

перегруппировка Кляйзена с образованием 4-метил-2-аллил-1,2,4-триазол-3-тиона.(5).

1. Шмыгарев В.И., Ким Д.Г. Химия гетероцикл. соед. 2004. №9. С.1391-1395.

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНА И ОКСО-1,5-ДИКЕТОНОВ С ПЕНТАХЛОРИДОМ ФОСФОРА

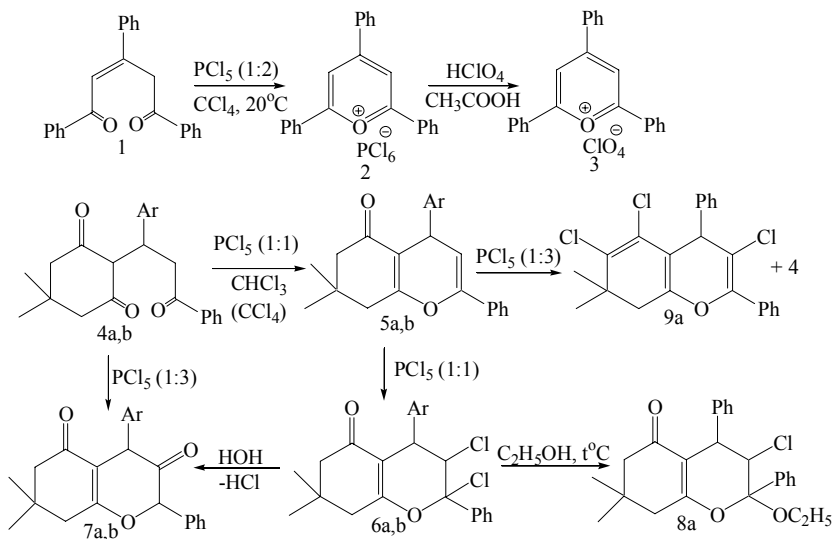
Маркова Л.И., Сердюкова Т.Н., Колеватова Я.Г., Мирочицкий В.В., Пчелинцева Н.В.

Саратовский государственный университет

Саратовский государственный аграрный университет

Известно, что пентахлорид фосфора способен замещать карбонильную группу в оксосоединениях на атомы хлора и в то же время оказывает гетероциклизирующее действие. Нами проведено сравнительное исследование отношения 1,5-дикетонов, имеющих дополнительные активные центры, к пентахлориду фосфора в среде абсолютного хлороформа или тетрахлорметана. В качестве субстратов были выбраны пентен-1,5-дион **1** и оксо-1,5-дикетоны **4a,b**.

Оказалось, что направление и глубина процессов зависят от соотношения реагентов, характера среды и строения исходных соединений.



Для всех изученных diketонов первой стадией взаимодействия с пентахлоридом фосфора является гетероциклизация (соединения **2**, **5a,b**), затем наблюдается присоединение хлора по двойной связи возникающего гетероцикла **5a,b** (соединение **6a**) и только при четырех-пятикратном избытке реагента происходит его взаимодействие по карбонильной группе алициклической части молекулы дихлоркетона **6a**, приводящее к трихлорпроизводному **9a**. Такая последовательность превращений оксо-1,5-diketонов **4a,b** свидетельствует о важной роли для изученных процессов не только электронных, но и стерических факторов.

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, ПМР спектроскопии.

ПОЛУЧЕНИЕ β -АКРИЛОИЛОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Карпунхин В.О., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

β -Акрилоилоксипропионовая кислота - формальный димер акриловой кислоты – уникальный с точки зрения органического синтеза реагент, обладающий неограниченной растворимостью в воде: в кислой среде в виде кислоты и в щелочной среде в виде соли, сохраняющий при этом высокую реакционную способность в реакциях присоединения, характерную для эфиров акриловой кислоты. Впервые β -акрилоилоксипропионовая кислота была получена А.Я.Берлином в 1937 году нагреванием акриловой кислоты в фуране при 160°C с выходом менее 35%. Гораздо позднее японскими исследователями было показано, что нагревание самой акриловой кислоты под давлением при 120-180°C в течение 2-16 часов обеспечивает выход 22-71% (наличие растворителя уменьшает выход); было предложено также проведение димеризации в динамическом режиме, путем пропускания акриловой кислоты через колонку с сульфосмоллой - 110°C, 6 часов; выход 76% (наличие растворителя и отсутствие катализатора или использование карбоксильного катионита уменьшает выход).

С целью разработки дешевого метода получения β -акрилоилоксипропионовой кислоты, мы предложили проводить димеризацию в присутствии доступного катализатора – серной кислоты (условия синтеза: № 1-3 – в аргоне, 4-6 – в запаянной ампуле).