

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ, XIX ТИОЛИЗ 1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, Н. Е. МАКСИМОВА, Е. А. КАНТОР,
Р. А. КАРАХАНОВ*, М. БАРТОК**.

Уфимский нефтяной институт, Уфа, СССР

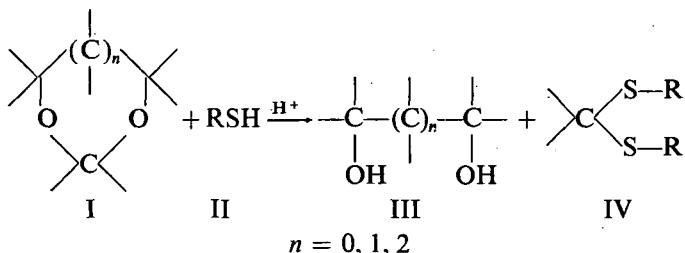
(Поступило в редакцию 2-го февраля 1975 г.)

В работе сообщается о кислотно-катализируемых превращениях циклических ацеталей под действием серусодержащих соединений. Установлено, что рассматриваемое взаимодействие характерно для всех циклических 1,3-диоксаструктур и при этом образуются тиали и гликоли с высокими выходами. Показано, что шестичленные ацетали обладают большей устойчивостью к действию меркаптанов, чем пяти- и семичленные, что, очевидно, связано с различной напряженностью циклов. Установлено, что электронодонорные заместители при втором атоме углерода облегчают разрыв CO-связей кольца.

В литературе содержится мало сведений о действии серусодержащих соединений на 1,3-диоксацикланы (ДЦ). Имеется лишь единственное сообщение *М. Ф. Шостаковского* с сотр. [1], в котором указывается на возможность получения линейных 3,5-дитиоалканов тиолизом ацеталей. Между тем, эта реакция позволяет уточнить механизм кислотно-катализируемых превращений ДЦ, так как характер образующихся продуктов однозначно отмечает место разрыва связей исходной молекулы, и приводит к весьма ценным монои- и полифункциональным структурам.

Результаты и обсуждение.

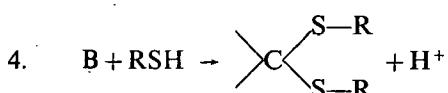
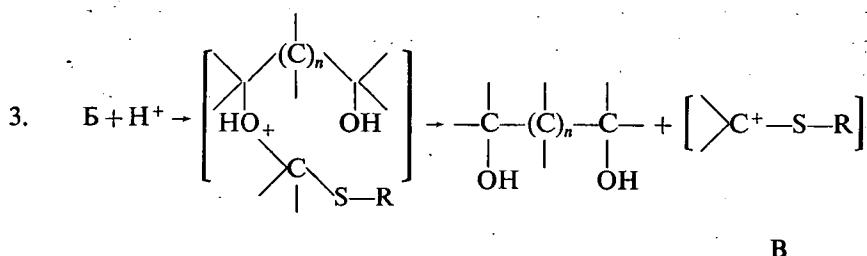
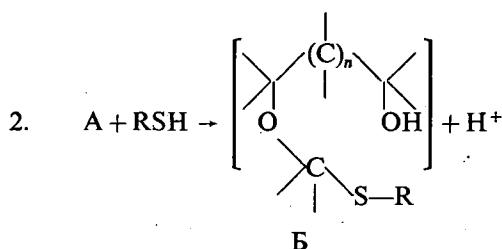
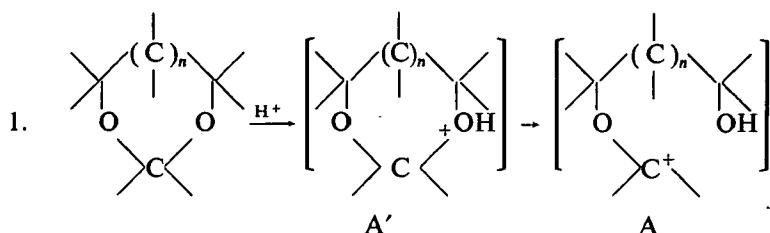
Нашиими исследованиями установлено, что рассматриваемое взаимодействие характерно для всех циклических 1,3-диоксаструктур. Образование тиоацеталей сопровождается при этом выделением эквимолекулярных количеств известных своим значением гликолей или продуктов их дегидратации:



* Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва.

** Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед.

Наличие экстремума функции выхода (III) и (IV) от режимных параметров (рис. 1,2) свидетельствует о возможности первоначального перехода (I) в неустойчивое промежуточное соединение (Б):



Квантово-химические расчеты σ -электронной плотности (рис. 3) были осуществлены с использованием метода Дель Ре [2], который не требует знания геометрии молекул и предполагает локализацию σ -связей с учетом взаимного влияния атомов посредством индуктивных параметров. Принцип расчета основан на адаптации простого метода МО ЛКАО [3]. Результаты расчетов, выполненных нами на ЭЦВМ «Минск-32», показывают, что наименьший отрицательный заряд имеет атом кислорода в молекуле 1,3-диоксолана. Поэтому можно утверждать, что скорость образования иона (А') для пятич-

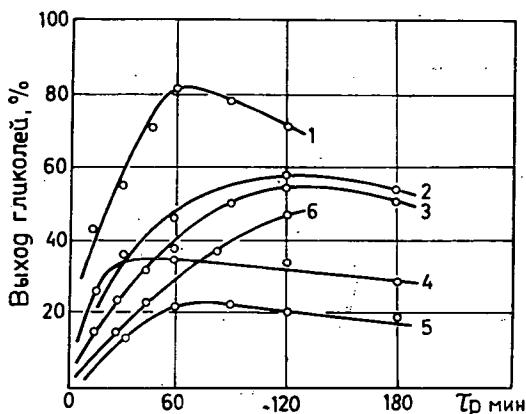


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на выход гликолов и тетрагидрофурана при тиолизе 1,3-диоксациклических соединений. 1. Пропандиол-1,3 из 1,3-диоксана. 2. Бутандиол-1, 3 из 2,4-диметил-1,3-диоксана. 3. Пропандиол-1,3 из 2-метил-1,3-диоксана. 4. Бутандиол-1,4 из 1,3-диоксепана. 5. Этиленгликоль из 1,3-диоксолана. 6. Тетрагидрофуран. Условия: температура 80 °C, продолжительность реакции 3 часа, количество кationита КУ-2 25 г/моль ацетала.

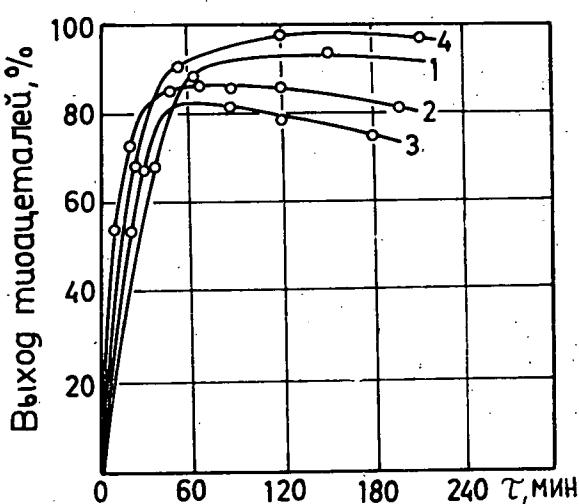


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на выход тиалей при тиолизе 1,3-диоксациклических соединений. 1. 3,5-Дитиагептан из 1,3-диоксана. 2. 3,5-Дитиагептан из 1,3-диоксолана. 3. 3,5-Дитиагептан из 1,3-диоксепана. 4. 4-Метил-3,5-дитиагептан из 2-метил-1,3-диоксана. Условия: температура 80 °C, количество кationита КУ-2 25 г/моль 1,3-диоксациклического соединения.

ленных ацеталей ниже, чем для шестичленных. В то же время, судя по конверсии (рис. 4) наибольшей устойчивостью обладают 1,3-диоксаны. Это обстоятельство указывает на то, что стадия присоединения протона не является лимитирующей.

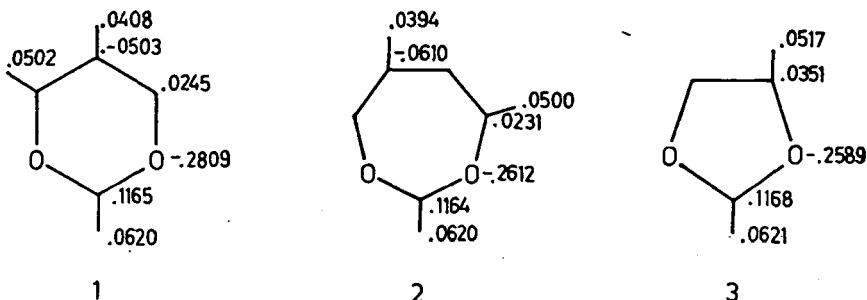


Рис. 3. Молекулярные диаграммы 1,3-диоксациклических соединений.
1. 1,3-Диоксан. 2. 1,3-Диоксепан. 3. 1,3-Диоксолан.

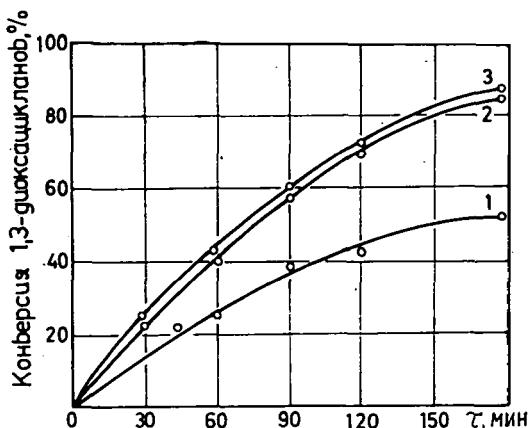


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции на конверсию 1,3-диоксациклических соединений при тиолизе этилмеркаптаном. 1. 1,3-Диоксан. 2. 1,3-Диоксепан. 3. 1,3-Диоксолан. Условия: температура 80 °С, количество КУ-2 25 г/моль формальдегида, мольное отношение формальдегид:тиоспирт 1:2.

По-видимому, 1,3-диоксан, как и циклогексан [3] имеет наименее напряженный цикл. Следствием этого и является повышенная стойкость к действию тиолов у шестичленных ацеталей.

Следует отметить, что для любого ДЦ электроннодонорные заместители при C₍₂₎ облегчают разрыв C—O-связей кольца. Подобные группы при других атомах повышают селективность процесса. Величина последней по (IV)

для всех исходных систем может быть доведена до 95—98%. Выход же (III) лишь в отдельных случаях приближается к 80—85%. Это связано, очевидно, со склонностью гликолей к дегидратации. Так, образующийся при тиолизе 1,3-диоксепана 1,4-бутандиол при повышенных температурах отщепляет молекулу воды с переходом в тетрагидрофуран (рис 1.).

Экспериментальная часть

Опыты проводились в непрерывно встраиваемой металлической ампуле (емкостью 50 см³), снабженной устройством для отбора проб для хроматографического анализа в ходе эксперимента, и помещенной в термостат. В качестве катализатора использовались КУ-2 и *p*-толуолсульфокислота, а гомогенизирующим агентом служил 1,4-диоксан. Продукты реакции выделялись перегонкой в вакууме и очищались на препаративном хроматографе.

Физико-химические свойства их приведены в таблице. Структура выделенных соединений доказывалась общепринятыми способами, включая встречный синтез [4].

Таблица I

Соединение	Т. кип. °C (мм Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}
3,5-Дитиагептан	77,5—78,5 (16)	1,5048	1,0009
Этиленгликоль	194,6—195,0	1,4320	1,1079
Пропандиол-1,3	109,0—110,0 (15)	1,4397	1,0530
Бутандиол-1,3	114,0—116,0 (15)	1,4391	1,0069
Тетрагидрофуран	64,0—65,0	1,4042	0,8878

Литература

- [1] Шостаковский, М. Ф., А. С. Атавин и др.: Изв. АН СССР, сер. хим. 9, 1686 (1964).
- [2] Del Re, I.: J. Chem Soc., 40, 4031 (1958).
- [3] Кругляк, Ю. А. и др.: Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969.
- [4] Илиев, З. Л.: Основы стереохимии, Москва, 1971.
- [5] Кулиев, А. М. и др.: Присадки к смазочным маслам, Баку, 1967.

CHEMISTRY OF 1,3-DIFUNCTIONAL SYSTEMS, XIX THIOLYSIS OF 1,3-DIOXACYCLOALKANES

D. L. Rakhmankulov, N. E. Maksimova, E. A. Kantor, R. A. Karakhanov and M. Bartók

The present paper deals with acid-catalysed thiolysis of 5-, 6- and 7-membered 1,3-dioxacycloalkanes under the influence of thioalcohols. Diols, thioacetals and thioketals are formed with good yields in the course of the thiolysis. Conclusions concerning the mechanism of the process were drawn on the basis of the experimental data.