

УДК 547.341;547.725

# СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ 1,2-БИС(2-ОКСОЦИКЛОАЛКИЛИДЕН)ЭТАН- 1,2-ДИОЛЯТОВ И 4-АЛКОКСИ-4-ОКСО- 1-(2-ОКСОЦИКЛОАЛКИЛИДЕН)БУТ-2-ЕН-1,2-ДИОЛЯТОВ НАТРИЯ

© 2019 г. П. П. Муковоз<sup>a,\*</sup>, Е. С. Данковцева<sup>a</sup>, В. П. Муковоз<sup>a</sup>, В. В. Абрамова<sup>a,b</sup>,  
Н. А. Чигринова<sup>a,b</sup>, Е. А. Данилова<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,  
ул. Институт 5, Большие Вяземы, Московская обл., 143050 Россия  
\*e-mail: mpp27@mail.ru*

<sup>b</sup> *Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия*

<sup>c</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Поступило в Редакцию 24 мая 2018 г.

После доработки 31 мая 2018 г.

Принято к печати 7 июня 2018 г.

Двухстадийной конденсацией циклоалкилкетонов с диметилксалатом или алкилацетатов с диалкилксалатами и циклоалкилкетонами получены 1,2-бис(2-оксоциклоалкилиден)этан-1,2-диоляты и 4-алкокси-4-оксо-1-(2-оксоциклоалкилиден)бут-2-ен-1,2-диоляты натрия соответственно. Обсуждены особенности строения полученных соединений на основании данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Ключевые слова:** 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения, циклоалкилкетоны, оксоеноляты щелочных металлов

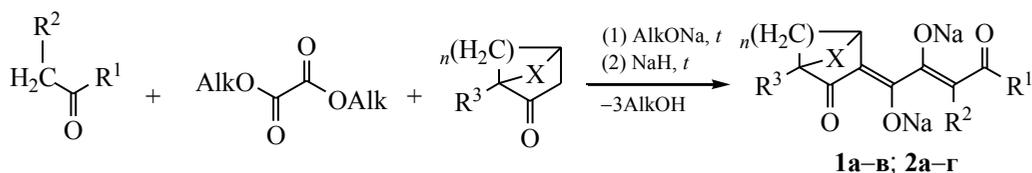
**DOI:** 10.1134/S0044460X19020094

Известно, что оксоеноляты щелочных металлов на основе производных 1,2,4-трикарбонильных соединений (эфиров щавелевоуксусной и ацилпировиноградных кислот) находят применение в органическом синтезе для получения практически значимых веществ [1]. Натриевые и калиевые еноляты ацилпироватов проявляют отдельные виды биологической активности, в том числе ростостимулирующую, противомикробную и фунгицидную активность [1]. Литературные сведения о методах получения енолятов 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений щелочных металлов, представляющих собой оксофункционализированные аналоги ацилпироватов и оксалилацетатов, ограничены небольшим числом работ [1–3]. В большинстве случаев такие еноляты металлов не описывали [2], а без выделения переводили подкислением в соответствующие 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения – интермедиаты в органи-

ческом синтезе [3–5]. В работе [1] приводятся краткие данные о строении и некоторых физико-химических характеристиках 1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диолятов натрия, образующихся в результате реакции диалкилксалатов с метиленкарбонильными соединениями.

Строение натриевых енолятов 1,2-бис(2-оксоциклоалкил)этан-1,2-диононов или эфиров 3,4-диоксо-4-(2-оксоциклоалкил)бутановой кислоты ранее не изучалось. Недостаток информации о таких енолятах металлов, вероятно, связан с образованием значительных количеств побочных соединений в процессе конденсации реагентов, трудностями выделения целевых продуктов из реакционной смеси, а также их незначительной растворимостью в большинстве органических растворителей, что затрудняет или делает невозможными структурные исследования.

Схема 1.

**1а–в; 2а–г**

$R^1 + R^2 = \text{cyclo}(\text{CH}_2)_m$ ,  $m = 3$ ,  $n = 1$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $X = 0$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**1а**);  $R^1 + R^2 = \text{cyclo}(\text{CH}_2)_m$ ,  $m = 4$ ,  $n = 2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $X = 0$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**1б**);  $R^1 + R^2 = \text{cyclo}(\text{C}_8\text{H}_{14})$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $n = 2$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**1в**);  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $X = 0$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**2а**);  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $n = 2$ ,  $X = 0$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**2б**);  $R^1 = \text{OEt}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $X = 0$ ,  $\text{Alk} = \text{Et}$  (**2в**);  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $n = 2$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$  (**2г**).

В результате реакции диалкилоксалатов с циклоалкилкетонами впервые синтезированы 1,2-бис(2-оксоциклоалкилиден)этан-1,2-диоляты натрия **1а–в** с выходами, близкими к количественному (87–94%, схема 1). Первую стадию реакции проводили конденсацией эквимольных количеств циклопентанона, циклогексанона или камфоры с диметилоксалатом и метилатом натрия. Вторую стадию осуществляли, добавляя к реакционной смеси эквимольное количество соответствующего циклоалкилкетона и гидроксида натрия.

В результате аналогичной реакции диалкилоксалатов с циклоалкилкетонами и алкилацетатами впервые синтезированы 4-алкокси-4-оксо-1-(2-оксоциклоалкилиден)бут-2-ен-1,2-диоляты натрия **2а–г** с высокими выходами (73–86%, схема 1).

Соединения **1а–в** и **2а–г** представляют собой светло-желтые вещества, хорошо растворимые в воде и практически нерастворимые в большинстве органических растворителей. Строение соединений **1а–в**, **2а–г** установлено на основании данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и подтверждено квантово-химическими расчетами.

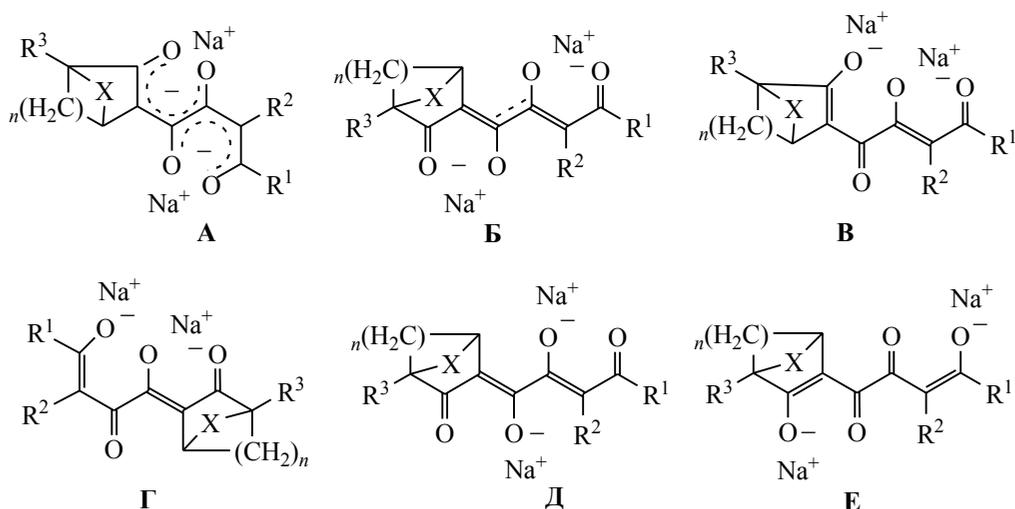
В ИК спектрах енолятов **1а–в** присутствуют стандартные полосы валентных ( $2954\text{--}2928$ ,  $2871\text{--}2856\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1455\text{--}1452$ ,  $1414\text{--}1316$ ,  $763\text{--}742\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие поглощению метиленовых групп циклоалифатических фрагментов. В спектре соединения **1в** присутствуют также полосы валентных ( $2954\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1459$ ,  $1386$ ,  $1363\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие поглощению метильных заместителей циклоалифатических фрагментов. В области кратных связей присутствует одна, сильно уширенная низкочастотная полоса  $1603\text{--}1574\text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению карбонильных групп и двойных связей углеродного скелета.

Достаточно низкая частота поглощения и значительное уширение данной полосы свидетельствует о сопряжении ацильных кетогрупп с кратными связями диенового фрагмента. Следует отметить, что поглощение карбонильных групп и двойных связей соединений **1а–в** хорошо согласуется со спектральными данными структурно близких 1,6-диалкил-1,6-диоксо-2,4-гексадиен-3,4-диолятов натрия, в ИК спектрах которых соответствующие полосы уширены или перекрываются:  $1607\text{--}1559\text{ (C}^{1,6}=\text{O)}$ ,  $1515\text{--}1501\text{ см}^{-1}$  [ $\text{C}^{2(4)}=\text{C}^{3(5)}$ ] [1].

В ИК спектрах соединений **2а–г**, кроме стандартных полос поглощения алкоксильного звена [ $\nu(\text{CH}_3)$   $2960\text{--}2948\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$   $1465\text{--}1457$ ,  $1365\text{--}1351\text{ см}^{-1}$ ] и полос поглощения циклоалифатических фрагментов [ $\nu(\text{CH}_2)$   $2931\text{--}2925\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$   $1454\text{--}1451$ ,  $771\text{--}740\text{ см}^{-1}$ ] присутствует низкочастотная полоса  $1642\text{--}1616\text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению сложноэфирной карбонильной группы и низкочастотная полоса  $1582\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению ацильной карбонильной группы. Полоса  $1561\text{--}1538\text{ см}^{-1}$  соответствует поглощению кратных связей диенового фрагмента. Поглощение при  $1229\text{--}1201\text{ см}^{-1}$  (эфирная полоса) подтверждает присутствие в молекулах соединений **2а–г** сложноэфирных звеньев. Следует отметить, что поглощение сложноэфирных и ацильных карбонильных групп, а также двойных связей в спектрах соединений **2а–г** хорошо согласуется со спектральными данными структурно близких 1-алкокси-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диолятов натрия [1].

Анализ ИК спектров соединений **1а–в** и **2а–г** показывает, что наиболее сопряженными системами являются натриевые еноляты **1а–в**. В ИК спектрах соединений **1а–в** поглощение в виде одной сильно уширенной низкочастотной полосы  $1582\text{--}1575\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о делокализации электронной плотности по всему диоксодиеновому

Схема 2.



фрагменту [1, 6]. Менее сопряженными системами являются натриевые еноляты **2а–г**, в молекулах которых неподеленные электронные пары кислорода алкоксильного звена снижают эффективный заряд на углероде сложноэфирной карбонильной группы, что, вероятно, затрудняет ее сопряжение с диеновым звеном. Тем не менее, сопряжение сложноэфирной и ацильной карбонильных групп с диеновым звеном достаточно выражено, о чем свидетельствуют низкие частоты поглощения отмеченных фрагментов [1, 6].

Данные ИК спектроскопии соединений **1а–в**, **2а–г** хорошо согласуются с изомерными структурами **А** и **Б** (схема 2) и исключают возможные изомерные формы **В–Е**, имеющие в составе молекулы несопряженные оксогруппы, поглощение которых должно было бы наблюдаться в более высокочастотной области [6]. Однако данные ИК спектроскопии соединений **1а–в** и **2а–г** не позволяют однозначно установить локализацию атомов натрия в молекуле и ее геометрию. К сожалению, кристаллы этих соединений пока не удалось вырастить и провести их рентгено-структурное исследование невозможно.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) соединений **1а** и **1б** присутствуют мультиплеты протонов попарно эквивалентных метиленовых групп циклоалифатических фрагментов, а в спектре соединения **1в** присутствуют также сигналы протонов метильных заместителей бициклических фрагментов молекулы. Попарная эквивалентность отмеченных сигналов свидетельствует о симметричном строении соединений **1а–в** относительно

связи  $\text{C}^1\text{--C}^2$ . Такое строение подтверждается также данными ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ) соединения **1а**: в спектре присутствуют сигналы попарно эквивалентных углеродных атомов двух 2-оксоциклопентилиденовых фрагментов при 206.95 ( $\text{C}^2=\text{O}$ ), 165.71 ( $=\text{C}^1=$ ), 38.43 ( $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 21.84 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ) и 19.89 м. д. ( $\text{C}^4\text{H}_2$ ). Углеродные атомы  $=\text{C}^{1(2)}\text{ONa}$  двух енолятных групп также эквивалентны, что подтверждается соответствующим сигналом в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (116.24 м. д.). Спектральные данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **1а–в** не противоречат структурам, симметричным относительно связи  $\text{C}^1\text{--C}^2$ , однако отсутствие маркерных групп в молекуле не исключает присутствие возможных геометрических изомеров  $1E,2E$  (**А**) или  $1Z,2Z$  (**В**). Следует отметить, что в полярных растворах структурно близких 1,6-диалкил-1,6-диоксо-2,4-гексадиен-3,4-диолятов натрия присутствует несколько изомерных форм, однако преобладающим является осесимметричный ( $E,E$ )-изомер (52–91%), что подтверждается маркерным синглетом при 5.43–5.59 м. д. двух эквивалентных метиновых протонов  $\text{C}^{2(5)}\text{H}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  данных соединений [1].

Согласно данным ЯМР, в растворах ДМСО соединений **2а–г** присутствует только один геометрический изомер **А**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) соединений **2а–г**, кроме стандартных сигналов групп алкоксильного звена и циклоалифатических фрагментов, присутствует маркерный синглет метинового  $\text{C}^2\text{H}$  протона звена  $=\text{CHCOOAlk}$  при 4.54–4.72 м. д., соответствующий ( $1E,2E$ )-изомерной форме **А** (100%). Следует

Абсолютные ( $E^\circ$ ) и относительные ( $\Delta E$ ) значения энергии образования соединений **1a** и **2a**

Структура	<b>1a</b>		<b>2a</b>	
	$E^\circ$ , Хартри	$\Delta E$ , кДж	$E^\circ$ , Хартри	$\Delta E$ , кДж
<b>A</b>	-1093.62360071	0	-1091.42778191	0
<b>B</b>	-1093.60885627	38.7	-1091.41293307	39.0
<b>B</b>	-1091.79312887	872.5	-1089.60344453	856.4
<b>Г</b>	–	–	-1089.58405253	907.3
<b>Д = Е</b>	-1089.94621003	1788.2	-1087.71200679	1888.9

отметить, что в полярных растворах структурно близких 1-алкокси-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диолятов натрия преобладающей формой также является (*E,E*)-изомер (67–95%) [1].

Для подтверждения строения енолятов **1** и **2** нами были проведены квантово-химические расчеты на примере соединений **1a** и **2a**, смоделированы возможные изомерные структуры **A–E**, а также рассчитаны абсолютные и относительные энергии образования соответствующих изомеров, с учетом влияния растворителя (ДМСО). Как следует из результатов расчетов, для соединений **1a** и **2a** наиболее низкой по энергии является структура **A**, которая термодинамически более выгодна, чем изомер **B** (см. таблицу).

Согласно расчетам, другие возможные структуры **B–E** значительно выше по энергии (более чем на 800 кДж/моль) и их образование маловероятно. По данным расчетов, структуры **Д** и **Е** практически неразличимы по энергии в пределах погрешности (различия составляют 2–3 кДж/моль), что является проявлением сильного мезомерного эффекта в молекулах соединений **1a–в** и **2a–г** (рис. 1–4).

Строение соединений **1a–в** и **2a–г** подтверждается также данными масс-спектро-

метрии высокого разрешения. В масс-спектрах, снятых в режиме электрораспыления из раствора в ДМСО, присутствуют характеристические сигналы протонированных и катионированных молекул  $[M + H]^+$  и  $[M + Na]^+$ , а также кластерных ионов  $[M + \text{ДМСО} + H]^+$  и  $[2M + H]^+$ .

Таким образом, реакцией диметилноксалата с циклоалкилкетонами или диалкилоксалатов с соответствующими алкилацетатами и циклоалкилкетонами впервые синтезированы 1,2-бис(2-оксоциклоалкилиден)этан-1,2-диоляты и 4-алкокси-4-оксо-1-(2-оксоциклоалкилиден)бут-2-ен-1,2-диоляты натрия. Строение полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и подтверждено квантово-химическими расчетами. Показано, что 1,2-бис(2-оксоциклоалкилиден)этан-1,2-диоляты и 4-алкокси-4-оксо-1-(2-оксоциклоалкилиден)бут-2-ен-1,2-диоляты натрия в растворе ДМСО существуют в виде (*1E,2E*)-изомера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры кристаллов синтезированных соединений записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Alpha, приставка НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение, материал элемента

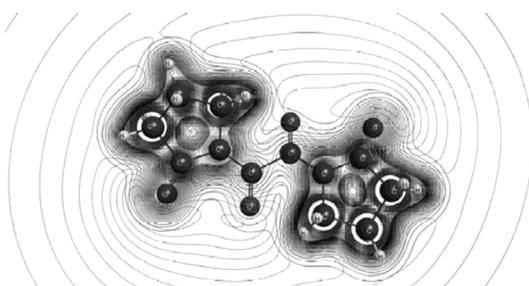


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала в структуре **A** соединения **1a** (без ионов натрия).

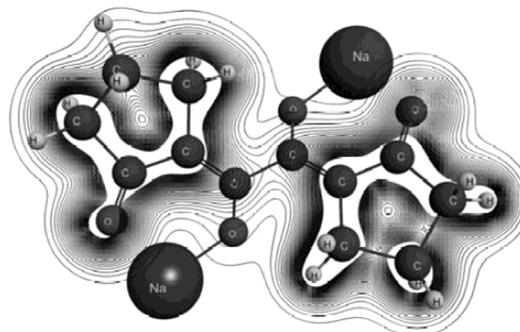


Рис. 2. Распределение электронной плотности в структуре **A** соединения **1a**.

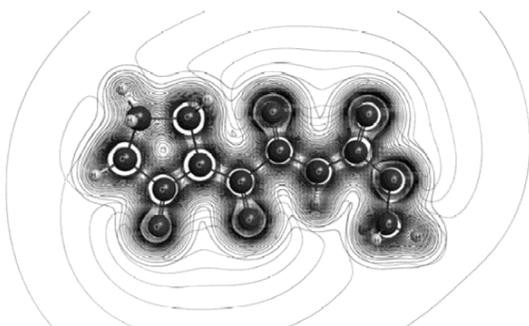


Рис. 3. Распределение электростатического потенциала в структуре А соединения 2а (без ионов натрия).

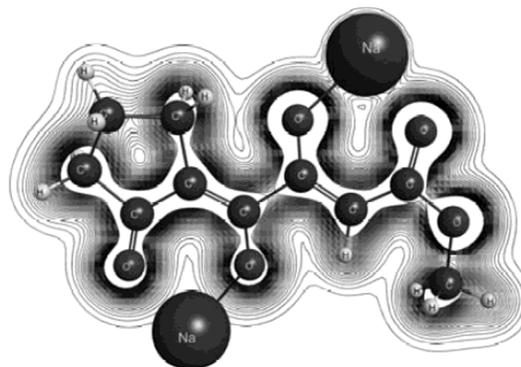


Рис. 4. Распределение электронной плотности в структуре А соединения 2а.

НПВО – ZnSe, угол падения луча – 45°). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  получены на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE II (400 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре MaXis Impact HD (Bruker Daltonik GmbH) в режиме электрораспылительной ионизации с параметрами по умолчанию, в методе инфузионного анализа малых молекул. Оптимизацию геометрических параметров равновесных состояний исследуемых соединений и промежуточных интермедиатов осуществляли в рамках метода теории функционала плотности (DFT), с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [7, 8], на функциях неограниченного метода Кона–Шэма с базисом 6-311+G [9–12] с поправкой на растворитель (ДМСО). Все вычисления проводили в пакете программ FireFly 8.1 [13]. Абсолютную и относительную энергии образования структур Б–Е рассчитывали, принимая энергию образования структуры А за ноль.

**Общая методика синтеза соединений 1а–в и 2а–г.** Смесь 20 мл 1,4-диоксана, 2.0 г (50 ммоль) 60%-ной суспензии гидрида натрия в минеральном масле, 2.0 мл абсолютного метанола (для синтеза соединений 1а–в, 2а, б, г) или 2.9 мл абсолютного этанола (2в) кипятили 10 мин для образования соответствующего алкоголята натрия. Далее добавляли смесь 5.9 г (50 ммоль) диметилксалата (1а–в, 2а, б, г) и 4.4 мл (50 ммоль) циклопентанона (1а, 2а, в) или 5.2 мл (50 ммоль) циклогексанона (1б, 2б) или 7.6 мл (50 ммоль) камфоры (1в) или 4.0 мл (50 ммоль) метилацетата (2а, б, г) или 4.6 мл (50 ммоль) этилацетата (2в) и кипятили 10 мин. К реакционной массе поочередно добавляли 2.0 г (50 ммоль) 60%-ной суспензии гидрида натрия в минеральном масле, смесь 10 мл 1,4-диоксана и

4.4 мл (50 ммоль) циклопентанона (1а, 2а, в) или 5.2 мл (50 ммоль) циклогексанона (1б, 2б) или 7.6 мл (50 ммоль) камфоры (1в, 2г) и кипятили 5 мин, затем к реакционной массе добавляли 50 мл гексана или петролейного эфира. Осадок отфильтровывали, промывали горячим 1,4-диоксаном и сушили.

**1,2-Бис(2-оксоциклопентилиден)этан-1,2-диолят натрия (1а).** Выход 12.50 г (94%), т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2950 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 2871 [ $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$ ], 1574 ш (C=O, C=C), 1455 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1407, 1318 [ $\delta(\text{CH}_2)$ ], 1214, 1101, 982, 874 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 757 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.14 м (4H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ , цикл), 1.73 м (4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл), 2.17 м (4H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ , цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м. д.: 206.95 (2C=O), 165.71 [ $2\text{C}^{1(1)}$ , цикл], 116.24 [ $\text{C}^{1(2)}\text{ONa}$ ], 38.43 [ $2\text{C}^{3(3)}$ , цикл], 21.84 [ $2\text{C}^{5(5)}$ , цикл], 19.89 [ $2\text{C}^{4(4)}$ , цикл]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 267.0606 (91) [ $M + \text{H}^+$ ], 289.0424 (14) [ $M + \text{Na}^+$ ], 345.0745 (16) [ $M + \text{ДМСО} + \text{H}^+$ ], 533.1136 (6) [ $2M + \text{H}^+$ ] (вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Na}_2\text{O}_4$ : 267.0604).

**1,2-Бис(2-оксоциклогексилиден)этан-1,2-диолят натрия (1б).** Выход 13.38 г (91%), т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2928 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 2856 [ $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$ ], 1597 ш (C=O, C=C), 1453 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1414, 1319 [ $\delta(\text{CH}_2)$ ], 1262, 1165, 1115, 955, 898, 830 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 742 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.20 м (8H,  $\text{C}^{4(5)}\text{H}_2$ , цикл), 1.70 м (4H,  $\text{C}^6\text{H}_2$ , цикл), 2.20 м (4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 295.0918 (95) [ $M + \text{H}^+$ ], 317.0736 (11) [ $M + \text{Na}^+$ ], 373.1057 (15) [ $M + \text{ДМСО} + \text{H}^+$ ], 589.1760 (7) [ $2M + \text{H}^+$ ] (вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Na}_2\text{O}_4$ : 295.0917).

**1,2-Бис(4,7,7-триметил-3-оксобикакло[2.2.1]-гепт-2-илиден)этан-1,2-диолят натрия (1в).** Выход 17.49 г (87%), т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2954 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 2821 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 2869 [ $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$ ],

1603 ш (C=O, C=C), 1459 [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1452 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1386, 1363 [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1316 [ $\delta(\text{CH}_2)$ ], 1218, 1182, 1160, 1106, 1070, 1008, 926, 898, 876, 847 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 763 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.77 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $J = 5.4$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 403.1857 (81) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ , 425.1675 (17) [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ , 481.1996 (18) [ $M + \text{DMCO} + \text{H}$ ] $^+$ , 805.3638 (8) [ $2M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Na}_2\text{O}_4$ : 403.1856).

**4-Метокси-4-оксо-1-(2-оксоциклопентилиден)-бут-2-ен-1,2-диолят натрия (2а).** Выход 11.01 г (86%), т. пл.  $>300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2950 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 2926 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 1632 (C=O, COOMe), 1580 (C=O), 1555 ш (C=C), 1460 [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1455 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1359 [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1229 ( $\text{C}-\text{OCH}_3$ , эфир), 1040, 885 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 768 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.84 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ , цикл), 1.23 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл), 1.87 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ , цикл), 3.62 с (3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.68 с (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 257.0398 (87) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ , 279.0217 (11) [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ , 335.0536 (8) [ $M + \text{DMCO} + \text{H}$ ] $^+$ , 513.0721 (5) [ $2M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Na}_2\text{O}_5$ : 257.0396).

**4-Метокси-4-оксо-1-(2-оксоциклогексидилен)-бут-2-ен-1,2-диолят натрия (2б).** Выход 10.26 г (76%), т. пл.  $>300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2948 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 2925 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 1624 (C=O, COOMe), 1575 (C=O), 1561 ш (C=C), 1457 [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1451 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1351 [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1205 ( $\text{C}-\text{OCH}_3$ , эфир), 1032, 891 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 757 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.85 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ , цикл), 1.25 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл), 1.97 м (2H,  $\text{C}^6\text{H}_2$ , цикл), 2.38 м (4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл), 3.62 с (3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.63 с (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271.0554 (69) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ , 293.0372 (14) [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ , 349.0693 (16) [ $M + \text{DMCO} + \text{H}$ ] $^+$ , 541.1033 (6) [ $2M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Na}_2\text{O}_5$ : 271.0553).

**4-Этокси-4-оксо-1-(2-оксоциклопентилиден)-бут-2-ен-1,2-диолят натрия (2в).** Выход 10.94 г (81%), т. пл.  $>300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2960 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 2927 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 2871 [ $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 2855 [ $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$ ], 1614 (C=O, COOEt), 1587 (C=O), 1538 (C=C), 1461 [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1452 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1363 [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1219 ( $\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , эфир), 1127, 1048, 943, 861 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 771 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.84 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ , цикл), 1.12 т (3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.4$  Гц), 1.23 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ , цикл), 1.87 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ , цикл), 3.79 к (2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.4$  Гц), 4.72 с (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271.0552 (87) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ , 293.0370 (17) [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ ,

349.0693 (9) [ $M + \text{DMCO} + \text{H}$ ] $^+$ , 541.1030 (5) [ $2M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Na}_2\text{O}_5$ : 271.0553).

**4-Метокси-4-оксо-1-(4,7,7-триметил-3-оксо-бицикло[2.2.1]гепт-2-илиден)бут-2-ен-1,2-диолят натрия (2г).** Выход 11.83 г (73%), т. пл.  $>300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2958 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 2931 [ $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ ], 1643 (C=O, COOMe), 1582 ш (C=O), 1497 ш (C=C), 1465, 1459 [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1454 [ $\delta_{\text{ножн}}(\text{CH}_2)$ ], 1354 [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1201 ( $\text{C}-\text{OCH}_3$ , эфир), 1044, 1013, 924, 881 [ $\nu_{\text{скелетн}}(\text{C}-\text{C})$ ], 740 [ $\delta_{\text{маятн}}(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.78 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09 д (1H,  $\text{CH}$ ,  $J = 1.1$  Гц), 3.63 с (3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.54 с (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 325.1022 (56) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ , 347.0840 (9) [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ , 403.1163 (14) [ $M + \text{DMCO} + \text{H}$ ] $^+$ , 649.1970 (6) [ $2M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Na}_2\text{O}_5$ : 325.1022).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муковоз П.П., Андреева В.А., Козьминых В.О., Ельцов О.С., Ганебных И.Н., Козьминых Е.Н. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 1. С. 9; Mukovoz P.P., Andreeva V.A., Koz'minykh V.O., El'tsov O.S., Ganebnykh I.N., Koz'minykh E.N. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070428016010012
2. Löw N. PhD Dissert., Erlangen-Nürnberg, 1997.
3. Муковоз П.П., Тарасова В.А., Козьминых В.О. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 11. С. 1698; Mukovoz P.P., Koz'minykh V.O., Tarasova V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 11. P. 1687. doi 10.1134/S1070428014110244
4. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Горбунова А.В., Слепухин П.А., Ельцов О.С., Ганебных И.Н., Кузьмин А.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1784; Mukovoz P.P., Koz'minykh V.O., Gorbunova A.V., Slepukhin P.A., El'tsov O.S., Ganebnykh I.N., Kuz'min A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2427. doi 10.1134/S1070363216110050
5. Тарасова В.А., Кузьмин А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. № 4. С. 15.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. С. 590.
7. Vesce A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
9. Krishnan R.B.J.S., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N 1. P. 650. doi 10.1063/1.438955
10. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N 10. P. 5639. doi 10.1063/1.438980
11. Blaudeau J.P., McGrath M.P., Curtiss L.A., Radom L. // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. N 13. P. 5016. doi 10.1063/1.474865
12. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.R. // J. Comput. Chem. 1983. Vol. 4. N 3. P. 294. doi 10.1002/jcc.540040303
13. Granovsky A.A. PC GAMESS version 8.1 (FireFly). <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

## Synthesis and Structure of Disodium 1,2-Bis(2-oxocycloalkylidene)ethane-1,2-diolates and Disodium 4-Alkoxy-4-oxo-1-(2-oxocycloalkylidene)but-2-ene-1,2-diolates

P. P. Mukovoz<sup>a,\*</sup>, E. S. Dankovtseva<sup>a</sup>, V. P. Mukovoz<sup>a</sup>, V. V. Abramova<sup>a,b</sup>,  
N. A. Chigrineva<sup>a,b</sup>, and E. A. Danilova<sup>c</sup>

<sup>a</sup> All-Russian Research Institute of Phytopathology, ul. Institut 5, Bol'shiye Vyazemy, Moscow Region, 143050 Russia  
\*e-mail: mpp27@mail.ru

<sup>b</sup> Orenburg State University, Orenburg, Russia

<sup>c</sup> Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

Received May 24, 2018; revised May 31, 2018; accepted June 7, 2018

Two-stage condensation of cycloalkyl ketones with dimethyl oxalate or alkyl acetates with dialkyl oxalates and cycloalkyl ketones produced disodium 1,2-bis(2-oxocycloalkylidene)ethane-1,2-diolates and disodium 4-alkoxy-4-oxo-1-(2-oxocycloalkylidene)but-2-ene-1,2-diolates, respectively. The structural features of the compounds obtained were discussed on the basis of IR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass spectrometry data.

**Keywords:** 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, cycloalkyl ketones, alkali metal oxoenolates