В.Я. Черній^{1*}, Я.М. Довбій¹, Р. Червінець², І.М. Третьякова¹

**КРИСТАЛІЧНА БУДОВА І ТАУТОМЕРІЯ У РОЗЧИНАХ
АЛКІЛАМІНО- β -КЕТОЄНОЛІВ****

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізичної та теоретичної хімії, Університетштрассе, 31, Регенсбург, 93053, Німеччина

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Методами РСА, ІЧ-, ПМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії досліджено будову алкіламіно- β -кетоенолів, одержаних шляхом розмикання піранового циклу халконів на основі дегідрацетової кислоти. Встановлено стабілізацію планарної конфігурації β -кетоенольного фрагменту водневими зв'язками між гідрокси- і кетогрупою та аміно- і кетогрупою в кристалічному стані. За даними ПМР- та хромато-мас-спектрометрії у розчинах дані сполуки існують у декількох стабільних ізомерних формах.

К л ю ч о в і с л о в а: дегідрацетова кислота, халкони, алкіламіно- β -кетоеноли.

ВСТУП. Дегідрацетова кислота (3-ацетил-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-он) є цікавим об'єктом координаційної та органічної хімії. Відомі комплекси дегідрацетової кислоти з іонами перехідних та інших металів [1–6], з фталоціанінатами цирконію та гафнію [7]. Вона запропонована як комплексоутворювач в аналітичній хімії для визначення іонів міді, алюмінію і берилію [8,9]. Анельований аналог дегідрацетової кислоти — 3-ацетил-4-гідроксікумарин запропоновано для визначення іонів титану (IV), церію (IV) та ін. [9–12]. Електронну будову комплексів перехідних металів з дегідрацетовою кислотою досліджено в роботі [13]. Утворення хелатних комплексів з іонами цинку, кадмію та марганцю (II), в яких атом металу координований через 3-ацетильну і 4-оксигрупи дегідрацетової ки-

слоти, підтверджено даними РСА [1,3]. Дегідрацетова кислота є похідним α -пірону і може існувати у вигляді чотирьох таутомерних форм як з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, так і без [14]. Завдяки такій будові вона вступає в десятки реакцій з утворенням різноманітних класів речовин [15]. Деякі з цих класів сполук містять у своєму складі β -кетоенольні та інші функціональні групи, які можуть привернути увагу фахівців з неорганічної хімії як ліганди [16–19] (рис. 1). Наприклад, взаємодія дегідрацетової кислоти з амінами та гідразидами кислот приводить до утворення основ Шифа [20–23], а з гідразинами, в залежності від умов, до більш складних продуктів [24]. Конденсація дегідрацетової кислоти з ароматичними альдегідами за реакцією Кневенагеля приводить до утворен-

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», договір № 17–19 та H2020-MSCA-RISE-2014-RISE-645628 METCOPH.

© В.Я.Черній, Я.М.Довбій, Р.Червінець, І.М.Третьякова, 2019

ня відповідних халконів [15, 18, 25–27]. Це забарвлені речовини, які формують комплекси з металами [28, 29]. При взаємодії халконів з аліфатичними амінами відбувається розмикання піранового циклу зі збереженням β -кетоенольного та хромофорного фрагментів і утворення відповідних алкіламіно- β -кетоенолів (рис. 2). Існує невелика кількість робіт, в яких описано такі сполуки [14, 31, 32].

Рис. 1. Приклади сполук, отриманих з дегідрацетової кислоти, здатних до комплексоутворення.

Рис. 2. Схема синтезу алкіламіно- β -кетоенолів.

Синтез алкіламіно- β -кетоенолів відбувається при взаємодії продуктів конденсації коричного або ароматичних альдегідів з дегідрацетовою кислотою (халконів) та їх подальшою взаємодією з аліфатичними амінами (рис. 2).

Механізм цієї реакції вивчався у роботах [31, 32]: вона відбувається через нуклеофільну атаку 6-вуглецевого атома піранового циклу халкону, що веде до його розмикання та декарбоксилювання. Ми виявили, що на першому етапі цієї реакції взаємодія халконів з амінами (рис. 2) приводить до утворення відповідної солі (у випадку третбутиламіну реакція зупиняється на цій стадії). При нагріванні сіль дисоціює і одночасно аміногрупа атакує атом вуглецю метильної групи в пірановому кільці, що викликає розмикання циклу з наступним декарбоксилюванням [31, 32]. У випадку *n*-алкіламінів утворення відповідних солей, розкриття кільця та декарбоксилювання відбувається досить легко, але просторово ускладнені первинні аміни реагують значно гірше і вимагають більш високої температури реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Структурні формули алкіл-аміно- β -кетоенолів, досліджених у даній роботі, представлено на рис. 2, їх методи синтезу описано у роботах [31, 32]. ІЧ-спектри одержаних сполук є типовими для β -кетоенолів: в них присутні смуги коливань ОН-груп в області 3000 см^{-1} , валентних коливань карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, що знаходиться в кон'югації з подвійним вуглець-вуглецевим $\text{C}=\text{C}$ -зв'язком, тобто містять смуги поглинання коливань, **характерних для кетоенольних форм β -дикетонів.**

Встановлено кристалічну будову (2*Z*,5*Z*,7*E*,9*E*)-6-гідрокси-2-(метиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (рис. 3, **1**) та проведено її порівняльний аналіз з раніше описаними нами структурами (2*E*,5*Z*,7*E*)-6-гідрокси-2-(2-метокси-етиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-ону та прове-

Рис. 3. Кристалічна будова алкіламіно- β -кетоснолів **1**, **11**, та **12**.

дено її порівняльний аналіз з раніше описаними нами структурами 2E,5Z,7E)-2-(бензиламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)-окта-2,5,7-триєн-4-ону (рис. 3, **11**, **12** відповідно і табл. 1) [32].

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри алкіламіно- β -кетоснолів

Нумерація атомів	Структурна формула		
Довжина зв'язку, Å			
O1–H1	0.820	0.97(3)	0.8198
N1–H2	0.860	0.86(3)	0.8607
O1–C1	1.342(3)	1.348(2)	1.339(1)
O2–C3	1.289(3)	1.289(2)	1.291(1)
N1–C5	1.332(3)	1.336(2)	1.338(1)
Відстань між атомами, Å			
O1–O2	2.469(2)	2.506(2)	2.478(1)
N1–O2	2.671(2)	2.681(2)	2.655(1)
H1–O2	1.733	1.60(3)	1.7386
H2–O2	2.007	2.00(3)	2.0057
Кути, °			
O1–C1–C2	121.1(2)	121.4(2)	120.9(1)
C1–C2–C3	121.4(2)	122.1(2)	121.1(1)
C2–C3–O2	118.2(2)	118.4(1)	118.99(9)
O2–C3–C4	122.3(2)	122.1(2)	121.5(1)
C3–C4–C5	123.8(2)	124.4(2)	123.9(1)
N1–C5–C4	122.8(2)	122.2(2)	122.4(1)

Всі три сполуки кристалізуються у вигляді жовтих пластин в моноклінній кристалічній системі (просторова група $P21/n$), вони мають планарне розташування полієнового ланцюга та фрагменту β -кетоснолу, що кон'югований з ароматичним кільцем. Планарна конфігурація β -кетоснольної групи також стабілізується водневими зв'язками між гідроксильними та кетогрупами. Аналогічно, водневий зв'язок існує між аміно- і кетогрупою.

Наведені в табл. 1 дані дозволяють зробити висновок, що довжина поліметинового ланцюга, природа замісників в ароматичній та аліфатичній частині молекули суттєво не впливають на розміри та геометрію алкіламіно- β -кетоснольного фрагменту. Приблизно рівні довжини зв'язків, відстані між атомами та

кути свідчать про те, що всі ці сполуки можуть мати подібні хелатуючі властивості.

Відомо, що β -кетоеноли (у літературі часто відомі як β -дикетони, або β -дикарбонільні сполуки) є кон'югованими системами, у яких вміст енольної форми досить високий. Наприклад, ацетилацетон містить близько 75–80 % енольної форми як у чистій речовині, так і у газовій фазі [33]. У випадку несиметричних β -кетоенолів можуть існувати два структурно ізомерних еноли. Ці конформації стабілізуються внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, проте β -кетоеноли також можуть існувати у менш стабільних цис- або транс-конформаціях відносно енольного подвійного зв'язку. Така поведінка значно ускладнює аналіз цих сполук у розчинах.

За даними ПМР-спектроскопії одержані нами сполуки в розчинах знаходяться у декількох ізомерних формах. ПМР-спектри досить складні для інтерпретації, більшість основних сигналів містять сателіти. На рис. 4 наведено спектр ПМР алкіламіно- β -кетоенолу **5**, сателіти спостерігаються як в аліфатичній, так і в ароматичній частинах спектру. Також вони присутні в області сигналів метинових протонів β -кетоенольного фрагменту в діапазоні 4.5–5.5 м.ч. (рис. 4, а). Особливо наочно таутомерні форми спостерігаються у слабких полях спектру, де знаходяться сигнали протонів ОН та NH-груп (рис. 4, б). З аналізу відношення інтегральних інтенсивностей основних та сателітних сигналів можна зробити висновок, що таутомерні форми у розчині існують у співвідношенні близько 9 до 1.

На нашу думку, ці форми у розчині є високостабільними, вони не переходять одна в одну. Доказом цього є присутність сателітних сигналів у ПМР-спектрах, записаних у різних дейтерованих розчинниках (табл. 2).

На рис. 5 наведено ПМР-спектри в області сигналів протонів ОН- та NH-груп для алкіламіно- β -кетоенолу **10**. З цих спектрів видно, що у таких розчинниках, як ДМСО, бен-

Рис. 4. ПМР-спектр **5** в області сильних полів (а), та в області сигналів ОН-, NH-протонів (б) в ДМСО- d_6 (* сателітні сигнали).

Рис. 5. Фрагменти ПМР-спектрів алкіламіно- β -кетоенолу **10** в області сигналів протонів ОН- та NH-груп у бензолі (а), ДМСО (б), хлороформі (в), ацетоні (г), метанолі (д), трифтороцтовій кислоті (е).

зол, хлороформ та ацетон, алкіламіно- β -кетоенол **10** знаходиться у вигляді двох таутомерних форм. У випадку метанолу сигнали ОН- та NH-протонів відсутні, а для трифтороцтової кислоти спостерігається лише сигнал протону NH-групи. Це свідчить про те, що лабільні ОН- та NH-протони знаходяться в обмі-

Таблиця 2

Положення та інтегральні інтенсивності сигналів протонів NH- та OH-груп алкіламіно- β -кетоснолів у ПМР-спектрах в різних дейтерованих розчинниках (σ , м.ч. (інтегральна інтенсивність))

№	CDCl ₃		DMSO- <i>d</i> ₆		CF ₃ CO ₂ D
	NH	NH	NH	NH	NH
2	10.4 (0.7)	15.0 (0.8)	10.3 (0.8)	15.1 (0.5)	10.3 (0.8)
	10.9 (0.3)		10.7 (0.2)		10.7 (0.2)
3	10.4 (0.9)	14.9 (0.8)			
	10.9 (0.1)				
4	10.4 (0.8)	13.8 (0.2)	10.3 (0.9)	13.6 (0.1)	10.3 (0.9)
	10.9 (0.2)	14.9 (0.7)	10.7 (0.1)	15.1 (0.5)	10.7 (0.1)
5			10.3 (0.9)	15.2 (0.9)	
			10.7 (0.1)		
6	10.4 (0.8)	15.0 (0.8)	10.3 (0.9)	15.0 (1.0)	10.3 (0.9)
	10.8 (0.2)		10.7 (0.1)		10.7 (0.1)
7	10.5 (0.7)	15.0 (0.8)	10.4 (0.8)	15.1 (0.6)	10.4 (0.9)
	11.0 (0.3)		10.8 (0.2)		10.8 (0.1)
8	10.5 (0.7)	15.0 (0.7)	10.3 (0.8)	15.2 (0.5)	10.3 (0.9)
	10.9 (0.3)		10.7 (0.2)		10.7 (0.1)
9	10.4 (0.8)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9)	15.2 (0.6)	10.3 (0.9)
	10.9 (0.2)		10.7 (0.1)		10.7 (0.1)
10	10.4 (0.7)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9)	15.2 (0.6)	10.3 (1.0)
	10.9 (0.3)		10.7 (0.1)		
11	10.5 (0.8)	15.1 (0.7)			
	10.9 (0.2)				
12	10.7 (0.7)	15.1 (0.6)			
	11.2 (0.3)				

ні з розчинником, сателітні сигнали у більш сильних полях зберігаються.

Аналіз інтегральних інтенсивностей лабільних протонів у ПМР-спектрах не дає змоги одержати точні результати щодо співвідношення таутомерів у розчині, проте для серії (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів нами було встановлено їх приблизне співвідношення у хлороформі, ДМСО та трифтороцтовій кислоті (табл. 2). З неї видно, що положення

сигналів протонів NH- та OH-груп досліджених алкіламіно- β -кетоснолів практично не залежать від природи розчинника. Їх інтегральні інтенсивності дають співвідношення таутомерів від 7:3 у дейтерохлороформі до 9:1 у ДМСО та CF₃CO₂D. Співвідношення інтегральних інтенсивностей для окремих речовин показує низьку залежність від природи розчинника. Це свідчить про наявність досить сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у молекулі.

Стосовно будови таутомерних форм можна сказати наступне. Аналіз констант спин-спінової взаємодії сигналів протонів поліметинового ланцюга (15–16 Hz) свідчить про те, що він знаходиться у транс-конфігурації. Таким чином, за наявності таутомерів відповідає алкіламіно- β -кетоснолятий фрагмент молекули. Ми припускаємо наступну будову таутомерних форм:

Ще одним доказом стабільності таутомерів у розчині є дані хромато-мас-спектрометрії для алкіламіно- β -кетоснолу **10** (рис. 6). З хроматограми видно, що у системі присутні три основні піки. Близькість часу виходу (1.40–1.56 хв) не дає змоги визначити їх співвідношення. Мас-спектри таутомерів містять молекулярний іон з масою 354.2 Да та фрагмент з масою, близькою до 182 Да, тобто є практично ідентичними.

Рис. 6. Хромотограма та мас-спектр алкіламіно-β-кетоенолу **10**.

Фрагментація таутомерних форм алкіламіно-β-кетоенолу **10** відбувається за схемою:

ПМР-спектри зареєстровано на спектрометрі Varian VXR (робоча частота 300 МГц), внутрішній стандарт — ТМС, дейтеровані розчинники — хлороформ, бензол, ДМСО, ацетон, метанол, трифтороцтова кислота (Sigma-Aldrich Co). РСА відповідного кристалу виконано на дифрактометрі SuperNova Atlas (випромінювання $\text{CuK}\alpha$) з криосистемою Oxford Cryosystems CryoStream 700 при $T = 123 \text{ K}$.

ВИСНОВКИ. Встановлено, що у кристалічному стані в досліджених алкіламіно-β-кетоенолів стабілізується планарна конфігурація β-кетоенольного фрагменту за рахунок водневих зв'язків між гідрокси- і кетогрупою та аміно- і кетогрупою; за даними ПМР та хромото-мас-спектрометрії дані сполуки у роз-

чині знаходяться у декількох стабільних таутомерних формах.

Автори дякують доктору Майклу Боденштейнеру (Центральна аналітика; Університет Регенсбургу) за РСА.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ В РАСТВОРАХ АЛКИЛАМИНО-β-КЕТОЕНОЛОВ

В.Я. Черний¹, Я.М. Довбій¹, Р. Червінець²,
І.Н. Третьякова¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт физической и теоретической химии, Университетштрассе, 31, Регенсбург, 93053, Германия*

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Методами РСА, ИК-, ПМР- спектроскопии и хромото-мас-спектрометрии исследовано строение алкиламино-β-кетоенолов, полученных путем размыкания пиранового цикла халконов на основе дегидрацетовой кислоты. Установлено, что планарная конфигурация алкиламино-β-кетоенольного фрагмента стабилизируется водородными связями между гидрокси- и кетогруппой и амина- и кетогруппой в кристаллическом состоянии. По данным ПМР и хромото-мас-спектрометрии в растворах данные соединения существуют в нескольких стабильных изомерных формах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: дегидрацетовая кислота, халконы, алкиламино-β-кетоенолы.

CRYSTAL STRUCTURE AND TAUTOMERISM OF ALKYLAMINO-β-KETOENOLS IN SOLUTIONS

V.Ya.Chernii^{*1}, Ya.M.Dovbii¹, R.Czerwieniec²,
I.M. Tretyakova¹

¹ *V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

² *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 31 Universitätsstr., Regensburg, 93053, Germany*

*e-mail: v.chernii@gmail.com

The structure of alkylamino- β -ketoenols obtained by opening of the pyran cycle of chalcones based on dehydracetic acid was studied by X-ray diffraction, IR, ^1H NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry. The infrared spectra of the compounds appear to be typical of β -ketoenols. The crystalline structure (2Z,5Z,7E,9E)-6-hydroxy-2-(methylamino)-10-phenylethoxy-2,5,7,9-tetraene-4-one was first determined. A comparative analysis of it with 2 previously published structures has been carried out. All of these compounds are crystallized in the form of yellow plates in the monoclinic crystalline system (spatial group $P2_1/n$), they have a planar arrangement of the polyene chain and β -ketoenol fragment conjugated to the aromatic ring. It has been established that the planar configuration of the β -ketoenol fragment is stabilized by hydrogen bonds between the hydroxy and keto group and the amino and keto group in the crystalline state. The length of the polymethine chain, the nature of the substituents in the aromatic and aliphatic part of the molecule do not significantly affect the size and geometry of the alkylamino- β -ketoenolate fragment. Approximately the same lengths of bonds, the distance between atoms and the corners indicate that all these compounds may have similar chelating properties. According to ^1H NMR spectroscopy in various deuterated solvents (benzene, DMSO, chloroform, acetone, methanol and trifluoroacetic acid), most of the main signals of the obtained compounds have satellites, which indicates the existence of several isomeric forms in solutions. The analysis of integral intensities of labile protons in ^1H NMR spectra does not allow to obtain accurate results regarding the ratio of tautomers in a solution, but for a series of compounds their approximate ratio in chloroform, DMSO and trifluoroacetic acid have been established (from 70:30 in CDCl_3 to 90:10 in DMSO and $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$). The stability of the tautomers in the solutions is confirmed by the data of chromatography-mass spectrometry.

Key words: dehydracetic acid, chalcones, alkylamino- β -ketoenols.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zucolotto Chalaça M., Figueroa-Villar J. D., Ellena J.A., Castellano E.E. Synthesis and structure of cadmium and zinc complexes of dehydroacetic acid // *Inorg. Chim. Acta.* -2002. -**328**. -P. 45–52.
2. Munde A., Shelke V., Jadhav S. et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of some Transition Metal Complexes of Biologically Active Asymmetrical Tetradentate Ligands // *Adv. Appl. Sci. Res.* -2012. -**3**. -P. 175–182.
3. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. et al. Mn(II) complexes of monoanionic bidentate chelators: X-ray crystal structures of $\text{Mn(dha)}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (Hdha = dehydroacetic acid) and $[\text{Mn(ema)}_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hema = 2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone) // *Inorg. Chim. Acta.* -2006. -**359**. -P. 228–236.
4. Chitrapriya N., Mahalingam V., Zeller M. et al. Synthesis, crystal structure and biological activities of dehydroacetic acid complexes of Ru (II) and Ru(III) containing $\text{PPh}_3/\text{AsPh}_3$ // *Polyhedron*. -2008. -**27**. -P. 939–946.
5. Maurya R.C., Malik B.A., Mir J.M., Vishwakarma P.K. Oxidovanadium (IV) complexes involving dehydroacetic acid and β -diketones of bioinorganic and medicinal relevance: Their synthesis, characterization, thermal behavior and DFT aspects // *J. Mol. Struct.* -2015. -**1083**. -P. 343–356.
6. Al Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M. et al. Coordination properties of dehydroacetic acid – binary and ternary complexes // *J. Coord. Chem.* -2008. -**61**. -P. 1906–1916.
7. Черний В.Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н. и др. Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 1. -С. 3–7.
8. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. Dehydroacetic acid and its derivatives // *J. Chem. Soc.* -1964. -P. 5200–5206.
9. Manku G.S., Sapral P.D. Dehydroacetic acid as a reagent for the separation and gravimetric determination of copper(II), aluminium and beryllium // *Talanta*. -1971. -**18**, № 10. -P. 1079–1082.
10. Bhat A.N., Jain B.D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin II: Spectrophotometric determination of copper(II), aluminium and beryllium // *Talanta*. -1971. -**18**, № 10. -P. 1079–1082.

- metric determination of iron II // *Talanta*. -1960. -**5**, № 3–4. -P. 271–275.
11. Bhat A.N., Jain B.D. Separation and determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxy-coumarin // *Talanta*. - 1960. -**4**, № 1. -P. 13–16.
12. Bhat A.N., Jain B.D. Gravimetric determination of cerium (IV) and its separation from rare earths using 3-acetyl-4-hydroxycoumarin // *J. Less-Common Metals*. -1961. -**3**, № 3. -P. 259–261.
13. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N. et al. Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid transition-metal complexes: A DFT study // *J. Molec. Struct. THEOCHEM*. -2010. -**945**. -P. 78–84.
14. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Hamdi M. et al. 4-hydroxy-6-methyl-3(5-phenyl-2E,4E-pentadien-1-yl)-2H-pyran-2-one: Synthesis and reactivity with amines // *J. Heterocyclic Chem*. -2004. -**41**, № 4. -P. 587–591.
15. Jilalat A.E., Al-Garadi W.H.A.H., Karrouchi K., Essassi E.M. Dehydroacetic acid (Part 1): chemical and pharmacological properties // *J. Mar. Chim. Heterocycl*. -2017. -**16**, № 1. -P. 1–47.
16. Kotali A., Nasiopoulou D.A., Harris P.A. A novel and facile synthesis of 3,4-diacyl-2H-pyran-2-ones. New CC bond formation // *Tetrahedron Lett*. -2016. -**57**. -P. 3488–3490.
17. Walker G. N. Reduction of Enols. New Synthesis of Certain Methoxybenzuberenes via Hydrogenation of Dehydroacetic Acids // *J. Am. Chem. Soc*. -1956. -**78**, № 13. -P. 3201–3205.
18. Pavlik J. W., Ervithayasuporn V., Tantayanon S. Synthesis of some pyrano[2,3-*c*]-pyrazoles // *J. Heterocyclic Chem*. -2011. -**48**. -P. 710–714.
19. Prakash O., Kumar A., Kinger M., Singh S. P. Iodine (III) mediated synthesis of new 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazoles from dehydrogenation of 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazolines // *Indian J. Chem*. -2006. -**45B**. -P. 456–460.
20. Goto S., Iguchi S., Kono A., Utsunomiya H. Kinetics of Reaction of Dehydroacetic Acid I: Reaction with Primary Amines I // *J. Pharm. Sci*. -1967. -**56**. -P. 579–582.
21. Wang C.S., Easterly J.P., Skelly N.E. Reaction of dehydroacetic acid with ammonia // *Tetrahedron*. -1971. -**27**. -P. 2581–2589.
22. Mohamed J., Palreddy R.R., Boinala A. et al. Synthesis, characterization, equilibrium and biological studies of novel 33-(1-(benzo[*d*]-thiazol-2-ylimino)ethyl)-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione and its Cu(II), Ni(II) and Hg(II) metal complexes: an experimental and theoretical approach // *Int. J. Pharm. Sci. Res*. -2016. -**7**. -P. 1103–1115.
23. Benosmane N., Boutemour B., Hamdi S., Hamdi M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using *P*-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation // *J. Fundam. Appl. Sci*. -2016. -**8**. -P. 826–838.
24. Gelin S., Chantegrel B., Nadi A. I. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their synthetic applications to functionalized 4-oxo-pyrano[2,3-*c*]pyrazole derivatives // *J. Org. Chem*. -1983. -**48**. -P. 4078–4082.
25. Rehse K., Rüther D. Einfluß der S-Oxidation auf anticoagulante Wirkungen bei 4-Hydroxycoumarinen, 4-Hydroxy-2-pyronen und 1,3-Indandionen // *Arc. Pharm*. -1984. -**317**. -P. 262–267.
26. Li L., Bender J.A., West F.G. Diastereocontrol in [4+4]-photocycloadditions of pyran-2-ones: effect of ring substituents and chiral ketal // *Tetrahedron Lett*. -2009. -**50**. -P. 1188–1192.
27. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Chemat F., Hamdi M. Solvent Free Microwave-Assisted Knoevenagel Condensation of Dehydroacetic Acid with Benzaldehyde Derivatives // *Asian Journ. Chem*. -2008. -**20**. -P. 2610–2622.
28. Patange V., Arbad B. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)-acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one // *J. Serb. Chem. Soc*. -2011. -**76**. -P. 1237–1246.
29. Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M. et

- al. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 12. -P. 79–82.
 30. Chergui D., Hamdi M., Baboulene M. et al. Réactivité des cinnamoyl-3- pyrones-2 vis à vis des amines primaires // J. Heterocycl. Chem. - 1986. -**23**. -P. 1721–1724.
 31. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M. et al. β-ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates // Dyes and Pigm. -2016. -**132**. -P. 274–281.
 32. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M. et al. Design of functionalized β-ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils // New J. Chem. - 2018. -**42**. -P. 13308–13318.
 33. Forsen S., Nilsson M. The Chemistry of Carbonyl Group. -London: Interscience, 1970. -2. -Ch. 3.
- REFERENCES
1. Zucolotto Chalaça M., Figueroa-Villar J.D., Elena J.A., Castellano E.E. Synthesis and structure of cadmium and zinc complexes of dehydroacetic acid . *Inorg. Chim. Acta*. 2002. **328**: 45.
 2. Munde A., Shelke V., Jadhav S., Kirdant A., Vaidya S., Shankarwar S., Chondhekar T. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of some Transition Metal Complexes of Biologically Active Asymmetrical Tetradentate Ligands. *Adv. Appl. Sci. Res.* 2012. **3**: 175.
 3. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L., Fanwick P.E., Liu S. Mn(II) complexes of mono-anionic bidentate chelators: X-ray crystal structures of Mn(dha)₂(CH₃OH)₂ (Hdha = dehydroacetic acid) and [Mn(ema)₂(H₂O)]₂ · 2H₂O (Hema = 2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone). *Inorg. Chim. Acta*. 2006. **359**: 228.
 4. Chitrapriya N., Mahalingam V., Zeller M., Jayabalan R., Swaminathan K., Natarajan K. Synthesis, crystal structure and biological activities of dehydroacetic acid complexes of Ru(II) and Ru(III) containing PPh₃/AsPh₃. *Polyhedron*. 2008. **27**: 939.
 5. Maurya R.C., Malik B.A., Mir J.M., Vishwakarma P.K. Oxidovanadium (IV) complexes involving dehydroacetic acid and β-diketones of bioinorganic and medicinal relevance: Their synthesis, characterization, thermal behavior and DFT aspects. *J. Mol. Struct.* 2015. **1083**: 343.
 6. Al Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M., Hassan S.A., Mahmoud N. Coordination properties of dehydroacetic acid – binary and ternary complexes. *J. Coord. Chem.* 2008. **61**: 1906.
 7. Chernii V.Ya., Dovbii Y.M., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Synthesis and properties of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with dehydracetic acid. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**(1): 3. [in Russian].
 8. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. Dehydroacetic acid and its derivatives. *J. Chem. Soc.* 1964:5200.
 9. Manku G.S., Sapral P.D. Dehydroacetic acid as a reagent for the separation and gravimetric determination of copper(II), aluminium and beryllium. *Talanta*. 1971. **18**(10): 1079.
 10. Bhat A.N., Jain B.D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. II: Spectrophotometric determination of iron II. *Talanta*. 1960. **5**(3–4): 271.
 11. Bhat A.N., Jain B.D. Separation and determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. *Talanta*. 1960. **4**(1):13.
 12. Bhat A.N., Jain B.D. Gravimetric determination of cerium (IV) and its separation from rare earths using 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. *J. Less Common Metals*. 1961. **3**(3): 259.
 13. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N., Djedouani A., Zouchoune B. Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study. *J. Molec. Struct. THEOCHEM*. 2010. **945**: 78.
 14. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Hamdi M., Silva A.M.S., Balegroune F., Thierry R., Sellier N. 4-hydroxy-6-methyl-3-5-phenyl-2E,4E-pentadien-1-oyl)-2H-pyran-2-one: Synthesis and reactivity with amines. *J. Heterocyclic Chem.* 2004. **41**(4): 587.

15. Jilalat A.E., Al-Garadi W.H.A.H., Karrouchi K., Essassi E.M. Dehydroacetic acid (Part 1): chemical and pharmacological properties. *J. Mar. Chim. Heterocycl.* 2017. **16**(1): 1.
16. Kotali A., Nasiopoulou D.A., Harris P.A. A novel and facile synthesis of 3,4-diacyl-2H-pyran-2-ones. New CC bond formation *Tetrahedron Lett.* 2016. **57**: 3488.
17. Walker G.N. Reduction of Enols. New Synthesis of Certain Methoxybenzsuberenes via Hydrogenation of Dehydroacetic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. **78**(13): 3201.
18. Pavlik J. W. Ervithayasuporn V., Tantayanon S. Synthesis of some pyrano[2,3-c]pyrazoles. *J. Heterocyclic Chem.* 2011. **48**: 710.
19. Prakash O., Kumar A., Kinger M., Singh S.P. Iodine (III) mediated synthesis of new 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazoles from dehydrogenation of 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazolines. *Indian J. Chem.* 2006. **45B**: 456.
20. Goto S., Iguchi S., Kono A., Utsunomiya H. Kinetics of Reaction of Dehydroacetic Acid I: Reaction with Primary Amines I. *J. Pharm. Sci.* 1967. **56**: 579.
21. Wang C.S., Easterly J.P., Skelly N.E. Reaction of dehydroacetic acid with ammonia. *Tetrahedron.* 1971. **27**: 2581.
22. Mohmed J., Palreddy R.R., Boinala A., Narsimha N., Gunda S.K., Ch S.D. Synthesis, characterization, equilibrium and biological studies of novel 33-(1-(benzo[d]thiazol-2-ylimino)ethyl)-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione and its Cu(II), Ni(II) and Hg(II) metal complexes: an experimental and theoretical approach. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2016. **7**: 1103.
23. Benosmane N., Boutemur B., Hamdi S., Hamdi M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using P-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation. *J. Fundam. Appl. Sci.* 2016. **8**: 826.
24. Gelin S., Chantegrel B., Nadi A. I. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their synthetic applications to functionalized 4-oxopyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *J. Org. Chem.* 1983. **48**: 4078.
25. Rehse K., Rüther D. Einfluß der S-Oxidation auf anticoagulante Wirkungen bei 4-Hydroxycumarinen, 4-Hydroxy-2-pyronen und 1,3-Indandionen. *Arc. Pharm.* 1984. **317**: 262.
26. Li L., Bender J.A., West F.G. Diastereocontrol in [4+4]-photocycloadditions of pyran-2-ones: effect of ring substituents and chiral ketal. *Tetrahedron Lett.* 2009. **50**: 1188.
27. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Chemat F., Hamdi M. Solvent Free Microwave-Assisted Knoevenagel Condensation of Dehydroacetic Acid with Benzaldehyde Derivatives. *Asian Journ. Chem.* 2008. **20**: 2610.
28. Patange V., Arbad B. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one. *J. Serb. Chem. Soc.* 2011. **76**: 1237.
29. Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Gorski A.V., Starukhin A.S., Volkov S.V. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**(12): 79.
30. Chergui D., Hamdi M., Baboulene M., Spezi-pale V., Lattes A. Réactivité des cinnamoyl-3-pyrones-2 vis à vis des amines primaires. *J. Heterocycl. Chem.* 1986. **23**: 1721.
31. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Dovbii Y., Tretyakova I., Czerwieniec R., Chernii V., Yarmoluk S., Volkov S. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates. *Dyes and Pigm.* 2016. **132**: 274.
32. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieniec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42**: 13308.
33. Forsen S., Nilsson M. *The Chemistry of Carbonyl Group*. (London: Interscience, 1970). 2. Ch. 3.

Надійшла 08.08.2019