

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

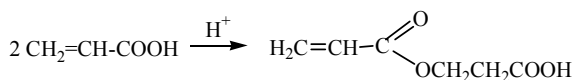
Карпунхин В.О., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г.

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).



№	Кат.	Кол-во кат., % мол.	Способ ней- трал. кат.	T, °C	Время, ч	Выход, %
1	—	—	—	140	3	0
2	КУ-2	2.3	отделение катализатора	110	6	6
3	H ₂ SO ₄	1.0	КОН	110	6	12
4	H ₂ SO ₄	5.4	акрилат на- трия	110	48	10
5	H ₂ SO ₄	1.4	акрилат на- трия	140	6	7
6	H ₂ SO ₄	1.4	-	140	6	69

Как видно из представленных данных, кислый катализ обязателен. Первоначально казалось, что при выделении продукта необходима нейтрализация кислоты. Для этой цели использовали КОН или, лучше, акрилат натрия, чтобы в процессе нейтрализации не образовывалась вода с последующим присоединением к продукту. Было обнаружено, что нейтрализация серной кислоты не нужна, ее наличие, по всей видимости, обеспечивает дополнительное протекание реакции димеризации при перегонке продукта.

Таким образом, нами предложен эффективный метод получения β-акрилоилоксипропионовой кислоты, которая далее может быть использована как высоко реакционноспособный реагент для полимераналогичных превращений.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАЦИАНОЭТАНА В СИНТЕЗЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРРОЛОВ

*Киселев Д.И., Пармонов С.А., Васильев А.Н.,
Смирнов М.П., Лычиков А.Н.*

Чувашский государственный университет, Чебоксары

Современная химия уделяет особое внимание азотсодержащим гетероциклам, выполняющим различные функции в живой природе. Особое значение при этом имеют производные пиррола. Так, структуру