, этил 3-оксидеканоат и этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноат синтезировали путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил бромацетата в присутствии цинка, с пропаналем (или октаналем, 4-хлорбензальдегидом) при кипячении в абсолютизированном ТГФ в атмосфере аргона с выходами 67–92 %. Реакция Реформатского с образованием 3-окси-эфиров протекает эффективнее по сравнению с реакцией 1,2-присоединения α -карбаниона ацетата лития к альдегидам, приводящей к образованию 3-оксикарбоновых кислот.

Ключевые слова: альдегиды; α -карбанионы; металлизирование; 1,2-присоединение, рацемические 3-оксикислоты; рацемические 3-оксиэфиры; реактивы Реформатского; этил бромацетат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Каркас 3-гидроксилкарбонила является важным фармакофором и ценным синтоном противоопухолевых средств и ряда антибиотиков. Поэтому разработка эффективных методов синтеза 3-оксикарбоновых кислот и их производных является чрезвычайно актуальной задачей¹.

Interaction of lithium acetate α -carbanion obtained by metallation of acetic acid with lithium diisopropylamide in an argon atmosphere in absolute THF with propanal (or octanal, 4-chlorobenzaldehyde) under normal conditions (20–25 °C), leads to racemic 3-hydroxypentanoic, 3-hydroxydecanoic or 3-(4-chlorophenyl)-3-hydroxypropanoic acid in 34–52 % yields. Racemic ethyl 3-hydroxypentanoate, ethyl 3-hydroxydecanoate, and ethyl 3-(4-chlorophenyl)-3-hydroxypropanoate were synthesized in reaction of ethyl 2-bromozinc acetate obtained from ethyl bromoacetate in the presence of zinc with propanal (or octanal, 4-chlorobenzaldehyde) at refluxing in absolute THF in an argon atmosphere with yields of 67–92 %. The Reformatsky reaction with the formation of 3-hydroxyesters proceeds more efficiently than the 1,2-addition reaction of lithium acetate α -carbanion to aldehydes that leads to the formation of 3-hydroxycarboxylic acids.

Key words: 1,2-addition; aldehydes; α -carbanions; metallation; racemic 3-hydroxy acids; racemic 3-hydroxyesters; Reformatsky's reagents; ethyl bromoacetate.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia.

Ранее нами получены 2,2-диметил-², 2-алкил-³ и 3-фенилзамещенные эфиры 3-оксокарбоновых кислот⁴ и осуществлено их последующее восстановление борогидридом натрия с образованием рацемических 3-оксиэфиров, которые могут быть использованы в качестве образцов для идентификации методом энантиоселективной газо-

Дата поступления 01.09.22

жидкостной хроматографии энантимеров, полученных при стереонаправленном биовосстановлении 3-оксоэфиров.

В данной работе для получения других рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров использовались реакции присоединения α -карбанионов к различным альдегидам.

Двойное депротонирование карбоновых кислот диалкиламидами лития является распространенным методом получения α -карбанионов ацилатов лития^{5,6}. Генерируемые таким образом α -карбанионы ацилатов лития при вовлечении в реакции 1,2-присоединения к альдегидам или кетонам используются в синтезе 3-оксикарбоновых кислот⁷.

Классическая реакция Реформатского является наиболее эффективной стратегией построения 3-оксикарбонильных соединений⁸. Она является эффективным синтетическим методом построения C–C-связи, который нашел широкое применение в органическом синтезе⁹.

На первом этапе в реакции 1,2-присоединения α -карбаниона ацетата лития к альдегидам по методике⁷ нами был синтезирован ряд рацемических 3-оксикарбоновых кислот с использованием альдегидов различного строения.

Установлено, что взаимодействие α -карбаниона ацетата лития, полученного металлизированием уксусной кислоты **1** диизопропиламидом лития (LDA) в атмосфере аргона в абсолютизированном тетрагидрофуране (ТГФ), с пропаналем **2a**, октаналем **2b** или 4-хлорбензальдегидом **2c** при нормальных условиях (20–25 °С) в течение 24 ч при мольном соотношении реагентов (**1**):(LDA):(2) = 1:2:1 приводит к образованию 3-оксипентановой (**3a**), 3-оксидекановой (**3b**) или 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановой (**3c**) кислот с выходами 34–52 % (табл. 1).

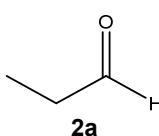
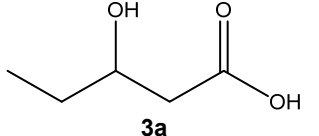
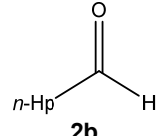
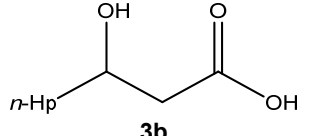
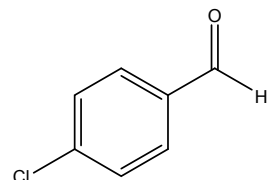
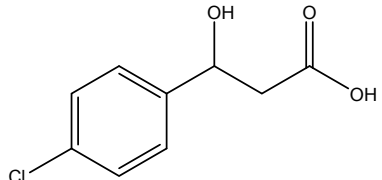
3-Оксикарбоновые кислоты **3a-c** были выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

С наибольшим выходом образуется 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановая (**3c**), а с наименьшим – 3-оксипентановая кислота (**3a**) (табл. 1).

Получение этиловых эфиров рацемических 3-оксикарбоновых кислот осуществляли, используя реакцию Реформатского¹⁰, взаимодействием α -галогенированных сложных эфиров с альдегидами в присутствии цинка (схема 1).

Таблица 1

Выходы 3-оксикислот 3a-c в реакции* 1,2-присоединения альдегидов (2a-c) к α -карбаниону ацилата лития (1)

Альдегид	Продукт реакции	Выход от теоретического, %
 2a	 3a	34
 2b	 3b	40
 2c	 3c	52

* $t = 20-25^\circ\text{C}$; растворитель – ТГФ; инертная атмосфера (Ar); $\tau = 24$ ч; мольное соотношение (**1**):(LDA):(2) = 1:2:1.

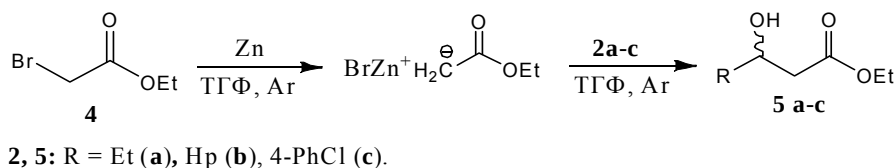


Схема 1

Синтез рацемических этил 3-оксипентаноата (**5a**), этил 3-оксидеканоата (**5b**) и этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноата (**5c**) осуществляли по методике ¹¹ путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил бром-ацетата **4** в присутствии цинка, с пропаналем (**2a**) [или октаналем (**2b**), 4-хлорбензальдегидом (**2c**)] при кипячении с обратным холодильником в абсолютизированном ТГФ в инертной атмосфере (аргон) при мольном соотношении реагентов (**2**):(**4**) = 1:1 (табл. 2).

Эфиры 3-оксикарбоновых кислот **5a-c** были выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и ХМС.

Из анализа величин выходов продуктов реакции этил бром-ацетата **4** с альдегидами **2a-c** (табл. 2) следует, что в ряду алифатических альдегидов с наибольшим выходом образуется этил 3-оксипентаноат (**5a**), а с наименьшим – этил 3-оксидеканоат (**5b**).

Таким образом, осуществлен синтез рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров для их дальнейшего кинетического разделения на индивидуальные энантиомеры, причем реакция Реформатского с образованием 3-оксиэфиров протекает эффективнее по сравнению с реакцией 1,2-присоединения α-карбаниона ацетата лития к альдегидам, приводящей к образованию 3-оксикарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

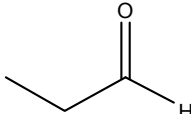
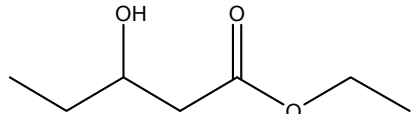
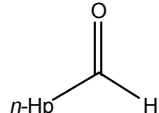
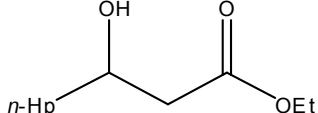
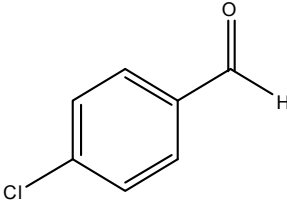
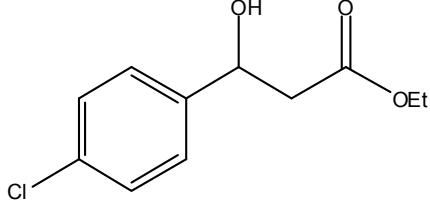
Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на приборе Bruker AM-500 (рабочая частота 500.13 и 125.76 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 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 300 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Методика синтеза 3-оксикарбоновых кислот.

В трехгорую колбу со свежеперегранным ТГФ, снабженную термометром, магнитной мешалкой и системой подачи инертного газа (Ar), добавляли 0.01 моль диизопропиламина. Смесь охлаждали до 0 °С и прикапывали 0.01 моль 2.0 М раствора *n*-BuLi в циклогексане. Содержимое колбы перемешивали в течение 25 мин при 0 °С. К полученному раствору LDA добавляли по каплям при перемешивании 0.005 моль уксусной кислоты **1**. Смесь нагревали до 30–35 °С и перемешивали 35 мин. Затем реакционную смесь охлаждали до 0 °С и добавляли 0.005 моль альдегида **2a-c**. Реакционную массу перемешивали 24 ч при комнатной температуре (20–25 °С). Далее к смеси приливали 30–40 мл дистиллированной воды, водный

Таблица 2

Выходы этиловых эфиров 3-оксикислот **5a-c при взаимодействии* этил бром-ацетата **4** с альдегидами **2a-c**.**

Альдегид	Продукт реакции	Выход от теоретического, %
 2a	 5a	92
 2b	 5b	67
 2c	 5c	76

* Кипячение; растворитель – ТГФ; инертная атмосфера (Ar), τ = 3 ч; мольное соотношение (**2**):(**4**) = 1:1.

слой подкисляли слабым раствором HCl до pH 1.0 и дважды экстрагировали порциями по 25–30 мл диэтилового эфира. Объединенные эфирные экстракты концентрировали на роторно-пленочном испарителе. В результате получали продукты **3a-c** в виде вязкой желтовато-коричневой жидкости, которые анализировали методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), ХМС, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

3-Оксипентаноат (3a). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,96 т (3H, CH_3 , J 5.0 Гц), 1,47-1,63 м (2H, CH_2), 2,41-2,61 м (2H, CH_2), 3,95-4,01 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,69 (1C, CH_3), 29,26 (1C, CH_2), 40,65 (1C, CH_2), 69,45 (1C, CHOH), 177,19 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 89 (66), 71 (100), 60 (26), 59 (43), 57(19), 55(10), 45 (13), 43 (77), 42 (22), 41 (19).

3-Оксидеканоат (3b). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 1,22-1,37 м (8H, CH_2), 1,22-1,60 м (2H, CH_2), 1,40-1,66 м (2H, CH_2), 2,44-2,60 м (2H, CH_2), 4,01-4,07 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14,06 (1C, CH_3), 22,63 (1C, CH_2), 25,44 (1C, CH_2), 29,20 (1C, CH_2), 29,42 (1C, CH_2), 31,78 (1C, CH_2), 36,46 (1C, CH_2), 41,10 (1C, CH_2), 68,09 (1C, CHOH), 175,43 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 98 (15), 89 (100), 71 (14), 69 (34), 57 (91), 56 (21), 55 (36), 43 (71), 42 (15), 41 (53).

3-(4-Хлорфенил)-3-оксипропаноат (3c). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 2,49-2,60 м (2H, CH_2), 4,90-4,97 м (1H, CH), 7,32-7,42 м (2H, CH_{Ar}), 7,54-7,60 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 39,95 (1C, CH_2), 69,25 (1C, CHOH), 129,49 (2C, 2CH), 130,39 (2C, 2CH), 134,22 (1C, CCl_{Ar}), 140,39 (1C, CH_{Ar}), 172,51 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 158 (21), 156 (63), 141 (33), 139 (100), 113 (16), 111 (50), 75 (38), 74 (17), 51 (13), 50 (27).

Методика синтеза этиловых эфиров 3-оксикарбоновых кислот

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и системой подачи аргона, добавляли 25 мл абсолютизированного ТГФ и 0,023 моль цинка (пыль), а так-

же смесь 0,0108 моль этилбромацетата (**4**) и 0,0072 моль альдегида (**2a-c**). Для иницирования реакции вносили кристаллик иода. Смесь нагревали при 65 °С. Через 1 ч реакцию останавливали. После охлаждения и промывки реакционной смеси 25 мл дистиллированной воды, 20 мл слабокислым раствором HCl, экстракции этилацетатом (2×25 мл) и упаривания при пониженном давлении получали жидкие продукты **5b-c**, которые анализировали методами ГЖХ, ХМС, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

Этил 3-оксипентаноат (5a). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,97 т (3H, CH_3 , J 5.0 Гц), 1,28 т (3H, CH_3), 1,49-1,69 м (2H, CH_2), 2,37-2,55 м (2H, CH_2), 3,89-3,99 м (1H, CH), 4,12-4,18 к (2H, OCH_2 , J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,82 (1C, CH_3), 14,19 (1C, CH_3), 29,40 (1C, CH_2), 40,90 (1C, CH_2), 60,68 (1C, OCH_2), 69,39 (1C, CHOH), 173,15 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 117 (80), 89 (42), 88 (29), 71 (92), 60 (36), 59 (45), 57 (26), 45 (23), 43 (100), 42 (27).

Этил 3-оксидеканоат (5b). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,78 т (3H, CH_3), 0,96 т (3H, CH_3), 1,20-1,70 м (12H, CH_2), 2,24-2,57 м (2H, CH_2), 3,94-4,06 м (1H, CH), 4,15 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,69 (1C, CH_3), 14,06 (1C, CH_3), 22,50 (1C, CH_2), 25,31 (1C, CH_2), 29,07 (1C, CH_2), 29,29 (1C, CH_2), 31,65 (1C, CH_2), 36,33 (1C, CH_2), 40,97 (1C, CH_2), 60,55 (1C, OCH_2), 67,96 (1C, CHOH), 175,30 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 98 (15), 89 (100), 71 (14), 69 (34), 57 (91), 56 (21), 55 (36), 43 (71), 42 (15), 41 (53).

Этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноат (5c). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 1,23 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2,64-2,76 м (2H, CH_2), 4,17 к (2H, OCH_2 , J 7.1 Гц), 5,06-5,14 м (1H, CH), 7,21-7,35 м (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14,13 (1C, CH_3), 43,20 (1C, CH_2), 61,01 (1C, OCH_2), 69,64 (1C, CHOH), 127,09 (2C, 2 CH_{Ar}), 128,68 (2C, 2 CH_{Ar}), 133,47 (1C, CCl_{Ar}), 141,02 (1C, CH_{Ar}), 172,26 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 228 (16), 143 (27), 141 (100), 139 (59), 113 (26), 88 (53), 77 (75), 61 (15), 60 (26), 43 (19).

Литература

1. Paterson I., Chen D. Y.-K., Coster, M. J., Acena J. L., Bach nJ., Gibson K. R. L. E., Oballa R. M., Trieselmann T., Wallace D. J., Hodgson A. P., Norcross R. D. Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Altohyrtin A/Spongistatin 1 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V.40. – Pp. 4055-4060.
2. Тлямова И. Р., Зайнашев А. Т. Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических α,α -диметилзамещенных эфиров β -оксикарбоновых кислот // *Баш. хим. ж.* – 2018. – Т. 25, №1. – С.83-89.

References

1. Paterson I., Chen D. Y.-K., Coster M. J., Ace?a J. L., Bach, nJ., Gibson K. R., L. E. Oballa R. M., Trieselmann T., Wallace D. J. Hodgson, A. P.; Norcross, R. D. [Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Altohyrtin A/Spongistatin 1] *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, pp. 4055-4060.
2. Tlyamova I. R., Zajnashev A. T. Zorin A. V., Zorina L. N. *Sintez ratsemicheskikh α,α -dimetilzameshennykh ehfirov β -oksikarbonovykh kislot* [Synthesis of racemic α , α -dimethyl-substituted esters of β -hydroxycar-

3. Горбатов П. Д., Аздерханова Г. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-окси-3-фенилпропаноата // Баш. хим. ж. – 2019. – Т. 26, №1. – С.23-28.
4. Нуриев Р. И., Блохина Ю. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-оксигексаноата // Баш. хим. ж. – 2021. – Т. 28, № 1. – С.16-21.
5. Уэйкфилд Б.Н. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. – М.: Мир, 1991. – 184 с.
6. А. Р. Чанышева, А. В. Зорин, В. С. Климаков, Л. В. Спирихин, В. В. Зорин Нуклеофильное замещение и окислительное сочетание в реакции металлированного ацетата лития с 1, 2-дибромэтаном // Баш. хим. ж. – 2009. – Т.16, №2. – С.165-166.
7. Moersch G. W., Burkett A. R. A. The Synthesis of β -Hydroxy Acids Using α -Lithiated Carboxylic Acid Salts // The Journal of Org. Chem. – 1971. – V.36, №8. – Pp.1149-1151.
8. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V.42. – Pp.937-949.
9. Yun J.-J., Zhi M.-L., Shi W.-X., Chu X.-Q., Shen Z.-L., Loh T.-P. Indium(III)-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of α,β -Unsaturated Ketones in Aqueous Media // Adv. Synth. Catal. – 2018. – V.360. – P.2632.
10. Liu X.-Y., Li X.-R., Zhang C., Chu X.-Q., Rao W., Loh T.-P., & Shen Z.-L. Iron(0)-Mediated Reformatsky Reaction for the Synthesis of β -Hydroxyl Carbonyl Compounds // Organic Letters. – 2019. – V.21, №15. – Pp.5873-5878.
11. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементорганической химии (цинк, кадмий). – М.: Наука, 1964. – 464 с.
3. Gorbato P.D., Azderkhanova G.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksi-3-fenilpropanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted esters ethyl 3-hydroxy-3-phenylpropanoate] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.23-28.
4. Nuriev R.I., Blokhina Iu.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksigeksanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted ethyl 3-hydroxyhexanoate] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.16-21.
5. Wakefield B. J. [Organolithium Methods]. Publ. by Academic Press, UK, 1988, 189 p.
6. Chanysheva A. R., Zorin A. V., Klimakov V. S., Spirikhin L. V., Zorin V. V. *Nukleofil'noe zameshchenie i oksitel'noe sochetanie v reaktsii metallirovannogo atsetata litiya s 1, 2-dibrometanom* [Nucleophilic substitution and oxidative coupling in reaction of metallated lithium salt of acetic acid with 1,2-dibromoethane] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.2, pp.165-166.
7. Moersch G. W., Burkett A. R. A. [The Synthesis of β -Hydroxy Acids Using α -Lithiated Carboxylic Acid Salts]. *The Journal of Org. Chem.*, 1971, vol. 36, no.8, pp.1149-1151.
8. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. [Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction]. *Chem. Soc. Rev.* 2013, vol.42. pp.937-949.
9. Yun J.-J., Zhi M.-L., Shi W.-X., Chu X.-Q., Shen Z.-L., Loh T.-P. [Indium(III)-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of α,β -Unsaturated Ketones in Aqueous Media]. *Adv. Synth. Catal.*, 2018, vol.360, p.2632.
10. Liu X.-Y., Li X.-R., Zhang C., Chu X.-Q., Rao W., Loh T.-P., & Shen Z.-L. [Iron(0)-Mediated Reformatsky Reaction for the Synthesis of β -Hydroxyl Carbonyl Compounds]. *Organic Letters*, 2019, vol.21, pp.5873-5878.
11. Nesmeyanov A. N., Kocheshkov K. A. *Metody elementoorganicheskoy khimii (tsink, kadmiy)* [Methods of organoelement chemistry (zinc, cadmium)]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 464 p.