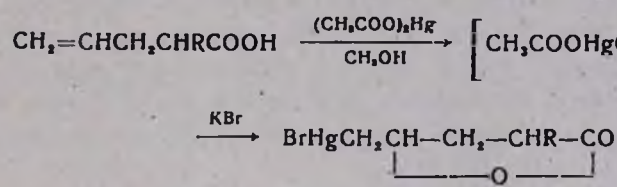
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVII, № 2, 1964 Химические науки

С. В. Аракелян, Л. Г. Рашидян и М. Т. Дангян

Синтез α-замещенных δ-броммеркур-γ-валеролактонов

Нами показано [1], что аллилалкилуксусные кислоты взаимодействуют с ацетатом ртути и при обработке продуктов присоединения раствором хлористого натрия образуют с хорошими выходами соответствующие α-замещенные δ-хлормеркур-γ-валеролактоны, которые при взаимодействии с бромом превращаются в соответствующие α-замещенные δ-бром-γ-валеролактоны.

В настоящей статье показано, что продукты присоединения аллилалкилуксусных кислот и ацетата ртути при обработке раствором бромистого калия превращаются в соответствующие α-замещенные δ-броммеркур-γ-валеролактоны по схеме:

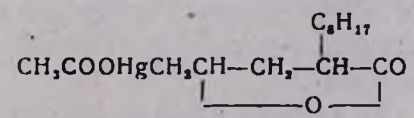


$$CH_2{=}CHCH_2CHRCOOH \xrightarrow[CH_3OH]{(CH_3COO)_2Hg} \left[CH_3COOHgCH_2\underset{\underset{O}{|}}{CH}CH_2CHRCO\right] \xrightarrow{KBr} BrHgCH_2\underset{\underset{O}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CHR{-}CO$$

$R = C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9,$ изо-C_4H_9 и изо-C_5H_{11}

Все указанные броммеркурлактоны получены аналогичным способом, поэтому в экспериментальной части дано общее описание их синтеза, а подробности, относящиеся к каждому из них, отражены в таблице.

На примере лактона с $R = C_8H_{17}$ показано, что промежуточным продуктом вышеуказанного взаимодействия является именно ацетоксимеркурлактон:



$$CH_3COOHgCH_2\underset{\underset{O}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_8H_{17}}{|}}{CH}{-}CO$$

Экспериментальная часть

α-Алкил-δ-броммеркур-γ-валеролактоны. В колбу с обратным холодильником помещаются 0,057 моля алкилаллилуксусной кислоты, 0,057 моля ацетата ртути, 480 *мл* 40%-ного метилового спирта, 5,5 *мл* уксусной кислоты. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 16 часов. Содержимое колбы после охлаждения фильтруется, к фильтрату прибавляется 0,11 моля бромистого калия, растворенного в воде. Выделившийся осадок фильтруется и перекристаллизовывается

Таблица

$$BrHgCH_2CH(O)CH_2-CHR-CO$$

R	Выход		Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	Анализ Br в %		Растворитель для перекристаллизации
	в г	в %			найдено	вычислено	
C_2H_5	21,50	96,02	116—118	$C_7H_{11}CO_2BrHg$	20,09	19,66	этиловый спирт
C_3H_7	20,60	86,50	125—128	$C_8H_{13}CO_2BrHg$	19,21	19,04	изоамиловый спирт
C_4H_9	23,40	93,90	140—142	$C_9H_{15}CO_2BrHg$	18,81	18,35	бутиловый спирт
изо-C_4H_9	24,00	96,30	144—145	$C_9H_{15}CO_2BrHg$	18,57	18,35	изобутиловый спирт
изо-C_5H_{11}	20,50	65,00	129—131	$C_{10}H_{17}CO_2BrHg$	17,62	17,81	изоамиловый спирт

α-Октил-δ-ацетоксимеркур-γ-валеролактон. В колбу с обратным холодильником помещается 0,057 моля октилаллилуксусной кислоты, 0,057 моля ацетата ртути, 480 *мл* метилового спирта, 5,5 *мл* уксусной кислоты. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 16 часов. После охлаждения выделившийся осадок фильтруется и просушивается. Выход 6 *г* (22,37%).

α-Октил-δ-ацетоксимеркур-γ-валеролактон перекристаллизовывается из метилового спирта. Т. пл. 70°.

$C_{15}H_{26}O_4Hg$. Найдено %: C 38,51; H 5,72
Вычислено %: C 38,30; H 5,53.

Выводы

1. Продукты присоединения замещенных аллилуксусных кислот и ацетата ртути при взаимодействии с бромистым калием превращаются в соответствующие α-замещенные δ-броммеркур-γ-валеролактоны с хорошими выходами.

2. На примере октилаллилуксусной кислоты установлено, что промежуточным продуктом взаимодействия кислот и ацетата ртути является именно ацетоксимеркурлактон.

3. Впервые описано пять α-замещенных δ-броммеркур-γ-валеролактонов.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 1 VIII 1963

Ս. Վ. Առաքելյան, Հ. Լ. Ռաշիդյան և Մ. Տ. Դանղյան

α-ՓՈԽԱՐԻՆՎԱԾ β-ԲՐՈՄՄԵՐԿՈՒՐ-γ-ՎԱԼԵՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հոդվածում մենք ցույց ենք տվել, որ ալլիլալկիլքացախաթթուների և սնդիկի ացետատի փոխազդեցության պրոդուկտները նատրիումի քլորիդի ջրային լուծույթի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելիս առաջանում են համապատասխան քլորմերկուրալակտոններ։

Ներկա հոդվածը նվիրված է վերոհիշյալ ռեակցիայով ստացված միացման պրոդուկտների և կալիումի բրոմիդի փոխազդեցության ուսումնասիրմանը։

Հաստատված է, որ γ,δ-չհագեցած թթուների և սնդիկի ացետատի միացման պրոդուկտները կալիումի բրոմիդի ջրային լուծույթի հետ առաջացնում են բարձր ելքերով համապատասխան բրոմմերկուրալակտոններ։

Մեկ օրինակի վրա ցույց է տրված, որ γ,δ-չհագեցած թթվի և սնդիկի ացետատի փոխազդեցության արդյունքը δ-ացետօքսիմերկուր-γ-լակտոնն է։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян,* Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 435 (1962).