ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 7, 1977

УДК 547.314+577.711

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ α-ОКИСЕЙ

IX. РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ С СЕРОВОДОРОДОМ И МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

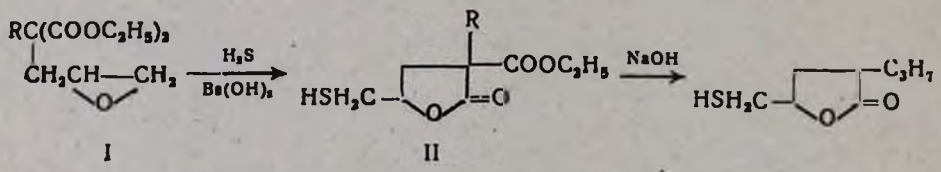
Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XI 1976

Реакция алкилглицидилмалоновых эфиров с сероводородом происходит с размыканием окисного цикла по правилу Красуского.
Табл. 1, библ. ссылок 1.

Данная работа описывает реакцию алкилглицидилмалоновых эфиров I с сероводородом. Показано, что реакция с сероводородом в присутствии гидрата окиси бария протекает с размыканием окисного кольца по правилу Красуского.



I II

R = а Pr, б — Bu, в — iAm, г — Hept.

В ИК спектрах наблюдаются полосы в областях 1765, 1730, 1100, 1130, 1170—1250, 2570 *см*$^{-1}$, характерные для карбонильной группы и SH связи.

На основании данных ГЖХ установлено, что продукты получаются в смеси со следами 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-оксиметил-4-бутанолидов [1]. Щелочным гидролизом 2-пропил-2-этоксикарбонил-4-меркаптометил-4-бутанолида получен 2-пропил-4-меркаптометил-4-бутанолид.

Экспериментальная часть

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-меркаптометил-4-бутанолиды.

К 20 *г* гидроокиси бария в 100 *мл* воды в непрерывном токе сероводорода прибавлен раствор 0,15 моля алкилглицидилмалонового эфира в 80 *мл* спирта. Пропускание сероводорода продолжалось еще

Таблица

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-меркаптометил-4-бутанолиды

R	Выход, %	Т. кип., C°/мм	n_D^{20}	C, %		H, %		S, %		Т. пл., °C	Меркаптид			
											S, %		Hg, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	49	135—136/1	1,4981	53,65	64,01	7,91	7,32	12,85	13,00	179	8,92	9,26	28,81	29,00
C_4H_9	48	145—146/1	1,4818	55,05	55,38	7,25	7,69	11,86	12,30	188	8,54	8,90	28,11	27,90
изо-C_5H_{11}	45	180—182/1,5	1,4850	56,20	56,9	8,43	8,02	11,24	11,3	194	8,27	8,56	26,64	26,70
C_7H_{15}	47	190—191/1	1,4720	59,41	59,60	8,22	8,60	10,01	10,59	200	7,21	7,97	24,66	25,03

3 часа. На следующий день смесь нейтрализована углекислым газом, затем отфильтрована, остаток экстрагирован эфиром и высушен над безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме (табл.).

2-Пропил-4-меркаптометил-4-бутанолид. Смесь 1,3 *г* (0,0052 моля) IIa, 0,62 *г* гидроокси натрия и 1,2 *мл* воды кипятилась 4 часа, затем была разбавлена 25 *мл* воды и экстрагирована эфиром. Остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток декарбоксилирован и перегнан в вакууме. Получено 0,3 *г* (33,2%) IIIa, т. кип., 115—116°/1 *мм*, 1,4921. Найдено %: C 54,91, H 8,25, S 18,52. $C_8H_{14}O_2S$. Вычислено %: C 55,17; H 8,04; S 18,39. Т. пл. меркаптида 174°. Найдено %: S 12,04; Hg 36,85. $C_{16}H_{24}O_4S_2Hg$. Вычислено %: S 11,70, Hg 36,74.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՈՉ ՍԻՄԵՏՐԻԿ α–ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԾԾՄԲԱԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՄՈՆՈԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Նկարագրված է ալկիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերների փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի և էթանոլամինի հետ, որի արդյունքում ստացվել են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-մերկաապտոմեթիլ-4-բուտանոլիդներ, հիմնային հիդրոլիզից ստացվել են 2-ալկիլ-4-մերկապտոմեթիլ-4-բուտանոլիդներ և 2-ալկիլ-2,4-(2-օքսիէթիլ)պիպերիդոնիլ-4-բուտանոլիդներ։

REACTION OF DIETHYL GLYCIDYLMALONATES WITH HYDROGEN SULPHIDE AND MONOETHANOLAMINE

E. G. MESROPIAN, Z. T. KARAPETIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown that 2-alkyl-2-ethoxy-4-mercaptomethyl-4-butanolides and 2-alkyl-2,4-(2′-hydroxyethyl)-piperidonyl-4-butanolides are obtained when diethyl alkylglycidylmalonates are treated with hydrogen sulphide and monoethanolamine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Данхян*, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).