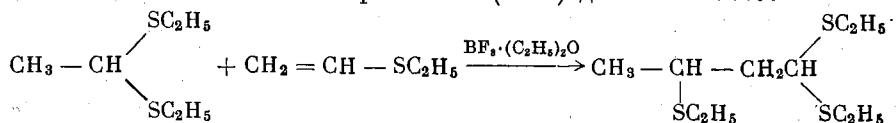


**СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА**

**XX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕРКАПТАЛЕЙ С ВИНИЛСУЛЬФИДАМИ
И ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ**

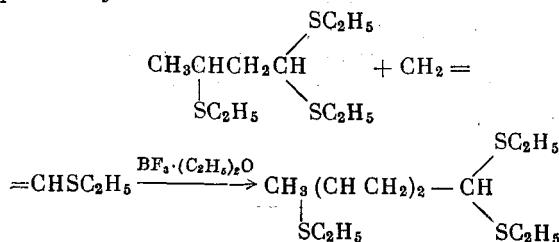
М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева

Конденсация меркапталей с винилсульфидами под влиянием кислых катализаторов в литературе не описана. Взаимодействие ацеталей с виниловыми эфирами в присутствии фтористого бора и хлорного железа, приводящее к ионной теломеризации с образованием различных полиалкоксиалканов, явилось предметом изучения в работах одного из нас с сотрудниками [1—3]. Ранее эта реакция исследовалась Фишером [4] и Мюллером [5]. Хоглин [6] предложил механизм реакции между ацеталями и простыми алкилвиниловыми эфирами, включающий в качестве первой стадии отрыв алкоксииона от молекулы ацетала под влиянием катализатора с последующим превращением образовавшегося катиона $\text{CH}_3 - \overset{\dagger}{\text{CHOR}}$. Копенхавер [7], Ислер [8], Назаров с сотр. [9], Михайлов с сотр. [10] исследовали эту конденсацию в ряду различных кислородсодержащих соединений с целью синтеза полиеновых соединений. Эта реакция служит методом получения простейших продуктов полимеризации («моделей»), на примере которых можно наглядно изучить порядок присоединения мономеров и строение конечных звеньев при ионной полимеризации (в данном случае — винилсульфидов). Кроме того, нас интересовало взаимодействие меркапталей с винилсульфидами с точки зрения возможности охарактеризовать подвижность меркаптоалкильной группы в ионных превращениях. Оказалось, что взаимодействие диэтилмеркаптала с винилсульфидом в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к образованию 1,1,3-триэтилмеркаптобутана, выход которого при сравнительно небольшом избытке меркаптала (2 : 1) достигает 70%.



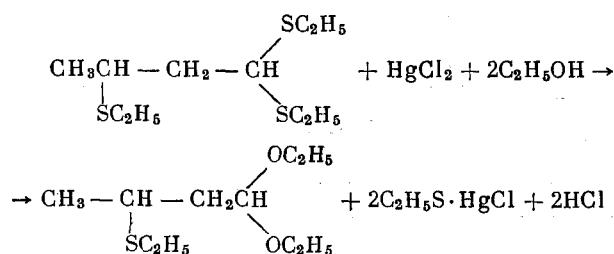
В кислородном ряду в подобных условиях образуется сложная смесь теломеров с выходом триалкоксибутана не более 30% [6].

В случае сернистых соединений для получения 1,1,3,5-тетраэтилмеркаптогексана с достаточным выходом необходимо исходить из уже готового 1,1,3-триэтилмеркаптобутана

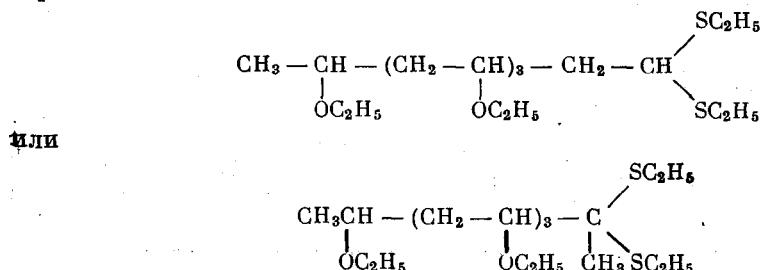


Такая специфичность в протекании этой реакции несомненно объясняется ранее обнаруженной нами [11] пониженной активностью серусодержащих соединений в реакции ионной полимеризации (под влиянием тех же катализаторов). Описанная конденсация может служить удобным методом синтеза полиэтилмеркаптоалканов.

Наличие концевых меркапタルных групп в полученных соединениях устанавливается реакцией с сулемой в спирте. Эта реакция была ранее предложена [12, 13] для количественного определения меркапталей и монотиоацеталей, расщепляющихся в этих условиях с выделением соответствующего количества эквивалентов HCl



Интересно, что диэтилмеркаптал с винилэтиловым эфиром в присутствии эфирата трехфтористого бора дает низкомолекулярный полимер винилэтилового эфира с концевой меркапタルной группой. Из реакционной смеси удалось выделить продукт, который, судя по его молекулярному весу, элементарному анализу и анализу «сулемовым» методом, имеет строение



Видимо, в указанных условиях активация двойной связи винилэтилового эфира, приводящая к его полимеризации, идет значительно легче, чем отрыв меркаптоалильной группы в виде аниона от молекулы меркапталя. При реакции диэтилацетала с винилэтилсульфидом в тех же условиях получена сложная смесь продуктов, плохо поддающаяся разделению.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили со свежеперегнанными исходными продуктами в трехгорлой колбе с мешалкой, термометром и газоподводящей трубкой для азота; почти во всех случаях реагирующие вещества сливали при комнатной температуре и к смеси прикашивали катализатор. В конце опыта катализатор нейтрализовали химически чистым Na_2CO_3 ; продукты реакции подвергали разгонке.

1,1,3-Триэтилмеркаптобутан. Смесь 15 г (0,1 моля) диэтилмеркапталя и 4,4 г (0,05 моля) винилэтилсульфida с 1 вес. % эфирата трехфтористого бора нагревали 3 часа при 60° , затем разбавляли эфиром и перегоняли в вакууме. Выделено 7,7 г непрореагировавшего меркапталя (т. кип. $40^\circ/2 \text{ м.м.}$, $n_D^{20} 1,5016$), 8,4 г 1 фракции (т. кип. $120^\circ/2 \text{ м.м.}$, $n_D^{20} 1,5222$) и 2,0 г 2 фракции (т. кип. $130-165^\circ/2 \text{ м.м.}$, $n_D^{20} 1,5346$). 1 фракция, являющаяся 1,1,3-триэтилмеркаптобутаном, после повторной разгонки имела

т. кип. $122^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5243, d_4^{20} 1,0092; выход 70% (считая на винил-этилсульфид); $MR_{\text{найд}}$ 72,01; $MR_{\text{выч}}$ 72,29.

Найдено %: С 50,61; 50,58; Н 9,29; 9,29; S 39,99; 39,83
 $C_{10}H_{22}S_3$. Вычислено %: С 50,41; Н 9,24; S 40,30

Эквивалент [13] («сулевомым» методом): найдено 118,8; 119,0; вычислено 119,2.

Из 2 фракции перегонкой при остаточном давлении 2 мм индивидуальных продуктов выделить не удалось.

1,1,3,5-Тетраэтилмеркаптогексан. 30 г (0,12 моля) 1,1,3-триэтилмеркаптобутана, 5,28 г (0,06 моля) винилэтисульфида нагревали 7 час. при 60° в присутствии 1% эфирата трехфтористого бора. Перегонкой в вакууме выделено 18,7 г непрореагировавшего 1,1,3-триэтилмеркаптобутана (т. кип. $65-65,5/5 \cdot 10^{-3}$ мм, n_D^{20} 1,5240) и 13,5 г 1,1,3,5-тетраэтилмеркаптогексана с т. кип. $107-111/5 \cdot 10^{-3}$ мм, n_D^{20} 1,5351; остаток 0,5 г.

После вторичной перегонки 1,1,3,5-тетраэтилмеркаптогексан имел т. кип. $109-110/5 \cdot 10^{-3}$ мм, n_D^{20} 1,5359, d_4^{20} 1,0352; $MR_{\text{найд}}$ 99,00; $MR_{\text{выч}}$ 98,75, выход 34,1% (считая на 1,1,3-триэтилмеркаптобутан).

Найдено %: С 52,19; 52,24; Н 9,30; 9,31; S 38,10, 38,04
 $C_{14}H_{30}S_4$. Вычислено %: С 52,48; Н 9,26; S 38,26.

Эквивалент [13]: найдено 163,1; вычислено 163,3.

Полимеризация винилэтилового эфира в среде диэтилмеркапталаля. 15 г (0,1 моля) диэтилмеркапталаля, 3,6 г (0,05 моля) винилэтилового эфира и 0,18 г эфирата трехфтористого бора нагревали при 50° 3 часа. Было отогнано 13,1 г не вошедшего в реакцию диэтилмеркапталаля (n_D^{20} 1,5016); вес полимерного остатка 3,11 г; n_D^{20} 1,4821 (n_D^{20} полимера винилэтилового эфира [14] 1,4520).

Молекулярный вес полимера: 1) криоскопически в бензоле: $M = 460$; 2) (титрованием меркаптальной группы): $M = 474$. Часть продукта удалось перегнать: т. кип. $125-129/6 \cdot 10^{-5}$ мм, n_D^{20} 1,4824, d_4^{20} 0,9877, $MR_{\text{найд}}$ 126,2, $MR_{\text{выч}}$ 126,12.

Найдено %: С 60,94; 61,60; Н 10,40, 10,40; S 15,76, 15,62
 $C_{22}H_{46}O_4S_2$. Вычислено %: С 60,31; Н 10,40; S 14,63.

Выводы

1. Показано, что при взаимодействии меркапталей с винилалкилсульфидами в присутствии эфирата трехфтористого бора образуются с хорошим выходом полиалкилмеркаптоалканы.

2. Установлено, что активация двойной связи простого винилового эфира под действием эфирата трехфтористого бора происходит легче, чем отрыв иона меркаптида от молекулы меркапталаля.

Институт органической химии АН СССР
 им. И. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
 9 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 140.
2. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 344.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Докл. АН СССР, 100, 89, 1955.
4. F. Fischer, K. Hultzsch, Berg., 68, 1726, 1955.
5. M. Muller-Conradi, Am. пат. 2165962, 1939; C. A., 33, 8210, 1939.
6. R. Hoaglin, D. Hirsch, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3468, 1949.
7. J. W. Copenhaver, Am. пат. 2487525; C. A. 44, 3011, 1950; J. W. Copenhaver, Am. пат. 2586305; C. A. 47, 2212, 1953.

8. O. Isler, *Helv. chim. acta*, **39**, 249, 1956.
9. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, Ж. общ. химии, **28**, 2440, 1958.
10. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1239.
11. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 621.
12. D. S. Tabell, D. R. Garnish, *Chem. Revs.*, **49**, 67, 1951.
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 526.
14. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, В. А. Гладышевская, Ж. прикл. химии, **25**, 102, 1952.

**SYNTHESIS OF SULFUR COMPOUNDS ON THE BASIS
OF VINYL ETHERS AND ACETYLENE. XX. THE INTERACTION
OF MERCAPTALS WITH VINYL SULFIDES AND VINYL ETHERS**

M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva, V. M. Karavaeva

S u m m a r y

Polyalkylmercaptoalkanes are formed in good yields on the interaction of mercaptals with vinylalkylsulfides in the presence of the etherate of boron fluoride. The yield of the monoadduct was considerably higher than in the reaction of the oxygen compounds under analogous conditions. This is explained by the fact that sulfurized vinyl compounds possess a reduced capacity for ionic polymerization.

Activation of the double bond of a vinyl ether by the etherate of boron fluoride has been shown to proceed easier than cleavage of a mercaptide ion from a mercaptal molecule, since in a mercaptal medium the vinyl ether yields a low molecular polymer with mercaptal end groups.