

## ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ, XX СИНТЕЗ И ТИОЛИЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ

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

Уфимский нефтяной институт, Уфа

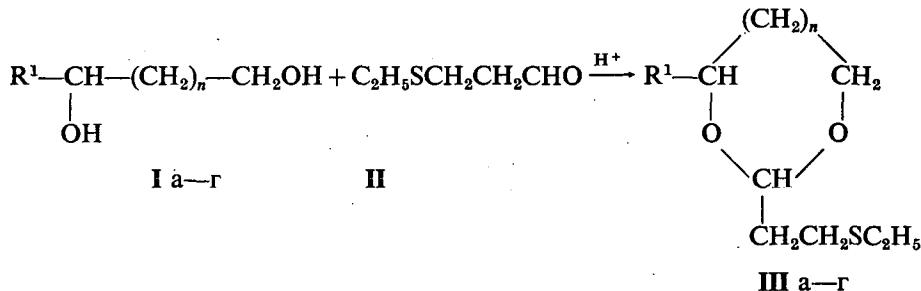
(Поступило в редакцию 12 февраля 1975 г.)

2-Винил-1,3-диоксациклоаны взаимодействуют с этантиолом с образованием продуктов присоединения. Реакцию катализируют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , элементарная сера, катионит КУ-2. В присутствии КУ-2 наряду с присоединением в результате тиолиза с заметной селективностью образуются соответствующие гликоли и алкилтиотиоацетали.

В литературе практически отсутствуют сведения о серусодержащих 1,3-диоксациклоанах, хотя соединения подобного типа представляют несомненный интерес как биологически активные и лекарственные препараты, растворители, добавки к полимерным и каучукобразным материалам.

Синтез серусодержащих 1,3-диоксациклоанов был осуществлен нами тремя методами:

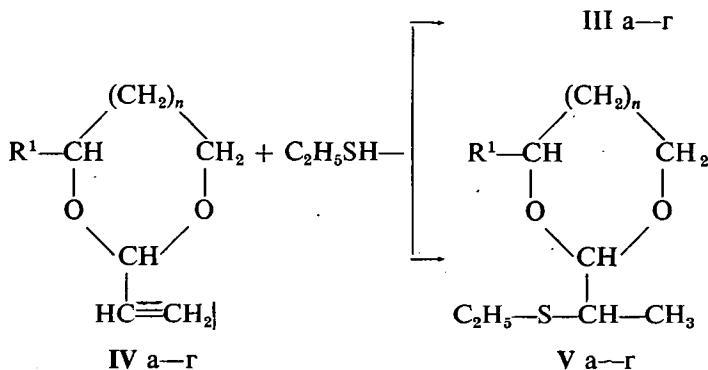
1. Ацеталированием гликолей 4-тиагексаналом, полученным на основе акролеина и этантиола:



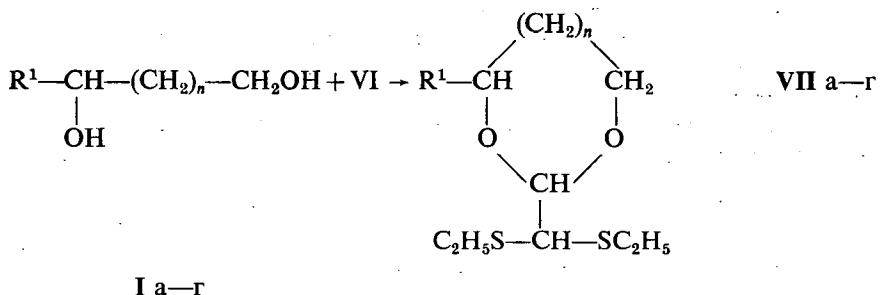
2. Присоединением этантиола по двойной связи 2-винил-1,3-диоксациклоанов:

\*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва

\*\*Университет им. Йожефа Аттилы, Сегед



3. Из глиоксала, этантиола и гликоля в две стадии:



$R^1 = H$ ;  $n=0$  (Ia, IIIa, IVa, Va, VIIa)

$R^1 = H$ ;  $n=1$  (I6, III6, IV6, V6, VII6)

$\text{R}^1 = \text{CH}_3; n=0$  (I<sub>B</sub>, III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub>, V<sub>B</sub>, VII<sub>B</sub>)

$R^1 = CH_3$ ;  $n = 1$  (I $\Gamma$ , III $\Gamma$ , IV $\Gamma$ , V $\Gamma$ , VII $\Gamma$ )

Свойства полученных и некоторых исходных соединений приведены в таблице 1.

Ранее нами было показано, что тиолиз 1,3-диоксациклических соединений, являющихся доступными продуктами нефтехимического синтеза, приводит к соответствующим тиоацеталиям и гликолям [1–2], которые могут найти применение как пластификаторы, ингибиторы коррозии, а также в качестве полупродуктов в ряде синтезов.

**Таблица I**

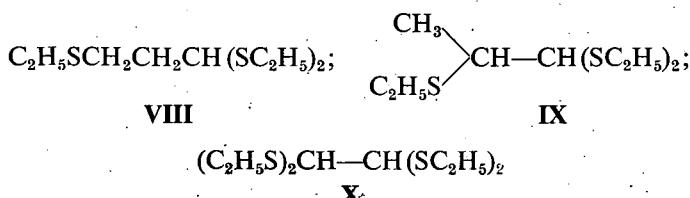
Соединения	Брутто-формула	T кип. °C (мм Hg)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Ia	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	197—198	1,4320	1,1136
Iб	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	109—110 (15)	1,4397	1,0526
Iв	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	188—189	1,4295	1,0408
Ir	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	141—146 (15)	1,4391	1,0069
IIIa	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> SO <sub>2</sub>	122—123 (15)	1,4755	1,0653
IIIб	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>2</sub>	132—133 (22)	1,4822	1,0483
IIIв	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>2</sub>	125—130 (28)	1,4698	1,0189
IIIг	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> SO <sub>2</sub>	142—144 (32)	1,4755	1,0088
IVa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	150 (50)	1,4571	0,9581
IVб	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	60 (30)	1,4432	1,0427
IVв	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	35 (8)	1,4242	0,9063
IVг	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	42—43 (15)	1,4389	0,9523
Va	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> SO <sub>2</sub>	121 (19)	1,4875	1,0388
Vб	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>2</sub>	123—125 (18)	1,4859	1,1281
Vв	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>2</sub>	125—130 (28)	1,4698	1,0108
Vг	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> SO <sub>2</sub>	143 (29)	1,4803	1,0110
VI	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> O	121—123 (20)	1,5279	1,0862
VIIа	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	156—159 (20)	1,5544	1,1891
VIIб	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	206—215 (25)	1,5449	1,1608
VIIв	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	182—185 (20)	1,5612	1,1503
VIIг	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	208—212 (18)	1,5509	1,1593
VIII	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> S <sub>3</sub>	139—142 (5)	1,5270	1,0221
IX	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> S <sub>3</sub>	176—179 (24)	1,5173	1,0226
X	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> S <sub>4</sub>	197—199 (25)	1,5573	1,0885

Интересно отметить, что наличие двух функциональных групп в 2-винил-1,3-диоксациклических предопределяет их двойственную реакционную способность. Так, помимо присоединения этиантиола по двойной связи, в продуктах реакции при определенных условиях в значительных количествах присутствуют соединения, являющиеся результатом тиолиза промежуточного серусодержащего 1,3-диоксациклического. Относительное содержание продуктов фрагментации цикла в первую очередь определяется выбором катализатора.

Так, например, элементарная сера и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  являются селективными, но малоактивными катализаторами присоединения. Степень превращения диоксациклоана в этом случае не превышает 10—25%.

Кислотные катализаторы ( $H_2SO_4$ , катионит КУ-2) обладают более высокой активностью, но селективность их несколько ниже (табл. 2).

Тиолизу были подвергнуты все три типа серусодержащих 1,3-диоксацикланов (**III**, **V**, **VII**), при этом наряду с гликолями (**I a—g**) получены серусодержащие тиоацетали следующего строения:



**Таблица II**  
**Результаты взаимодействия 2-винил-1,3-диоксацикланов с этантиолом**  
**Условия: температура 100 °C; продолжительность реакции 10 час.**

Исходное соединение	Катализатор	Выход продуктов присоединения, %	Выход продуктов расщепления, %	
			Гликоль	Тиоацеталь
IVa	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> элементарная сера КУ-2	Va 16,3 8,4 23,9	Ia — — 33,6	— — 48,7
		12,6 26,2	— — 38,3	— — 49,3
IVb	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> элементарная сера КУ-2	Vb 18,2 12,6 26,2	Ib — — 36,4	— — 51,2
		19,1 11,8 26,9	— — 36,8	— — 49,5
IVc	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> элементарная сера КУ-2	Vc 19,4 12,3 32,6	Ic — — —	— — —
		— — —	— — —	— — —

### Экспериментальная часть

1. Синтез серусодержащих 1,3-диоксацикланов из гликолей и 4-тиогексаналя осуществлялся по описанной методике [3].

2. В металлическую ампулу вносили 2-винил-1,3-диоксациклан и этантиол в мольном отношении 1:0,5:1 и катализатор. Ампулу помещали в термостат и при непрерывном встряхивании выдерживали в течении 8–12 часов. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Цвет-4» с детектором по теплопроводности (1,2,3-трис-β-цианэтоксипропан на хроматоне N—AW, газ-носитель—водород 3–5 л/час; температура колонки 80–150 °C).

Выделение продуктов реакции проводили на препаративном хроматографе ПАХВ-05 (анион L на хроматоне, газ-носитель—гелий, температура колонки 120–160 °C) после отделения реакционной массы от катализатора (нейтрализация и фильтрование) и отгонки исходных реагентов.

3. Тиолиз 1,3-диоксацикланов проводился по описанной ранее методике [2].

### Литература

- [1] Рахманкулов, Д. Л., Н. Е. Максимова, В. Р. Меликян, В. И. Исагулянц: ЖПХ, **47**, 233 (1974).
- [2] Рахманкулов, Д. Л., Н. Е. Максимова, В. Р. Меликян, В. И. Исагулянц: ЖПХ, **47**, 469 (1974).
- [3] Аньок, Й. М. Барток, Р. А. Караканов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим **10**, 2354 (1968).

### CHEMISTRY OF 1,3-DIFUNCTIONAL SYSTEMS, XX SYNTHESIS AND THIOLYSIS OF 1,3-DIOXACYCLOALKANES CONTAINING SULPHUR

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

2-Vinyl-1,3-dioxacycloalkanes undergo with ethyl mercaptan in an addition reaction. The reaction is catalysed by sodium carbonate, sulphur, synthetic resin of KU-2 type. In the presence of the latter, not only addition but also thiolysis occurs yielding glycols and alkylthio-thioacetals.