

**1,3,4,6-ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ. СООБЩЕНИЕ 9*.
ДИЭТИЛКЕТИПИНАТ: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С 1,2-ДИАМИНОБЕНЗОЛОМ**

Конденсацией Клайзена этилацетата с диэтилоксалатом и гидридом натрия (или натрием) с последующим действием соляной кислоты на промежуточно образующийся натрий-диенолят получен диэтиловый эфир (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты (диэтил-3,4-диоксогександиоат или диэтилкетипинат). Обсуждаются особенности строения синтезированного эфира на основании данных ИК- и ЯМР- спектроскопии. Изучено взаимодействие диэтилкетипината с 1,2-диаминобензолом.

Ключевые слова: тетракарбонильные системы, диэтиловый эфир, взаимодействие диэтилкетипината с 1,2-диаминобензолом.

1,3,4,6-Тетракарбонильные системы (ТКС) (1) представляют собой уникальные по физико-химическим характеристикам бис-β-дикетонны, в которых присутствуют максимально сближенные 1,3-дикарбонильные фрагменты, образующие при (C³-C¹)-сочленении дополнительное сопряженное α-диоксозвено (рис. 1). Такое сочетание в единой системе четырех карбонильных групп дает возможность проявления разнообразных и весьма необычных свойств, не характерных для более простых индивидуальных 1,3- и 1,2-диоксо соединений, составляющих структурный каркас ТКС. Соединения (1) и их производные отличаются как разнообразием строения, так и достаточно высокой реакционной способностью, являются удобными конструкционными блоками в комбинаторном синтезе различных окса-, тиа- и аза-гетероциклических систем (см., например, работы [2–7]). ТКС и продукты их превращений обладают широким спектром биологической активности: противомикробной, противовирусной, противоопухолевой, противовоспалительной, анальгетической и многими другими видами действия при невысокой острой токсичности [1, 2, 6, 8, 9].

Сведения по строению, химическим и биологическим свойствам ТКС, а также ряда их производных обобщены в обзорах [2, 6, 7]. Нами опубликованы восемь статей серии «1,3,4,6-Тетракарбонильные системы», посвященных синтезу и свойствам ТКС [1, 3–5, 8–11]. Настоящая работа – девятое сообщение серии – является продолжением исследований ТКС, их аналогов и родственных по структуре соединений.

Ранее основное внимание уделялось химии ТКС (1), имеющих концевые кетонные фраг-

менты [1, 3–5, 9, 10]. По результатам исследования мы посвящаем ряд новых публикаций менее изученным производным – эфирам 3,4-диоксо-1,6-гександиовой (кетипиновой) кислоты (2: X = Y = OAlk; таутомерные формы 2А и 2В) [7] (рис. 1), содержащим сложноэфирные звенья по бокам цепи.

Ограниченные рамки этой работы, к сожалению, не позволяют подробно обсудить литературные данные по синтезу и свойствам производных и аналогов кетипиновой кислоты. Надеемся, позднее будет возможность написать отдельный обзор по такой теме. Предварительно укажем лишь на некоторые сведения о получении [12–20], строении соединений (2) [21], комплексообразовании с катионами металлов [22–30] и химических превращениях при действии электрофильных и нуклеофильных реагентов [31–36], а также прочих реакциях, например асимметрической гидrogenизации диэтилкетипината (2а) [37]. Отметим, что в прошлом и текущем году нами опубликованы краткие тезисы по результатам работы в области химии диалкилкетипинатов [38–40].

Эфиры кетипиновой кислоты (2: X = Y = OAlk) как лиганды удалось ввести в координационные структуры натрий-диенолятов [30] и полиядерных макрометаллациклов [22–29, 41–45]. В настоящее время нами проводятся исследования трехядерных металлокомплексов на основе ТКС как перспективных наноматериалов с магнитными свойствами в рамках проекта № 1.3.09 «Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков» Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 годы.

* Предыдущее сообщение серии – см. статью [1].

Таким образом, представленные данные подтверждают несомненную актуальность и подчеркивают перспективы в области разработки методов синтеза и изучения физико-химических свойств разнообразных ТКС, и в частности аналогов и производных кетипиновой кислоты.

Впервые диэтиловый эфир 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты (диэтилкетипинат) (2а) был получен Фиттигом и Даймлером в 1887 году [46] взаимодействием диэтилоксалата с двойным избытком этилового эфира хлоруксус-

ной кислоты и цинком (или ртутной амальгамой цинка) в условиях реакции Реформатского (см. по этому поводу также статью [14] и обзор [47]) (рис. 1). В том же 1887 году Вислиценус синтезировал диэтилкетипинат (2) с низким выходом (15%) конденсацией Клайзена двукратного избытка этилацетата с диэтилоксалатом в присутствии натрия [12] (рис. 1). Позднее соединение (2) неоднократно получали последним методом, но тоже с невысоким выходом – от 18% [27] до 24% [15], используя обычно в ка-

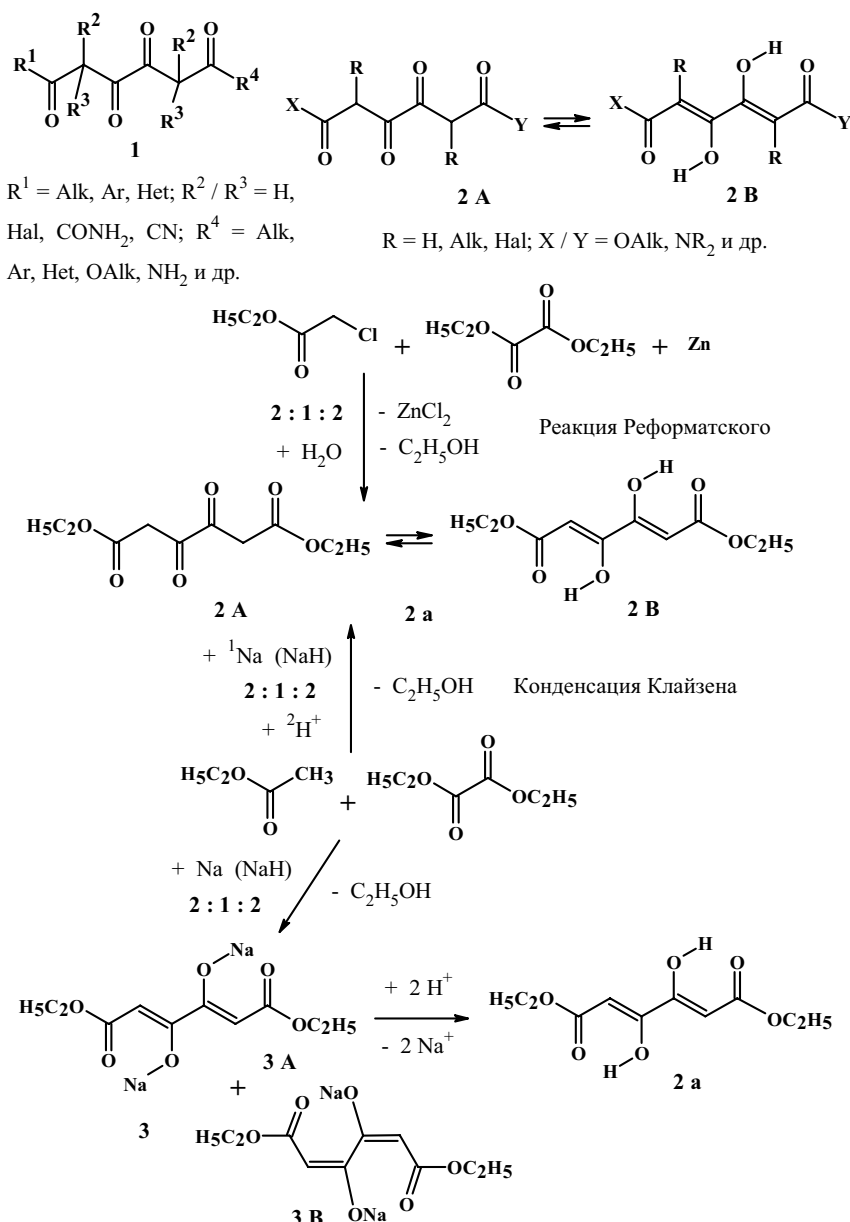


Рисунок 1. Структурное разнообразие 1,3,4,6-тетракарбонильных систем и методы получения диэтилкетипината (2а)

честве основания натрия [15], иногда – этилат натрия [13, 25, 27] или этилат калия [25, 27]. Другие методы получения диэфира (2) не имеют препаративного значения [16, 19], но расширяют представления о разнообразии известных способов синтеза этого вещества.

Диэтилкетипинату ранее придавали строение 3,4-диоксопроизводного (2А) [12–14, 46] или 3,4-диенола (2В) [21, 25, 27], но детали структуры соединения (2а) до наших исследований подробно не изучались.

С целью исследования особенностей строения и для изучения свойств диэтилкетипината (2а) это соединение синтезировано нами и наработано в препаративном количестве. Соединение (2а) получено реакцией двукратного избытка этилацетата с диэтилоксалатом и гидридом натрия или металлическим натрием в среде толуола или ксилола при длительном кипячении реакционной смеси с последующей обработкой промежуточно образующегося динатрий-1,6-диоксо-1,6-диэтокси-2,4-гексадиен-3,4-диолята (3: таутомерные формы 3А и 3В) [30]

15% соляной кислотой (рис. 1). Использование гидрида натрия позволило повысить конечный выход диэфира (2а) до 49% и несколько упростить проведение синтеза и выделение целевого продукта. Предлагаемый модифицированный метод получения соединения (2а) может быть использован для препаративного синтеза гомологических рядов диалкилкетипинатов (2: R = H, Alk; X = Y = OAlk).

Синтезированный диэфир (2а) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, не растворимое в воде и легко растворимое во многих органических растворителях. Физико-химические характеристики соединения (2а) в сравнении с литературными данными приведены в Экспериментальной химической части, а спектральные параметры обсуждаются далее в тексте статьи.

Строение полученного соединения (2а) установлено с помощью ИК- и ЯМР ¹H- спектроскопии. Проведено структурное сравнение диэфира (2а) с его синтетическим предшественником – енолятом (3), описанным ранее [30]. При

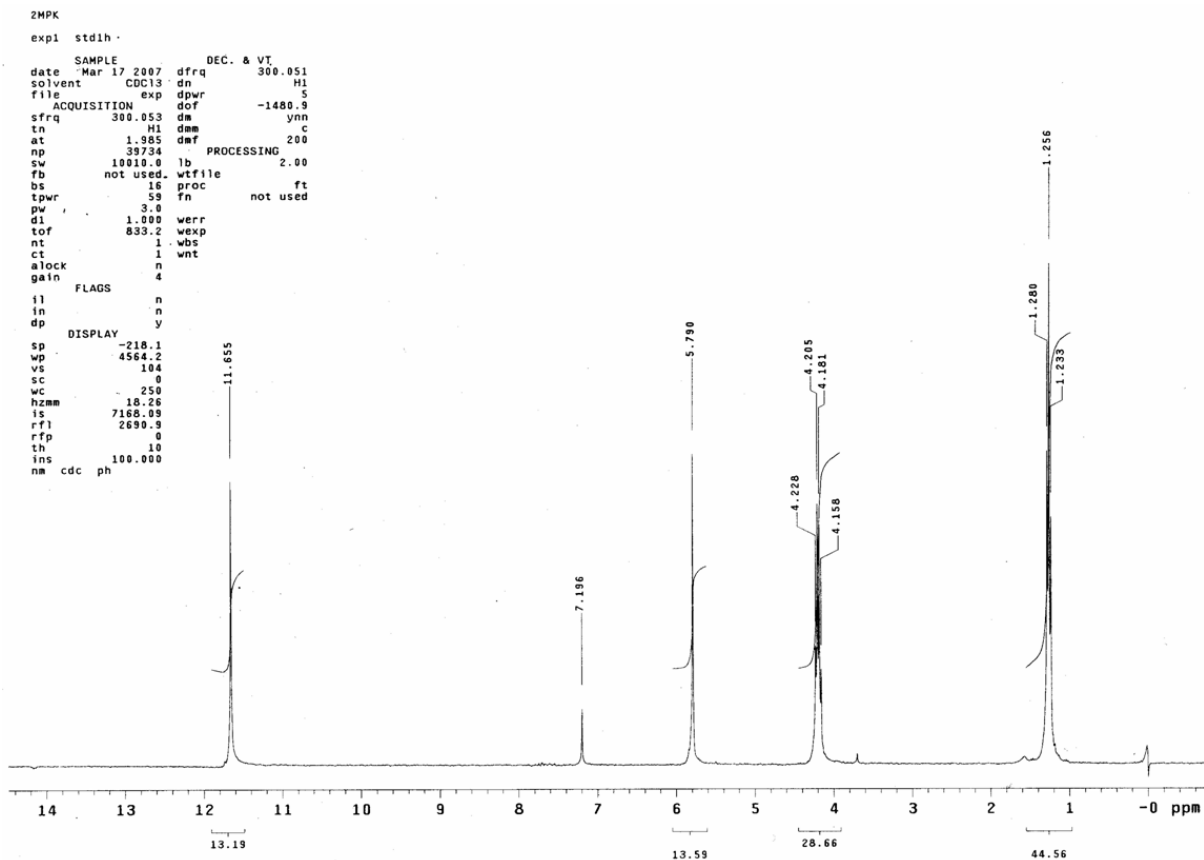


Рисунок 2. Спектр ЯМР ¹H диэтилкетипината (2а), δ, м.д., CDCl₃, TMS

дальнейшем описании и обсуждении спектров мы по возможности не будем упоминать очевидное дублирование одноименных полос или сигналов в симметричных частях молекулы.

В ИК-спектре диэтилкетипината (2а), записанном в виде пасты кристаллов в вазелиновом масле, имеется слабая полоса валентных колебаний гидроксильной группы 3127 см^{-1} и двойная уширенная полоса 1655 см^{-1} и 1641 см^{-1} , соответствующая отдельным характеристическим валентным колебаниям карбонильной группы сложного эфира и сопряженной двойной связи в бис-ОН-хелате. Смещение перечисленных полос в значительно более низкочастотную область по сравнению с обычным расположением свободного енольного гидроксила и, соответственно, не связанной (но сопряженной) карбонильной группы [48, 49] свидетельствует о существовании у соединения (2а) в твердом состоянии довольно устойчивой ОН-хелатной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) типа $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}-\text{C}=\text{}$. Эти данные хорошо согласуются с литературными сведениями [21].

Вместе с тем, судя по данным из работ [25, 27], полоса енольного гидроксила в ИК-спектре соединения (2а), снятом в растворе бромойформа, смещается в высокочастотную область – до 3480 см^{-1} , и это может быть обусловлено уменьшением степени связанности группы ОН и ослаблением ВВС в хелате по сравнению с твердым образцом. Такое предположение вступает в определенное противоречие с указанным низкочастотным расположением удвоенной хелатной полосы $\text{HO}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 1660 см^{-1} и 1630 см^{-1} для спектра в растворе CHBr_3 [25, 27]. При попытке разрешить этот вопрос выдвинуто предположение об упрочении связывания за счет дополнительных межмолекулярных водородных связей (МВС) в послышной кристаллической упаковке.

Положение характеристических полос в области $\text{C}=\text{X}$ ИК-спектра соединения (2а) по сравнению со спектром натриевого енолята (3: в твердой фазе присутствует только форма 3А) существенно не изменяется. Так, практически без сдвига разделяется на два пика основная хелатная составляющая (у натрий-енолята – широкая полоса с центром около 1653 см^{-1} [30]). Однако у

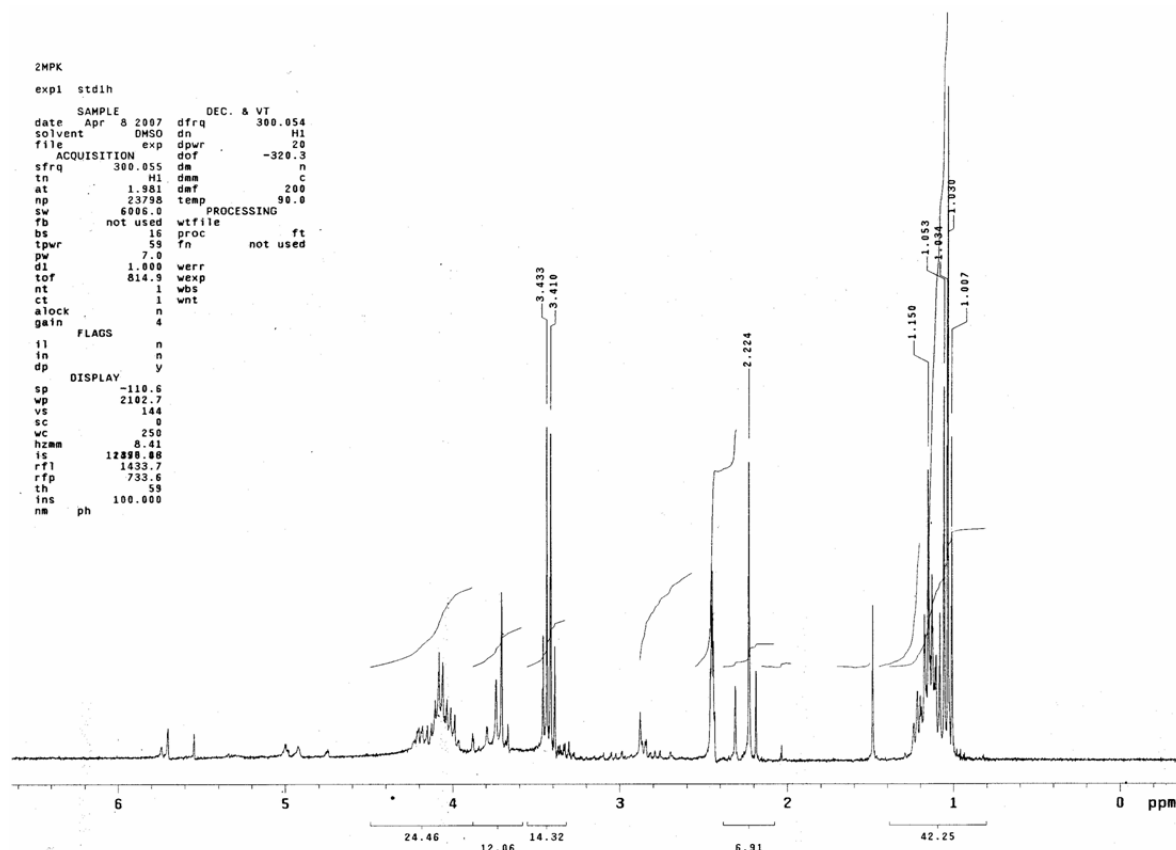


Рисунок 3. Спектр ЯМР ^1H диэтилкетипината (2а), δ , м.д., ДМСО- d_6 , ТМС

кетипината (2a) сопутствующая хелату полоса 1587 см⁻¹ (у натриевого енолята аналогичная, но более широкая полоса находится около 1546 см⁻¹ [30]) становится более узкой и смещается в высокочастотную область. Это свидетельствует о возможной принадлежности указанной полосы к области поглощения *ОН*-хелата.

Спектр ЯМР ¹H диэтилкетипината (2a), снятый в растворе дейтерохлороформа (рис. 2), характеризуется отчетливым рисунком всех сигналов с хорошо сопоставимой интегральной интенсивностью, а также классическими значениями констант спин-спинового взаимодей-

ствия взаимно расщепляемых протонов этоксигрупп сложноэфирных фрагментов. Кроме последних стандартных сигналов имеются характеристические синглеты, соответствующие двум (*Z*)-ориентированным протонам метиновых групп C²⁽⁵⁾H шестичленных хелатов при 5,79 м.д. и двум протонам енольных гидроксильных групп при 11,65 м.д.

В отличие от спектра в растворе CDCl₃ спектр ЯМР ¹H соединения (2a), записанный для изучения возможных таутомерных форм в диметилсульфоксиде-*d*₆, однозначно интерпретировать не удается (рис. 3), и по этой причине

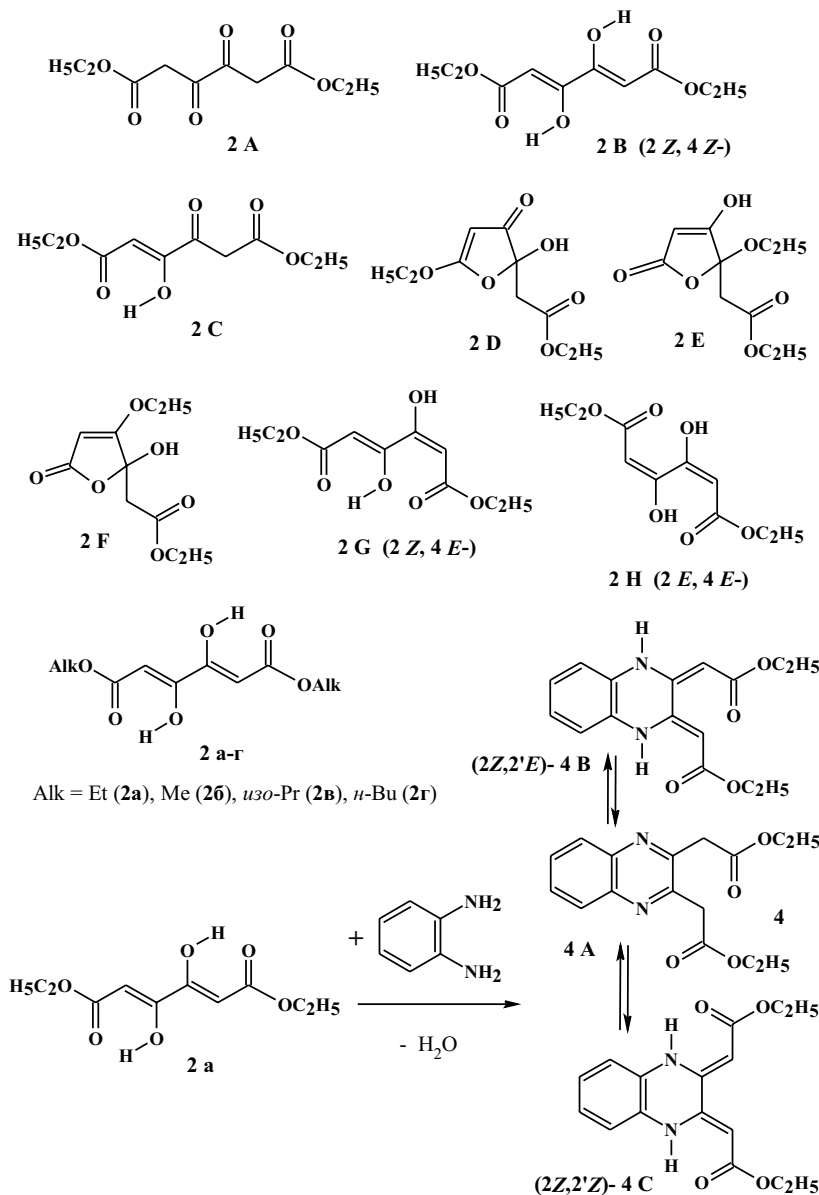


Рисунок 4. Особенности строения диэтилового эфира кетипиновой кислоты в сравнении с альтернативными линейными и кольчатыми структурами. Реакция диэтилкетипината (2a) с 1,2-диаминобензолом

мы не описали его в Экспериментальной химической части. В этом спектре присутствуют множественные сигналы метильных и метиленовых групп с неразрешенной мультиплетностью, обусловленные присутствием, по крайней мере, трех линейных (возможно, парных) и двух-трех кольчатых структур, часть из которых, возможно, образована за счет деструкционных или сольволитических процессов.

Наличие в ИК- и ЯМР ^1H -спектрах енольных групп OH , а также полное отсутствие в спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединения (2а) сигналов метиленовых групп CH_2 позволяют при структурном анализе отказаться от возможной таутомерной структуры (2А), отвергнуть частично енолизованную форму (2С) и кольчатые региоизомеры (2D), (2Е) и (2F) (рис. 4).

Попарная эквивалентность сигналов протоносодержащих групп *бис*-хелата (2а) и присутствие единственного сигнала метиновых протонов подтверждает C^3 – C^4 осевую симметрию молекулы и дает возможность надежно исключить вероятную (2Z,4E)-изомерную форму (2G). От альтернативного (2E,4E)-изомера (2H) (рис. 4) можно отказаться, анализируя ИК-спектр (присутствует *ОН*-хелат), а также сравнительное местонахождение маркерного сигнала метинового протона δ спектре ЯМР ^1H (CDCl_3). Так, в случае (2E,4E)-изомера синглет метинового протона δ $\text{C}^{2(5)}\text{H}$ должен был бы сместиться приблизительно на 0,5 м.д. в более сильное поле, что, например, наблюдается в спектре натрий-енолята (3), где в смеси форм (3А + 3В) преобладает последний изомер (2E,4E-3В) [30].

В настоящее время мы продолжаем изучать особенности строения эфирных гомологов соединения (2а) – диалкилкетипинатов (2б-г) (рис. 4), которые образуются при действии кислот на соответствующие натриевые еноляты [30].

Химические превращения диэтилкетипината исследованы совершенно недостаточно, а также довольно фрагментарно и бессистемно. В частности, имеются краткие сведения о гидрогенизации [37], гидролизе [14], галогенировании соединения (2а) [14, 31], изучены некоторые нуклеофильные реакции диэтилкетипината: с гидразингидратом [32], фенилгидразином [14] и селеносемикарбазидом [36]. В результате этих превращений получены различные функциональные производные кетипиновой кислоты и некоторые азо-

тистые гетероциклы. Большинство работ было выполнено с конца XIX до 60-х годов XX века при отсутствии достаточно надежных структурных методов исследования, и в ряде случаев строение выделенных соединений является дискуссионным. Отметим также, что все недавние работы, в которых участвуют диалкилкетипинаты (см., например, статьи по координационным связям этих соединений как лигандов [25, 27]), имеют иные цели и задачи, нежели непосредственное изучение традиционных химических свойств.

В настоящее время нами изучается химическое поведение диалкилкетипинатов в реакциях с некоторыми нуклеофильными и электрофильными реагентами и начато исследование строения полученных соединений (см. предварительные сообщения [38–40]). К сожалению, при проведении реакций диалкилкетипинатов с *NH*-мононуклеофилами (например, с ароматическими аминами) нам пока не удалось выделить какие-либо индивидуальные вещества. Это связано со сложностью подбора подходящих условий взаимодействия, разделением сложных смесей образующихся соединений, обработкой смолообразных продуктов и очисткой веществ от трудноотделяемых примесей. Более успешными оказались попытки осуществления превращений при действии бифункциональных азотистых нуклеофилов, в частности 1,2-диаминобензола (*о*-фенилендиамин), 2-аминофенола, карбамида (мочевины), гидразида антралиновой кислоты и некоторых других *NH(X)*-реагентов. Ограниченный объем настоящей статьи позволяет нам в данный момент привести лишь более или менее подробный материал по реакции соединения (2а) с 1,2-диаминобензолом. В последующих статьях будут представлены данные также и по другим превращениям диалкилкетипинатов.

Диэтилкетипинат (2а) взаимодействует с 1,2-диаминобензолом при кратковременном нагревании смеси реагентов в растворе этилацетата с препаративным образованием диэтилового эфира 2,2'-хиноксалин-2,3-диилдиуксусной кислоты (4: изомерные формы 4А, 4В и 4С) (рис. 4). Полученное соединение (4) представляет собой желтое кристаллическое вещество, не растворимое в воде и растворимое во многих органических растворителях, его физико-химические характеристики приведены в Экспериментальной химической части.

Строение хиноксалина (4) установлено с помощью ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и масс-спектрометрии. Нами проведено сравнение спектральных характеристик соединения (4) с таковыми структурных аналогов – этил-(2*Z*)-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)ацетата (5а: формы 5А и 5В) [50, 51] (см. также Экспериментальную химическую часть), алкил-[(3*Z*)-3-(2-арил-2-оксоэтилиден)-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил]ацетатов (6) [52–54], моно- и бис-ароилметиленхиноксалинов (7) и (8) [51, 53, 55] (рис. 5).

В твердом состоянии соединение (4) имеет изомерное строение (4А) с 2,3-эндоциклической двойной связью в кольце хиноксалина. Об этом свидетельствует относительно высокочастотная

полоса сложноэфирной карбонильной группы 1741 см^{-1} в ИК-спектре полученного хиноксалилидиацетата (4). Полоса валентных колебаний карбонила группы COOC_2H_5 полученного соединения смещена приблизительно на $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в область более высоких частот по сравнению с хиноксалинами (6: $\nu\ 1710\text{--}1730\text{ см}^{-1}$), что объясняется отсутствием сопряжения хиноксалинового кольца с этоксикарбонилметильными фрагментами, которое имеется в структуре соединений (6). Отметим также, что одноименная полоса сложноэфирного карбонила, сопряженного с оксохиноксалиновым звеном, в ИК-спектрах аналогов сравнения (5) находится в гораздо более низкочастотной области – $1670\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ (у соединения 5а – 1690 см^{-1} [50]), а у модельных

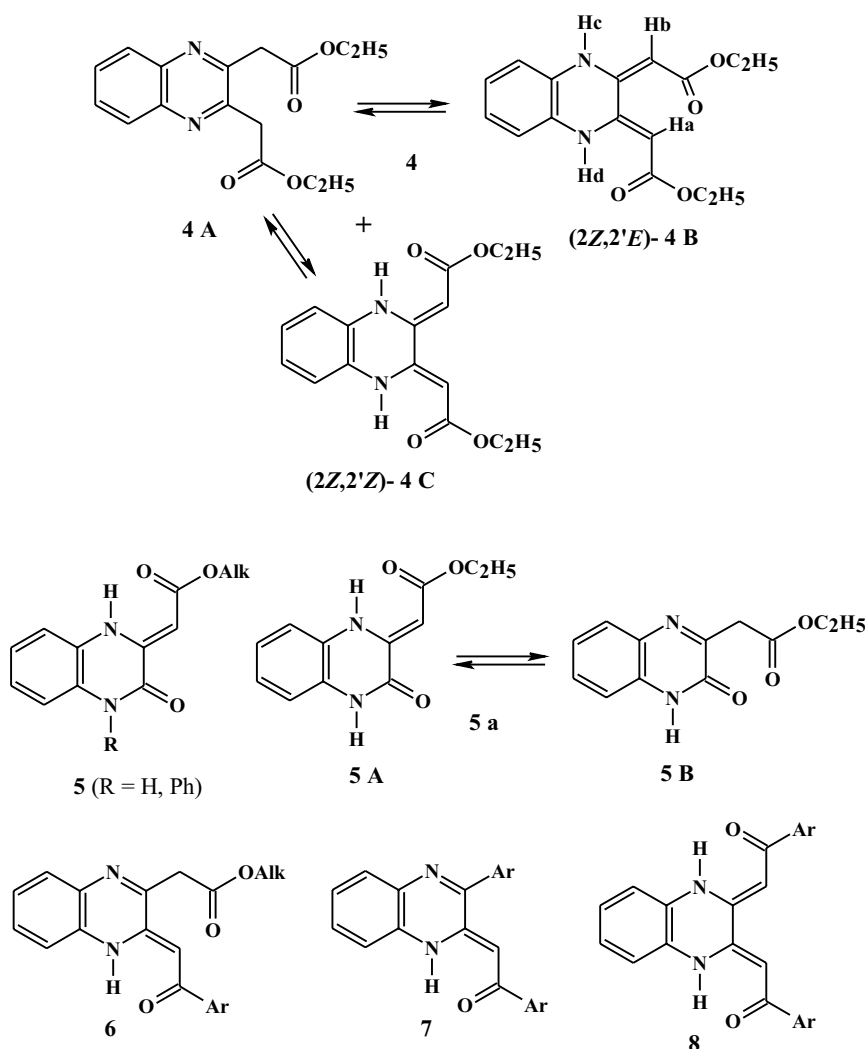


Рисунок 5. Особенности строения диэтил-2,2'-хиноксалин-2,3-дилидиацетата (4) в сравнении с модельными хиноксалиновыми структурами (5) – (8).

хиноксалинов (7) и (8) частота валентных колебаний карбонильных групп в составе *NH*-хелатных колец обычно не превышает 1620 см^{-1} [51, 53, 55] (рис. 5).

По данным спектра ЯМР ^1H , снятого в растворе дейтерохлороформа, хиноксалин (4) почти полностью (на 97%) существует в форме 2,2'-эндо- $\text{C}=\text{N}$ -таутомера (4А) лишь с незначительным содержанием *бис*-экзоэтиленового изомера (2*Z*,2'*E*-экзо- $\text{C}=\text{C}$ -форма 4В, 3%), о чем можно судить по положению и относительным интегральным интенсивностям маркерных протонов CH_2 и CH_b этих прототропных форм (рис. 5).

Необычные изменения в спектре ЯМР ^1H появляются при выдерживании в течение суток раствора соединения (4) в CDCl_3 при комнатной температуре: количество исходного таутомера (4А) значительно понижается (до 35%), появляется преобладающий 2*Z*,2'*Z*-экзо- $\text{C}=\text{C}$ -изомер (4С: 65%), а менее стабильная форма (4В) исчезает. В присутствии $\text{DMCO}-d_6$ количество исходной формы (4А) в спектре еще сильнее уменьшается (до 22%), а изомера (4С) возрастает до 78%. Такая динамика прототропных превращений описывает переход от первоначальной эндо- $\text{C}=\text{N}$ -формы (4А), присутствующей в твердом образце, к более устойчивому в растворах и, вероятно, энергетически более выгодному *бис*-экзо- $\text{C}=\text{C}$ -изомеру (4С). Этот процесс регулируется и ускоряется специфической сольватацией. Отметим, что идентификация изомеров проведена нами с использованием литературных и собственных данных в сравнении со спектральными характеристиками аналогов (5) – (8).

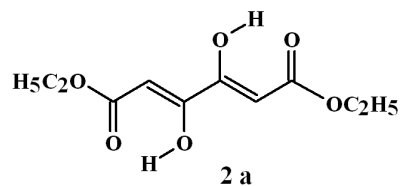
Характер масс-фрагментации хиноксалина (4) и аналога (5а) в масс-спектрах этих соединений (см. Экспериментальную химическую часть) хорошо взаимно согласуется и полностью соответствует ранее установленным общим закономерностям распада алкоксикарбонилметильных производных хиноксалина [56].

В заключение отметим, что представленные нами экспериментальные результаты по синтезу, изучению строения и превращениям диэтилкетипината (2а) подтверждают перспективность химических исследований широкого круга производных и аналогов кетипиновой кислоты.

Экспериментальная химическая часть:

ИК-спектры полученных соединений (2а) и (4) записаны на спектрофотометре «Инфралуом ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений сняты на приборах «Bruker DRX-500» (500,13 МГц) и «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в дейтерохлороформе, $\text{DMCO}-d_6$ и смеси CDCl_3 – $\text{DMCO}-d_6$ (3:1), внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС) или гексаметилдисилоксан (ГМДС). Масс-спектры соединений записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS-50 в режиме прямого ввода (электронный удар). Протекание реакций контролировали, а индивидуальность полученных веществ подтверждали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – эфир – ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляли парами иода. Структурный аналог – хиноксалин (5а) получен по методу, описанному в работах [50, 51]. Исходные реактивы очищали перекристаллизацией, растворители перед использованием перегоняли.

Диэтиловый эфир (2*Z*,4*Z*)-3,4-дигидроксис-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты (2а).

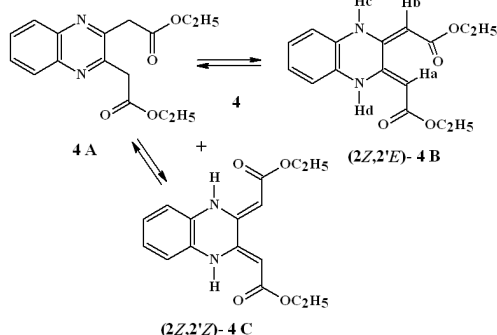


К смеси 4,9 мл (50 ммоль) этилацетата, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола или ксилола добавляют при перемешивании 50 ммоль суспензии гидрида натрия в минеральном масле или металлического натрия (1,15 г; небольшими кусочками) и смесь кипятят от 4 до 12 часов. Осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом и эфиром, сушат на воздухе при комнатной температуре и получают натрий-дикетонат (3), выход 6,32 г (92%) (метод с гидридом натрия; по методу с натрием выходы 86-91%), т. разл. $> 300^\circ\text{C}$ [30], $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Na}_2$, M 274,18. Часть полученного промежуточного соединения (3) (1,37 г; 5 ммоль) растворяют в 20 мл воды, добавляют при перемешивании 15 мл 15% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, кристаллизуют из этанола или этилацетата. Получают целевой продукт (2а) (рис. 1), выход 0,56 г (49%), т. пл. $74-75^\circ\text{C}$ (лит.: $76-77^\circ\text{C}$ [12 – 14],

78-80°C [17 – 19], 81°C [16]). $C_{10}H_{14}O_6$, M 230,21. CASNo. 3249-69-2 (форма 2A: hexanedioic acid, 3,4-dioxo, di-Et ester), 159765-12-5 (форма 2B: 2,4-hexadienedioic acid, 3,4-dihydroxy, di-Et ester).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3127 сл. (ОН хелат), 1655, 1641, 1587 (НО-C=C-C=O хелат), 1470, 1446, 1399, 1351, 1305, 1210, 1168, 1095, 1082, 1030, 997, 972, 899, 877, 842, 814, 808, 759, 727, 715, 609. Спектр ЯМР 1H (MERCURYplus-300), δ , м.д. ($CDCl_3$) (рис. 2): 1,26 т (6H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,3 Гц) (лит.: J 7,0 Гц [27]), 4,19 кв (4H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,3 Гц) (лит.: J 7,0 Гц [27]), 5,79 с (2H, $2C^{(5)H}$) (лит.: 5,86 м.д. [27]), 11,65 с (2H, 2ОН) (лит.: 11,73 м.д. [27]). В спектре ЯМР 1H ($CDCl_3$) отсутствуют сигналы возможных неенолизованных таутомерных форм, линейных геометрических и кольчатых изомеров.

Диэтиловый эфир 2,2'-хиноксалин-2,3-диилдиуксусной кислоты (форма 4A) [диэтил-(2Z,2'E)-2,2'-(1,4-дигидрохиноксалин-2,3-диилден)диацетат (форма 4B), диэтил-(2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-дигидрохиноксалин-2,3-диилден)диацетат (форма 4C)] (4).



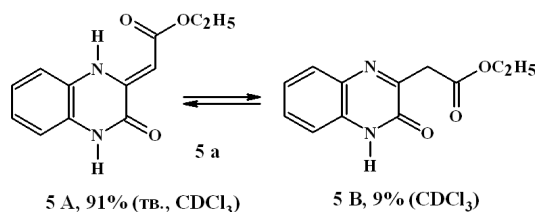
Смесь 0,57 г (2,5 ммоль) диэтилкетипината (2a) и 0,27 г (2,5 ммоль) 1,2-диаминобензола растворяют в 50 мл этилацетата и кипятят 3-5 минут, затем растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола. Получают хиноксалин (4) (рис. 4), выход 0,38 г (51%), т. пл. 59-60°C. $C_{16}H_{18}N_2O_4$, M 302,32.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1741 ($COOC_2H_5$), 1467, 1459, 1453, 1409, 1357, 1331, 1311, 1275, 1253, 1189, 1165, 1141, 1124, 1105, 1032, 997, 943, 900, 873, 841, 825, 807, 774, 761. Спектр ЯМР 1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. ($CDCl_3$): 1,31 т (6H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, формы 4A+4B), 4,19 с (4H, $2CH_2$, 4A, 97%), 4,27 кв (4H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,3 Гц, 4A+4B), 5,00 с (1H, CH_a , 4B, 3%), 5,28 с (1H, CH_a , 4B), 7,78 два д,

8,09 два д (4H, C_6H_4 , 4A+4B), 11,67 уш. с (1H, NH_c , 4B), 12,10 уш. с (1H, NH_d , 4B). Спектр ЯМР 1H (MERCURYplus-300), δ , м.д. ($CDCl_3$), после выдерживания в течение суток: 1,29 т (6H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, формы 4A+4C), 4,21 с (4H, $2CH_2$, 4A, 35%), 4,23 кв (4H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,3 Гц, 4A+4C), 5,83 с (1H, CH , 4C, 65%), 6,95-7,84 м (4H, C_6H_4 , 4A+4C), 9,43 уш. с (1H, $NH_{неcb.}$, 4C), 11,11 уш. с (1H, $NH_{cb.}$, 4C). Спектр ЯМР 1H (MERCURYplus-300), δ , м.д. ($CDCl_3$ + ДМСО- d_6 , 3:1): 1,26 т (6H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,2 Гц, формы 4A+4C), 4,18 с (4H, $2CH_2$, 4A, 22%), 4,16 кв (4H, $2COOCH_2CH_3$, J 7,3 Гц, 4A+4C), 5,53 с (1H, CH , 4C, 78%), 6,95-8,20 м (4H, C_6H_4 , 4A+4C), 11,05 уш. с (1H, $NH_{неcb.}$, 4C), 11,59 уш. с (1H, $NH_{cb.}$, 4C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %; приведены пики с $I_{отн.} > 5\%$): 303 (13) [$M+1$] $^+$, 302 (65) [M] $^+$, 258 (10) [$C_{14}H_{14}N_2O_3$] $^+$, 257 (81) [$M - C_2H_5O$] $^+$ или [$C_{14}H_{13}N_2O_3$] $^+$, 256 (92) [$M - C_2H_5OH$] $^+$ или [$C_{14}H_{12}N_2O_3$] $^+$, 230 (24) [$M - C_2H_4 - CO_2$] $^+$ или [$C_{13}H_{14}N_2O_2$] $^+$, 229 (8) [$M - C_2H_5O - CO$] $^+$ или [$C_{13}H_{13}N_2O_2$] $^+$, 210 (100) [$M - 2C_2H_5OH$] $^+$ или [$C_{12}H_7N_2O_2$] $^+$, 201 (17), 200 (8), 184 (73) [$M - C_2H_5OH - C_2H_4 - CO_2$] $^+$ или [$C_{11}H_8N_2O$] $^+$, 183 (43) [$M - 2C_2H_5O - CO - H$] $^+$ или [$C_{11}H_7N_2O$] $^+$, 182 (50) [$M - 2C_2H_5OH - CO$] $^+$ или [$C_{11}H_6N_2O$] $^+$, 173 (48) [$C_{10}H_9N_2O$] $^+$,

171 (14) [$C_{10}H_7N_2O$] $^+$, 158 (67) [$C_{10}H_9N_2O$] $^+$ или [$C_{10}H_{10}N_2$] $^+$, 157 (33) [$C_{10}H_9N_2$] $^+$, 156 (72) [$C_{10}H_8N_2$] $^+$, 155 (88) [$C_{10}H_7N_2$] $^+$, 145 (22) [$C_9H_9N_2$] $^+$, 144 (12) [$C_9H_8N_2$] $^+$, 143 (33) [$C_9H_7N_2$] $^+$, 131 (35) [$C_8H_7N_2$] $^+$, 129 (24) [$C_8H_5N_2$] $^+$, 117 (18) [$C_7H_5N_2$] $^+$, 103 (23) [$C_6H_5C\equiv N$] $^+$, 102 (36) [C_7H_4N] $^+$, 89 (45), 77 (12) [C_6H_5] $^+$, 76 (42), 63 (18), 50 (27), 43 (8), 39 (15).

Для сравнения приводим спектральные данные оксоаналога соединения (4) – **этилового эфира (2Z)-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден)уксусной кислоты (форма 5A) [этил-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)ацетата (форма 5B)] (5a).**



Спектр ЯМР ^1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. (CDCl_3): 1,33 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, формы 5A+5B), 4,00 с (2H, CH_2 , 5B, 9%), 4,26 кв (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 5A+5B), 5,86 с (1H, CH, 5A, 91%), 6,96 д, 7,02 т, 7,10 т (4H, C_6H_4 , 5A+5B), 9,19 уш. с (1H, N^4H , 5A), 10,42 уш. с (1H, N^4H , 5A), 11,16 уш. с (1H, N^4H , 5A). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %; приведены пики с $I_{\text{отн}} > 5\%$): 233 (11) $[\text{M} + 1]^+$, 232 (75) $[\text{M}]^+$, 187 (35) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ или

$[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 186 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^+$ или $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 160 (8), 159 (12) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{CO}]^+$ или $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}]^+$, 158 (52) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}]^+$ или $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}]^+$, 157 (5), 132 (8), 131 (21) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2]^+$, 130 (31) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 129 (5) $[\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 104 (7) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 103 (30) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}]^+$, 102 (7) $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}]^+$, 90 (21), 78 (5), 77 (16) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 76 (11), 65 (12), 64 (8), 63 (10), 53 (7), 52 (11), 51 (10), 50 (6), 40 (7), 39 (10).

Список использованной литературы:

1. Козьминых Е.Н., Гончаров В.И., Козьминых В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. Вып. 9. С. 18-24.
2. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Березина Е.С. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы и родственные структуры со сближенными α - и β -диоксофрагментами: синтез, строение, реакции с нуклеофилами и биологическая активность // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Материалы Первой Международной конф. «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов». Москва, 9-12 октября 2001 г. Москва: изд-во «Иридиум – пресс», 2001. Т. 1. С. 345-349.
3. Широнова Т.М., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Коньшина Л.О., Касаткина Ю.С., Козьминых В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. IV. Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов с гидразином и арилгидразинами // Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып. 10. С. 1555-1563.
4. Козьминых В.О., Софьина О.А., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. V. Взаимодействие 1,6-дизамещенных 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов с 2,3-диаминопиридином // Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып. 11. С. 1719-1724.
5. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. VII. Реакции 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений с орто-аминофенолом в синтезе региоизомерных 3(2)-арилметил-1,4-бензотиазин-2(3)-онов // Журнал органической химии. 2003. Т. 39. Вып. 6. С. 912-917.
6. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 3) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 5 (69). С. 138-148. – http://vestnik.osu.ru/2007_5/24.pdf
7. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Муковоз П.П. Конденсация эфиров метиленактивных карбоновых кислот с диалкилоксалатами (обзор) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 9 (73). С. 134-149. – http://vestnik.osu.ru/2007_9/23.pdf
8. Козьминых Е.Н., Игидов Н.М., Шавкунова Г.А., Яковлев И.Б., Шеленкова С.А., Колла В.Э., Воронина Э.В., Козьминых В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. 2. Синтез биологически активных 2-гидрокси-2,3-дигидро-3-пирролонов и замещенных амидов ароилпировиноградных кислот. // Химико-фармацевтический журнал. 1996. Т. 30. Вып. 7. С. 31-35.
9. Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Софьина О.А., Широнова Т.М., Козьминых В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. 3. Синтез, особенности строения и противомикробная активность 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов // Химия гетероциклических соединений. 1999. Вып. 11. С. 1466-1475.
10. Kozminykh V.O., Konshina L.O., Igidov N.M. 1,3,4,6-Tetracarbonyl compounds. 1. The novel synthesis of 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones from 5-aryl-2,3-furandiones // J. prakt. Chem. (Chem.-Ztg.). 1993. Bd 335. N 8. S. 714-716. – Chemical Abstracts. 1994. Vol. 120. N 15. 191238n.
11. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Касаткина Ю.С. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. VI. Синтез эфиров и амидов 2-замещенных 6-арил-3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-гексадиеновых кислот // Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып. 11. С. 1604-1609.
12. Wislicenus W. Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium // Berichte. 1887. Bd 20. S. 589-595.
13. Wislicenus W. Ueber die Synthese von Keton säureestern // Liebigs Annalen der Chemie. 1888. Bd 246. S. 306-329.
14. Fittig R., Daimler C., Keller H. Ueber die Diacetyldicarbonsäure (Ketipinsäure) und das Diacetyl // Liebigs Annalen der Chemie. 1888. Bd 249. S. 182-214.
15. Franzen H., Schmitt F. Die Bildung der Citronensäure aus Ketipinsäure // Berichte. 1925. Bd 58. 222-226.
16. Smrt J., Beránek J., Šorm F. Reactions of ketene. IV. Reaction with acyl chlorides in liquid sulfur dioxide // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1955. Vol. 20. P. 285-291. – Chemical Abstracts. 1955. Vol. 49. N 22. Abstract 15773g.
17. Stachel H.-D. Oxalylketene acetal // Chemische Berichte. 1960. Bd 93. S. 756-757. – Chemical Abstracts. 1960. Vol. 54. N 15. Abstract 15232h.
18. Stachel H.-D. Ketene derivatives. V. Oxalylketene mercaptals and related compounds // Chemische Berichte. 1962. Bd 95. S. 2166-2171. – Chemical Abstracts. 1963. Vol. 58. N 6. Abstract 5692c.
19. Stachel H.-D. Synthese einiger Derivate der 3,4-Diketo-adipinsäure 7. Mitt. über Keten-Derivate // Archiv der Pharmazie. 1962. Bd 295. N 10. S. 735-744.
20. Patent Japan 81169647 (1981). Dialkyl 2,5-dimethyl-3,4-dioxohexanedioates. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Asahi Chemical Industry Co., Ltd. – Chemical Abstracts. 1982. Vol. 96. N 21. P. 668. 180807g.
21. 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.
22. Saalfrank R.W., Stark A., Peters K., von Schnering H.G. Adamantanoid chelate complexes. 1. The first adamantanoid alkaline earth metal chelate complex: synthesis, structure and reactivity // Angewandte Chemie. 1988. Bd 100. N 6. P. 878-880. – Chemical Abstracts. 1988. Vol. 109. N 14. 121477p.

23. Saalfrank R.W., Burak R., Reihls S., Löw N., Hampel F., Stachel H.-D., Lentmaier J., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H.G. Adamantanoid chelate complexes. Part 5. Synthesis and structure of tetra- and octanuclear chelate complexes – exohedral guest exchange in tetrahemispheraplexes // *Angewandte Chemie International Edition*. 1995. Vol. 34. N 9. P. 993-995.
24. Saalfrank R.W., Löw N., Hampel F., Stachel H.-D. Chelate complexes. Part 8. The first metallacrown ether sandwich complex // *Angewandte Chemie International Edition*. 1996. Vol. 35. N 19. P. 2209-2210.
25. Löw N. Polynukleare *Metall(II)*-Chelatkomplexe durch spontane Selbstorganisation: *metalla*-Kronenether und ihre Einschluß-Komplexe, tetranukleare und octanukleare *Metall*-Chelate. Dissertation. Erlangen-Nürnberg: Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität, 1997. 102 S.
26. Saalfrank R.W., Löw N., Kareth S., Seitz V., Hampel F., Stalke D., Teichert M. Chelatkomplexe, 10. Mitteilung. Kronenether, Doppeldecker- und Sandwich-komplexe: kationengesteuerter Aufbau von metallatopomeren Coronaten // *Angewandte Chemie*. 1998. Bd 110. N 1/2. P. 182-184.
27. Saalfrank R.W., Löw N., Demleitner B., Stalke D., Teichert M. Chelate complexes. Part 12. Metal-directed formation of tetra-, hexa-, octa-, and nonanuclear complexes of magnesium, calcium, manganese, copper, and cadmium // *Chemistry – A European Journal*. 1998. Vol. 4. N 7. P. 1305-1311.
28. Saalfrank R.W., Maid H., Scheurer A. Supramolekulare Koordinationschemie – Synergie von Zufallsentdeckung und rationalem Design // *Angewandte Chemie*. 2008. Bd 120. S. 2-35.
29. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Карманова О.Г., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные *p*- π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксофрагментами. Сообщение 1. Обзор литературы // *Вестник Оренбургского гос. ун-та*. Оренбург, 2008. Вып. 9 (91). С. 185-198. – http://vestnik.osu.ru/2008_9/31.pdf
30. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Виноградов А.Н., Соловьева Е.А., Мозгунова Е.М., Литвинова Е.С., Свиридов А.П., Нарбеков И.В., Гамбург Т.В., Федосеев С.А., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные *p*- π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений // *Вестник Оренбургского гос. ун-та*. Оренбург, 2009. Вып. 1 (95). С. 128-140. – http://vestnik.osu.ru/2009_1/28.pdf
31. Hantzsch A., Zeckendorf A. Derivate des Chinon-*p*-dicarbonylsäureäthers // *Berichte*. 1887. Bd 20. S. 1308-1315.
32. Rothenburg R. Ueber das Pyrazolon // *Berichte*. 1893. Bd 26. S. 868-872.
33. Stachel H.-D. über γ -Alkyliden-tetronsäuren. I // *Archiv der Pharmazie*. 1963. Bd 296. N 7. S. 479-487. – *Chemical Abstracts*. 1963. Vol. 59. N 12. Abstract 13817c.
34. Stachel H.-D. über γ -Alkylidientetronsäuren. 2. Mitt. // *Archiv der Pharmazie*. 1965. Bd 298. N 7. S. 447-453. – *РЖ Химия*. 1967. 2 Ж 618.
35. Stachel H.-D., Jungkenn M., Koser-Gnoss C., Poschenrieder H., Redlin J. Derivatives of ketipic acid. II. Ketipic acid dilactone and related compounds // *Liebigs Annalen der Chemie*. 1994. N 9. S. 961-964. – *Chemical Abstracts*. 1994. Vol. 121. N 21. P. 1148. Abstract 255553s.
36. Jaroszynska J. Structure and properties of 5,6-diethoxycarbonylmethyl-3-seleno-1,2,4-triazine // *Zesz. Nauk.-Politech. Lodz., Technol. Chem. Spozyw.* 1985. N 39. P. 55-70. – *Chemical Abstracts*. 1991. Vol. 115. N 23. P. 860. 256122p.
37. Kieguel J., Nowacki J., Tarnowska A., Stachurska M., Jurczak J. A new asymmetric route to synthetically useful γ -substituted γ -butyrolactones // *Tetrahedron Letters*. 2000. Vol. 41. N 20. P. 4003-4006. – *Chemical Abstracts*. 1988. Vol. 133. N 11. P. 739. 150426x.
38. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л., Сушков С.А. Синтез, особенности строения и свойства эфиров 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты // Интеграция науки и образования как условие повышения качества подготовки специалистов. Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. Секция «Дополнения». Оренбург, Оренбургский гос. ун-т, 6-8 февраля 2008 г. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. С. 77-94.
39. Муковоз П.П., Козьминых В.О. Химия азиновых наноструктур на основе эфиров 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Материалы Всероссийской с международным участием конференции, посвященной 130-летию Томского гос. университета. Томск, 19-22 сентября 2008 г. Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 2008. Том 2. С. 55-57. – <http://chem.tsu.ru/raznoe/nano08sb2.pdf>
40. Муковоз П.П., Козьминых В.О. Синтез, особенности строения этилового эфира 3,4-дигидроксо-1,6-гександиовой кислоты и его гетерофункциональных производных // Инновационные процессы в области химико-педагогического и естественнонаучного образования. Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. Оренбург, 16-17 февраля 2009 г. Оренбург: изд-во Оренбургского гос. педагогического ун-та, 2009. Т. 1. С. 231-234.
41. Kozminykh V.O., Mukovoz P.P., Berdinskiy V.L., Kobzev G.I., Stscherbakov Y.V., Kirillova E.A., Kurdakova S.V., Makarov A.G. *Metallachelate and metallacryptate scaffolding of building blocks for new molecular magnets* // *Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*. First Japanese – Russian Workshop, June, 30 – July, 3, 2007. International Tomography Centre, Novosibirsk, 2007. P. 15.
42. Kozminykh V.O., Berdinskiy V.L., Goncharov V.I., Mukovoz P.P., Kobzev G.I., Sviridov A.P., Kirillova E.A., Stscherbakov Y.V., Makarov A.G., Kurdakova S.V., Nozdryn I.N., Kozminykh E.N. Synthesis of three- and tetracarbonyl ligands for *metallachelate/metallacryptate scaffolding of potential molecular magnets* // *Molecular and Biophysical Magnetoscience*. Second Russian – Japanese Seminar, September, 11 – 14, 2007. Program and Proceedings. Orenburg State University, Hiroshima University. Orenburg, 2007. P. 27-35.
43. Козьминых В.О., Бердинский В.Л., Гончаров В.И., Муковоз П.П., Кобзев Г.И., Свиридов А.П., Макаров А.Г., Курдакова С.В., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Литвинова Е.С., Козьминых Е.Н., Ноздрин И.Н. Синтез, экологические аспекты безопасности три- и тетракарбонильных лигандов и конструирование на их основе *металла*-хелатов и *металла*-криптанов как потенциальных молекулярных магнетиков // *Вестник Оренбургского гос. ун-та*. Проблемы экологии Южного Урала. Часть 2. Оренбург, октябрь 2007. Спец. вып. 75. С. 171-174.
44. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // *Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики*. Тез. докл. IV-й Международной конф. Екатеринбург, Ин-т органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 14-19 октября 2008 г. Екатеринбург: ИОС УрО РАН, 2008. С. 36.
45. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // *Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем*. Тез. докл. III-й Региональной конф. молодых ученых. Иваново, 18-21 ноября 2008 г. Иваново, 2008. С. 49.

46. Fittig R., Daimler C. Ueber die Einwirkung von Chloressigsäureäther und Zink auf Oxaläther // Berichte. 1887. Bd 20. N 1. S. 202-203.
47. Шрайнер Р. Реакция Реформатского // Органические реакции. Перевод с англ. Под ред. Р. Адамса. Сборник 1. Москва: гос. изд-во иностранной литературы, 1948. С. 9-52.
48. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Перевод с англ. Под ред. Ю.А. Пентина. Москва: изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
49. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. Москва: изд-во МГУ, 1979. 239 с.
50. Chapman D.D. Tautomerism of 3-alkoxycarbonylmethylene-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline derivatives // J. Chem. Soc. 1966. Vol. C. N 9. P. 806-807.
51. Бабенышева А.В., Лисовская Н.А., Белевич И.О., Лисовенко Н.Ю. Синтез и антимикробная активность замещенных бензоксазинов и хиноксалинов // Химико-фармацевтический журнал. 2006. Т. 40. Вып. 11. С. 31-32.
52. Козьминых В.О., Козьминых Е.Н., Игидов Н.М., Андрейчиков Ю.С. Химия 2-метилен-2,3-дигидро-3-фуранонов. III. Взаимодействие 5-арил-2-метоксикарбонилметилена-2,3-дигидро-3-фуранонов с *o*-фенилендиамином // Журнал органической химии. 1991. Т. 27. Вып. 7. С. 1504-1511.
53. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Андрейчиков Ю.С., Семенова З.Н., Колла В.Э., Дровосекова Л.П. Синтез и биологическая активность 3-(5-арил-3-оксо-2,3-дигидро-2-фуранил)-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалонов и 2-ароилметиленахиноксалинов // Химико-фармацевтический журнал. 1992. Т. 26. Вып. 9-10. С. 59-63.
54. Шуров С.Н., Павлова Е.Ю., Ливанцова Л.И., Зайцева Г.С., Андрейчиков Ю.С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XXXV. Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионон с ацетальными кетена. Синтез, строение и реакции гетероциклизации алкиловых эфиров 5-арил-2-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидрофуран-2-илуксусных кислот // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. Вып. 11. С. 2275-2289.
55. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Андрейчиков Ю.С. Патент РФ 2009136 (1991). Способ получения 2,3-бис-ароилметилена-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов // Изобретения. 1994. Вып. 5. С. 116. – РЖ Химия. 1995. 22 Н 95П.
56. Inagaki Takeshi, Iwanami Yasuo. Mass spectra of 3-alkoxycarbonylmethylene-2(1*H*)-quinoxalinones and -2*H*-1,4-benzoxazin-2-ones // Mass Spectroscopy. 1978. Vol. 26. N 4. P. 353-358. – РЖ Химия. 1979. 13 Б 112.

**Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 «Синтез и исследование свойств
высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков»
Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.**