

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАТРИЕВЫХ ЕНОЛЯТОВ И ЭФИРОВ 2, 4, 6, 7, 9-ПЕНТАОКСОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сложноэфирной конденсацией Клайзена получены натриевые еноляты и соответствующие этиловый и метиловый эфиры 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой кислоты. Обсуждаются особенности строения синтезированных поликетидов с сочлененными α - и β -диоксоэвеньями.

Ключевые слова: сложноэфирная конденсация Клайзена, поликетиды, α - , β -диоксо соединения, еноляты, эфиры пентаоксодекановой кислоты.

Поликетиды входят в состав разнообразных природных объектов и играют важную роль в биосинтезе и биокатализе [1, 2]. Наиболее актуальными являются исследования, связанные с поликарбонильными системами, имеющими трикетонное звено, сопряженное с карбонильным акцептором, и ансамбли поликетидов с 1,2-диоксогруппой. Химия, структура и биологические свойства таких соединений практически не изучены.

Нами получены некоторые производные на основе 2,4,6,7,9-пентаоксокарбоновых кислот и показана актуальность этих исследований [3, 4]. Это направление освещено в работах [5, 6, 7], в частности, получение и изучение некоторых превращений представителя поликарбонильных систем с сочлененными α - и β -диоксоэвеньями, содержащим шесть кетогрупп в цепи – этилового эфира 2,4,6,7,9-пентаоксодекановой кислоты.

С целью препаративной наработки, изучения особенностей строения и возможных форм, а также химических превращений некоторых соединений этого класса нами изучено взаимодействие ацетона с диалкилоксалатом в присутствии натрия или гидрида натрия при кипячении смеси в инертном растворителе. В результате выделены натриевые еноляты метилового и этилового эфиров 2,4,6,7,9-пентаоксодекановой кислоты (схема 1).

Как правило, натриевые еноляты используются в качестве интермедиатов для получения различных производных α -, β -, бис- β -оксо систем. Сведения о перспективности использования металла-енолятов в качестве биологически активных веществ (сообщение [8]) стимулировали изучение их строения и свойств, а также возможных превращений. Некоторые данные по соединению (4) были опубликованы в обзоре [3], структура соединения (2) обсуждалась в

[8]. Данные по соединениям (1, 3) публикуются впервые.

Еноляты (1, 2) получены с количественным выходом, представляют собой ярко-оранжевые кристаллические вещества, которые легко растворяются в воде, уксусной кислоте, подвергаясь постепенному разложению; частично в спирте и практически не растворимы в обычных органических растворителях. При длительном контакте с открытым воздухом соединения (1, 2) также подвергаются разложению, что связано, по-видимому, с гидролитическими процессами. Возможные структуры соединений 1, 2 (А, В, С) представлены на рисунке 1.

В ИК-спектрах натриевых енолятов (1, 2 А) полоса валентных колебаний карбонила сложноэфирной группы смещается в сторону меньших частот на 25 см^{-1} по сравнению со спектрами эфиров (3, 4 А). Понижение частоты колебания енолизированных карбонильных групп до $1592\text{--}1633\text{ см}^{-1}$ по сравнению со свободными карбонилами свидетельствует о сопряжении их в хелатный цикл.

Спектры ЯМР ^1H образцов (1, 2 А) сняты в ДМСО- d_6 при нагревании и частичном подавлении сигналов ОН-группы растворителя по причине малой растворимости образцов. В спектрах имеются сигналы трех метиновых протонов в области 5,38-5,78 м.д., сигналы маркерных групп (CH_3 , CH_2 , CH_3 в ОEt или OMe) смещены в сторону слабого поля примерно на 0,17 м.д. относительно сигналов эфиров (3, 4).

При подкислении соединений (1, 2) нами были выделены метиловый и этиловый эфиры соответствующей пентаоксокислоты (3, 4), которые представляют собой лимонно-желтые кристаллические вещества, не растворимые в воде и легко растворимые в обычных органических растворителях.

ИК-спектры кристаллов эфиров (3, 4) и спектры ЯМР ^1H , снятые в дейтерохлороформе, однозначно согласуются с предложенной структурой В. В ИК, спектрах присутствует интенсивная узкая полоса валентных колебаний карбонила сложноэфирной группы 1735 см^{-1} , слабая по интенсивности полоса валентных колебаний, связанных внутримолекулярной водородной связью гидроксильных групп $3360\text{--}3488\text{ см}^{-1}$ а также очень интенсивная широкая полоса $1558\text{--}1643\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям енолизированных карбонильных групп в составе ОН-хелатных циклов.

В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) имеются близкие по химическому сдвигу синглеты дезэкранированных протонов метиновых групп трех енольных звеньев в области $6,31\text{--}6,37$ м.д., а также три уширенных слабopольных сигнала протонов енольных гидроксильных групп в области $13,40\text{--}14,63$ м.д.

Такие спектральные характеристики соединений (3, 4) свидетельствуют об енолизации всех карбонильных групп кроме сложноэфирной и их прочном внутримолекулярном связывании в ансамбле трех ОН-хелатных колец. Сигналов, соответствующих форме А не обнаружено.

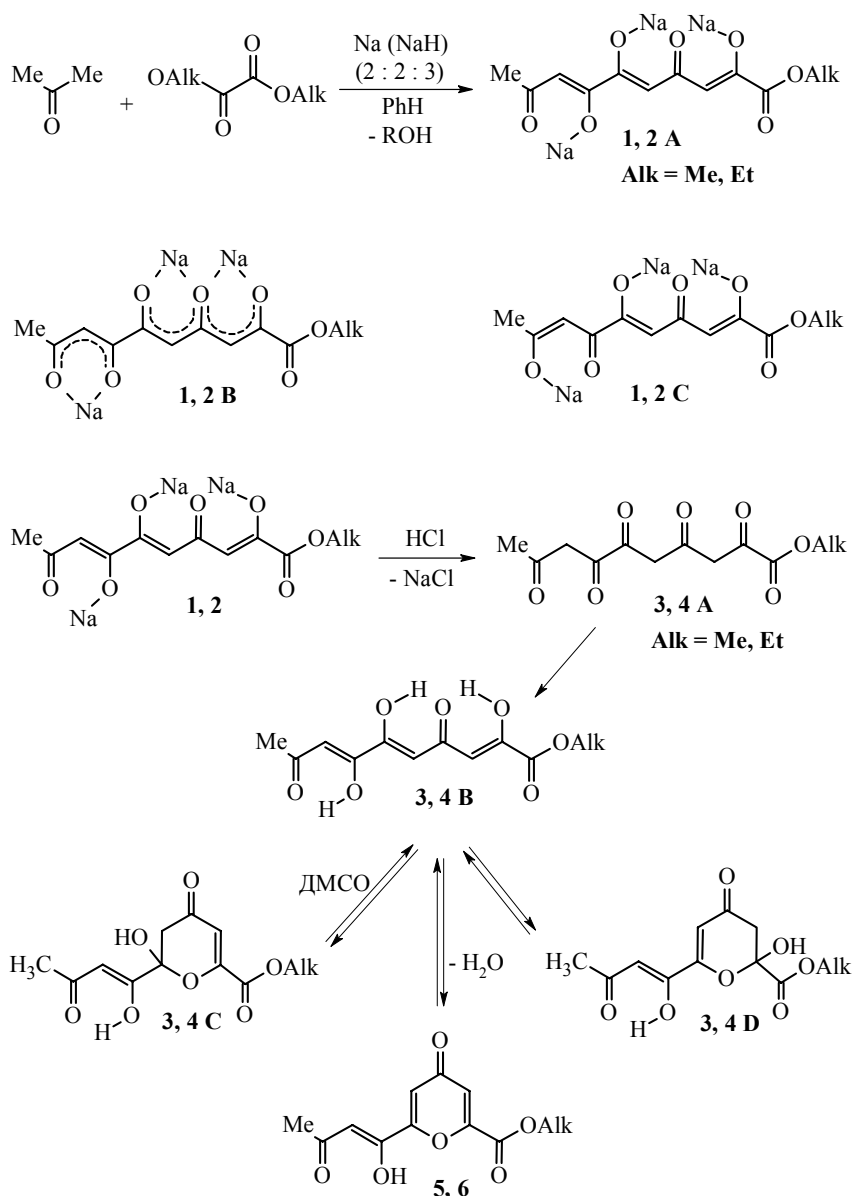


Рисунок 1. Синтез и структурные особенности натриевых енолатов и эфиров 2,4,6,7,9-пентаоксodeкановой кислоты

В спектрах ЯМР ^1H эфиров (3, 4), снятых в ДМСО- d_6 при 22 °С, появляются дополнительные сигналы протонсодержащих групп, что значительно затрудняет расшифровку структуры в биполярной среде. Так, сигналы алкильных групп сложного эфира в спектре утраиваются, а метильной группы ацетильного звена попарно удваиваются для соединения (4) или утраиваются для соединения (3). В спектре появляются синглеты трех метиновых протонов и два характерных дублета двух взаимодействующих геминальных протонов группы CH_2 , также отмечено появление воды.

Анализ спектров показал, что в биполярной среде дополнительные сигналы протонсодержащих групп принадлежат двум кольчатым полуацетальным таутомерам соединений 3, 4 (формы С, D). При этом преобладающей формой (около 66%) предположительно является 6-гидрокситаутомер 3, 4 D, содержание формы 3, 4 С составляет порядка 19%. В фазе ДМСО остается около 15% линейного таутомера. Предполагаемое образование продукта дегидратации соединений (3, 4) – эфиров 6-(1-гидрокси-3-оксо-1-бутенил)-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновой кислоты (5, 6) при комнатной температуре и при небольшом нагревании (порядка 80 °С) в ДМСО не происходит. Из раствора соединений (3, 4) в ДМСО после обработки его диэтиловым эфиром, водой или спиртом количественно выделяются исходные эфиры.

В настоящее время исследования в этой области продолжаются, изучаются некоторые нуклеофильные превращения эфиров поликетокислот (3, 4 В), а также возможность получения более сложных поликарбонильных соединений.

Экспериментальная химическая часть

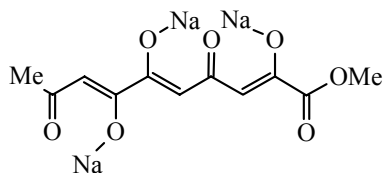
ИК-спектры эфиров (I) и (II) записаны на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-02» в твердой пасте вазелинового масла, а также в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в дейтерохлороформе и ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность соединений подтверждена с помощью метода ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – ацетон 10:9:1, проявление парами иода.

Синтез тринатрий-1-алкокси-1,4,9-триоксодека-2,5,7-триен-2,6,7-триолятов (1, 2). К

смеси 1,4 мл (20 ммоль) ацетона, 2,8 мл (20 ммоль) диэтилоксалата или 2,36 г (20 ммоль) диметилоксалата и 30 мл толуола добавили при перемешивании 1,11 г (30 ммоль) гидрида натрия или 0,69 г натрия, затем кипятили 2,5–3 ч., оставляли на ночь. Отфильтровывали, остаток промывали диэтиловым эфиром, просушивали, получали соединения (1, 2).

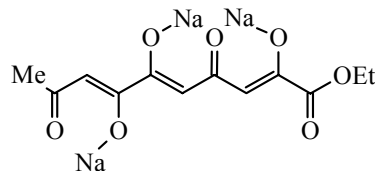
Синтез этилового и метилового эфиров 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой кислоты (3, 4). 1,68 г соединения (1) или 1,66 г соединения (2) обрабатывали 10–15 мл 15% соляной кислоты при быстром перемешивании. Образовавшийся осадок сразу отфильтровывали, промывали большим количеством дистиллированной воды, сушили и перекристаллизовывали из смеси этилацетата и этанола (для 3), или из этилацетата (для 4).

Тринатрий-1-метокси-1,4,9-триоксодека-2,5,7-триен-2,6,7-триолят (1)



Выход 3,06 г (95%), т. разл. > 300 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3199 ν (CH, хелат), 3134 ν (CH, хелат), 1697 ν (C=O, сложноэфирный), 1608 ν (C=O, хелат), 1523 ν (C=C, хелат), 1381 δ_s (OCH₃), 1371 δ_s (CH₃), 1329 $\delta_{\text{плоские}}$ (CH, хелатный ансамбль), 1304 $\delta_{\text{плоские}}$ (CH, хелат), 1255 $\nu_{\text{ас}}$ (C-OCH₃), 996 ν_s (C-OCH₃), 973, 939, 900, 867, 841, $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C), 793 $\delta_{\text{неплоские}}$ (CH, хелат), 771 $\delta_{\text{неплоские}}$ (CH, хелат), 679, 626, 561, 521, 469 $\delta_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 1,91 с (3H, CH₃), 3,59 с (3H, в OMe), 5,39 с (1H, C⁸H), 5,60 с (1H, C⁵H), 5,78 с (1H, C³H).

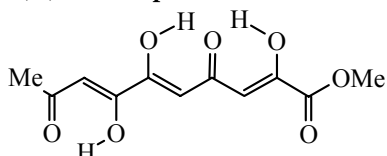
Тринатрий-1-этокси-1,4,9-триоксодека-2,5,7-триен-2,6,7-триолят (2)



Выход 3,29 г (98%), т. разл. > 300 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3194 ν (CH, хелат), 3135 ν (CH, хелат), 1712 ν (C=O, сложноэфирный), 1623 ν (C=O, хелат), 1519 ν (C=C, хелат), 1382 δ_s (OCH₃), 1373 δ_s (CH₃), 1329 $\delta_{\text{плоские}}$ (CH, хелатный ансамбль), 1304 $\delta_{\text{плоские}}$ (CH, хелат), 1254

$\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{OCH}_3)$, 997 $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{OCH}_3)$, 973, 938, 889, 841, 820, $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 771 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{хелат})$, 760 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{хелат})$, 729, 695, 628, 565, 518, 470 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 1,21 т (3H, CH_3 в ОEt), 2,12 с (3H, CH_3), 4,05 т (2H, CH_2 в ОEt), 5,38 с (1H, C^3H), 5,57 с (1H, C^8H), 5,78 с (1H, C^5H).

Метилвый эфир 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой кислоты (3)



Выход 0,82 г (32%), т. пл. 156-158 °С, разл. (из смеси этилацетата и этанола). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3438 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3100 $\nu(\text{CH}, \text{хелат})$, 2957 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 2848 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$, 1735 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{сложноэфирный})$, 1621 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{хелат})$, 1572 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{хелат})$, 1439 $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 1381 $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$, 1272 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{OCH}_3)$, 1182 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1155 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1116 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1095 $\nu(\text{C}-\text{OH})$, 983 $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{OCH}_3)$, 921, 878, 847, 805, 689, 653 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 623 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 549 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 2,26 с (3H, CH_3), 3,90 с (3H, в ОMe CH_3 в ОMe), 6,31 с (1H, C^8H), 6,33 с (1H, C^5H), 6,35 с (1H, C^3H), 13,38 уш. с (1H, C^2OH), 13,49 уш. с (1H, C^6OH), 14,62 уш. с (1H, C^7OH). Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 2,12 с (3H, CH_3), 2,16 с (3H, CH_3), 2,27 с (3H, CH_3), 2,84 д, 2,95 д (2H, CH_2), 3,81 с (3H, CH_3 в ОMe), 5,42 с (1H, CH), 5,50 с (1H, CH), 5,86 с (1H, CH), 5,90 с (1H, CH), 6,05 с (1H, CH), 6,28 с (1H, CH), 6,40 с (1H, CH).

Этиловый эфир 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой кислоты (4)

Выход 0,73 г (27%), т. пл. 137-138 °С, разл. (из этилацетата). Лит.: т. пл. 144 °С (моногид-

рат: т. пл. 119 °С) [3], 140-141 °С [4]. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3428 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3104 $\nu(\text{CH}, \text{хелат})$, 2985 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 2939 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$, 2904 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$, 1738 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{сложноэфирный})$, 1620 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{хелат})$, 1563 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{хелат})$, 1466 $\delta_{\text{ножничные}}(\text{CH}_2)$, 1445 $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 1378 $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$, 1298 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1255 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 1185 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1156 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1113 $\delta_{\text{плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 1094 $\nu(\text{C}-\text{OH})$, 1018 $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{OCH}_3)$, 991, 925, 898, 847, 784, 661 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 728 $\delta_{\text{маятниковые}}(\text{CH}_2)$, 622 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{C}-\text{OH})$, 549 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 1,38 т (3H, CH_3 в ОEt), 2,28 с (3H, CH_3), 4,37 к (2H, CH_2 в ОEt), 6,32 с (1H, C^3H), 6,35 с (1H, C^8H), 6,37 с (1H, C^5H), 13,40 уш. с (1H, C^2OH), 13,52 уш. с (1H, C^6OH), 14,63 уш. с (1H, C^7OH). Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 1,23 т (3H, CH_3 в ОEt), 1,25 т (3H, CH_3 в ОEt), 1,32 т (3H, CH_3 в ОEt), 2,12 с (3H, CH_3), 2,16 с (3H, CH_3), 2,27 с (3H, CH_3), 2,30 с (3H, CH_3), 2,87 д, 2,93 д (2H, CH_2), 3,30 уш. с (2H, H_2O), 4,21 к (2H, CH_2 в ОEt), 4,26 к (2H, CH_2 в ОEt), 4,37 к (2H, CH_2 в ОEt), 5,50 с (1H, CH), 5,86 с (1H, CH), 5,90 с (1H, CH), 6,03 с (1H, CH), 6,28 с (1H, CH), 6,40 с (1H, CH), 6,42 с (1H, CH), 6,97 с (1H, CH), 7,03 с (1H, CH), 7,62 уш. с (1H, OH), 7,95 уш. с (1H, OH), 8,70 уш. с (1H, OH), 11,65 уш. с (1H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %), приведены ионы с $I_{\text{отн.}} > 1\%$: 270 (9) $[\text{M}]^+$, 252 (3) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 227 (1) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$, 210 (1) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CO}]^+$, 197 (5) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{Et}]^+$, 186 (7), 185 (16) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_2\text{CO}]^+$, 179 (4), 158 (8), 157 (15) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_2\text{CO} - \text{CO}]^+$, 155 (11), 147 (2), 143 (3) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO} - 2\text{CH}_2\text{CO}]^+$, 139 (3), 137 (3), 129 (2), 127 (3) $[\text{M} - \text{COCH}_2\text{COCO}_2\text{Et}]^+$, 117 (3), 115 (3), 113 (10) $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCO}]^+$, 111 (29) [ион циклопентан-1,2,4-триона: $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3$], 109 (1), 89 (2), 87 (2), 86 (2), 85 (48) $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}]^+$, 84 (17), 71 (2), 69 (37) $[\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}]^+$, 67 (2), 66 (2), 55 (9), 53 (3), 45 (4), 44 (13), 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$, 42 (12). Найдено, %: C 53,61; H 5,36. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$. M 270,23. Вычислено, %: C 53,33; H 5,22.

Список использованной литературы:

- Hong F., Chaitan K. Antibiotic activity of polyketide products derived from combinatorial biosynthesis: Implications for directed evolution // Molecular Diversity. 1996. Vol.1. №2. P. 121-124.
- Selvin J. Exploring the Antagonistic Producer Streptomyces MSI051: Implications of Polyketide Synthase Gene Type II and a Ubiquitous Defense Enzyme Phospholipase A2 in the Host Sponge Dendrilla nigra // Current Microbiology. 2009. Vol.58. № 5. P. 459-463.
- Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Фирганг С.И. Эфиры 2,6,7-тригидрокси-4,9-диоксо-2,5,7-декатриеновой и 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислот: синтез и особенности строения // ЖОрХ. 2006. № 42. вып.10. С. 1460-1463.
- Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Простой метод получения 3-[оксо(цикло)алкил(иден)]производных хиноксалин-2(1H)-она // ЖОрХ. 2006. № 42. вып.11. С. 1727-1730.

5. Lehmann E., Grabow W. Synthese hoherer Polyoxo-carbonsauren der Fettsaure-Reihe (I. Mitteil) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A und B Series). 1935. Vol. 68. № 4. S. 703-707.
6. Schmitt V.J. Oxalester-Kondensationen I. Die forgesetzte Kondensation des Oxalesters mit Aceton. Die forgesetzte, gemischte Kondensation des Oxalesters mit zwei verschiedenen Ketonen // Lieb. Ann. 1950. Bd. 569. S.17.
7. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Ноздрин И.Н. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (Обзор. Часть 1) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. №3. С.112-122.
8. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Виноградов А.Н., Соловьёва 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-p*-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными *б*- и *в*-диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2009. №1 (95). С. 128-140.

Сведения об авторах:

Мозгунова Екатерина Михайловна, аспирант кафедры химии Оренбургского государственного университета. 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. 89198591378, e-mail: mozgunova_em@mail.ru
Муковоз Петр Петрович, соискатель кафедры химии Оренбургского государственного университета, 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532)775994.

Козьминых Владислав Олегович, профессор кафедры химии Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, профессор. 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. 89198603840, e-mail: kvoncstu@yahoo.com

Mozgunova E.M., Mukovoz P.P., Kozminykh V.O.

Synthesis and peculiarities of structure of sodium enolates and esters of 2, 4, 6, 7, 9 – pentaoxodecanoic acids

Sodium enolates and corresponding ethyl and methyl esters of 2, 6, 7 – trihydroxy-4,9-dioxo-2,5,7-decatrienoic acids are got with ester condensation of Klizen. The features of the structure of synthesized polyketids with joined α -, β -dioxolinks are discussed in this article.

Key words: ester condensation of Klizen, polyketids, α -, β -dioxolinks, ethers of pentaoxodecanoic acid

Bibliography:

1. Hong F., Chaitan K. Antibiotic activity of polyketide products derived from combinatorial biosynthesis: Implications for directed evolution // Molecular Diversity. 1996. Vol. 1. No. 2. pp. 121-124.
2. Selvin J. Exploring the Antagonistic Producer Streptomyces MSI051: Implications of Polyketide Synthase Gene Type II and a Ubiquitous Defense Enzyme Phospholipase A2 in the Host Sponge Dendrilla nigra // Current Microbiology. 2009. Vol.58. № 5. pp. 459-463.
3. Koz'minykh V.O., Goncharov V.I., Koz'minykh E.N., Firngang S.I. Esters of 2,6,7-trihydroxy-4,9-dioxo-2,5,7-decatriene и 2-hydroxy-2-(3-hydroxy-4-methyl-2,5-dioxo-3-(cyclo)pentenyl(idene)) acetic acids: synthesis and individualities of structures // JOrC. 2006. Vol. 42. No. 10. pp. 1460-1463.
4. Koz'minykh V.O., Goncharov V.I., Koz'minykh E.N. Simple prosedure for preparation of quinoxalin-2(1H)-one 3-[Oxo(cyclo)alkyl(idene)] derivatives // JOrC. 2006. Vol. 42. No. 11. pp. 1727-1730.
5. Lehmann E., Grabow W. Synthesis of a row of higher Polyoxo-carbonyl fat acids (I. Mitteil) // Reports of a German chemical society (A and B series). 1935. Vol. 68. No 4. pp. 703-707.
6. Schmitt V.J. Oxalester-Kondensationen I. The complex ester condensation of oxalate esters with acetone. The complex ester, mixed condensation of oxalate esters with two different ketones // Lieb. Ann. 1950. Vol. 569. pp. 17.
7. Koz'minykh V.O., Goncharov V.I., Koz'minykh E.N., Nozdryn I. N. The Claisen condensation of methylketones with dialkylloxalates into a synthesis biological active carbonyl compounds (Review. Part 1) // Vestnik of OSU. Orenburg. 2007. No. pp. 112-122.
8. Koz'minykh V.O., Mykovoz P.P., Kirillova E.A., Scherbacov Y.V., Vinogradov A. N., Solov'eva E.A., Mozgunova E.M., Litvinova E.S., Sviridov A.P., Narbecov I.V., Gamburg T.V., Fedoseev S.A., Koz'minykh E.N. Metalla derivatives of *p-p*-elektronover polycarbonyl systems with pool together *б*- and *в*-dioxofragments. 2. Synthesis and formation sodium enoles of oxoderivatives 1,3-dicarbonyl compounds // Vestnik of OSU. Orenburg. 2009. No. 1 (95). pp. 128-140.