

СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3,4-ДИГИДРОКСИ-6-ОКСО-2,4-АЛКАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

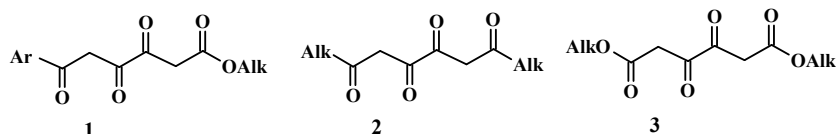
В.А. Тарасова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых

Конденсацией метилацетата с диметилксалатом и алкилметилкетонами получены метиловые эфиры 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот. Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений на основании данных ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. Установлено, что эти соединения в твердом состоянии и в растворах неполярных растворителей существуют в форме диенольных бис-ОН-хелатных таутомеров.

Ключевые слова: тетракарбонильные соединения, двухстадийная конденсация, 1,3,4,6-тетракетоны, кетипинаты, трикетозэфиры, метиловые эфиры 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот.

Введение

1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения (ТКС) являются доступными, устойчивыми и реакционноспособными оксосистемами, которые успешно применяются в органическом синтезе для получения различных биологически активных соединений. Наличие нескольких реакционных центров в молекуле ТКС определяет их синтетические возможности, которые проявляются в реакциях с нуклеофильными реагентами, приводящих к линейным и кольчатым оксо- и азо-производным [1–7]. Эфиры 6-арил-3,4,6-триоксогексановых кислот (**1**, схема 1), представляющие переходное звено от 1,3,4,6-тетракетонов (**2**) [8–11] к эфирам 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты (**3**) [12–15], известны по единичным примерам, а способы их получения довольно трудоёмки [16, 17].



Ar = Ph, 4-MeOPh, Alk = Me, Et, Pr и др.

Схема 1. Структуры известных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (1-3)

Нами впервые разработан способ получения эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (**4**) по реакции сложноэфирной конденсации.

Основная часть

В результате конденсации метилацетата с диметилксалатом и различными алкилметилкетонами нами выделены метил-3,4-дигидрокси-6-оксогепта-2,4-диеноат (**4a**), метил-3,4-дигидрокси-6-оксоокта-2,4-диеноат (**4b**) и метил-3,4-дигидрокси-6-оксонона-2,4-диеноат (**4c**, схема 2). Реакцию метилацетата с диметилксалатом и метилатом натрия проводили в соотношении 1:1:1 в среде тетрагидрофурана без выделения промежуточно образующихся соединений, далее в реакционную систему добавляли эквимольное количество метилата натрия и соответствующего метилалкилкетона. Соединения (**4a–c**) выделяли последующим подкислением реакционной массы.

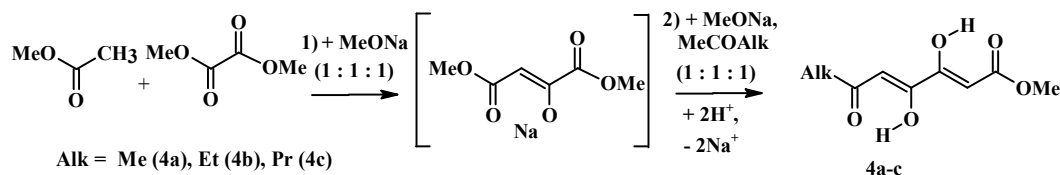
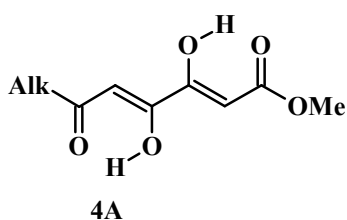


Схема 2. Синтез метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (4a–c)

К недостаткам предложенного нами способа можно отнести незначительные выходы соединений (4a–c), что объясняется протеканием конкурирующих реакций в процессе синтеза. На первой стадии, кроме промежуточно образующегося щавелевоуксусного эфира, в реакционной системе образуется также метиловый эфир 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты (3), а на второй стадии кроме соединений (4a–c) образуются симметричные тетракетоны (2), что значительно затрудняет выделение целевых продуктов. Для более эффективного разделения смеси продуктов предполагается использовать препаративные хроматографические методы, однако принципиально изменить направление сравнимых по скорости конкурирующих реакций, протекающих в одной реакционной системе, на данный момент не представляется возможным. Присутствие в продуктах реакции соединений (2, 3) подтверждается данными ТСХ и ХМС.

Соединения (4a–c) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, не растворимые в воде и хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Строение синте-



Alk = Me (4a), Et (4b), Pr (4c)

Схема 3. Строение метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (4a–c)

зированных соединений установлено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, согласно которым соединения (4a–c) как в твердом состоянии, так и в растворах неполярных растворителей (CDCl_3) существуют в бис-хелатной диенольной форме 4A (схема 3), также как и их структурные аналоги – кетипинаты (3) и 1,3,4,6-тетракетоны (2) [9, 10, 12, 13].

Так, в ИК-спектрах соединений (4a–c), записанных в пасте вазелинового масла, имеется слабая, сравнительно низкочастотная полоса валентных колебаний гидроксильных групп при $3230\text{--}3287\text{ см}^{-1}$, а также интенсивные уширенные сигналы поглощения при 1573--

1580 см^{-1} , соответствующие характеристическим валентным колебаниям карбонильных групп, сопряженных с двойными связями в бис-ОН-хелате. Для сравнения отметим, что соответствующие полосы поглощения 1,6-диалкилзамещенных 1,3,4,6-тетраонов (2) находятся в достаточно близкой области – при $3200\text{--}3253\text{ см}^{-1}$ (ОН) и $1556\text{--}1607\text{ см}^{-1}$ (C=O) [8, 9], а поглощение диметилкетипината (3, OAlk = OMe) – при 3297 см^{-1} (ОН) и 1650 см^{-1} (C=O) соответственно [12, 13].

Спектры ЯМР ^1H , снятые в растворе дейтерохлороформа, характеризуются одинаковым значением химического сдвига метоксигруппы сложноэфирного фрагмента (δ 3,80 м.д.) у всех трех соединений (4a–c), вне зависимости от характера алкильного заместителя. Данные сигналы находятся в области слабого поля и достаточно близки значению сигнала метоксигруппы сложноэфирного аналога (3, δ 3,55 м.д.) [12, 14, 15]. Химические сдвиги сигналов двух C(2,5)H метиновых протонов соединений (4a–c) находятся в слабом поле (при δ 5,95–6,34 м.д.), что подтверждает 3Z,5Z-конфигурацию молекулы. В то же время эти протоны не являются попарно эквивалентными (C(2)H δ 5,95–6,25 м.д. и C(5)H δ 6,25–6,34 м.д.), что обусловлено различным магнитным окружением и свидетельствует об ассиметричном строении молекулы. Отметим, что сигналы C(2,5)H метиновых протонов 1,3,4,6-тетракетонов (2, Alk = Me, Et, Pr, δ 6,34–6,34 м.д.) и диметилкетипината (3, δ 5,87 м.д.) являются попарно эквивалентными и наблюдаются в ЯМР ^1H спектрах в виде синглетов, подтверждая центральносимметричное строение молекул [8, 11, 12]. Аналогичным образом сказывается различие в магнитном окружении и на положении сигналов двух енольных гидроксильных групп, разделенных значительным интервалом химического сдвига (C(3)ОН при δ 11,62–11,63 м.д. и C(4)ОН при δ 14,65–14,77 м.д.), что также подтверждает ассиметричное строение молекул соединений (4a–c) [8, 11, 12].

Заключение

Разработанный нами способ синтеза соединений (4) открывает широкие возможности для получения новых производных 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот, а также их (оксо)азо-аналогов. Соединения (4) сочетают в себе особенности строения соединений (2, 3) и вероятно будут обладать свойствами, не характерными для соединений (2, 3) по отдельности, что может приводить к новым типам потенциально полезных структур (в том числе и биологически активных), определяя актуальность развития данного направления.

Экспериментальная химическая часть

ИК спектры соединений (4) записаны на спектрофотометре Spectrum Two Perkin Elmer в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3) соединений (4) получены

на приборе MERCURYplus-300 (300,05 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность полученных веществ подтверждена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан – ацетон 3:1, проявление парами иода.

Методика синтеза соединений 4. В круглодонную колбу на 250 мл добавляют 50 мл предварительно перегнанного над натрием метанола, прибавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют. К сухому остатку образовавшегося метилата натрия при охлаждении и перемешивании добавляют смесь 50 мл тетрагидрофурана, 4,0 мл (50 ммоль) метилацетата, 5,9 г (50 ммоль) диметилосалата и кипятят 30–40 минут. В другую круглодонную колбу на 250 мл добавляют 50 мл метанола, прибавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют и к сухому остатку метилата натрия добавляют 50 мл тетрагидрофурана. Затем при охлаждении и перемешивании прибавляют реакционную массу, образовавшуюся в первой колбе, и 3,7 мл (50 ммоль) ацетона (для синтеза соединения **4а**), или 4,5 мл (50 ммоль) 2-бутанона (для синтеза соединения **4б**), или 5,3 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **4с**) и далее кипятят 1 час. Растворитель выпаривают, к остатку при перемешивании добавляют 100 мл охлажденной 15 % соляной кислоты, выпавший осадок соединений (**4**) промывают холодной водой, отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из этанола или этилацетата.

Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксогепта-2,4-диеноат (4а). Выход 0,25 г (11 %), т. пл. 98–100°C. ИК-спектр: 3287 ($OH_{\text{хелат}}$), 3123 (CH), 2923 $\nu_{\text{ас}}$ (CH_3), 2853 ν_s (CH_3), 2742 ν_s (CH_2), 1573 шир. ($C(1,6)=O_{\text{хелат}}$), 1454 $\delta_{\text{ас}}$ (CH_3), 1362 δ_s (CH_3), 1193, 1089 ν ($=C-OH$), 1022, 986, 943, 920, 848, 819 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2,24 с (3H, $\underline{CH_3CO}$), 3,80 с ($O\underline{CH_3}$), 6,25 с (C(4)H), 6,34 с (C(5)H), 11,62 с (C(3)OH), 14,73 уш.с (C(4)OH).

Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксоокта-2,4-диеноат (4б). Выход 0,29 г (13 %), т. пл. 76–78°C. ИК-спектр: 3264 ($OH_{\text{хелат}}$), 3120 (CH), 2925 $\nu_{\text{ас}}$ (CH_3), 2854 ν_s (CH_3), 2743 ν_s (CH_2), 1578 шир. ($C(1,6)=O_{\text{хелат}}$), 1453 $\delta_{\text{ас}}$ (CH_3), 1376 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1359 δ_s (CH_3), 1285 $\delta_{\text{вверные}}$ (CH_2), 1076 ν ($=C-OH$), 1040, 980, 954, 911, 863, 813 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1,16 т (3H, $\underline{CH_3CH_2CO}$, J 7,8 Гц), 2,52 кв (2H, CH_2 , J 7,8 Гц), 3,80 с ($O\underline{CH_3}$), 5,95 с (C(4)H), 6,26 с (C(5)H), 11,63 с (C(3)OH), 14,65 уш.с (C(4)OH).

Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксонона-2,4-диеноат (4с). Выход 0,16 г (7 %), т. пл. 67–68°C. ИК-спектр: 3230 ($OH_{\text{хелат}}$), 3112 (CH), 2923 $\nu_{\text{ас}}$ (CH_3), 2853 ν_s (CH_3), 2726 ν_s (CH_2), 1580 шир. ($C(1,6)=O_{\text{хелат}}$), 1454 $\delta_{\text{ас}}$ (CH_3), 1378 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1364 δ_s (CH_3), 1290 $\delta_{\text{вверные}}$ (CH_2), 1145, 1082 ν ($=C-OH$), 1039, 1021, 942, 906, 879, 840, 817 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0,92 т (3H, $\underline{CH_3CH_2CH_2CO}$, J 7,8 Гц), 1,68 м (2H, CH_2), 2,45 т (2H, CH_2 , J 7,5 Гц), 3,80 (3H, $O\underline{CH_3}$), 5,95 с (C(4)H), 6,25 с (C(5)H), 11,63 с (C(3)OH), 14,77 уш.с (C(4)OH).

Литература

1. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. 3. Синтез, особенности строения и противомикробная активность 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов / Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, О.А. Софьина и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1999. – № 11. – С. 1466–1475.

2. Козьминых, Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений / Е.Н. Козьминых, В.И. Гончаров, В.О. Козьминых // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 18–24.

3. Синтез 2,2'-(2-оксоимидазолидин-4,5-диилиден)диацетатов / П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, И.Н. Ноздрин, Е.Н. Козьминых // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 8 (518). – С. 1262–1264.

4. Муковоз, П.П. Новый простой метод получения 2,2'-(2Н-1,4-бензоксазин-2,3-диилиден)диацетатов / П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, О.Н. Дворская // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 23–24.

5. Простой одnoreакторный синтез 2,2-хиноксалин-2,3-диилдиацетатов / П.П. Муковоз, О.Г. Карманова, Е.Н. Козьминых, В.О. Козьминых // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 12–15.

6. Синтез и строение 2,3-бис-(2-оксоалкилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов / О.Г. Карманова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, Е.Н. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 3. – С. 3–7.

7. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения IV.* Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов с гидразином и арилгидразинами / Т.М. Широнова, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых и др. // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, № 10. – С. 1555–1563.

8. Синтез и структурное разнообразие 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов / О.Г. Карманова, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых, В.О. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 13–16.

9. Современные достижения в области синтеза и изучения строения 1,3,4,6-тетракарбонильных систем и их ближайших аналогов / О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 3. – С. 109–114.

10. Structural diversity of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, their analogues and nitrogen containing derivatives (review) / O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.N. Kozminykh // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24. – С. 39–45.

11. Синтез, особенности строения и таутомерия 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов / Е.А. Кириллова, П.П. Муковоз, А.Н. Виноградов и др // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 4. – С. 18–22.

12. Муковоз, П.П. Синтез и особенности строения эфиров 3,4-дигидрокси-1,6-гександиовой кислоты / П.П. Муковоз, О.Н. Дворская, В.О. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 96–100.

13. Козьминых, В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 9. Диэтилкетипинат: синтез, особенности строения и взаимодействие с 1,2-диаминобензолом / В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.А. Кириллова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 5. – С. 155–166.

14. Stachel, H.-D. Die Struktur der Ketipinsäure und ihrer Derivate / H.-D. Stachel // Liebigs Annalen der Chemie. – 1965. – Bd 689. – S. 118–126. – Chemical Abstracts. – 1966. – Vol. 64. – № 5.

15. Stachel, H.-D. Über γ -Alkyldientetronsäuren. 2. Mitt. / H.-D. Stachel // Archiv der Pharmazie. – 1965. – Bd 298. – № 7. – S. 447–453.

16. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XXXV. Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандиононов с ацетальями кетена. Синтез, строение и реакции гетероциклизации алкилор.эфиров 5-арил-2-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидрофуран-2-илуксусных кислот / С.Н. Шуров, Л.И. Ливанцева, Е.Ю. Павлова и др. // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29, № 11. – С. 2275–2289.

17. Синтез и биологическая активность 2-замещённых 5-арил-2,3-дигидро-3-фуранононов / В.О. Козьминых, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 35–38.

Тарасова Виктория Алексеевна – аспирант кафедры химии, Оренбургский государственный университет, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13. E-mail: rianna@bk.ru

Муковоз Петр Петрович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза, Уральское отделение, Российская академия наук (ИКВС УрО РАН), 460000, г. Оренбург, ул. Пионерская, 11. E-mail: mpp27@mail.ru

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, Пермский государственный педагогический университет (ПГПУ), 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24. E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Поступила в редакцию 12 февраля 2014 г.

SYNTHESIS OF METHYL 3,4-DIHYDROXY-6-OXO-2,4-ALKADIENOATES

V.A. Tarasova, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation, rianna@bk.ru

P.P. Mukovoz, Institute of cellular and intracellular symbiosis, Orenburg, Russian Federation, mpp27@mail.ru

V.O. Kozminykh, Perm State Pedagogical University, Perm, Russian Federation, kvoncstu@yahoo.com

Methyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoates are produced by the condensation reaction of methyl acetate, dimethyl oxalate and alkyl methyl ketones. The structure peculiarities of the synthesized compounds are discussed on the basis of IR and NMR ¹H spectroscopy data. It has been discovered that these compounds in the solid state and in nonpolar solvents exist as dienol *bis-OH*-chelate tautomers.

Keywords: tetracarbonyl compounds, two-step condensation, 1,3,4,6-tetraketones, ketipinates, trioxo ethers, methyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoates.

References

1. Igidov N.M., Koz'minyh E.N., Sof'ina O.A., Shironina T.M., Koz'minyh V.O. [1,3,4,6-Tetracarbonyl compounds. 3. Synthesis, structure peculiarities and antimicrobial activity of 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Khimiya geterotsiklicheskih soedineniy [Chemistry of heterocyclic compounds]*, 1999, № 11, pp. 1466–1475. (in Russ.)
2. Koz'minyh E.N., Goncharov V.I., Koz'minyh V.O. [1,3,4,6-Tetracarbonyl systems. Message 8. Synthesis and antimicrobial activity of 2(5)-halogen 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds] *Himikofarmatsevticheskiy zhurnal [Chemical-pharmaceutical journal]*, 2008, V. 42, № 9, pp. 18–24. (in Russ.)
3. Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Nozdryn I.N., Koz'minyh E.N. [Synthesis of 2,2'-(2-oxoimidazolidin-4,5-diiliden)diacetates]. *Himiya geterotsiklicheskih soedineniy [Chemistry of heterocyclic compounds]*, 2010, № 8 (518), pp. 1262–1264. (in Russ.)
4. Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Dvorskaya O.N. [A new simple method of obtaining 2,2'-(2H-1,4-benzoxazine-2,3-diiliden) diacetates]. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal [Bashkir chemical journal]*, 2010, V. 17, № pp. 23–24. (in Russ.)
5. Mukovoz P.P., Karmanova O.G., Koz'minyh E.N., Koz'minyh V.O. [A simple one-pot synthesis of 2,2-hynoxaline-2,3-diildiacetates]. *[Bashkir chemical journal]*, 2012, V. 19, № 2, pp. 12–15. (in Russ.)
6. Karmanova O.G., Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Koz'minyh E.N. [Synthesis and structure of 2,3-bis-(2-oxoalkyliden)-1,2,3,4-tetrahydrohynoxalines]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2013, V. 56, № 3, pp. 3–7. (in Russ.)
7. Shironina T.M., Igidov N.M., Kozminykh E.N., Konshina L.O., Kasatkina Y.S., Kozminykh V.O. [1,3,4,6-tetracarbonyl compounds IV.* Interaction of 3,4 dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones with hydrazine and arylhydrazines]. *Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of organic chemistry]*, 2001, V. 37, № 10, pp. 1555–1563. (in Russ.)
8. Karmanova O.G., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N., Koz'minyh V.O. [Synthesis and structural diversity of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2013, V. 56, № 1, pp. 13–16. (in Russ.)

9. Karmanova O.G., Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N. [Modern achievements in the field of synthesis and structure study of 1,3,4,6-tetracarbonyl systems and their closest analogues]. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal [Bashkir chemical journal]*, 2012, V. 19. № 3, pp. 109–114. (in Russ.)
10. Karmanova O.G., Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N. [Structural diversity of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, their analogues and nitrogen containing derivatives (review)]. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2012, V. 9, № 24, pp. 39–45. (in Russ.)
11. Kirillova E.A., Mukovoz P.P., Vinogradov A.N., Koz'minyh V.O., Dvorskaya V.O. [Synthesis, structure peculiarities and tautomerism of 1,6-disubstituted 3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2011, V. 54, № 4, pp. 18–22. (in Russ.)
12. Mukovoz P.P., Dvorskaya V.O., Koz'minyh V.O. [Synthesis and structural features of esters 3,4-dihydroxy-1,6-hexanedion acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2011, V. 54, № 5, pp. 96–100. (in Russ.)
13. Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Kirillova E.A. [1,3,4,6-tetracarbonyl systems. Message 9. Diethylketipinat: synthesis, structure peculiarities and interaction with 1,2-diaminobenzene]. *Vestnik orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta [Herald of the Orenburg State University]*, 2009, № 5, pp. 155–166. (in Russ.)
14. Stachel H.-D. Die Struktur der Ketipinsäure und ihrer Derivate // *Liebigs Annalen der Chemie*. 1965. Bd 689. S. 118–126. – *Chemical Abstracts*. 1966. Vol. 64. N 5. Abstract 6484b.
15. Stachel H.-D. Über γ -Alkylidentetronsäuren. 2. Mitt. // *Arch. Pharm. und Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 1965. Bd 298. N 7. S. 447–453. *RJ Chemistry*. 1967. 2J 618.
16. Shurov S.N., Livanceva L.I., Pavlova E.Y., Zaitseva G.S., Andreychikov Y.S. [Five-membered 2,3-dioxoheterocycles XXXV. The interaction of 5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandion with ketene acetals. Synthesis, structure and reactions heterocyclizations alkyl ester 5-aryl-2-hydroxy-3-oxo-2,3-dihydrofuran-2-il acetic acids]. *Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of organic chemistry]*, 1993, V. 29, № 11, pp. 2275–2289. (in Russ.)
17. Koz'minyh, V.O., Igidov N.M., Koz'minyh E.N., Kolla V.E., Drovosekova L.P., Semenova Z.N., Novoselova G.N., Andreychikov Y.S. [Synthesis and biological activity of 2-substituted 5-aryl-2,3-dihydro-3-furanons]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal [Chemical-pharmaceutical journal]*, 1992, V. 26, № 2, pp. 35–38. (in Russ.)

Received 12 February 2014