

УДК 547.269:547.452:66.095.32:66.094.2

γ-КЕТОСУЛЬФИДЫ И ГИДРОКСИСУЛЬФИДЫ ИЗ МЕТАНТИОЛАТА НАТРИЯ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Л. А. Баева¹, *, Л. Ф. Бикташева¹, А. А. Фатыхов¹, Н. К. Ляпина¹

¹Уфимский Институт химии РАН, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: sulfur@anrb.ru

Поступила в редакцию 21.03.2017 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

При конденсации пентан-3-она, гексан-2-она, 4-метилпентан-2-она, 5-метилгексан-3-она или 2,6-диметилгептан-4-она с формальдегидом и метантиолатом натрия, присутствующим в сульфидно-щелочном растворе Оренбургского газоперерабатывающего предприятия, в зависимости от структуры кетонов образуются соответствующие моно-, бис[(метилсульфанил)метил]замещенные кетоны или их смеси. Алкилтиометилирование бутан-2-она эквивалентными количествами формальдегида и метантиолата натрия приводит к образованию 3-метил-5-тиагексан-2-она, в случае двукратного избытка реагентов – к 2-метил-1,5-бис(метилсульфанил)-4-[(метилсульфанил)метил]пентан-3-ону. Исходя из 3-метил-5-тиагексан-2-она получены новые полифункциональные [(метилсульфанил)метил]замещенные спирт, α-гидроксиметилкетон, 1,3-диол и 1,3-диоксан.

Ключевые слова: метантиолат натрия, γ-кетосульфиды, гидроксисульфиды, алкилтиометилирование

DOI: 10.1134/S0028242119070049

Полифункциональные γ-кетосульфиды проявляют свойства экстрагентов благородных металлов [1, 2], флотореагентов сульфидных медно-цинковых и золотосодержащих руд [3, 4], ингибиторов коррозии [5], регуляторов роста растений [6]. В последнее время используются в стереоселективном синтезе [7, 8], а также для получения новых серосодержащих гетероциклов [9], полимеров [10] и фармакологически активных веществ [11–13].

Простым и технологичным способом получения γ-кетосульфидов является трехкомпонентная конденсация кетонов с формальдегидом и тиолами в щелочной среде [14]. Реакция алкилтиометилирования кетонов была с успехом использована для получения γ-кетосульфидов на основе сульфида и тиолатов натрия, присутствующих в не утилизируемых сульфидно-щелочных растворах (СЩР) газоперерабатывающих предприятий [15–19].

Цель работы – синтез индивидуальных γ-кетосульфидов путем конденсации кетонов с числом углеродных атомов ≥ 4 с формальдегидом и метантиолатом натрия, присутствующим в СЩР Оренбургского ГПЗ, а также получение ранее неизвестных (метилсульфанилметил)замещенных спиртов и диоксана с использованием γ-кетосульфидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза моно-, бис- и трис[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов использован сульфидно-щелочной раствор с Оренбургского ГПЗ, содержащий 0.038 мас. % сульфидной и 2.88 мас. % меркаптанной серы, представленной преимущественно метантиолатом натрия (95%).

ИК-спектры синтезированных соединений зарегистрированы на спектрометре JR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Спектры ЯМР ¹³C и ¹H сняты на спектрометре Bruker AM-300 (75 и 300 МГц соответственно) в CDCl₃ относительно ТМС. ГЖХ анализ проводился на хроматографе Хромос 1000, колонка 1 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%) на инертоне AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Хромато-масс-спектры получены на приборе Thermo Finnigan MAT 95 XP с прямым вводом вещества при энергии ионизации 70 эВ. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе HEKAtech GmbH Analysen-Technik's Euro-3000. Спектральные и аналитические результаты получены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ РАН. Контроль протекания реакции проводили методом потенциометрического определения содержания меркаптанной серы с помощью аммиака азотнокислого серебра [20].

Алкилтиометилирование бутан-2-она (Ia), пентан-3-она (Ib), гексан-2-она (Ic), 4-метилпентан-2-она (Id), 5-метилгексан-3-она (Ie) или 2,6-диметил-гептан-4-она (If) с помощью формальдегида и метантиолата натрия. *Метод А:* к 100 г СЦР, содержащего 2.88 г (0.09 г-ат) меркаптанной серы, при перемешивании последовательно добавляли 15 мл (0.18 моль) 33% раствора формальдегида и 0.09 моль кетона. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3–7 ч. Затем отделяли органический слой, а водно-щелочной слой разбавляли водой (1 : 2) и экстрагировали

CHCl₃ (3 × 20 мл). Экстракт, объединенный с ранее выделенным органическим слоем, промывали 10%-ным раствором HCl, водой (1 : 1 по объему) и сушили MgSO₄. Хлороформ отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Уравнения реакций синтезов приведены на схеме 1.

Метод В. В случае бутан-2-она (Ia) реакцию проводили также при мольном соотношении кетон : формальдегид, равном 0.5 : 1 на 1 г-ат. меркаптидной серы.

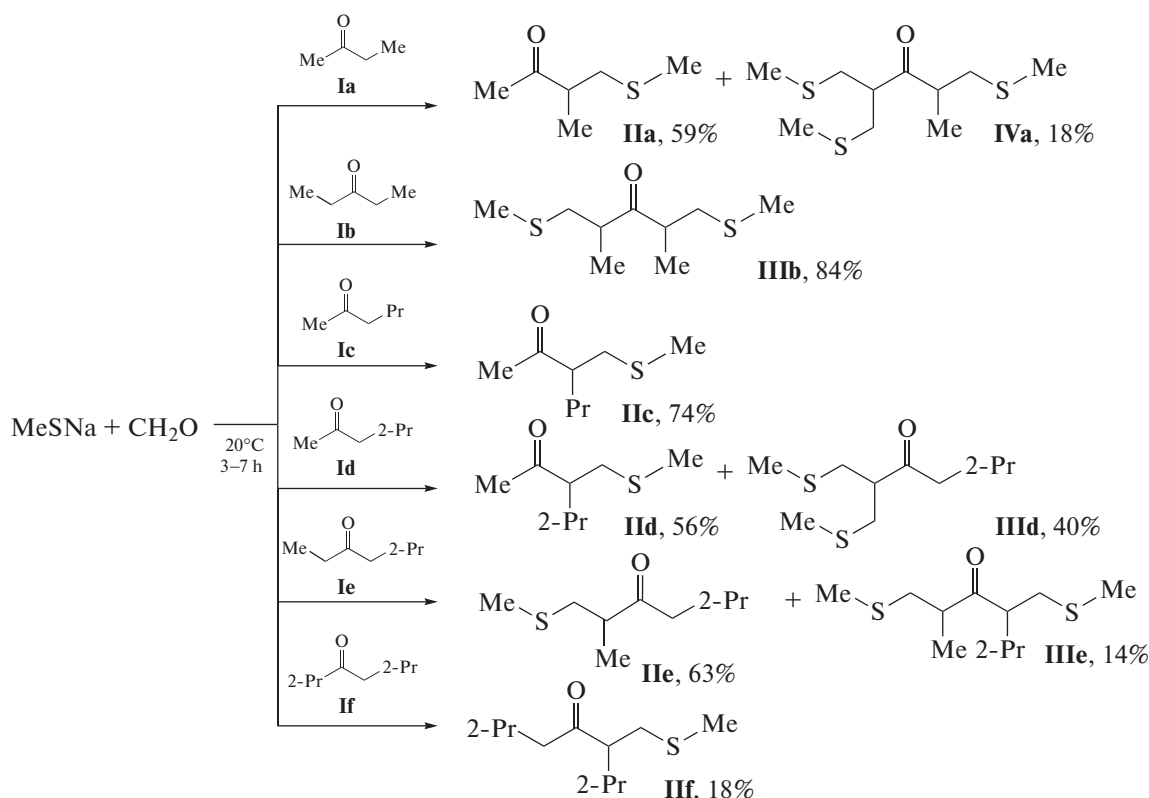


Схема 1. Уравнения реакций проведенных синтезов.

Свойства веществ, полученных в результате тиометилирования соединений **Ia–If**, приводятся ниже.

3-Метил-5-тиагексан-2-он (IIa) — выход 7.01 г (59%), т. кип. 47°C (3 мм рт. ст.) (т. кип. 46.5–47°C, 3 мм рт. ст.) [15], n_D^{20} 1.4705 (n_D^{20} 1.4702 [15]), d_4^{20} 0.992. ИК, ЯМР ¹H и ¹³C-спектры соединения **IIa** идентичны опубликованным в работе [15].

1,1,3-трис[(Метилсульфанил)метил]бутан-2-он (VIa) — выход 4.53 г (60%, метод В), т. кип. 152–153°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5241, d_4^{20} 1.061. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2974 (CH₃, ν^{asym}), 2914 (CH₂, ν^{asym}), 1708 (C=O, ν), 1456 (CH₃, δ^{asym}), 1427 (CH₂, δ^{asym}), 1371 (CH₃, δ^{sym}), 1294, 1048, 979. Спектр ЯМР ¹H

(CDCl₃), δ , м. д.: 1.17 (д, 3H, C⁴H₃, ²J = 6.7 Гц); 2.07 (с, 9H, 3CH₃S); 2.41 (д.д., 1H, C³CH'S, ²J = 12.1, ³J_{1',3} = 6.0 Гц); 2.53–2.93 (м, 6H, C³H, C³CH''S, 2CH₂S); 3.05 (квинтет, 1H, C¹H, ³J_{1,1'} = ³J_{1',1} = 6.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.88, 16.32 (3CH₃S), 34.93, 35.30, 36.46 (3CH₂S); 46.50 (C³); 50.09 (C¹); 213.07 (C²). Найдено, %: С 47.62; Н 8.00; S 38.24. C₁₀H₂₀OS₃. Вычислено, %: С 47.57; Н 7.98; S 38.10.

2,4-бис[(Метилсульфанил)метил]пентан-3-он (IIIb) — выход 7.78 г (84%), т. кип. 107°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5106, d_4^{20} 1.029. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2970 (CH₃, ν^{asym}), 2916 (CH₂, ν^{asym}), 2873 (CH₃, ν^{sym}), 2835 (CH₂, ν^{sym}), 1712 (C=O, ν), 1456 (CH₃, δ^{asym}),

1429 (CH_2 , δ^{asym}), 1373 (CH_3 , δ^{sym}), 1288, 1244, 1041, 1004, 964. Соотношение изомеров 1 : 0.9. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., основной изомер: 1.16 (д, 6H, $\text{C}^{1,5}\text{H}_3$, $^2J = 6.9$ Гц); 2.08 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{S}$); 2.45 (д.д., 2H, $2\text{CH}'\text{S}$, $^2J = 12.4$, $^3J_{1,2} = ^3J_{1,4} = 2.7$ Гц); 2.75–2.98 (4H, м, $2\text{CH}''\text{S}$, $\text{C}^{2,4}\text{H}$); минорный изомер: 2.09 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{S}$); 2.43 (д.д., 2H, $2\text{CH}'\text{S}$, $^2J = 12.7$, $^3J_{1,2} = ^3J_{1,4} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., основной изомер: 16.28, 16.51 ($2\text{CH}_3\text{S}$, $\text{C}^{1,5}$); 36.67 ($2\text{CH}_2\text{S}$); 45.23 ($\text{C}^{2,4}$); 215.01 (C^3); минорный изомер: 16.28 ($\text{C}^{1,5}$); 16.41 ($2\text{CH}_3\text{S}$); 36.98 ($2\text{CH}_2\text{S}$); 45.36 ($\text{C}^{2,4}$); 214.53 (C^3). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}^{34}\text{S}_2$] $^{+}$ (4.5), 206 [M] $^{+}$ (49.7), 159 [$\text{M}-\text{SCH}_3$] $^{+}$ (54.3), 117 [$\text{M}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$] $^{+}$ (26.5), 111 [$\text{M}-\text{SCH}_3-\text{HSCH}_3$] $^{+}$ (26.0), 89 [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$] $^{+}$ (100), 61 [CH_2SCH_3] $^{+}$ (61.5), 47 [SCH_3] $^{+}$ (6.5), 41 (40.0). Найдено, %: С 52.63; Н 8.82; S 31.19. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 52.38; Н 8.79; S 31.08.

3-[(Метилсульфанил)метил]гексан-2-он (IIc) – выход 10.65 г (74%), т. кип. 62°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4702, d_4^{20} 0.947. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2956 (CH_3 , ν^{asym}), 2929 (CH_2 , ν^{asym}), 2872 (CH_3 , ν^{sym}), 1708 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1456 (CH_3 , δ^{asym}), 1425 (CH_2 , δ^{asym}), 1355 (CH_3 , δ^{sym}), 1240, 1188, 1159, 960. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.89 (т, 3H, C^6H_3 , $^3J_{5,6} = 7.2$ Гц); 1.27 (секстет, 2H, C^5H_2 , $^3J_{5,4} = ^3J_{5,6} = 7.2$ Гц); 1.41–1.67 (м, 2H, C^4H_2); 2.08 (с, 3H, CH_3S); 2.17 (с, 3H, C^1H_3); 2.50–2.59 (м, 1H, $\text{CH}'\text{S}$); 2.66–2.72 (м, 1H, $\text{CH}''\text{S}$); 2.70–2.77 (1H, м, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.01 (C^6); 16.08 (CH_3S); 20.24 (C^5); 29.66 (C^1); 33.69 (C^4); 35.29 (SCH_2); 52.10 (C^3); 211.02 (C^2). Найдено, %: С 59.87; Н 10.11; S 20.13. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$. Вычислено, %: С 59.95; Н 10.06; S 20.01.

4-Метил-3-[(метилсульфанил)метил]пентан-2-он (IIId) – выход 8.06 г (56%), т. кип. 69–70°C (4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4740, d_4^{20} 0.943. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2960 (CH_3 , ν^{asym}), 2916 (CH_2 , ν^{asym}), 2872 (CH_3 , ν^{sym}), 1710 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1465 (CH_3 , δ^{asym}), 1425 (CH_2 , δ^{asym}), 1369 (CH_3 , δ^{sym}), 1355 (CH_3 , δ^{sym}), 1273, 1155, 958. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 (д, 3H, $^2J = 6.7$ Гц) и 0.93 (д, 3H, C^6H_3 , CH_3C^4 , $^2J = 6.7$ Гц); 1.86–1.98 (м, 1H, C^4H), 2.06 (с, 3H, CH_3S); 2.19 (с, 3H, C^1H_3); 2.50–2.78 (3H, м, CH_2S , C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.92 (CH_3S); 19.49, 20.60 (C^5 , CH_3C^4); 30.12, 31.02 (C^1 , C^4); 32.63 (CH_2S); 58.73 (C^3); 210.91 (C^2). Найдено, %: С 59.94; Н 10.25; S 20.28. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$. Вычислено, %: С 59.95; Н 10.06; S 20.01.

4-Метил-1,1-бис[(метилсульфанил)метил]пентан-2-он (IIIId) – выход 3.96 г (40%), т. кип. 110°C

(4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5140, d_4^{20} 1.033. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2956 (CH_3 , ν^{asym}), 2916 (CH_2 , ν^{asym}), 2870 (CH_3 , ν^{sym}), 1712 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1465 (CH_3 , δ^{asym}), 1427 (CH_2 , δ^{asym}), 1365 (CH_3 , δ^{sym}), 1307, 1219, 1170, 1141, 1068, 1043, 956. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.93 (д, 3H, $^2J = 6.7$ Гц) и 0.94 (д, 3H, C^5H_3 , CH_3C^4 , $^2J = 6.7$ Гц); 2.10 (с, 3H) и 2.11 (с, 3H, $2\text{CH}_3\text{S}$); 2.12–2.22 (м, 1H, C^4); 2.37–3.00 (м, 7H, C^1H , C^3H_2 , $2\text{CH}_2\text{S}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.39 ($2\text{CH}_3\text{S}$); 22.69 (C^5 , CH_3C^4); 23.89 (C^4); 35.09 ($2\text{CH}_2\text{S}$); 51.02 (C^1); 53.03 (C^3); 210.97 (C^2). Найдено, %: С 54.61; Н 9.08; S 29.07. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 54.50; Н 9.15; S 29.10.

5-Метил-2-[(метилсульфанил)метил]гексан-3-он (IIe) – выход 9.86 г (63%), т. кип. 70°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4670, d_4^{20} 0.934. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2959 (CH_3 , ν^{asym}), 2919 (CH_2 , ν^{asym}), 2872 (CH_3 , ν^{sym}), 1712 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1457 (CH_3 , δ^{asym}), 1429 (CH_2 , δ^{asym}), 1406, 1366 (CH_3 , δ^{sym}), 1295, 1245, 1169, 1143, 1036, 924. Соотношение изомеров 1 : 0.9. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., основной изомер: 0.88 (д, 3H, $^2J = 6.5$ Гц) и 0.90 (д, 3H, C^6H_3 , CH_3C^5 , $^2J = 6.5$ Гц); 1.12 (д, 3H, C^1H_3 , $^2J = 6.7$ Гц); 2.07 (с, 3H, CH_3S); 2.33 (д, 2H, C^4H_2 , $^2J = 7.2$ Гц); минорный изомер: 0.87 (д, 3H, $^2J = 6.5$ Гц) и 0.89 (д, 3H, C^6H_3 , CH_3C^5 , $^2J = 6.5$ Гц); 1.11 (д, 3H, C^1H_3 , $^2J = 6.7$ Гц); 2.06 (с, 3H, CH_3S); 2.33 (д, 2H, C^4H_2 , $^2J = 7.2$ Гц); оба изомера: 2.08–2.22 (м, 1H, C^5H); 2.38–2.46 (м, 1H) и 2.66–2.82 (м, 2H, C^2H , CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.06, 16.30 (CH_3S , C^1); 22.38, 22.44 (C^6 , CH_3C^5); 23.94 (C^5); 36.64 (CH_2S); 45.98 (C^2); 50.66 (C^4); 212.46 (C^3). Найдено, %: С 62.20; Н 10.48; S 18.46. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OS}$. Вычислено, %: С 62.02; Н 10.41; S 18.40.

5-Метил-2,4-бис[(метилсульфанил)метил]гексан-3-он (IIIe) – выход 1.47 г (14%), т. кип. 123°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4970, d_4^{20} 0.990. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2963 (CH_3 , ν^{asym}), 2916 (CH_2 , ν^{asym}), 2873 (CH_3 , ν^{sym}), 1709 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1455 (CH_3 , δ^{asym}), 1427 (CH_2 , δ^{asym}), 1388 (CH_3 , δ^{sym}), 1371 (CH_3 , δ^{sym}), 1291, 1244, 1171, 1038, 960. Соотношение изомеров 1:0.9. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц), основной изомер: 0.83 (д, 3H, $^2J = 7.0$ Гц) и 0.86 (д, 3H, C^6H_3 , CH_3C^5 , $^2J = 7.0$ Гц); 1.13 (д, 3H, C^1H_3 , $^2J = 6.7$ Гц); 2.03 (с, 3H) и 2.05 (с, 3H, $2\text{CH}_3\text{S}$); минорный изомер: 0.90 (д, 3H, $^2J = 6.8$ Гц) и 0.95 (д, 3H, C^6H_3 , CH_3C^5 , $^2J = 6.8$ Гц); 1.15 (д, 3H, C^1H_3 , $^2J = 6.7$ Гц); 2.04 (3H, с) и 2.07 (3H, с, $2\text{CH}_3\text{S}$); оба изомера: 1.84–2.00 (м, 1H, C^5H); 2.30–2.60 (м, 2H) и 2.67–3.00 (м, 4H, C^2H , C^4H , $2\text{CH}_2\text{S}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., основной изомер: 16.33, 16.54 (C^1 , $2\text{CH}_3\text{S}$); 18.44, 21.04 (C^6 , CH_3C^5); 29.70 (C^5); 31.17

(C⁴CH₂S); 36.23 (C²CH₂S); 46.38 (C²); 56.57 (C⁴); 213.40 (C³); минорный изомер: 15.44, 16.54 (2CH₃S, C¹); 19.19, 21.04 (C⁶, CH₃C⁵); 29.45 (C⁵); 32.49 (C⁴CH₂S); 36.99 (C²CH₂S); 46.72 (C²); 57.25(C⁴); 214.37 (C³). Найдено, %: С 56.50; Н 9.56; S 27.25. С₁₁Н₂₂ОS₂. Вычислено, %: С 56.36; Н 9.46; S 27.36.

2,6-Диметил-3-[(метилсульфанил)метил]гептан-4-он (IIф) — выход 3.27 г (18%), т. кип. 81–83°C

(1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4611, d_4^{20} 0.934. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2956 (CH₃, ν^{asym}), 2929 (CH₂, ν^{asym}), 2872 (CH₃, ν^{sym}), 1708 (C=O, ν), 1467 (CH₃, δ^{asym}), 1427 (CH₂, δ^{asym}), 1384 (CH₃, δ^{sym}), 1367 (CH₃, δ^{sym}), 1288, 1170, 1141, 1049, 954. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.:

0.87 (д, 3H, ²J = 7.0 Гц) и 0.90 (д, 3H, C⁷H₃, CH₃C⁶, ²J = 7.0 Гц); 0.89 (д, 3H, ²J = 6.7 Гц) и 0.92 (д, 3H, C¹H₃, CH₃C², ²J = 6.7 Гц); 1.82–1.98 (м, 1H, C²H), 2.06 (с, 3H, CH₃S); 2.10–2.20 (м, 2H, C⁶H); 2.33 (д, 2H, C⁵H₂, ²J = 6.7 Гц); 2.48–2.58 (м, 2H, CH'S, C³H); 2.66–2.78 (м, 1H, CH''S). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 16.28 (CH₃S); 19.37, 20.77 (C¹, CH₃C²), 22.49, 22.67 (C⁷, CH₃C⁶); 23.63 (C⁶); 30.13 (C²); 32.59 (CH₂S); 53.64 (C⁵); 58.05 (C³); 212.24 (C⁴). Найдено, %: С 65.61; Н 10.90; S 15.77. С₁₁Н₂₂ОS. Вычислено, %: С 65.29; Н 10.96; S 15.85.

Дальнейшие превращения веществ **IIа**, **IIс** под действием CH₂O и NaBH₄ осуществляли по схеме 2.

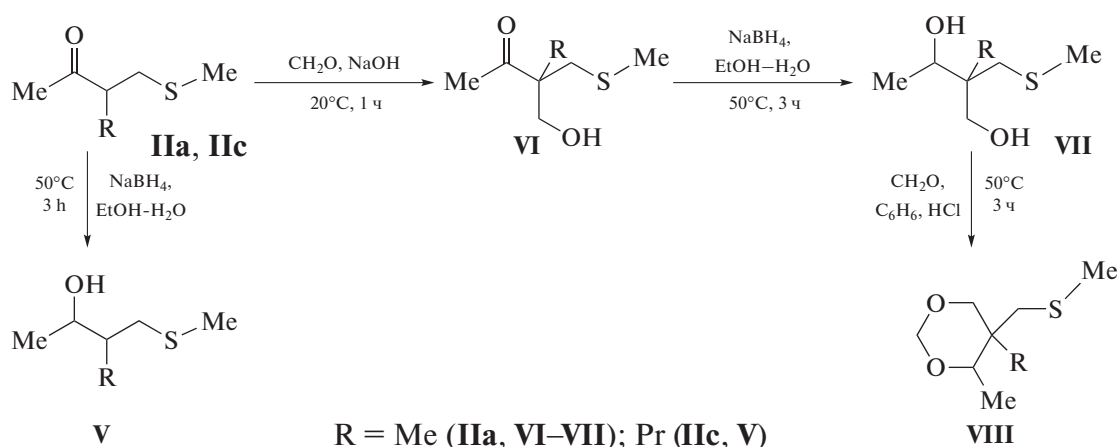


Схема 2. Превращения веществ **IIа** и **IIс** под действием CH₂O и NaBH₄.

3-[(Метилсульфанил)метил]гексан-2-ол (V). К нагретой до 50°C суспензии 0.38 г (0.01 моль) NaBH₄ в 26.7 мл этанола и 13.3 мл воды прибавляли 0.2 мл 10%-ного раствора NaOH и 1.60 г (0.01 моль) соединения **IIс** в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 50°C и упаривали на роторном испарителе. К остатку добавляли 100 мл воды и экстрагировали хлороформом (3 × 50 мл). Экстракты промывали водой и сушили MgSO₄, растворитель удаляли в вакууме. Получили 1.49 г (92%) соединения **V** в виде бесцветного масла, n_D^{20} 1.4711, d_4^{20} 0.938. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3398 (ОН, ν), 2958 (CH₃, ν^{asym}), 2929 (CH₂, ν^{asym}), 2918 (CH₂, ν^{asym}), 2872 (CH₃, ν^{sym}), 1458 (CH₃, δ^{asym}), 1425 (CH₂, δ^{asym}), 1377 (CH₃, δ^{sym}), 1265 (ОН, δ), 1141, 1101 (C–O, ν), 1056, 1033 (C–O, ν), 958, 923, 879, 758 (C–S, ν). Соотношение изомеров 1 : 0.4. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц), основной изомер: 0.90 (т, 3H, C⁶H₃, ³J_{1,3} = 6.7 Гц); 1.16 (д, 3H, C¹H₃, ²J = 6.5 Гц); 1.20–1.70 (м, 5H, C³H, C⁴H₂, C⁵H₂); 2.09 (с, 3H, CH₃S); 2.47 (д.д.,

1H, CH'S, ²J = 12.9, ³J_{1,3} = 5.7 Гц); 2.64 (д.д., 1H, CH''S, ²J = 12.9, ³J_{1,3} = 5.7 Гц); 2.58 (уш.с, 1H, ОН); 3.80–3.90 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д., основной изомер: 14.26 (C⁶); 16.09 (CH₃S); 19.39 (C¹); 20.57 (C⁵); 31.48 (C⁴); 35.45 (CH₂S); 43.51 (C³); 69.13 (C²); минорный изомер: 14.26 (C⁶); 16.30 (CH₃S); 20.20 (C⁵); 20.43 (C¹); 31.85 (C⁴); 35.45 (CH₂S); 44.35 (C³); 69.25(C²). Найдено, %: С 59.26; Н 11.22; S 19.82. С₈Н₁₈ОS. Вычислено, %: С 59.20; Н 11.18; S 19.76.

4-Гидрокси-3-метил-3-[(метилсульфанил)метил]бутан-2-он (VI). К раствору 3.00 г (0.023 моль) соединения **IIа** в 45 мл этанола и 75 мл воды прибавляли 2.30 мл (0.027 моль) 33% раствора формальдегида и 9.2 мл (0.023 моль) 10% раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, добавляли 100 мл воды, продукты реакции экстрагировали хлороформом. Экстракты промывали 10% раствором HCl, водой (1 : 1 по объему) и сушили MgSO₄. Хлороформ отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выход 2.58 г (70%), т. кип. 102–103°C (2 мм

рт. ст.), n_D^{20} 1.4990, d_4^{20} 1.072. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3446 (ОН, ν), 2972 (CH_3 , ν^{asym}), 2918 (CH_2 , ν^{asym}), 2877 (CH_3 , ν^{sym}), 1701 (C=O), 1458 (CH_3 , δ^{asym}), 1425 (CH_2 , δ^{asym}), 1355 (CH_3 , δ^{sym}), 1298, 1155, 1105, 1045 (C—O, ν), 974. Соотношение изомеров 1 : 0.9. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21 (с, 3H, C^3CH_3); 2.12 (с, 3H, CH_3S); 2.21 (с, 3H, C^1H_3); 2.63 (уш. с, 1H, ОН); 2.73 (д, 1H, $\text{CH}'\text{S}$, $^2J = 13.0$ Гц); 2.80 (д, 1H, $\text{CH}''\text{S}$, $^2J = 13.0$ Гц); 3.62 (д.д., 1H, $\text{C}^4\text{H}'$, $^2J = 11.3$, $^3J_{1',\text{OH}} = 5.7$ Гц); 3.76 (д.д., 1H, $\text{C}^4\text{H}''$, $^2J = 11.3$, $^3J_{1',\text{OH}} = 5.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.68 (CH_3S), 19.35 (C^3CH_3), 26.34 (C^1), 39.77 (CH_2S), 53.60 (C^3), 66.66 (C^4), 212.93 (C^2). Найдено, %: С 51.54; Н 8.74; S 19.63. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.82; Н 8.70; S 19.76.

2-Метил-2-[(метилсульфанил)метил]бутан-1,3-диол (VII). Синтезировали аналогично (V), используя 1.62 г (0.01 моль) соединения VI. Выход 1.44 г (88%), бесцветное маслообразное вещество, n_D^{20} 1.5050, d_4^{20} 1.076. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3354 (ОН, ν), 2970 (CH_3 , ν^{asym}), 2918 (CH_2 , ν^{asym}), 2881 (CH_3 , ν^{sym}), 1425 (CH_2 , δ^{asym}), 1377 (CH_3 , δ^{sym}), 1334, 1288, 1089 (C—O, ν), 1041 (C—O, ν), 906, 756 (C—S, ν). Соотношение изомеров 1:0.9. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., основной изомер: 0.85 (с, 3H, CH_3C^2); 1.14 (д, 3H, C^4H_3 , $^2J = 6.5$ Гц); 2.13 (с, 3H, CH_3S); 2.51 (д, 1H, $\text{CH}'\text{S}$, $^2J = 12.4$ Гц); 2.68 (уш. с, 1H, ОН); 2.82 (д, 1H, $\text{CH}''\text{S}$, $^2J = 12.4$ Гц); 3.09 (уш.с, 1H, ОН); 3.48 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}'$, $^2J = 11.0$ Гц); 3.75 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}''$, $^2J = 11.0$ Гц); 3.81–3.91 (м, 1H, C^3H); минорный изомер: 0.82 (с, 3H, CH_3C^2); 1.19 (д, 3H, C^4H_3 , $^2J = 6.5$ Гц); 2.11 (с, 3H, CH_3S); 2.68 (уш. с, 1H, ОН); 3.09 (уш. с, 3H, CH_2S , ОН); 3.58 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}'$, $^2J = 11.1$ Гц); 3.72 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}''$, $^2J = 11.1$ Гц); 3.62–3.72 (м, 1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., основной изомер: 17.54, 17.62 (C^4 , C^2CH_3); 17.84 (CH_3S); 37.84 (C^2); 42.19 (CH_2S); 69.14 (C^1); 74.28 (C^3); минорный изомер: 17.54, 17.62 (C^4 , C^2CH_3); 18.79 (CH_3S); 41.71 (C^2); 42.34 (CH_2S); 67.73 (C^1); 72.79 (C^3). Найдено, %: С 51.24; Н 9.78; S 19.44. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.18; Н 9.82; S 19.52.

4,5-Диметил-5-[(метилсульфанил)метил]-1,3-диоксан (VIII). К раствору 1 г (6 ммоль) соединения VII в 20 мл бензола последовательно добавляли 0.76 мл (9.13 ммоль) 33% раствора формальдегида и 0.18 мл (6 ммоль) 36% HCl. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч с применением насадки Дина—Старка и упаривали на ротаторном испарителе. К остатку добавляли 30 мл воды и экстрагировали хлороформом (3 × 15 мл). Экстракты промывали водой и сушили MgSO_4 , растворитель удаляли в вакууме. Выход 0.86 г (80%), n_D^{20} 1.4756,

d_4^{20} 0.995. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2981 (CH_3 , ν^{asym}), 2964 (CH_3 , ν^{asym}), 2920 (CH_2 , ν^{asym}), 2846 (CH_2 , ν^{sym}), 1458 (CH_3 , δ^{asym}), 1384 (CH_3 , δ^{sym}), 1282, 1246, 1186 (C—O—C, ν^{asym}), 1136 (C—O—C, ν^{asym}), 1111 (C—O—C, ν^{asym}), 1078 (C—O—C, ν^{sym}), 1039 (C—O—C, ν^{sym}), 954. Соотношение изомеров 1.2 : 1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., *цис*-4,5-диметил-изомер: 1.10 (с, 3H, CH_3C^5); 1.12 (д, 3H, CH_3C^4 , $^2J = 6.3$ Гц); 2.08 (с, 3H, CH_3S); 2.37 (с, 2H, CH_2S); 3.14 (д, 1H, $\text{C}^6\text{H}_{\text{ax}}$, $^2J = 11.4$ Гц); 3.55 (к, 1H, C^4H , $^3J_{4,1'} = 6.3$ Гц); 4.15 (д, 1H, $\text{C}^6\text{H}_{\text{eq}}$, $^2J = 11.4$ Гц); 4.65 (д, 1H, $\text{C}^2\text{H}_{\text{ax}}$, $^2J = 11.2$ Гц); 5.02 (д, 1H, $\text{C}^2\text{H}_{\text{eq}}$, $^2J = 11.2$ Гц); *транс*-4,5-диметил-изомер: 1.12 (д, 3H, CH_3C^4 , $^2J = 6.3$ Гц); 1.23 (с, 3H, CH_3C^5); 2.14 (с, 3H, CH_3S); 2.52 (д, 1H, $\text{CH}'\text{S}$, $^2J = 12.9$ Гц); 3.07 (д, 1H, $\text{CH}''\text{S}$, $^2J = 12.9$ Гц); 3.55 (д, 1H, $\text{C}^6\text{H}_{\text{ax}}$, $^2J = 11.0$ Гц); 3.65 (к, 1H, C^4H , $^3J_{4,1'} = 6.5$ Гц); 3.76 (д, 1H, $\text{C}^6\text{H}_{\text{eq}}$, $^2J = 11.0$ Гц); 4.63 (д, 1H, $\text{C}^2\text{H}_{\text{ax}}$, $^2J = 11.0$ Гц); 5.00 (д, 1H, $\text{C}^2\text{H}_{\text{eq}}$, $^2J = 11.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., *цис*-4,5-диметил-изомер: 14.43 (CH_3C^4); 16.46 (CH_3C^5); 18.60 (CH_3S); 37.51 (C^5); 41.77 (CH_2S); 73.62 (C^6); 80.97 (C^4); 94.27 (C^2); *транс*-4,5-диметил-изомер: 14.84 (CH_3C^4); 17.64 (CH_3C^5); 17.94 (CH_3S); 36.57 (CH_2S); 37.63 (C^5); 75.64 (C^6); 78.42 (C^4); 93.61 (C^2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %), *цис*-4,5-диметил-изомер: 178 [$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2^{34}\text{S}$] $^{+}$ (4.5), 176 [M] $^{+}$ (100), 115 [$\text{M}-\text{CH}_2\text{SCH}_3$] $^{+}$ (9.8), 102 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] $^{+}$ (93.9), 98 (18.4), 87 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2-\text{CH}_3$] $^{+}$ (56.3), 69 (19.7), 61 [CH_2SCH_3] $^{+}$ (23.7), 55 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2-\text{SCH}_3$] $^{+}$ (35.0), 43 (17.2); *транс*-4,5-диметил-изомер: 178 [$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2^{34}\text{S}$] $^{+}$ (2.1), 176 [M] $^{+}$ (45.7), 128 (33.9), 110 (12.2), 102 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] $^{+}$ (100), 98 (87.9), 87 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2-\text{CH}_3$] $^{+}$ (97.0), 69 (24.0), 61 [CH_2SCH_3] $^{+}$ (35.8), 55 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2-\text{SCH}_3$] $^{+}$ (58.4), 43 (48.0). Найдено, %: С 54.59; Н 9.24; S 18.25. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 54.51; Н 9.15; S 18.19.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конденсация бутан-2-она, пентан-3-она, гексан-2-она, 4-метилпентан-2-она, 5-метилгексан-3-она или 2,6-диметилгептан-4-она (**Ia–f**) с формальдегидом и метантиолом натрия приводит к соответствующим моно- и (или) *бис*-, реже *трис*[(метилсульфанил)метил]замещенным кетонам **IIa, c–f** и **IIIb, d, e, IVa** с выходами 14–84%.

Как видно из схемы 1 состав продуктов алкилтометилирования определяется природой исходного кетона. В метилалкилкетонах – бутан-2-оне, гексан-2-оне и 4-метилпентан-2-оне (**Ia, Ic, Id**) – более реакционноспособной является метиленовая группа при карбониле и преимуществен-

ными продуктами конденсации — моно[(метилсульфанил)метил]замещенные кетоны **IIa**, **IIc**, **IIId** (выходы 59, 74 и 56% соответственно). При алкилтиометилировании симметричного пентан-3-она (**IIb**) образуется 2,5-*bis*[(метилсульфанил)метил]пентан-3-он (**IIIf**) с выходом 84%. В отличие от пентан-3-она, при использовании симметричного 2,6-диметилгептан-4-она (**IIe**) реакция приводит к моно[(метилсульфанил)метил]замещенному кетону **IIg** с выходом 18%. В несимметричном 5-метилгексан-3-оне (**IIe**) метиленовая группа этильного фрагмента более реакционно способна, чем изобутильного, и основным продуктом реакции является 5-метил-2-[(метилсульфанил)метил]гексан-3-он (**IIe**) (выход 63%), содержание дизамещенного кетона — 5-метил-2,4-*bis*[(метилсульфанил)метил]гексан-3-она (**IIIf**) не превышает 14%.

Состав продуктов алкилтиометилирования зависит также от соотношения исходных реагентов. Так, при конденсации бутан-2-она (**Ia**) с двукратными избытками формальдегида и метантиолата натрия выход тризамещенного кетона (**IIVa**) возрастает до 60%. Образование соединения **IIVa**, вероятно, объясняется тем, что при алкилтиометилировании метильной группы кетона **Ia** в промежуточном 1,3-*bis*[(метилсульфанил)метил]бутан-2-оне при карбониле появляется более реакционноспособная, чем метиленовая, метиленовая группа, которая сразу же вступает в реакцию. По этой же причине в случае пропанона образуется 1,1-*bis*[(метилсульфанил)метил]пропан-2-он (выход 76%) [15], а при использовании 4-метилпентан-2-она (**Id**) — 4-метил-1,1-*bis*[(метилсульфанил)метил]пентан-2-он (**IIId**) (выход 40%) (схема 1).

Строение моно-, *bis*-, и *трис*[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов **IIa**, **IIc**–**IIIf**, **IIIf**, **IIId**, **IIIf** и **IIVa** подтверждено данными спектральных анализов. В ИК-спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения карбонильной группы в области 1708–1712 см⁻¹. Количество (метилсульфанил)метиленовых фрагментов в молекуле γ -кетосульфидов определено по величине интегральной интенсивности синглетных сигналов протонов тиометильных групп в области 2.06–2.11 м. д. в спектрах ЯМР ¹H.

Как и в спектрах ЯМР ¹H исходных кетонов **Ic**, **Id**, в спектрах моно[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов **IIc**, **IIId** присутствует синглетный сигнал трех протонов ацетильной группы при 2.17, 2.19 м. д., что свидетельствует об участии в реакции метиленовой, а не метильной группы при карбониле. По сравнению с исходным кетоном **Ie**, в спектре ЯМР ¹H 5-метил-2-[(метилсульфанил)метил]гексан-3-она (**IIe**) исчезает триплетный сигнал метильной группы C¹H₃CH₂, но наблюдается дублетный сигнал при 1.12 м. д., отвечающий фрагменту C¹H₃CH, что подтверждает

протекание взаимодействия с участием метиленовой группы этильного, а не изобутильного фрагмента. В спектре ЯМР ¹H 4-метил-1,1-*bis*[(метилсульфанил)метил]пентан-2-она (**IIId**) присутствуют два синглетных сигнала (при δ 2.10 и 2.11 м. д.) метильных протонов двух *gem*(метилсульфанил)метиленовых групп, находящихся при атоме углерода C¹. Наличие двух CH₂SCH₃ групп при атоме C¹ подтверждается сохранением в спектре ЯМР ¹³C сигнала метиленовой группы C³H₂ при δ 53.03 м.д. В ЯМР ¹H и ¹³C спектрах *bis*[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов **IIIf** и **IIIf** наблюдается удвоение сигналов, что свидетельствует об образовании пары диастереомеров (в соотношении 1 : 0.9) с двумя асимметрическими центрами C² и C⁴.

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C продуктов восстановления **IIa**, **IIc** под действием CH₂O и NaBH₄ (см. схему 2) для соединений **V** и **VII** наблюдаются соответственно сигналы углеродных атомов [δ 69.13 (69.25), 72.79 (74.28) м. д.] и протонов (δ 3.62–3.91 м. д.) метиновых групп, связанных с гидроксилом. В спектрах ЯМР ¹H присутствуют сигналы гидроксильных протонов в области δ 2.58–2.68 м.д. В отличие от исходных соединений **IIa**, **IIc** в ИК-спектрах спиртов исчезают полосы поглощения карбонильной группы при 1712, 1701 см⁻¹ и появляются полосы, характерные для поглощения гидроксильной группы (3398, 3354 см⁻¹) и связи C–O (1033, 1101 и 1041, 1089 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹³C и ¹H соединений **V** и **VII** наблюдается раздвоение всех сигналов, что, вероятно, связано с появлением второго асимметрического атома углерода C² и образованием диастереомерной пары (в соотношении 1 : 0.4, 1 : 0.9 соответственно).

Наличие гидроксиметиленовой группы в молекуле гидроксисульфида **VI** подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C, соответственно, двух дублет дублетных сигнала при δ 3.62 и 3.76 м.д. и характеристичного сигнала при 66.66 м. д., отвечающих метиленовым протонам и углеродному атому группы CH₂OH.

В ИК-спектре 1,3-диоксана **VIII** колебаниям связей C–O–C–O–C соответствует группа полос поглощения в области 1186–1039 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹³C включает слабопольные сигналы углеродных атомов 1,3-диоксанового цикла при δ 94.27 (93.61) (O–C²–O), 80.97 (78.42) (C⁴) и 73.62 (75.64) (C⁶) м. д. По данным ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии диоксан **VIII** образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-4,5-диметил-изомеров в соотношении 1.2 : 1.

Таким образом, синтез моно-, *bis*- и *трис*[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов можно осуществить, используя в качестве серусодер-

жащих реагентов не утилизируемые сульфидно-щелочные растворы газоперерабатывающих предприятий. Вовлечение метантиолата натрия СЩР в реакцию алкилтиометилирования кетонов позволяет получить новые практически полезные вещества и подойти к решению проблемы рационального использования доступных соединений серы, содержащихся в природном углеводородном сырье.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баева Лариса Асхатовна, к.х.н., доцент, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4475-8556>

Бикташева Ляйсан Фаритовна, м.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1242-4858>

Фатыхов Ахнэф Амирович, к.х.н., с.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7839-7402>

Ляпина Нафиса Кабировна, д.х.н., профессор, гл.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5104-560X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 192 с.
- Потапов В.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Баева Л.А., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К. // Журн. прикладн. химии. 2001. Т. 74. С. 1070.
- Елисеев Н.И., Кирбитова Н.В., Черкашин А.Ю., Глазырина Л.Н., Борисков Ф.Ф., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д., Баева Л.А. // Патент РФ № 2054969. 1996. БИ. 1996. № 6.
- Алгебраистова Н.К., Гудкова Н.В., Алексеева Е.А., Баева Л.А., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К. // Патент РФ № 2185249. 2002. БИ. 2002. № 20.
- Демина Т.Г., Радиева Г.Е., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Радиева О.В., Салихов Р.Р., Балахонцев Е.Н., Самигуллин И.И., Мансуров Г.А., Латюк В.И. // А.с. СССР. № 1833712. 1993. БИ. 1993. № 30.
- Гафаров Н.А., Кушнарченко В.М., Бугай Д.Е., Гончаров А.А. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 2002. Т. 2. С. 266.
- Majmudar G.H., Patel H.S. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 1990. V. 48. P. 181.
- Yanagihira K., Umezawa S., Miyaji K. // Patent US № 86442786. 04.02.2014.
- Mori I., Bartlett P.A., Heathcock C.H. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5966.
- Freskos J.N., McDonald J.J., Mischke B.V., Mullins P.V., Shieh H.S., Stegeman R.A., Stevens A.M. // Biorg. Med. Chem. Lett. 1999. V. 9. № 13. P. 1757.
- Исмаилов Д.И., Гулин А.В., Сабиров С.С. // Докл. АН Таджикской ССР. 1984. Т. 2. С. 386.
- Улендеева А.Д., Никитина Т.С., Баева Л.А., Спирихин Л.В., Карачурина Л.Т., Хисамутдинова Р.Ю., Макара Н.С., Зарудий Ф.С., Ляпина Н.К. // Хим.-фарм. журн. 2004. Т. 38. № 12. С. 15.
- Berlin K.D., Tyagi S., Rahaman A., Qiu F., Raff L.M., Venkatramani L., Khan M.A., Van Der Helm D., Yu V., Praliev K.D. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1999. V. 148. № 1. С. 97.
- Дронов В.И., Нигматуллина Р.Ф., Кривоногов В.П., Спирихин Л.В., Никитин Ю.Е. // А.с. 558909 СССР. 1977. БИ. 1977. № 19.
- Улендеева А.Д., Баева Л.А., Валиуллин О.Р., Никитина Т.С., Арсланова Д.Д., Спирихин Л.В., Ляпина Н.К. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 2. С. 139 [Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 2. P. 122].
- Баева Л.А., Улендеева А.Д., Арсланова Д.Д., Шитикова О.В., Галкин Е.Г., Ляпина Н.К. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 5. С. 390 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 5. P. 393].
- Баева Л.А., Улендеева А.Д., Шитикова О.В., Ляпина Н.К. // Химия гетероциклич. соед. 2009. № 10. С. 1494 [Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. № 10. P. 1197].
- Баева Л.А., Бикташева Л.Ф., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. // Химия гетероциклич. соед. 2015. Т. 51. № 11/12. С. 969 [Chem. Heterocycl. Compd. 2015. V. 51. № 11/12. P. 969].
- Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Баева Л.А. Меркаптаны нефти и газоконденсатов. Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2014. 245 с.
- Рубинштейн И.А., Клейменова З.А., Соболев Е.П. // Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 74.