

# 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

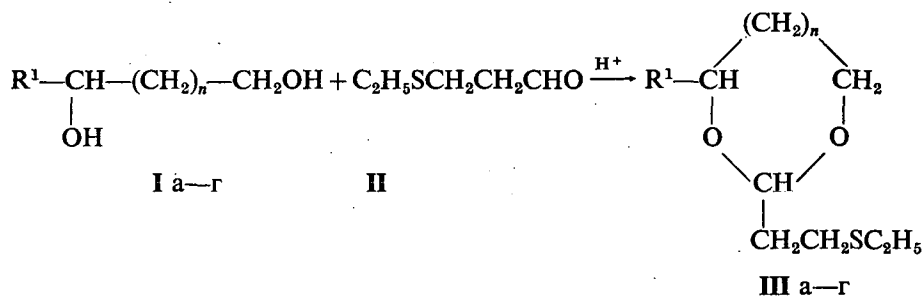
(Поступило в редакцию 12 февраля 1975 г.)

2-Винил-1,3-диоксацикланы 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-диоксацикланах, хотя соединения подобного типа представляют несомненный интерес как биологически активные и лекарственные препараты, растворители, добавки к полимерным и каучукообразным материалам.

Синтез серусодержащих 1,3-диоксацикланов 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-диоксацикланов:

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

\*\*Университет им. Йожефа Аттилы, Сегед



Таблица I

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединения	Брутто-формула	T кип. °C (мм Hg)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Ia	$C_6H_6O_2$	197—198	1,4320	1,1136
Iб	$C_7H_8O_2$	109—110 (15)	1,4397	1,0526
Iв	$C_8H_{10}O_2$	188—189	1,4295	1,0408
Iг	$C_4H_{10}O_2$	141—146 (15)	1,4391	1,0069
IIa	$C_7H_{11}SO_2$	122—123 (15)	1,4755	1,0653
IIб	$C_8H_{13}SO_2$	132—133 (22)	1,4822	1,0483
IIв	$C_9H_{15}SO_2$	125—130 (28)	1,4698	1,0189
IIг	$C_9H_{15}SO_2$	142—144 (32)	1,4755	1,0088
IVa	$C_6H_8O_2$	150 (50)	1,4571	0,9581
IVб	$C_6H_{10}O_2$	60 (30)	1,4432	1,0427
IVв	$C_6H_{10}O_2$	35 (8)	1,4242	0,9063
IVг	$C_7H_{12}O_2$	42—43 (15)	1,4389	0,9523
Va	$C_7H_{14}SO_2$	121 (19)	1,4875	1,0388
Vб	$C_8H_{16}SO_2$	123—125 (18)	1,4859	1,1281
Vв	$C_8H_{16}SO_2$	125—130 (28)	1,4698	1,0108
Vг	$C_9H_{18}SO_2$	143 (29)	1,4803	1,0110
VI	$C_6H_{12}S_2O$	121—123 (20)	1,5279	1,0862
VIIa	$C_8H_{16}S_2O_2$	156—159 (20)	1,5544	1,1891
VIIб	$C_9H_{18}S_2O_2$	206—215 (25)	1,5449	1,1608
VIIв	$C_9H_{18}S_2O_2$	182—185 (20)	1,5612	1,1503
VIIг	$C_{10}H_{20}S_2O_2$	208—212 (18)	1,5509	1,1593
VIII	$C_9H_{20}S_3$	139—142 (5)	1,5270	1,0221
IX	$C_9H_{20}S_3$	176—179 (24)	1,5173	1,0226
X	$C_{10}H_{22}S_4$	197—199 (25)	1,5573	1,0885

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

Так, например, элементарная сера и  $Na_2CO_3$  являются селективными, но малоактивными катализаторами присоединения. Степень превращения диоксациклана 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 а—г) получены серусодержащие тиоацетали следующего строения:

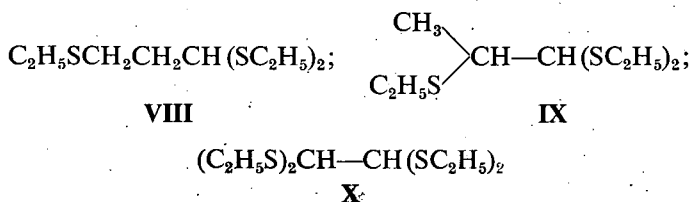


Таблица II

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

Исходное соединение	Катализатор	Выход продуктов присоединения, %	Выход продуктов расщепления, %	
			Глицоль	Тиоацеталь
IVa	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Va 16,3	Ia —	—
	элементарная сера	8,4	—	—
	KY-2	23,9	33,6	48,7
IVб	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vб 18,2	Iб —	—
	элементарная сера	12,6	—	—
	KY-2	26,2	38,3	49,3
IVв	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vв 19,1	Iв —	—
	элементарная сера	11,8	—	—
	KY-2	26,9	36,4	51,2
IVг	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vг 19,4	Iг —	—
	элементарная сера	12,3	—	—
	KY-2	32,6	36,8	49,5

### 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 °С).

Выделение продуктов реакции проводили на препаративном хроматографе ПАХВ-05 (аниззон L на хроматоне, газ-носитель—гелий, температура колонки 120—160 °С) 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. Караханов, 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 KY-2 type. In the presence of the latter, not only addition but also thiolysis occurs yielding glycols and alkylthio-thioacetals.