

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3-4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 547.31 + 547.12

ПРОСТОЙ ПУТЬ СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРМЕРКУРОПРОИЗВОДНЫХ

Ж. А. ЧОБАНЯН, К. В. БАЛЯН, А. Л. ПЕТРОСЯН и Н. Г. ОБОСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Поступило 10 IX 2008

Исследовано взаимодействие терминальных ацетиленовых соединений с ацетатом ртути в метаноле. Обсуждена возможность образования хлормеркуропроизводных алкинов через ртутьсодержащую частицу ониевого типа, которая выбросом уксусной кислоты стабилизируется в алкинилмеркуроацетаты, выделенные в виде меркурохлоридов. Образование алкинилмеркуроацетатов и соответствующих хлоридов возможно и из диалкинилпроизводных ртути, расщепляющихся в присутствии ледяной уксусной кислоты ацетатом ртути.

Библ. ссылок 8.

В последние годы был достигнут существенный прогресс в изучении стереохимии присоединения солей ртути к ацетиленовым производным. Установлено, что структура субстрата заметно влияет на стереохимию реакции. Так, взаимодействие ацетата ртути с диалкил- (1) и дифенилзамещенными (2) ацетиленами в уксусной кислоте приводит к продуктам *транс*-присоединения, в то время как алкилфенил- и алкоксиалкилацетилены в зависимости от соотношения реагентов образуют продукты *цис*-присоединения (3-5). Показано, что независимо от структуры исходного алкина дизамещенные ацетиленовые соединения реагируют с ацетатом ртути в метаноле с образованием димеркурированных насыщенных соединений (6).

С целью получения новых представителей ртутьсодержащих ацетиленовых соединений, являющихся удобными объектами для изучения реакций электрофильного замещения, нами было изучено взаимодействие 1-гексина и 1-гептина с ацетатом ртути. Реакцию проводили при комнатной температуре, в темноте, при соотношении алкин-ацетат ртути 1:2. Продукты реакции выделяли после обработки реакционной смеси 1,5% водным раствором хлористого натрия. Анализ

Выход гексин-1-илртууроацетата 3.7 г (43%), т.пл. 142°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д: 0.98 т (3H, CH₃, J=6.4 Гц), 1.22-1.40 м (2H, CH₂), 1.43-1.6 м (2H, CH₂), 1.9с (3H, COCH₃), 2.45-2.65 м (2H, -CH₂-C(C-Hg-OAc)). ИК-спектр, ν, см⁻¹: C≡C 2150, C-Hg 440, 520.

Выход гептин-1-илртууроацетата 3.46 г (39%), т.пл. 152°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д: 0.98 т (3H, CH₃, J=6.4 Гц), 1.22-1.40 м (4H, CH₂), 1.45-1.5 м (2H, CH₂), 1.9с (3H, COCH₃), 2.46-2.60 м (2H, -CH₂-C(C-Hg-OAc)). ИК-спектр, ν, см⁻¹: C≡C 2150, C-Hg 440, 520.

Общая методика получения алкинилртууроацетатов. 8 г (0.025 моля) ацетата ртути растворяли в 80 мл метанола, добавляли 0.0125 моля алкилацетилену, выдерживали 48 ч в темноте. Прибавляли 100 мл 1,5% раствора хлористого натрия. Через 15 мин осадок отфильтровывали, 3 раза промывали гексаном, сушили под вакуумом. Выход гексин-1-илртууроацетата 1.5 г (38%), т.пл. 125°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д: 0.98 т (3H, CH₃, J=6.4 Гц), 1.22-1.40 м (2H, CH₂), 1.43-1.6 м (2H, CH₂), 2.45-2.65 м (2H, -CH₂-C(C-HgCl)). ИК-спектр, ν, см⁻¹: C≡C 2150, C-Hg 440, 520. Масс-спектр, m/e, %: 319 (3.16), M⁺.

Выход гептин-1-илртууроацетата 1.37 г (33%), т.пл. 136°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д: 0.98 т (3H, CH₃, J=6.4 Гц), 1.22-1.40 м (4H, CH₂), 1.45-1.5 м (2H, CH₂), 2.46-2.60 м (2H, -CH₂-C(C-HgCl)). ИК-спектр, ν, см⁻¹: C≡C 2135, C-Hg 440, 520. Масс-спектр, m/e, %: 333 (4.25), M⁺.

Общая методика получения алкинилртууроацетатов из диалк-1-инилртууроацетатов. К раствору, содержащему 0.001 моля диалк-1-инилртууроацетата (7) в 5 мл бензола, прибавляли 320 мг (0.001 моля) ацетата ртути и 5 капель ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником до исчезновения осадка. О конце реакции судили по отсутствию реакции на ион ртути (проба с раствором гидроксида натрия не давала осадка желтой окиси ртути). Через час после начала реакции растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из 6 мл CCl₄. Получили 307 мг (90%) гексин-1-илртууроацетата и 312 мг (88%) гептин-1-илртууроацетата. Спектральные данные идентичны приведенным выше.

ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐՄԵՐԿՈՐԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ՄԱՏՉԵԼԻ ԵՂԱՆԱԿ

Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ, Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ն. Գ. ՀՈՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ծայրային ացետիլենային խումբ պարունակող միացությունների ռեակցիան սնդիկի ացետատի հետ մեթանոլում: Առաջարկվել է քլորսնդիկային ածանցյալների ստացման մատչելի եղանակ: Այն ներկայացնում է օնիումային տիպի սնդիկ պարունակող միջանկյալ մասնիկի ստացում, որը կայունանում է քաղախաթթվի պոկմամբ՝ հանգեցնելով ալկինիլսնդիկացետատների, որոնք առանձնացվել և բնութագրվել են համապատասխան քլորիդների տեսքով: Ալկինիլսնդիկացետատներ հնարավոր է ստանալ նաև սնդիկի դիալկինիլածանցյալներից:

AN ACCESSIBLE METHOD OF SYNTHESIS OF ACETYLENE CHLORMERCURIC DERIVATIVES

J. A. CHOBANYAN, K. V. BALYAN, A. L. PETROSYAN and N. G. HOBOSYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

Institute of Organic Chemistry
Armenia, 0091, Yerevan, Z. Sarkavag str., 167a
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Whereas a large volume of experimental data has been accumulated on the methoxymercuration of olefins, the reactions of acetylenes have been reported in only a few cases and data of terminal acetylenes are absent. We report on investigation of the reaction of some terminal alkynes with mercuric acetate in methanol as solvent.

The formation of acetylene chlormercuric derivatives is in agreement with either of generation of onium intermediate with elimination of acetic acid and formation of alkynylmercurioacetates or from mercury dialkynyl derivatives in the presence of ice acetic acid by $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. The mercurated chlorides and acetates were isolated and characterized by NMR, IR and MS spectral data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bach R.D., Woodard R.A., Anderson T.J., Glick M.D.* // J Org Chem., 1982, v. 47, p. 3707.
- [2] *Grishin Yu. K., Bashenov D.V., Ustynyuk Y.A., Zefirov N.S., Kartashov V.R., Sokolova E.V., Skorobogatova E.V., Chernov A.N.* // Tetrahedron lett., 1982, v. 29, p. 4631.
- [3] *Карташов В.Р., Соколова Т.Н., Скоробогатова Е.В., Гришин Ю.К., Баженов А.Н., Чернов А.Н., Зефилов Н.С.* // ЖОрХ, 1988, т. 24, с. 1684.
- [4] *Карташов В.Р., Соколова Т.Н., Гришин Ю.К., Баженов А.Н., Зефилов Н.С.* // ЖОрХ, 1990, т.26, с. 1126.
- [5] *Карташов В.Р., Соколова Т.Н., Фроловская О.А., Малисова Н.В., Гришин Ю.К., Зефилов Н.С.* // Изв.АН РФ, Сер.хим., 1995, №9, с. 1843.
- [6] *Карташов В.Р., Соколова Т.Н., Лексина О.А., Гришин Ю.К.* // ЖОрХ, 1994, т.30, с. 1467.
- [7] *Обосян Н.Г., Бальян К.В., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №1, с. 158.
- [8] *Федотьева И.Б., Круглая О.А., Федотьев Б.В., Вязанкин Н.С.* // ЖОХ, 1978, т.48, с. 2387.