

УДК 547.413:541.124.127

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ 1,3-ОКСАТИАЦИКЛОАЛКАНОВ

*Рахманкулов Д. Л., Зорин В. В., Латыпова Ф. Н.,  
Злотский С. С., Караханов Р. А.*

Обсуждены сведения о методах получения, структуре и свойствах 1,3-оксатиациклоалканов. Систематизированы и обобщены современные представления о пространственном строении, реакционной способности и механизме превращений 1,3-оксатиациклоалканов в жидкой фазе.

Библиография — 102 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	619
II. Синтез 1,3-оксатиациклоалканов	619
III. Строение 1,3-оксатиациклоалканов	622
IV. Реакции 1,3-оксатиациклоалканов	626

### I. ВВЕДЕНИЕ

Химия 1,3-оксатиациклоалканов интенсивно развивается в последние 10—15 лет. Эти соединения оказались интересными объектами для стереохимических исследований, они используются в тонком органическом синтезе и при получении биологически активных препаратов.

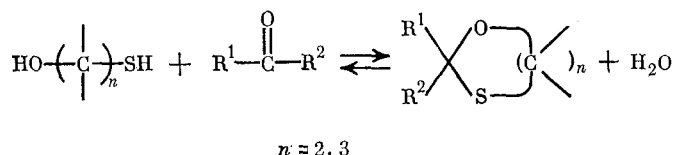
К проблемам, связанным с химией 1,3-оксатиациклоалканов, относятся: селективные методы синтеза из карбонильных соединений и меркаптоалканолов различного строения; особенности электронного и пространственного строения, обусловленные наличием атомов кислорода и серы в 1-м и 3-м положениях гетероцикла, поведение в реакциях, сопровождающихся гомо- и гетеролитическим разрывом связей углерод — сера и углерод — кислород.

Цель настоящего обзора — систематизация и обобщение основных данных о получении, строении и реакционной способности 1,3-оксатиациклоалканов в жидкой фазе.

Газофазные превращения 1,3-оксатиациклоалканов практически не исследованы, а имеющиеся сведения касаются частных вопросов гетерогенного катализа и нами не рассматривались.

### II. СИНТЕЗ 1,3-ОКСАТИАЦИКЛОАЛКАНОВ

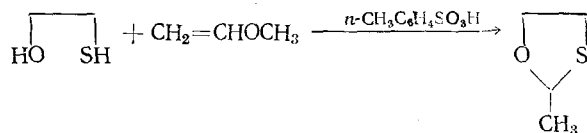
В настоящее время 1,3-оксатиациклоалканы менее изучены, чем 1,3-диокса- и 1,3-оксазациклоалканы. По-видимому, это связано с большей доступностью диолов и аминспиртов по сравнению с меркаптоалканоллами. Взаимодействием последних с карбонильными соединениями синтезировано подавляющее большинство описанных в литературе 1,3-оксатиациклоалканов [1—21]:



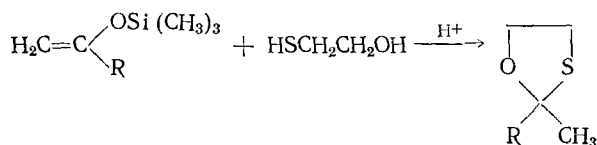
Этим методом из 1,2-меркаптоалканолов и альдегидов либо кетонов получены различные 1,3-оксатиоланы [1—9], а из 1,3-меркаптоалканолов — 1,3-оксатианы [10—21].

Конденсация меркаптоспиртов проходит в присутствии таких катализаторов, как *пара*-толуолсульфокислота, минеральные кислоты,  $P_2O_5$ . Альдегиды, особенно формальдегид, образуют 1,3-оксатиациклоалканы с выходом до 90%, в случае кетонов выходы составляют 30—70%.

Вместо карбонильных соединений могут использоваться виниловые эфиры [22—23]. Так, при конденсации меркаптоэтанола с метилвиниловым эфиром получен 2-метил-1,3-оксатиолан [22]:

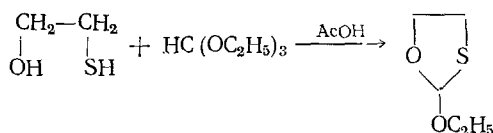


Реакция винилтриметилсилиловых эфиров с 2-меркаптоэтанолом также приводит к 1,3-оксатиоланам [23]:



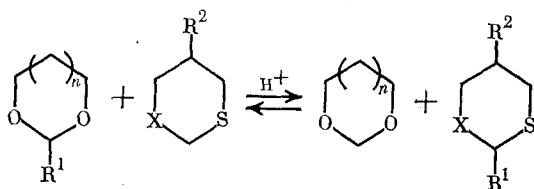
Выходы достигают 62—75% и определяются строением исходного эфира

Взаимодействием 2-меркаптоэтанола с этилортоформиатом в присутствии уксусной кислоты синтезирован 2-этоксн-1,3-оксатиолан [24]:



Реакцией 2-этоксн-1,3-оксатиолана с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  синтезирован 2-бутил-1,3-оксатиолан [24].

Показана возможность получения 1,3-оксатианов в результате обменной реакции с 1,3-диоксацикланами [25—27]. Этот метод позволяет получать труднодоступные другими методами замещенные 1,3-оксатианы:

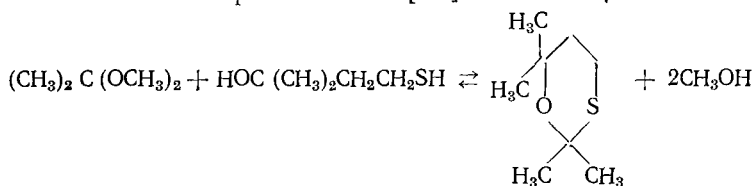


$n = 0, 1, 2$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ ;

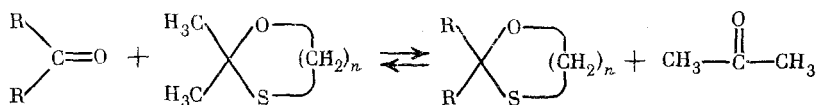
$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$

Выходы достаточно высокие (79—95%). Реакция катализируется соляной, серной и *пара*-толуолсульфокислотой, а также катионообменной смолой КУ-2.

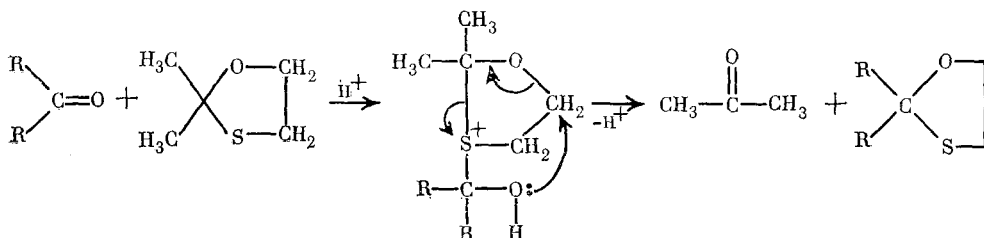
2,2,6,6-Тетраметил-1,3-оксатиан получен обменной ацетализацией с применением катализатора Dowex-50 [12]:



Описано получение 2,2-дизамещенных 1,3-оксатиациклоалканов обменной реакцией 2,2-диметил-1,3-оксатиолана (или 2,2-диметил-1,3-оксатана) с высшими кетонами [1]:



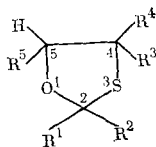
Выходы достигают 90%. Предложен следующий механизм реакции:



Свойства некоторых пяти- и шестичленных 1,3-оксатиациклоалканов представлены в табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 1

Свойства 1,3-оксатиолоанов

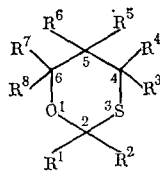


№ п/п	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	T, кип., °C (мм рт. ст.)	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	<sup>20</sup> d <sub>4</sub>	Ссылки
1	H	H	H	H	H	55 (55)	1,5085	1,1656	[6]
2	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	50 (30)	1,4852	1,0649	[6]
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	60 (67)	1,4724	—	[1, 6, 29]
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	69—71 (43)	1,4828	1,0383	[6]
5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	85 (40)	1,4802	1,0129	[6]
6	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	83 (43)	1,4776	1,0090	[6]
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	98—100 (1,3)	1,5850	—	[29]
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	105 (80)	1,4834	1,0039	[6]
9	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	12 (8)	1,4751	0,9776	[1]
10	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	75—78 (8)	1,4784	1,0444	[30]
11	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	60—70 (9)*	1,466	0,9926	[30]
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	70—72 (9)*	1,4578	0,9531	[30]
13	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80 (10)*	1,4603	—	[30]
14	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	62—64 (64)	1,4877	1,0810	[28]
15	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	40—42 (35)*	1,434	1,0189	[28]
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	79—80 (58)*	1,4714	0,9900	[28]
17	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	88—89 (55)*	1,4654	0,9699	[28]
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	42—44 (29)	1,4648	0,9788	[28]
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	84—85 (74)*	1,4648	0,9825	[28]
20	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	95—97 (63)*	1,4670	0,9635	[28]
21	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	106—108 (61)*	1,4700	0,9566	[28]
22	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	H	H	H	106—107 (21)	1,5152	—	[23]
23	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	H	H	H	H	135—140 (15)	1,5219	—	[23]
24	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	H	H	103—107 (28)	1,5115	—	[23]
25	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	98 (1,3)	1,5640	—	[23, 29]
26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	42—43	—	—	[1]
27	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	104—105**	—	—	[9]
28	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36—37**	—	—	[9]
29	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93—94**	—	—	[9]

\* Смесь изомеров.

\*\* Температура плавления.

## Свойства 1,3-оксатианов



№ п/п	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	T. кип., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Ссылки
1	H	H	H	H	H	H	H	H	48 (11)	1,5026	[12]
2	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	66—70 (24)	1,4922	[12]
3	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	52—54 (13)	1,4920	[12]
4	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	50—62 (12)	1,4903	[15]
5	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	49—51 (8)	1,4939	[12]
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	75—78 (19)	1,4856	[12]
7	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	H	H	75—78 (16)	1,4853	[12]
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	65—68 (17)	1,4890	[12]
9	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	73—75 (20)	—	[12]
10	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	53—55 (6)	1,4918	[12]
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	55—57 (12)	1,4789	[12]
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	60—63 (12)	1,4768	[15]
13	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	70—72 (20)	1,4763	[15]
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	57—58 (8)	1,4797	[12]
15	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	70—72 (19)	1,4747	[12]
16	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	65—75 (20)*	1,4766	[15]
17	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	68 (17)	1,4818	[15]
18	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	73—85 (7)	1,4766	[15]
19	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	75—83 (8)	1,4835	[15]
20	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	54—64 (10)*	1,4898	[15]
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	59—70 (13)*	1,4695	[15]
22	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	67 (8)*	1,4810	[25]
23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	70—74 (12)	1,4845	[25]
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	67—68 (2)	1,4810	[25]
25	CH <sub>3</sub>	H	H	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	81—81 (9)	1,4821	[25]
26	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	80 (1)	1,4806	[25]

\* Смесь изомеров.

## III. СТРОЕНИЕ 1,3-ОКСАТИАЦИКЛОАЛКАНОВ

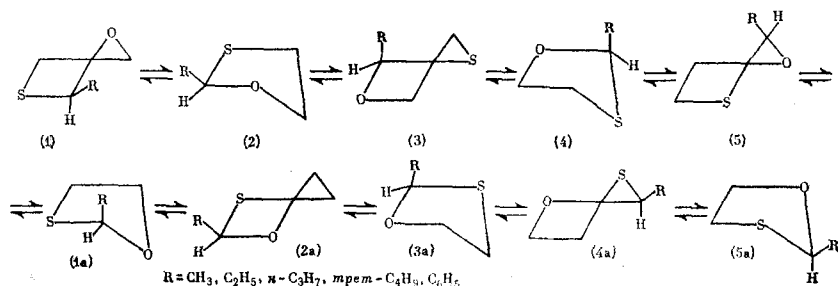
1,3-Оксатиациклоалканы оказались интересными объектами для структурных и кинетических исследований. Во-первых, кольцо в этих соединениях несимметрично, что увеличивает число изомеров. Во-вторых, конформационные эффекты в этих соединениях существенно отличаются от таковых в симметричных 1,3-диоксацикланах, так как длины связей сильно различаются: C—S-связь 1,82, C—C-связь 1,54 и C—O-связь 1,43 Å. В-третьих, электроотрицательность атома серы намного меньше, чем атома кислорода. Строение 1,3-оксатиациклоалканов изучалось с помощью методов ЯМР<sup>1</sup>H и кислотно-катализируемого равновесия.

## 1. Стереохимия 1,3-оксатиолоанов

Конформационный анализ пятичленных циклов, несмотря на их широкое распространение в природе, развивался медленнее, чем для соответствующих шестичленных циклов. Это является следствием конформационной подвижности пятичленных циклов, для которых характерны низкий барьер псевдовращения и большое число конформаций, обладающих близкими энергиями. Стереохимия 1,3-оксатиолоанов изучена методом ЯМР<sup>1</sup>H [6, 28—42].

В работах [28, 32, 33] сделан вывод о том, что наиболее вероятной конформацией 2-замещенных 1,3-оксатиолоанов является гибкий «конверт». Возможны девять различных конформаций, среди которых кон-

формации с атомами О (1, 1а) или С<sup>5</sup> (2, 2а) на «клапане» являются предпочтительными и лучше всего согласуются с наблюдаемыми константами спин-спинового взаимодействия:



Как альтернативные возможны конформации полукресла, где атомы С(4) (или С(5)) и один из гетероатомов лежат соответственно выше и ниже плоскости, образованной тремя другими атомами; эти конформации, по существу, энергетически эквивалентны соответствующим конформациям типа «конверт» [32]. В работе [33] указывается на три основных фактора, определяющих конформацию 2-замещенных 1,3-оксатиолонов. Наиболее важный — уменьшение *транс*-аннулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между заместителями при атоме С(2) и метиленовыми группами в положениях 4, 5. Второй важный фактор — это минимизация торсионных энергий, которая достигается  $\beta$ -расположением гетероатома по отношению к атому, находящемуся на «клапане конверта». Третий фактор — увеличение групп, колеблющихся около атома углерода на «клапане». Это достигается в оксатиоланах при конформациях (1) и (2), что подтверждено расчетами изменения свободной энергии в зависимости от изменения величин торсионных углов [33]. Показано, что конформационный энергетический минимум для оксатиолана и для 2-метилоксатиолана достаточно низок. Наименьшая энергия для псевдowращения составляет 12 кДж/моль.

Таким образом, конформационное поведение 2-замещенных 1,3-оксатиолонов изучено весьма подробно, хотя и недостаточно для определения полной картины конформационных эффектов. Изучена стереохимия 2,4- и 2,5-ди-, 2,4,5-три- и 2,4,4,5-тетраалкилзамещенных 1,3-оксатиолонов [6, 29—31, 37]. Подтверждено, что наиболее предпочтительны конформации (1) и (2). Определены также некоторые термодинамические константы для изомерного равновесия замещенных 1,3-оксатиолонов (табл. 3); конформационные энергии алкильных заместителей в положении 2 находятся в пределах 5—8 кДж/моль [28, 36].

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические константы для изомерного равновесия замещенных 1,3-оксатиолонов (при 25°) [29, 36]

Равновесие	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·град	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль
<i>транс</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ <i>цис</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub>	4,67	5,65	2,99
<i>транс</i> -2-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -5-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ <i>цис</i> -2-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -5-CH <sub>3</sub>	4,87	7,60	2,60
<i>транс</i> -2-изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -5-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ <i>цис</i> -2-изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -5-CH <sub>3</sub>	3,03	3,06	2,11
2-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <i>цис</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ 2-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <i>транс</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub>	1,11	0,21	1,05
2- <i>трет</i> -С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>цис</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ 2- <i>трет</i> -С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>транс</i> -2,5-ди-CH <sub>3</sub>	—	—	3,99
<i>транс</i> -2,4-ди-CH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ <i>цис</i> -2,4-ди-CH <sub>3</sub>	0,18	0,11	0,15

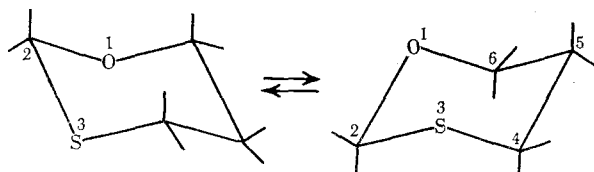
## 2. Стереохимия 1,3-оксатианов

Строение 1,3-оксатианов изучено методом ЯМР <sup>1</sup>H и измерением дипольных моментов [10, 12, 15, 16, 42—48].

В 1,3-оксатиане различные длины связей (С—О 1,41 Å, С—С 1,54 Å и С—S 1,82 Å) и величины валентных углов (О—С—С 110°, С—О—С

111,7° и C—S—C 100°) делают геометрию этого кольца весьма своеобразной. «Эфирная» часть молекулы (C<sup>4</sup>—O—C<sup>2</sup>) более изогнута, чем «тиоэфирная» (C<sup>6</sup>—S—C<sup>2</sup>), а аксиальные валентные углы не строго параллельны. В связи с этим значительно ослабляются несвязанные 1,3-взаимодействия [10, 12].

Основной формой 1,3-оксатианового цикла является конформация кресла, хотя возможны и другие конформации [12, 48], при этом торсионные и анулярные напряжения в 1,3-оксатианах сильнее влияют на энергетические параметры различных превращений, чем в случае более симметричных молекул [10, 42—48]. Для 1,3-оксатианов возможны две конформации типа кресла [12]:



Свободные энергии для инверсии кольца в некоторых *гем*-замещенных производных находятся в пределах 33,5—48,5 кДж/моль [12]. Эти значения вполне обычны для шестичленных колец и обуславливают легкость инверсии при температурах, близких к комнатной. Энергетические параметры (табл. 4, 5) показывают, что энергии конформационных взаимодействий в 1,3-оксатиановом кольце занимают промежуточное положение между 1,3-диоксанами и 1,3-дитианами.

ТАБЛИЦА 4

Конформационные энергии \* аксиальных алкильных групп в 1,3-оксатианах, 1,3-диоксанах и 1,3-дитианах (кДж/моль)

Алкильная группа	Положение и ориентация				Ссылки
	2a	4a	5a	6a	
1,3-Диоксан					
CH <sub>3</sub>	16,65	12,2	3,55—4,1	12,2	[39, 41, 42]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16,9	—	2,90—3,09	—	[12, 39, 42]
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	17,45	—	4,1	—	[12, 39, 42]
1,3-Оксатиан					
CH <sub>3</sub>	13,6	7,4	2,85—3,1	12,3	[12, 43]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13,6	—	—	—	[12, 43]
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14,85	—	—	—	[12, 43]
1,3-Дитиан					
CH <sub>3</sub>	8,0	6,5	4,9	6,5	[12]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,0	—	3,4	—	[12]
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9,7	—	4,4	—	[12]

\* Значения получены из данных кислотно-катализируемого химического равновесия.

ТАБЛИЦА 5

Энергии 1,3-диаксильных взаимодействий (H—CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>—гетероатом) в метилзамещенных 1,3-оксатианах, 1,3-диоксанах и 1,3-дитианах (кДж/моль) [12, 39, 42, 43]

Соединение	Положения				
	2,4	2,6	4,6	5,1	5,3
1,3-Диоксан	8,5	8,5	3,7	2,0	2,0
1,3-Оксатиан	4,4	9,2	3,1	2,85	—
1,3-Дитиан	4,0	4,0	2,5	2,4	2,4

Как отмечалось выше, молекулы 1,3-оксатианов пребывают преимущественно в конформации кресла, однако из-за сильной асимметрии цикла происходит искажение кресла и становятся возможными другие конформации [48] (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

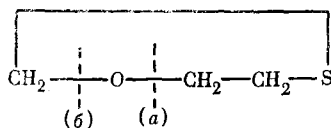
Превращения кресло — «твист» в 1,3-дигетероциклоалканах [48]

Соединение	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·град
1,3-ди- <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -циклогексан	21,3	25,0	13,4
1,3-Диоксан	33,3	35,9	9,2
1,3-Оксатиан	23,0	25,0	9,2
1,3-Дитиан	7,5	14,2	22,2

В связи с тем, что все четыре углеродных атома в 1,3-оксатиановом кольце магнитно неэквивалентны, эти соединения являются удобными объектами для изучения методом ЯМР <sup>13</sup>C. В работе [55] сообщаются результаты измерения спектров ЯМР <sup>13</sup>C для различных метилзамещенных 1,3-оксатианов, обсуждается влияние заместителей на химические сдвиги сигналов атомов углерода и проводится сравнительный анализ с 1,3-диоксанами и циклогексанами; показана зависимость влияния заместителей от природы гетероатома. Химические сдвиги для 1,3-оксатианов лежат в следующих пределах C(2) 68—81 м. д.; C(4) 23—27 м. д.; C(5) 25—42 м. д.; C(6) 62—75 м. д. [55]. Показано также, что α-эффект весьма значителен во всех изученных соединениях, причем экваториальная метильная группа оказывает более сильное дезэкранирующее влияние, чем аксиальная; этот эффект в большей степени проявляется в 1,3-оксатианах по сравнению с 1,3-диоксанами и циклогексанами; |δ| и |j| -эффекты имеют меньшие значения.

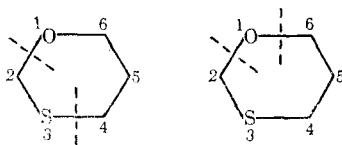
### 3. Масс-спектры 1,3-оксатиолоанов и 1,3-оксатианов

Изучена фрагментация 1,3-оксатиолоанов под действием электронного удара [51, 52]. Найдено, что из всех возможных путей фрагментации кольца наиболее вероятны распады (a) и (б)



Сделан вывод, что преобладающий процесс (a) происходит в результате отщепления электрона от атома O кольца, несмотря на то, что удаление несвязывающего электрона от атома S требует меньшей энергии. В случае замещенных 1,3-оксатиолоанов боковая алкильная группа отщепляется из положения 2 легче, чем из 4 и 5. Отщепление атома H из положений 2, 4 или 5 маловероятно [51, 52].

Характерные особенности масс-спектров 1,3-оксатианов — относительно высокая интенсивность молекулярного иона, отсутствие метастабильных переходов и преимущественное смещение заряда на серосодержащие фрагменты [50]. Возможны две основные схемы раскрытия кольца, включающие разрыв связей C<sup>4</sup>—S и C<sup>6</sup>—O:



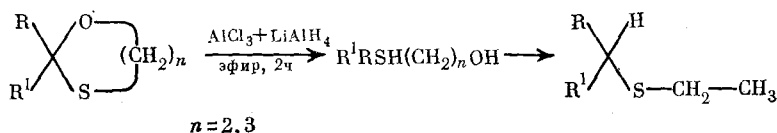
Интенсивность линии молекулярного иона уменьшается с увеличением доли 2-алкильного заместителя [50].

#### IV. РЕАКЦИИ 1,3-ОКСАТИАЦИКЛОАЛКАНОВ

Реакции 1,3-оксатиациклоалканов сравнительно мало изучены. Наиболее подробно исследованы гетеролитические процессы, протекающие с раскрытием 1,3-оксатиациклоалканового кольца. В последнее время получены сведения о радикально-цепных превращениях соединений этого класса.

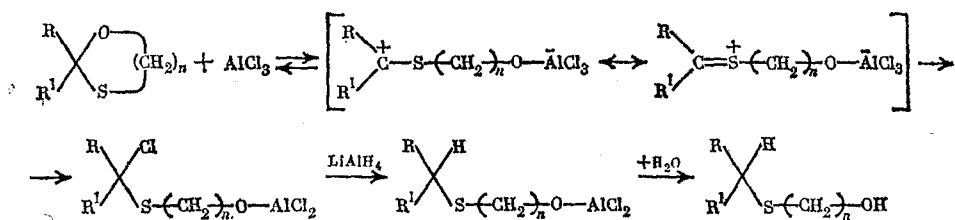
##### 1. Гетеролитические реакции 1,3-оксатиациклоалканов

Авторы работ [53, 54] восстановили 1,3-оксатиоланы и 1,3-оксатианы смесью алюмогидрида лития и хлористого алюминия в эфире:



Показано, что восстановительное расщепление затрагивает в основном связь C—O. Таким образом, эта реакция дает возможность получать тиоэфиры исходя из альдегидов и кетонов.

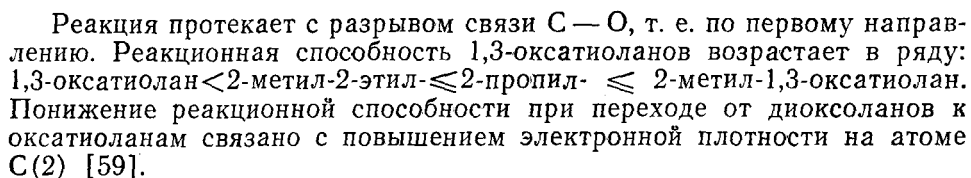
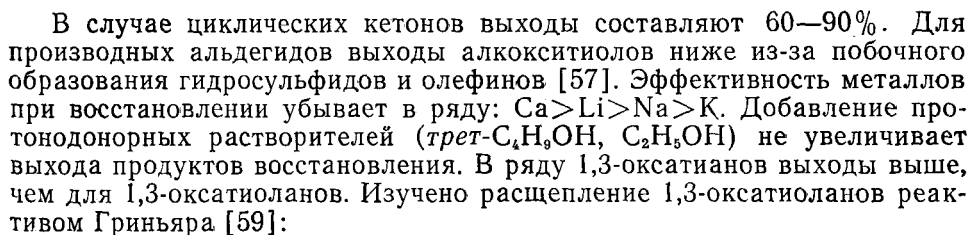
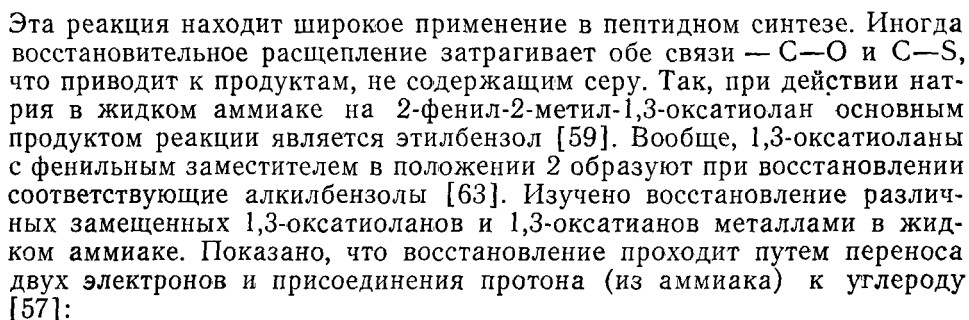
При гидрогенолизе смесью  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{BF}_3$  в течение 2-х часов прореагировало менее 1% 1,3-оксатиолана, в то время как смесь  $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$  в тех же условиях дает 85—90% продуктов гидрогенизации, в основном окситиоэфира, наряду с небольшим количеством диалкилсульфида. Предложен механизм, включающий на первой стадии образование резонансно-стабилизированного катиона; этот катион при реакции с нуклеофильным хлорид-ионом (из  $\text{AlCl}_3$ ) дает  $\alpha$ -галогенотиоэфир, который легко восстанавливается до тиоэфира [53]:



Исследование восстановительного расщепления 1,3-оксатиоланового кольца смесью алюмогидрида лития с хлористым алюминием или с трифторидом бора в эфире [55] подтвердило данные работ [53, 54] о преимущественном раскрытии 1,3-оксатиоланового цикла по связи C—O, а не C—S (1,3-дитиолан не подвергается гидрогенолизу). Выходы продуктов восстановления сильно зависят от порядка смешения реагентов. Прибавление кислоты Льюиса к смеси оксатиолана и гидрида позволяет достигать лучших выходов и избежать осмоления продуктов, а также дает возможность осуществить восстановление системой  $\text{BF}_3 - \text{LiAlH}_4$ . Прибавление раствора 1,3-оксатиациклоалкана к смеси  $\text{AlCl}_3 - \text{LiAlH}_4$  или  $\text{BF}_3 - \text{LiAlH}_4$  [53, 54] приводит к частичному осмолению продуктов в первом случае, а во втором — к разложению  $\text{LiAlH}_4$  еще до того, как он вступит в реакцию с оксатиациклоалканом [55].

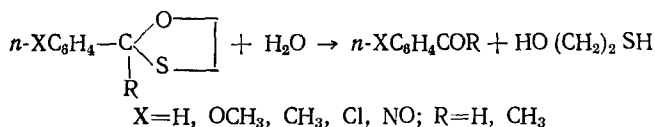
Расщепление оксатиациклоалканового цикла по связи C—S можно осуществить, если действовать на 1,3-оксатианы и 1,3-оксатиоланы металлами в жидком аммиаке. При этом, в отличие от действия  $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ , образуются соответствующие  $\beta$ - или  $\gamma$ -алкоксимеркаптаны [56—59]:



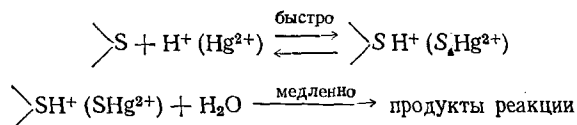

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \xrightleftharpoons[\text{SH-(CR}_2\text{)}_n\text{-OH}]{\text{+H}_2\text{O; H}^+} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{SH-(CR}_2\text{)}_n\text{-OH}$$

7\* 627

Изучен гидролиз 2-арил-1,3-оксатиолонов, катализируемый ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  [60]:

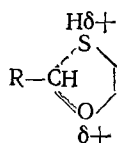


Показано, что 2-арил-1,3-оксатиоланы гидролизуются медленнее, чем соответствующие 1,3-диоксоланы. Это объяснено тем, что кислород стабилизирует  $\alpha$ -карбениевый ион лучше, чем сера [60]. На основании изучения изотопных эффектов, а также определения значений  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  для 1,3-оксатиолонов в сопоставлении с 1,3-диоксоланами был сделан вывод о том, что кислотный гидролиз 2-фенил-1,3-оксатиолонов проходит по A2-механизму, с раскрытием C—O-связи:



Значения энтропии активации для гидролиза 1,3-оксатиолонов лежат в пределах от  $-17,8$  до  $-24,4$  э. е.; это меньше значений для 2-фенил-1,3-оксатиолана ( $-8,9$  э. е.) и 2-фенил-2-метил-1,3-диоксолана ( $-8,9$  э. е.), для которых доказан механизм A1, и близко к значениям  $\Delta S^\ddagger$  для 2-фенил-4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксолана ( $-14,2$  э. е.), для которого доказан A2-механизм. Значения  $k_D/k_H$  для 1,3-оксатиолонов также меньше значений, соответствующих A1-механизму.

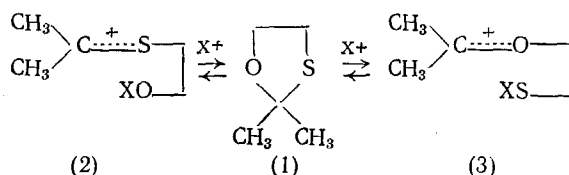
В работе [61] изучался кислотный гидролиз 2-арил-1,3-оксатиолонов в растворах HCl в воде и в смеси диоксан — вода (50:50%). На основании изучения изотопного эффекта растворителя, а также из сравнительного анализа 1,3-оксатиолонов и 1,3-диоксоланов сделан вывод, что гидролиз проходит по A1-механизму с разрывом C—S-связи и образованием промежуточного иона:



Изотопный эффект растворителя ( $k_D/k_H < 2$ ) ниже, чем обычно наблюдается для A1-механизма ( $k_D/k_H > 2$ ). Низкий изотопный эффект растворителя, возможно, является результатом того, что сера протонируется сильнее, чем кислород, а это в свою очередь может быть объяснено различием в длинах связей S—H и O—H [61].

Эти выводы подтверждены сравнительным анализом оксатиолонов и триацеталей  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{SC}_6\text{H}_4\text{R}$  [62].

Изучение спектров ПМР 1,3-оксатиолонов в растворе  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$  (1:1) в жидком  $\text{SO}_2$  при  $-60^\circ$  показало [63, 64], что протонирование приводит главным образом к катиону (2),  $\text{X} = \text{H}$ , а образование (3),  $\text{X} = \text{H}$ , маловероятно:



Эти результаты подтверждены изучением спектров 2,2-диметил-1,3-ди-тиолана в тех же условиях. Сделан вывод, что гидролиз 1,3-оксатиолонов проходит с раскрытием связи C—O по A1-механизму. Преимуще-

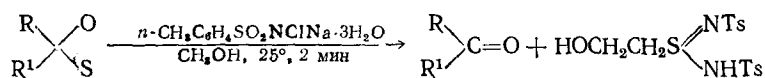
ственный разрыв связи C—O при протонировании и образование соединения (6) на кинетической стадии объясняется главным образом более слабой основностью атома S по отношению к протону, в сравнении с атомом O. Предполагается, что промежуточный продукт образуется без участия нуклеофила. Изучалось также раскрытие кольца 1,3-оксатиоланов при бромировании [63, 64]. Как показано, фактор основности здесь не играет большой роли и в этом случае возможен разрыв связей C—O и C—S с образованием соответствующих ионов (6), X=Br, и (7), X=Br.

Изучение гидролиза 1,3-оксатиолана, 2-метил-1,3-оксатиолана и 2,2-диметилоксатиолана в водных растворах HClO<sub>4</sub> и DClO<sub>4</sub> показало [65], что скорость реакции зависит от заместителей в положении 2. Для 2-метил-1,3-оксатиолана она примерно в 2250 раз выше, чем для незамещенного 1,3-оксатиолана, а для 2,2-диметил-1,3-оксатиолана — в 57 раз выше, чем для 2-метил-1,3-оксатиолана [71]. Автор [65] считает, что гидролиз проходит по механизму A1 с разрывом связи C—O.

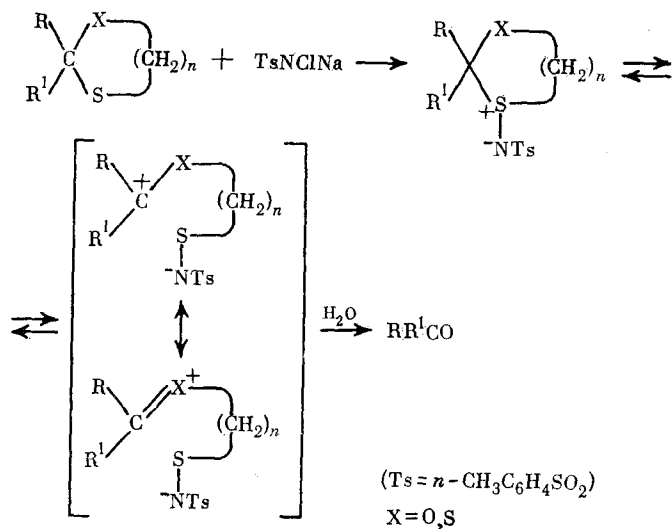
Из рассмотренных работ видно, что механизм гидролиза 1,3-оксатиоланов до сегодняшнего дня не определен однозначно.

В работе [66] изучен гидролиз 2-замещенных 1,3-оксатионов под действием HClO<sub>4</sub> в смеси H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O. Найдено, что относительные скорости кислотного гидролиза 1,3-оксатиана, 2-метил-1,3-оксатиана и 2,2-диметил-1,3-оксатиана составляют 1,45 и 8·10<sup>6</sup> соответственно. Скорость гидролиза для 2-метил-1,3-оксатиана оказалась намного ниже, чем предполагалось. Объясняется это тем, что гидролизу подвергается лишь изомер с аксиальной конформацией; если учесть мольную долю аксиальной конформации, то скорость гидролиза 2-метил-1,3-оксатиана возрастет примерно в 300 раз [66]. Гидролиз 1,3-оксатиациклоалканов позволяет синтезировать различные альдегиды или кетоны или регенерировать их при использовании тиоацетальной или тиокетальной защиты.

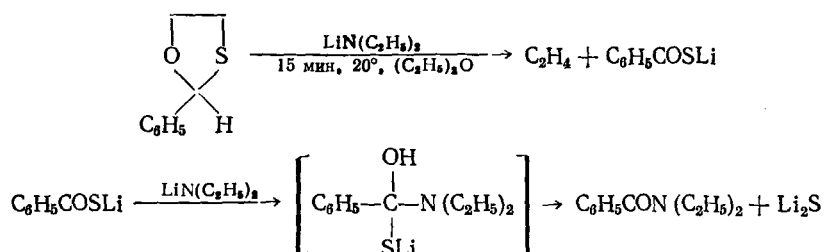
Предложен удобный и быстрый способ регенерации кетонов и альдегидов действием хлорамина Т на 1,3-оксатиациклоалканы [67, 68]:



Реакция проходит в мягких условиях: выходы достигают 90—100%. Помимо карбонильного соединения образуются 2-оксиэтил-*n*-толуолсульфонимидосульфид-*n*-толуолсульфонилимин и бис-[2-оксиэтил]дисульфид (последний продукт получается в том случае, когда в реакцию берется менее чем 2 моля хлорамина Т на 1 моль оксатиолана). Предполагается промежуточное образование карбоксониевого иона:

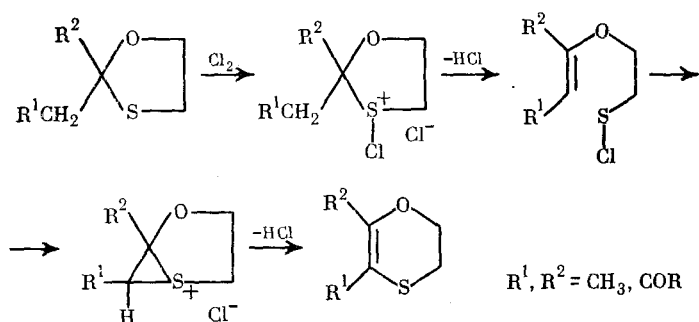


Из 1,3-оксатиациклоалканов при обработке их щелочными реагентами, например диалкиламидами лития, могут быть получены труднодоступные другими путями олефины. Подробно изучена реакция 2-фенил-1,3-оксатиолана с диэтиламидом лития в эфире [69]:



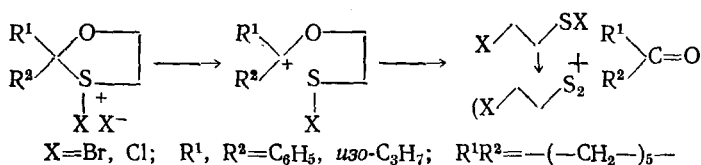
Выходы олефинов близки к количественным. Аналогичным образом можно получить олефины и из более доступных 1,3-диоксоланов. Однако такие труднодоступные олефины, как *транс*-циклооктен, *цис*- и *транс*-циклоокта-1,5-диен, а также тетразамещенные олефины удобнее получать из 1,3-оксатиоланов [69—71].

Хлорирование 1,3-оксатиоланов, имеющих  $\alpha$ -метиленовые группы, приводит к 5,6-дигидро-1,4-оксатинам [72—75]:

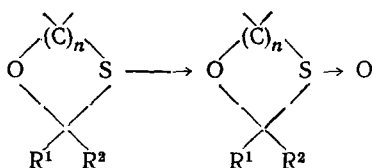


Реакцию осуществляют при низких температурах (от  $-20$  до  $-70^\circ$ ), выходы составляют 55—60%.

При отсутствии  $\alpha$ -метиленовых групп имеет место C-галогенирование. Например, при хлорировании и бромировании некоторых замещенных 1,3-оксатиоланов образуются соответствующие кетоны и дисульфиды [75]:



Окисление 1,3-оксатианов в [75] и 1,3-оксатиоланов [77, 78] является основным способом получения циклических сульфоксидов:

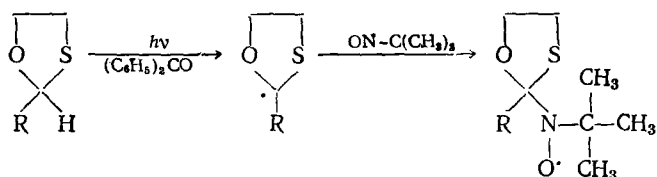


Изучение окисления 1,3-дитиана и 1,3-оксатиана [76] показало, что содержание изомеров с аксиальной или экваториальной

SO-группой зависит как от окисляющегося циклического сульфида, так и от окислителя. Для 1,3-оксатиана содержание изомера с аксиальной SO-группой увеличивается в ряду окислителей: *трет*-BuOCl > NaIO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 2. Гомолитические реакции 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиацклоалканов

При взаимодействии 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиацклоалканов с источниками свободных радикалов в результате отрыва атомы водорода образуются 1,3-дигетероциклоалкильные радикалы. Так, в результате сенсибилизированного бензофеноном УФ-облучения 1,3-оксатианов образуются 1,3-оксатиа-2-циклопентильные радикалы, которые в присутствии «спин-ловушки» — 2-метил-2-нитропропана — дают достаточно устойчивые спин-аддукты (нитроксильные радикалы), сигналы которых зафиксированы в спектрах ЭПР [79—82]:



Нитроксилы, содержащие 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиа-2-циклоалкильный остаток, образуются при фотолитическом разложении перекиси *трет*-бутила в среде 1,3-дигетероциклоалканов в присутствии 2-метил-2-нитропропана [80—82]. Спектральные характеристики нитроксидов, содержащих 1,3-дигетероциклоалкановый остаток, указывает на то, что доминирующим является образование радикалов с неспаренным электроном на атоме С(2) цикла [79—82]. Следовательно, в изученных условиях (20—25°С) *трет*-бутоксильные радикалы, возникающие при фотолизе перекиси *трет*-бутила, весьма селективно атакуют углерод-водородные связи, расположенные между двумя гетероатомами.

Некоторое увеличение константы сверхтонкого взаимодействия  $a_N$  при переходе от 1,3-диоксациклана к 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиацклоалкану, очевидно, связано с увеличением электронной плотности на N-атоме нитроксильной группы вследствие уменьшения отрицательного индукционного эффекта при замене атомов кислорода в цикле на менее электроотрицательные атомы серы [79—82]. Во всех исследованных примерах в спектрах ЭПР не наблюдалось сигналов нитроксидов, которые могли бы образоваться из ациклических ацилгетероалкильных радикалов. Последнее свидетельствует о том, что 1,3-оксатиацклоалкильные радикалы в изученных условиях не перегруппировываются [79—82].

Непосредственное изучение строения радикалов, возникающих из 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиацклоалканов под действием гидроксильных и *трет*-бутоксильных радикалов, проводилось в работах [82, 83, 86—89]. При взаимодействии гидроксильных радикалов, генерируемых по реакции  $Ti(III) + H_2O_2 \rightarrow Ti(IV) + HO^- + \dot{OH}$ , с 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиацклоалканами в воде при 25°С, в отличие от 1,3-диоксацикланов [84, 85], более селективно образуются 1,3-дигетеро-2-циклоалкильные радикалы (табл. 7) [82, 83, 87]:

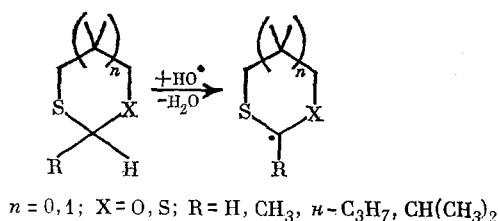
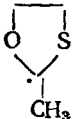
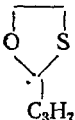
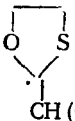
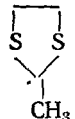
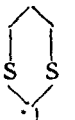
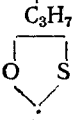

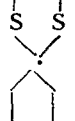



ТАБЛИЦА 7

Параметры спектров ЭПР радикалов, генерируемых из 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиациклоалканов под действием гидроксильных радикалов в воде [79, 83, 87]

Радикалы	Константы СТВ, $\Theta$			g-фактор
	$a_{\alpha\text{-H}}$	$a_{\beta\text{-H}}$	$a_{\gamma\text{-H}}$	
	—	16,6 (кв)	0,5 (м)	2,0037
	—	15,5 (т)	0,5 (м)	2,0037
	—	15,2 (д)	0,5 (м)	2,0037
	—	17,7 (кв)	0,5 (м)	2,0047
	—	9,0 (т)	0,5 (м)	2,0077
	5,1 (д)	—	1,1 (м)	2,0051
	14,4 (д)	—	1,0 (м)	2,0039
	13,5 (д)	—	1,3 (м)	2,0050
	15,2 (д)	—	1,5 (м)	2,0054

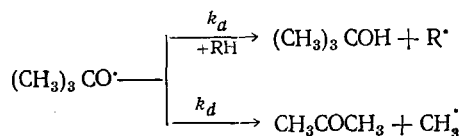
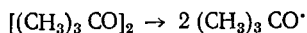
Циклические ацетали в тех же условиях дают ди- и моноалкоксициклоалкильные радикалы [82, 84, 85]. Замена атома кислорода на серу либо в значительной степени активирует атом водорода, смежный с двумя гетероатомами, либо увеличивает время жизни образующихся 1,3-дигетеро-2-циклоалкильных радикалов по сравнению с другими типами радикалов.

Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии серусодержащих 1,3-оксагетероциклоалканов с *трет*-бутоксильными радикалами [89]. При анализе спектров ЭПР и изучении конфигурации серусодержащих 1,3-дигетеро-2-циклоалкильных радикалов в сочетании с расчетами методами квантовой химии [86—89] было установлено, что атом серы обладает достаточно большим делокализирующим эффектом ( $\sim 19\%$

спиновой плотности) и уплощает пирамидальную структуру парамагнитного центра, которая характерна для 1,3-диокса-2-циклоалкильных радикалов [85, 90].

Таким образом, при переходе от 1,3-диокса- через 1,3-оксатиа- к 1,3-дитиа-2-циклоалкильным радикалам происходит уплощение конфигурации трехвалентного атома углерода.

1,3-Оксатиа- и 1,3-дитиациклоалканы являются весьма активными донорами атома водорода в реакции с *трет*-бутоксильными радикалами. Методом конкурирующих реакций определена [82, 91, 92] активность 1,3-дигетероциклоалканов в реакции отрыва атома водорода *трет*-бутоксильными радикалами:



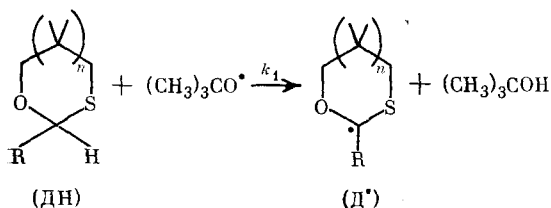
При постоянной температуре параметр  $k_a/k_d$  является мерой реакционной способности 1,3-дигетероциклоалканов в реакции отрыва атома водорода *трет*-бутоксильными радикалами. Величина  $k_a/k_d$  при 130°С для 1,3-оксатиациклоалканов составляет 5,0—8,0 л/моль, а для соответствующих дитиопроизводных — 7,0—10,0 л/моль [82, 91, 92].

Увеличение реакционной способности 1,3-дигетероциклоалканов по мере замещения атомов кислорода на атомы серы является общим для пяти-, шести- и семичленных циклов. Переход от 1,3-диокса- к 1,3-оксатиациклоалканам увеличивает активность в большей степени, чем переход от 1,3-оксатиа- к 1,3-дитиациклоалканам. Алкильные заместители в 1,3-дигетероаналогах циклоалканов мало влияют на их реакционную способность. Найденные [92] по аддитивной схеме парциальные константы скорости для фрагментов  $\text{OCH(R)S}$  и  $\text{SCH(R)S}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) лежат в пределах  $(k_a/k_d)_{\text{OCH(R)S}}^{130^\circ} = 5,3\text{—}8,2$  л/моль и  $(k_a/k_d)_{\text{SCH(R)S}} = 6,3\text{—}9,6$  л/моль для гетероциклов с различным числом атомов углерода в цикле.

Парциальные вклады групп  $\text{OCH(R)S}$  и  $\text{SCH(R)S}$  составляют более 80% от эффективной константы скорости и, следовательно, отрыв атома водорода при 130°С осуществляется главным образом от атома углерода, смежного с двумя гетероатомами [82, 92]. Характерно, что общей для кислород- и серосодержащих 1,3-дигетероциклоалканов является следующая зависимость реакционной способности от размера цикла: 1,3-дигетероциклогексаны < 1,3-дигетероциклопептаны < 1,3-дигетероциклопентаны [92].

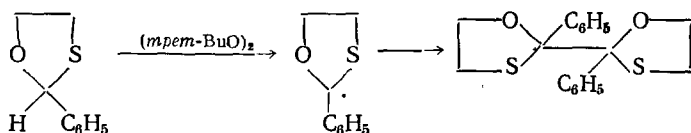
Полученные результаты интерпретированы [82, 91, 92] в рамках представлений о полярных эффектах гомолитического отрыва атома водорода свободными радикалами. Очевидно, повышенная реакционная способность 1,3-оксатиа- и 1,3-дитиациклоалканов по сравнению с 1,3-диоксациклоалканами обусловлена более благоприятным сочетанием полярных факторов в переходном состоянии реакции отрыва атома водорода электрофильным радикалом  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$  [82, 91, 92].

В реакции, инициируемой перекисью *трет*-бутила, 1,3-оксатиациклоалканы при 120—150°С превращаются в эфиры тиолкарбоновых кислот [82, 93]. Начальная скорость образования тиоэфиров линейно зависит от концентрации субстрата и прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора [82, 93], что позволило предположить радикально-цепной неразветвленный механизм изомеризации 1,3-оксатиациклоалканов с квадратичным обрывом цепи на перегруппированных радикалах ( $\dot{\text{A}}$ ):

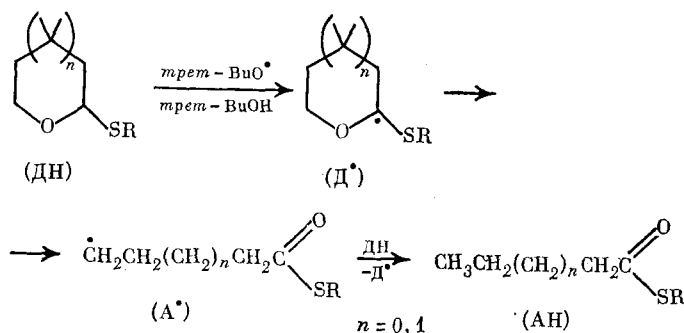


Пониженная реакционная способность 1,3-оксатиациклоалканов в реакции свободно-радикальной изомеризации по сравнению с 1,3-диоксацикланами прямо противоположна их более высокой реакционной способности в реакции отрыва атома водорода *трет*-бутоксильными радикалами и, очевидно, связана с менее благоприятным сочетанием полярных факторов на стадии отрыва атома водорода относительно нуклеофильным углерод-центрированным ацилгетероалкильным радикалом  $\dot{A}$  в случае, когда в цикле находится атом серы, менее электроотрицательный, чем кислород.

Если образующиеся 1,3-оксатиа-2-циклоалкильные радикалы достаточно устойчивы и не претерпевают мономолекулярной перегруппировки, то они рекомбинируют с образованием соответствующего димерного продукта. Так, при взаимодействии 2-фенил-1,3-оксатиолана с перекисью *трет*-бутила при 130° образуется смесь *трео*- и *эритро*-изомеров бис-2-фенил-1,3-оксатиолана [96]:

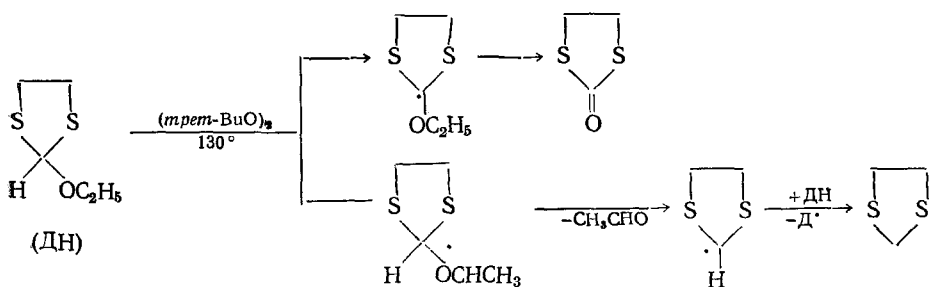


Аналогично 1,3-оксатиоланам изомеризуются 2-алкилтиотетрагидропираны и 2-алкилтиотетрагидрофураны [97—100]:

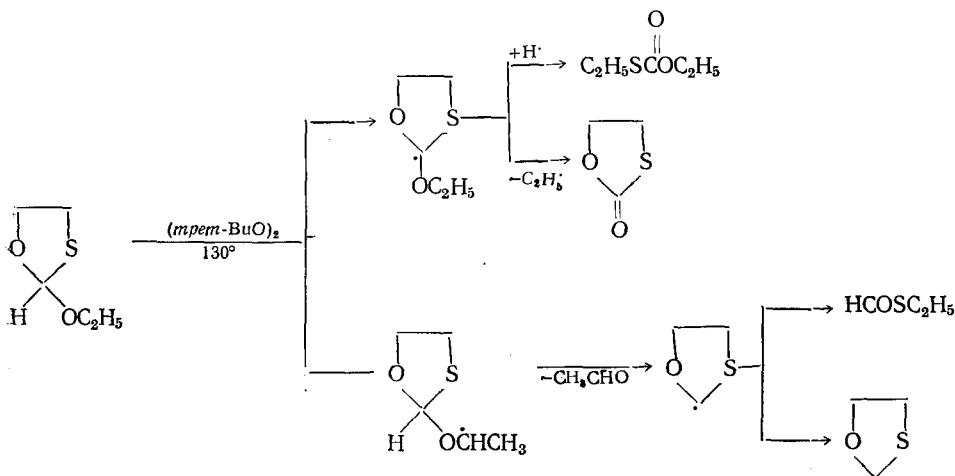




Несколько сложнее реакция протекает в случае 2-этокси-1,3-дитиолана, где образуются только продукты расщепления — этилендитиокарбонат и 1,3-дитиолан [101]:

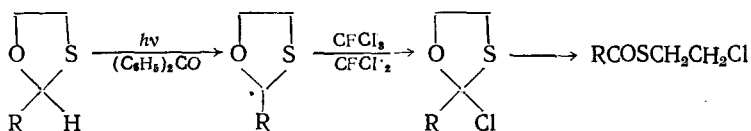


Предполагается, что первый образуется через 2-этокси-1,3-дитиа-2-циклопентильный радикал, а второй в результате отрыва атома водорода из  $\alpha$ -положения этокси-группы через стадию образования и фрагментации  $\alpha$ -1,3-дитиациклопентил-2-оксиэтильного радикала [101]. Из 2-этокси-1,3-оксатиолана одновременно образуются продукты изомеризации и расщепления [102]:



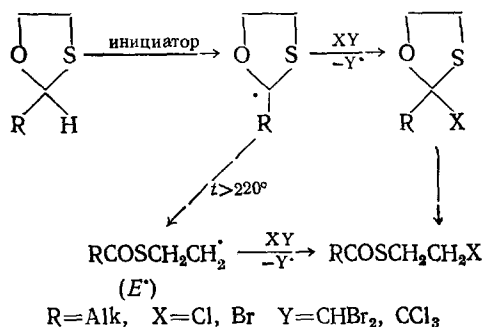
Линейный и циклический тиокарбонаты образуются через 2-этокси-1,3-оксатиа-2-циклопентильный радикал, а 1,3-оксатиолан и этилтиоформат через 1,3-оксатиациклопентил-2-оксиэтильный радикал, возникающий в результате отрыва атома водорода из  $\alpha$ -положения этоксильной группы [102].

В среде полигалогенметанов 1,3-оксатиоланы в присутствии свободно-радикальных инициаторов селективно превращаются в галогентиоэфиры, что связывают с участием растворителя на стадии роста цепи [79, 97—99]. Так, при фотолизе 2-алкил-1,3-оксатиоланов в  $\text{CFCl}_3$  в присутствии бензофенона образуются хлорэтиловые эфиры тиолкарбоновых кислот, вероятно, через соответствующие циклические хлориды, которые мономолекулярно переходят в условиях реакции в хлортиоэфиры:

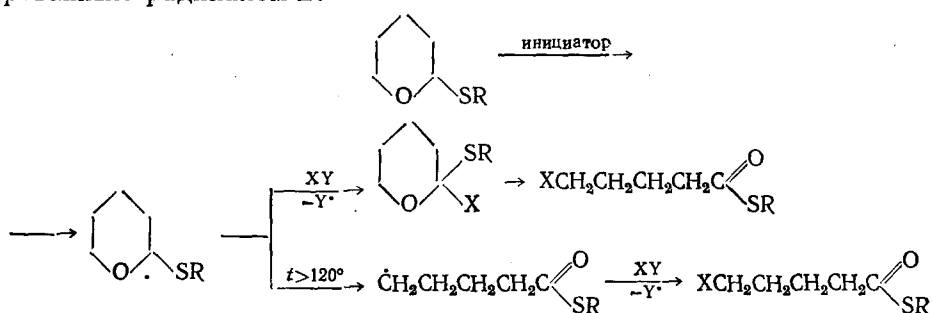


В реакции, инициируемой перекисью лауроила ( $80^\circ$ ) или трет-бутила ( $120\text{—}150^\circ$ ) 1,3-оксатиоланы в среде полигалогенметанов ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,

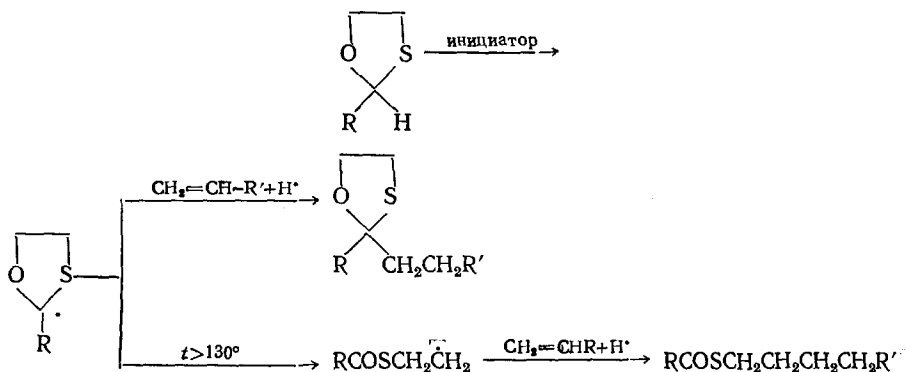
$\text{CHBr}_3$ ) превращаются в хлор- и бромтиоэфиры [98, 99]:



Авторы [98, 99] не исключают возможности образования галоген-тиоэфиров при относительно высоких температурах ( $>120^\circ$ ) через стадию отрыва атома галогена под действием перегруппированного ацил-тиоэтильного радикала ( $\dot{\text{E}}$ ). В аналогичных условиях ( $80-150^\circ \text{C}$ ) 2-алкилтиотетрагидропираны дают эфиры  $\delta$ -галогентиолвалерьяновых кислот [99], образование которых можно представить как через циклический галогенид, так и через стадию отрыва атома галогена перегруппированным радикалом  $\dot{\text{E}}$ :



При взаимодействии с терминальными олефинами в присутствии радикальных инициаторов 1,3-оксатиоланы дают 2-алкил-1,3-оксатиоланы и алкилтиоацилаты, образование которых представляют через стадию присоединения 1,3-оксатио-2-циклопентильного и изомерного ему ацил-тиоэтильного радикалов по двойной связи олефина [99]:



При относительно невысоких температурах ( $\leq 70^\circ$ ) образуется только 2-алкил-1,3-оксатиоланы [99].

\* \* \*

Исходя из рассмотренных материалов можно сделать определенные заключения относительно способов получения, строения и направлений превращений 1,3-оксатиацклоалканов.

Общими и наиболее эффективными методами синтеза 1,3-оксатиа-циклоалканов являются кислотно-катализируемые реакции меркапто-алканолов с альдегидами, кетонами, винилалкиловыми эфирами, орто-эфирами.

Основной конформацией для 1,3-оксатиолоанов является инвертирующий конверт. 1,3-Оксатиановый цикл находится преимущественно в конформации кресла, однако несимметричность кольца обуславливает повышенную вероятность других конформаций по сравнению с 1,3-диоксанами.

Большинство гетеролитических реакций 1,3-оксатиацклоалканов протекают с раскрытием кольца по связям С — О либо С — S. Наиболее реакционноспособны пятичленные 1,3-оксатиацклоалканы.

Высокая реакционная способность атомов водорода при атоме углерода, связанном с двумя гетероатомами, обуславливает высокую избирательность атаки свободных радикалов в положение 2 гетероцикла. В этой связи направление гомолитических превращений замещенных 1,3-оксатиацклоалканов определяется главным образом скоростью образования 1,3-оксатиа-2-циклоалкильных радикалов и способностью последних участвовать в мономолекулярной перегруппировке с образованием сложного тиоэфира, в присоединении по двойным углерод-углеродным связям либо в отрыве галогена от полигалогеналканов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Djerassi C., Gorman M. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3704.
2. Kipnis F., Ornfeldt S. Ibid., 1949, v. 71, p. 3555.
3. Djerassi C., Shamma H., Kan T. Y. Ibid., 1958, v. 80, p. 4723.
4. Eliel E. L., Krishnamurthy S., Rogic M. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 855.
5. Eliel E. L. Ibid., 1965, v. 30, p. 848.
6. Pihlaja K., Suom. Kemistilehti, B, 1970, v. 43, p. 143.
7. Pihlaja K., Nikkila A., Neuvonen K., Keskinen R. Acta Chem. Scand., 1976, v. 30, p. 457.
8. Wilson R. A., Pascale S. V., Vock M. H. Пат. США 4031257 (1976); С. А., 1977, v. 87, 102347.
9. Djerassi C., Gorman M., Markley F. X., Oldenburg E. B. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 568.
10. Грень А. И. Дисс. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. Одесса: ИФОХ АН УССР, 1974.
11. Pihlaja K., Pasanen P. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 2257.
12. Pasanen P. Department of Chemistry, University of Turku, Turku, Finland, 1974.
13. Wilson R. A., Pascale S. V., Vock M. H. Пат. США 4042601 (1977); С. А., 1977, v. 87, 184515.
14. Winter M. Пат. США 2534162 (1975); С. А., 1976, v. 85, 370963.
15. Pasanen P., Pihlaja K. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 1908.
16. Грень А. И., Турянская А. М., Сидоров В. И., Вайг Т. А. Вопросы стереохимии, Межвуз. научн. сб. Одесса, 1977, вып. 6, с. 87.
17. Fournier L. Tetrahedron, 1977, v. 31, p. 1031.
18. Богатский А. В., Давиденко Т. И., Грень А. И., Вострова Л. И., Солечинская В. Н., Турянская А. М., Самитов Ю. Ю. IX Международный симпозиум по химии органических соединений серы. Тезисы докладов. Рига, 1980, т. 2, с. 167.
19. Danneels D., Anteunis M., Van Acker L., Tavernier D. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 327.
20. Winter M., Furres A., Willhalm B., Thommen W. Helv. Chim. Acta, 1976, v. 59, p. 1613.
21. Kaoru Fuji, Masaru Ueda, Kenzo Sumi, Eiichi Fujita. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2005.
22. Copenhaver S. W. Брит. пат. 642253 (1960) С. А., 1951, v. 45, p. 4746.
23. Larson G. L., Hernandez A. Synthetic Communications, 1974, v. 4, p. 61.
24. Tanimoto Shigeo, Miyake Takatoshi, Okano Masaya. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1977, v. 5, p. 276.
25. Рахманкулов Д. Л., Кантор Е. А., Мусавилов Р. С. Ж. прикл. химии, 1977, с. 2130.
26. Рахманкулов Д. Л., Кантор Е. А., Мусавилов Р. С. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 897.
27. Мусавилов Р. С. Дисс. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1976.
28. Pasto D. S., Klein F. M., Doyle T. W. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4368.
29. Keskinen R., Nikkila A., Pihlaja K. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3943.
30. Eliel E. L., Pilato L. A., Badding V. G. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2377.
31. Keskinen R., Nikkila A., Pihlaja K. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 343.
32. Wilson G. E., Hyang M., Bovey F. A. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5907.
33. Wilson G. E. Ibid., 1974, v. 96, p. 2426.

34. Pihlaja K., Keskinen R. *Org. Magn. Res.*, 1977, v. 9, p. 177.
35. Pihlaja K., Nurmi T., Pasanen P. *Acta Chem. Scand.*, 1977, B, v. 31, p. 895.
36. Keskinen R., Nikkila A., Pihlaja K. *J. Mol. Struct.*, 1973, v. 19, p. 357.
37. Stevenson P. E., Bhat G., Bushveller C. H., Anderson W. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 1067.
38. Pihlaja K., Tehhosaari A. *Suom. Kemistilehti*, B, v. 19, № 44, p. 63.
39. Eleil E. L., Knoeber M. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 3444.
40. Eleil E. L., Hutchins R. O. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 2703.
41. Nader F. W., Eliel E. L. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 3050.
42. Богатский А. В., Турьянская А. М., Грень А. И. *Вопросы стереохимии. Межвед. научн. сб.*, Одесса, 1974, вып. 4, с. 49; *РЖХим*, 1975, 12Ж18.
43. Pasanen P., Pihlaja K. *Tetrahedron*, 1972, v. 28, p. 2617.
44. Pasanen P. *Finn. Chem. Letters*, 1974, p. 49.
45. Pasanen P., Pihlaja K. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4515.
46. Bergesen K., Garden B. M., Cook M. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, p. 345.
47. Bushveller C. H., Rao G. U., Anderson W. G., Stevenson P. E. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 94, 1972, p. 4743.
48. Pihlaja K., Pasanen P. *J. Org. Chem.*, 1974, v. 39, p. 1948.
49. Pihlaja K., Pasanen P. *Suomen Kemistilehti*, 1973, p. 273.
50. Pihlaja K., Pasanen P. *Org. Mass. Spectrom.*, 1971, v. 15, p. 763.
51. Conde-Laprace G., Colin J. E. *Ibid.*, 1972, v. 6, p. 415.
52. Pasto D. J. *J. Heterocycl. Chem.*, 1969, v. 6, p. 175.
53. Eliel E. L., Badding V. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 6087.
54. Eliel E. L., Pilato L. A., Badding V. G. *Ibid.*, 1962, v. 84, p. 2377.
55. Leggetter B. E., Brown R. *Canad. J. Chem.*, 1963, v. 41, p. 2671.
56. Brown E. D., Igbal S. M., Owen L. N. *J. Chem. Soc., C*, 1966, p. 415.
57. Eliel E. L., Doyle T. W. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2716.
58. Pinder A. R., Smith H. J. *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 113.
59. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Коростова С. Е., Трофимов Б. А. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, с. 1149.
60. De N. C., Fedor L. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 7266.
61. Fife T. H., Jao L. K. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 4217.
62. Fife T. H., Anderson E. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 5464.
63. Guinot F., Lamaty G. *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2569.
64. Guinot F., Lamaty G., Musch H. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 541.
65. Pihlaja K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 3330.
66. Pihlaja K., Jokila J., Heinonen U. *Finn. Chem. Letters*, 1974, p. 275.
67. Emerson D. W., Wynberg H. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3445.
68. Wynberg H., Emerson D. W., Huurdemann W. F. J. *Пат. США 3794669*, (1973); *C. A.*, 1974, v. 81, 24529e.
69. Jones M., Temple P., Thomas E. J., Whitham G. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, p. 433.
70. Hines J. N., Peagram M. J., Thomas E. S., Whitham G. H. *Ibid.*, 1973, p. 2332.
71. Cope A. C., Howell C. F., Bowers J., Lord R. C., Whitesides G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, 4024.
72. Wilson G. E. *Ibid.*, 1965, v. 87, p. 3785.
73. Lee Wha S. *Канадск. пат.* 1035778; *C. A.*, 1979, v. 90, 103970.
74. Ten Haken P. J. *Heterocycl. Chem.*, 1970, v. 7, p. 1211.
75. Wilson G. E., Muh-buey Huang. *J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 966.
76. Acker V. L., Anteonis M. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1977, v. 86, p. 229.
77. Пихлая К., Нурми Т., Никкеля А., Антеунис М. О. IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Тезисы докл. Рига, 1980, с. 278.
78. Schank K., Wilmes R., Ferdinand G. *Int. J. Sulfur. Chem.*, 1973, v. 8, p. 397.
79. Hartgerink G. W., Laan L. C. I., van der, Engberts I. B. N., Boer Th. I. de. *Tetrahedron*, 1971, v. 27, p. 4323.
80. Зорин В. В., Злотский С. С., Ильясов А. В., Рахманкулов Д. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, с. 2097.
81. Зорин В. В., Злотский С. С., Ильясов А. В., Рахманкулов Д. Л. *Ж. орг. химии*, 1977, т. 13, с. 2430.
82. Зорин В. В. *Дисс. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Уфа; ИХ БФАН*, 1977.
83. Зорин В. В., Шувалов В. Ф., Моравский А. П., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. *Ж. орг. химии*, 1979, т. 15, с. 178.
84. Beckwith A. L. J., Tindal P. K. *Austral. J. Chem.*, 1971, v. 24, p. 2099.
85. Зорин В. В., Злотский С. С., Шувалов В. Ф., Моравский А. П., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. *Докл. АН СССР*, 1977, т. 236, с. 106.
86. Biddles I., Hadson A., Wijfen J. T. *Tetrahedron*, 1972, v. 28, p. 867.
87. Luchen E. A. C., Poncioni B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, p. 777.
88. Forrest D., Ingold K. N., Barton D. H. R. *J. Phys. Chem.*, 1977, v. 81, p. 915.
89. Gaze C., Gilbert B. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 763.
90. Dobbs A. J., Gilbert B. C., Norman R. O. C. *Ibid.*, 1972, p. 786.
91. Зорин В. В., Злотский С. С., Грень А. И., Рахманкулов Д. Л. *Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, с. 1655.
92. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Грень А. И., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1980, т. 53, с. 141.
93. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. *Ж. орг. химии*, 1978, т. 14, с. 1997.
94. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Грень А. И. *Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, с. 1664.

95. Рахманкулов Д. Л., Злотский С. С. Химия гетероцикл. соед., 1977, с. 1011.
96. Tuleen D. L., Hamlet C. W. J. *Техн. Acad. Sci.*, 1969, v. 44, № 1, p. 18.
97. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. XV Научн. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тезисы докл. Уфа, 1979, с. 87.
98. Зорин В. В. Научно-технич. конф. по химии и технологии кислородсодержащих гетероциклических соединений. Тезисы докл. Уфа, 1979, с. 7.
99. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Тезисы докл. Рига, 1980, с. 113.
100. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Химия гетероцикл. соед., 1980, с. 1139.
101. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1980, с. 1425.
102. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. *Ж. орг. химии*, 1981, с. 1539.

Уфимский нефтяной институт