

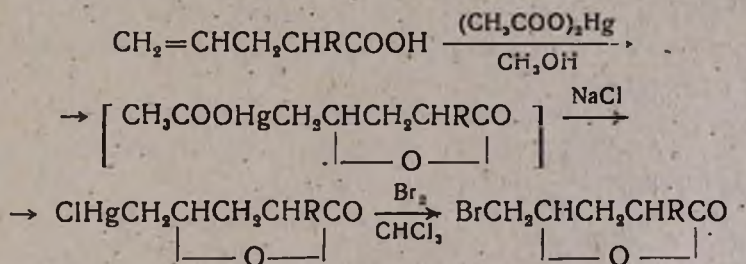
С. В. Аракелян, М. Т. Дангян и А. А. Аветисян

Взаимодействие аллилалкилукусусных кислот с ацетатом ртути

Нами показано [1], что аллилалкил-(алкоксибензил)-уксусные кислоты взаимодействуют с перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот с образованием соответствующих α -замещенных δ -окси- γ -валеролактонов с хорошими выходами.

Интересно было изучить реакцию γ, δ -непредельных кислот с ацетатом ртути, имея в виду также литературные данные [2] о том, что дифенилаллилуксусная кислота реагирует с ацетатом ртути, причем при последующей обработке продуктов реакции хлористым натрием и бромом получается δ -бром- γ -лактон.

В настоящей работе показано, что замещенные аллилукусусные кислоты реагируют с ацетатом ртути и при обработке продуктов присоединения раствором хлористого натрия образуют соответствующие α -замещенные δ -хлормеркур- γ -валеролактоны (табл. 1), которые при взаимодействии с бромом превращаются в соответствующие α -замещенные δ -бром- γ -валеролактоны (табл. 2) по схеме:



$R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$

На примере лактона с $R = \text{C}_4\text{H}_9$ показано, что те же δ -бром- γ -лактоны образуются также при взаимодействии аллилалкилукусусных кислот с бромом в среде четыреххлористого углерода при -10° с последующей перегонкой под уменьшенным давлением.

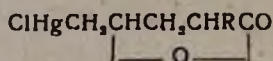
Экспериментальная часть

α -Алкил- δ -хлормеркур- γ -валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещаются аллилалкилукусусная кислота, ацетат ртути, метиловый спирт и уксусная кислота. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 16 часов. Содержимое колбы после охлаждения фильтруется, и к фильтрату прибавляется в одный раствор хлористого натрия. Выделившийся осадок фильтру-

ется и перекристаллизовывается из метилового спирта. Данные о лактонах приведены в таблице 1.

α-Алкил-δ-бром-γ-валеролактоны. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и освещенную электрической лампой, помещается *α-алкил-δ-хлормеркур-γ-валеро-*

Таблица 1



R	Алкилаллил-уксусная кислота в г	Ацетат ртути в г	40%-ный метиловый спирт в мл	Уксусная кислота в мл	Хлористый натрий в г	Выход		Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
						в %	в г		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	10	24,8	590	8	9,2	90	24	96—98	9,69	9,79
C ₃ H ₇	10	22,3	550	7,5	8,2	86,5	23,4	110—12	9,45	9,42
C ₄ H ₉	9	18,2	480	5,5	6,55	92,4	20,4	120—21	9,01	9,09
изо-C ₄ H ₉	7,8	16,2	425	5	5,8	92,2	18	118—19	9,02	9,09
изо-C ₅ H ₁₁	10	8,44	500	7	3,4	81,1	19,4	104—6	8,80	8,77

лактон, растворенный в хлороформе. Из капельной воронки медленно при перемешивании прибавляется хлороформный раствор брома. Затем содержимое колбы сначала трижды промывается 20%-ным водным раствором бромистого натрия, потом водой, высушивается над безводным сульфатом натрия. После отгонки хлороформа остаток перегоняется под уменьшенным давлением. Данные о полученных бромвалеролактонах приведены в таблице 2.

Получение α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона. В ту же колбу наливается 7,5 г (0,048 моля) бутилаллилуксусной кислоты и 100 мл четыреххлористого углерода. Содержимое колбы охлаждается до —10° и при перемешивании из капельной воронки медленно прибавляется 2,4 мл (0,048 моля) брома, растворенных в 20 мл четыреххлористого углерода. По окончании реакции реакционная смесь промывается раствором бисульфита натрия, высушивается над безводным сульфатом магния и перегоняется под уменьшенным давлением. Т. кип. α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона 150—151°/5 мм. Выход 3,65 г, что составляет 76,54% от теории; n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,330. M_{RD} найдено 50,79, вычислено 51,00.

Найдено %: Br 34,30

C₉H₁₅O₂Br. Вычислено %: Br 34,05.

Титрование спиртового раствора α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона едким натром в присутствии фенолфталеина: 0,3288 г вещества на холоду не взаимодействуют с едким натром. При нагревании расходуется 11,6 мл 0,0963 н. раствора едкого натра.

$C_9H_{15}O_2Br$. вычислено 11,9 мл 0,0963 н. едкого натра.

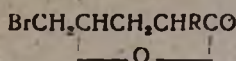


Таблица 2

R	Хлормеркур- лактон в г	Хлороформ в мл	Бром в мл	Хлороформ для раств. лактона в мл	Выход лактона		Т. кип. в °С/мм.м.	MP _D		Анализ Br в %		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
					в г	в %		найдено	вычислено	найдено	вычислено		
C ₂ H ₅	15	500	4,8	200	6,15	72,6	145—47/4	41,97	41,87	38,45	38,55	1,4990	1,4377
C ₃ H ₇	10	400	2,8	150	4,2	72,4	129—131/3	46,23	46,36	36,23	36,19	1,4950	1,3863
C ₄ H ₉	11,2	400	2,8	150	4,82	71,6	155—57/6	50,29	51,0	29,68	30,04	1,4878	1,3460
изо-C ₄ H ₉	10	400	2,5	100	4,7	76,2	147—48/3	50,95	51,0	29,90	30,04	1,4890	1,3310
изо-C ₅ H ₁₁	6,5	300	1,7	50	3,1	79,5	147—50/3	55,12	55,59	32,52	32,53	1,4930	1,3128

В ы в о д ы

1. Замещенные аллилуксусные кислоты, реагируя с ацетатом ртути, образуют продукты присоединения, превращающиеся при взаимодействии с хлористым натрием в соответствующие α-замещенные δ-хлормеркур-γ-валеролактоны с высокими выходами.

2. Показано, что хлормеркурлактоны при взаимодействии с бромом образуют соответствующие бромлактоны с хорошими выходами.

3. На примере бутилаллилуксусной кислоты установлено, что те же бромлактоны получают при взаимодействии кислоты с бромом при —10° в среде четыреххлористого углерода.

4. Впервые описано пять α-замещенных δ-хлормеркур-γ-валеролактонов и пять соответствующих бромлактонов.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 2 VII 1962

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Ց. Դանդոյան և Ս. Ա. Ավետիսյան

ԱԼԼԻԼԱԼԿԻԼՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԴԻԿԻ ԱՑԵՏԱՏԻ ՇԵՏ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ ալլիլալկիլ-(ալկոքսիբենզիլ)-քա-
ցալսաթթուները ջրածնի պերօքսիդով օքսիդանում են և լավ ելքերով առա-
ջացնում համապատասխան α-փոխարինված-δ-օքսի-γ-վալերալակտոններ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել γ,δ-չհագեցած թթուների և սնդիկի
ացետատի փոխադրեցության ռեակցիան լակտոններ ստանալու նպատակով:

Սինթեզն իրականացված է առանց անջատելու, γ , δ -չհագեցած թթվի և անդիկի աջետառի փոխադրեցության պրոդուկտը նատրիումի քլորիդի ջրալին լուծույթի հետ ռեակցիայի մեջ դնելով: Ստացված քլորմերկուրակտոնները փոխադրեցության մեջ են դրված բրոմի հետ և այդ կերպ սինթեզված են բրոմակտոններ:

Մեկ օրինակի վրա ցույց է տրված. որ նման բրոմակտոն է ստացվում երբ γ , δ -չհագեցած թթուն -10°C -ում տետրաքլորածխածնի միջավայրում ռեակցիայի մեջ է մտցվում բրոմի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 73 (1959).
2. R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 73, 1040 (1951).