

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф.)<sup>1,2</sup>, Г. Р. Хабибуллина (к.х.н., с.н.с.)<sup>1,2</sup>,  
С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.)<sup>2</sup>, Э. И. Карманова (магистрант)<sup>3</sup>, В. П. Володина (к.х.н., с.н.с.)<sup>3</sup>,  
М. И. Абдуллин (д.х.н., проф.)<sup>3</sup>, А. Г. Ибрагимов (д.х.н., проф.)<sup>1</sup>

## ЛИНЕЙНАЯ И ЦИКЛИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С CH<sub>2</sub>O И H<sub>2</sub>S

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория гетероатомных соединений  
450075, Уфа, пр. Октября, 141; тел. (347) 2842750, e-mail: vnirara@mail.ru

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: hafizovs@yandex.ru

<sup>3</sup> Башкирский государственный университет, кафедра химии, физики и механики материалов  
450014, Уфа, ул. Мингажева, 100; e-mail: profami@yandex.ru

V. R. Akhmetova<sup>1,2</sup>, G. R. Khabibullin<sup>1,2</sup>, S. R. Khafizova<sup>2</sup>, E. I. Karmanova<sup>3</sup>,  
V. P. Volodina<sup>3</sup>, M. I. Abdullin<sup>3</sup>, A. G. Ibragimov<sup>1</sup>

## LINEAR AND CYCLIC CONDENSATION OF ALIPHATIC KETONES WITH CH<sub>2</sub>O AND H<sub>2</sub>S

<sup>1</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS  
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075 Ufa, Russia, ph. (347) 2842750, e-mail: vnirara@mail.ru

<sup>2</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: hafizovs@yandex.ru

<sup>3</sup> Bashkir State University  
100, Mingazheva Str., 450014, Ufa, Russia; e-mail: profami@yandex.ru

Пропан-2-он с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S в присутствии оснований NaOH, KOH в воде при комнатной температуре (20 °C) образует как продукты трехмерной поликонденсации с образованием гетероцепных полимеров, так и продукты циклоконденсации с образованием S-содержащих гетероциклических соединений. Аналогично проходит реакция бутан-2-она с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S, но в присутствии Ca(OH)<sub>2</sub>. Конденсация тиометилирующего реагента CH<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>S (2:1) с 4-метилпентан-2- и гексан-2-онами протекает под действием NaOH–EtOH (20 °C) с образованием линейных полимеров и 5-изопропил-, 5-ацил-, 1,3-дитиана в случае 4-метилпентан-2-она. Для длинноцепных октан-2-, нонан-5- и ундекан-4-онов реакция с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S (2:1) проходит в присутствии EtONa в EtOH при 50 °C с образованием линейных гетероцепных олигомеров.

**Ключевые слова:** алифатические кетоны; гетероциклы; разветвленные и линейные полимеры; сероводород; трехмерная поликонденсация; циклоконденсация.

**Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания (АААА-А17-117012610060-7) и при финансовой поддержке Российского фонда**

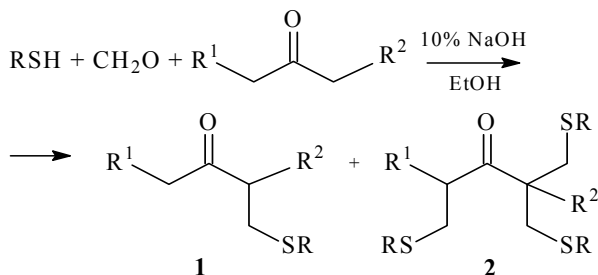
Propane-2-one with CH<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S in the presence of NaOH, KOH bases at room temperature (20 °C) is subjected to both three-dimensional polycondensation with the formation of heterochain polymers and cyclocondensation with the formation of S-containing heterocyclic compounds. The reaction of butan-2-one with CH<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S, but in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, proceeds in a similar way. Condensation of the thiomethylation agent CH<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>S (2:1) with 4-methylpentan-2- and hexan-2-ones proceeds under the action of NaOH–EtOH (20 °C) to form linear polymers and 5-isopropyl-, 5-acyl-, 1,3-dithiane. For long-chain octan-2-, nonan-5- and undecan-4-ones, the reaction with CH<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S (2:1) takes place in the presence of EtONa / EtOH at 50 °C to form linear heterochain oligomers.

**Key words:** aliphatic ketones; branched and linear polymers; cyclocondensation; heterocycles; hydrogen sulphide; three-dimensional polycondensation.

**The work was performed as part of the project part of the state task (АААА-А17-117012610060-7) and with financial support from the Russian Foundation for**

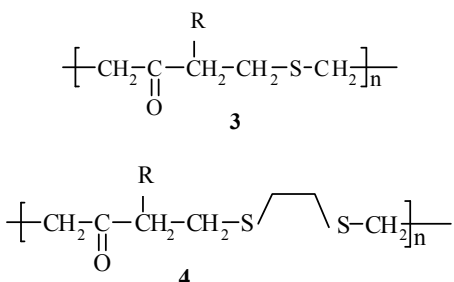
Дата поступления 24.09.18

Конденсация кетонов по СН-кислотным центрам с  $\text{CH}_2\text{O}$  и меркаптанами в щелочной среде была предложена как способ демеркаптанизации газоконденсатов и нефтей<sup>1</sup>. Продуктами реакции являются моно- и полипроизводные  $\gamma$ -кетосульфидов типа **1** и **2**:



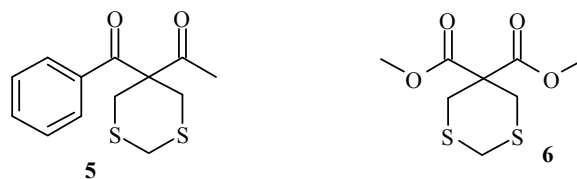
**Схема 1**

В то же время использование других S-нуклеофилов, таких как  $\text{Na}_2\text{S}$ <sup>2</sup>, 1,2-этандитиол<sup>3</sup>, сульфидно-щелочные растворы из газо- и нефтеперерабатывающих отраслей<sup>1,4</sup> в реакции с кетонами и  $\text{CH}_2\text{O}$  наряду с линейными тиометилзамещенными кетонами **1**, **2** дают полимерные кето-сульфиды, очевидно, имеющие структуру **3**<sup>5</sup> или **4**:



Моно- и поли  $\gamma$ -кетосульфиды в виде смеси концентратов ( $n$ -октан-ДМФА; этиленгликоль;  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМФА) эффективно абсорбируют  $\text{SO}_2$ , селективно экстрагируют Pd, Pt, Ag из азотнокислых растворов со степенью извлечения 99.99%, проявляют свойства ингибиторов сероводородной и бактерицидной коррозии, обладают медико-биологическими свойствами<sup>1</sup>.

Синтез циклических 1,3-дитианов осуществляется конденсацией  $\text{H}_2\text{S}$  и формальдегида с 1,3-дикарбонильными соединениями по атомам водорода в  $\alpha, \alpha$ -положении. Например, на основе бензоилацетона в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется 5-ацил-5-бензил-1,3-дитиан **5**<sup>6</sup>, а исходя из малонового эфира в присутствии катализатора  $\text{NiCl}_2$  — 5,5-ди(метилкарбоксилат)-1,3-дитиан **6**<sup>7</sup>:



Учитывая актуальность использования техногенного  $\text{H}_2\text{S}$  (отход при гидроочистке сернистых газов и нефтей) и практическую ценность S-содержащих соединений для создания функциональных материалов, в настоящей работе изучена реакция формальдегида и  $\text{H}_2\text{S}$  с алифатическими кетонами.

### **Материалы и методы исследования**

Для синтеза соединений использовали коммерчески доступные исходные соединения с чистотой более 97%. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  соединения **15** зарегистрированы на спектрометре Bruker AMX-300 (300 МГц), а соединений **8–13**, **14–19** и **20–25** — на спектрометре Jeol FX 90Q (89.55 и 22.50 МГц), растворитель  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-}d_6$ . ИК-спектры сняты на спектрофотометре «Specord 75 IR» в суспензии в вазелиновом масле. Хромато-масс-спектральный анализ соединений **10**, **11–13**, **16–19** и **25** проводили на приборе «Finigan», модель 4021 (стеклянная капиллярная колонка  $50000 \times 0.25$  мм, неподвижная фаза HP-5, газ-носитель-гелий, программирование температуры от 50 до 300 °C со скоростью 5 °C/мин, температура испарителя 280 °C, температура источника ионов 250 °C, 70эВ), соединения **9** на приборе SHIMADZU LCMS-2010EV. Молекулярная масса соединений **20**, **21** и **23** была определена методом ИТЭК (измерение тепловых эффектов конденсации)<sup>8</sup>, соединений **22** и **24** криоскопическим методом<sup>9</sup>. Молекулярную массу соединений **8** и **14** изучали методом седиментационного равновесия в аналитической ультрацентрифуге модели 3180 фирмы «МОМ» (Венгрия) (частота вращения ротора  $n=40 \cdot 10^3$  об/мин  $\pm 20$  об/мин,  $t=25$  °C, удельный парциальный объем измеряли пикнометрически). Термомеханический анализ был проведен на установке с автоматической записью термомеханических кривых в режиме постоянного напряжения таблетлируемых образцов (скорость нагрева 2.7 °C/мин, нагрузка  $H=10$  г/мм<sup>2</sup>). Элементный анализ образцов проводили на элементном анализаторе фирмы Carlo

Erba, модель 1106. Температуру плавления определяли на приборе РНМК 80/2617. Барботирование сероводорода осуществляли с помощью перистальтического насоса АНП-10. Для колоночной хроматографии использовали силикагель SiO<sub>2</sub>, ТСХ проводили на пластинках Silufol W-254., проявляли парами I<sub>2</sub>.

### Общая методика синтеза S,O-содержащих разветвленных полимеров

**Метод А.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, газоподводящей трубкой при температуре 20 °С помещали 3 моль формальдегида (37%-ный водный раствор) и 1 моль пропанона (**7a**), добавляли 0.01 моль NaOH (20%-ный раствор), затем барботировали сероводород (2 моль) в течение 5 ч. Смесь нейтрализовали 0.1 М раствором HCl, осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Получен желтый аморфный продукт.

**Метод В.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, газоподводящей трубкой при температуре 20 °С помещали 3 моля формальдегида (37%-ный водный раствор), барботированием насыщали раствор формальдегида сероводородом (2 моль) в течение 30 мин, затем приливали 1 моль пропанона **7a**, предварительно смешанного с 0.01 моль катализатора (20%-ный раствор NaOH, KOH или Ca(OH)<sub>2</sub>), перемешивали 3 ч. Нейтрализовали 0.1М раствором HCl, осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. При использовании раствора NaOH продукт выделяли экстрагированием хлороформом, после упаривания растворителя получали пленкообразный продукт **9**, затвердевающий при хранении. При использовании Ca(OH)<sub>2</sub> образовывался аморфный осадок, труднорастворимый в органических растворителях.

**Метод С.** Синтез проводили аналогично методу В. В водный раствор формальдегида барботировали сероводород, затем приливали пропанон **7a** и перемешивали с раствором 0.01 моль катализатора (20%-ный водно-спиртовой раствор NaOH или KOH) в течение 5 ч. Продукт желтого цвета выделяли аналогично методу А.

**Метод D.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, газоподводящей трубкой при температуре 20 °С помещали 3 моля формальдегида (37%-ный водный раствор), 1 моль пропанона (**7a**), 0.01 моль KOH (20%-ный раствор), растворенного в водно-спиртовой среде, затем смесь барботировали в течение 3 ч. Продукт выделяли аналогично методу А, промывали хлороформом, осадок су-

шили на воздухе. Фильтрат упаривали на ротонном испарителе, остаток очищали колоночной хроматографией, получали продукт **10** (30%).

**Разветвленный полимер 8 по методу А.** Желтый аморфный осадок. Выход 78%. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720 (-C-S-), 870 (-C-O-), 1450 (-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>3</sub>), 1690 (C=O), 2950 (-C-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.05 с (CH<sub>3</sub>); 1.24 с (CH<sub>3</sub>); 1.49 с (CH<sub>3</sub>); 2.02 с (CH<sub>2</sub>); 2.47 с (2CH<sub>2</sub>) наложение сигнала DMSO-d<sub>6</sub>); 3.15 м (CH<sub>2</sub>); 4.08 м (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 13.0, 14.8, 25.2, 26.2, 52.3 66.2, 65.2; 79.2; 197.1; 209.5. Найдено, %: S 10.61. Вычислено, %: S 11.12. Температура текучести и молекулярные массы соединения **8**, полученные по методам А–D, приведены в табл. 1.

**5,5,29,29-Тетраметил-7,25-диокса-1,13,19-тритациклотриконтан-4,10,16,22,28-пентаон (9).** Масло темно-красного цвета. Выход 70%.  $T_{тек} = -22$  °С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720 (-C-S-), 870 (-C-O-), 1120, 1370, 1450, 1690 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.12 с (2CH<sub>3</sub> (33, 34)); 1.58 с (2CH<sub>3</sub> (31, 32)); 2.12 с (CH<sub>2</sub> (30)); 2.29 т (CH<sub>2</sub> (20)); 2.85 т (4CH<sub>2</sub> (2, 12, 14, 18)); 3.19 с (CH<sub>2</sub> (6)); 3.50 т (6CH<sub>2</sub> (3, 5, 9, 11, 21, 27)); 3.79 т (2CH<sub>2</sub> (6, 26)); 4.62 т (3CH<sub>2</sub> (3, 23, 27)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 25.9; 28.0; 28.5; 48.0; 54.4; 58.5; 63.4, 68.5; 79.1; 209.5, 210.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{omn}$  (%)): 605 [M+H]<sup>+</sup> (4); 183 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C]<sup>+</sup> (26); 149 [SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH] (100); 101 [OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(28).

**2-Метил-6-тиа-12-окситридец-1,7-диен-3,9-дион (10).** Масло светло-желтого цвета. Выход 30%. Элюент (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-ЭА, 1:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720 (-C-S-), 900, 1130, 1450, 1645, 1690 (C=O), 3060. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 19.2; 19.8; 38.2, 59.2, 75.7, 132.9; 133.1; 161.5; 162.4; 199.7; 203.1. Найдено, %: С 58.15; Н 7.11; S 12.54. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>SO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59.74; Н 7.49; S 13.23. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{omn}$  (%)): 242 [M]<sup>+</sup> (50); 183 [M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (10); 129 [M-CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCHCH]<sup>+</sup> (90); 99 [M-CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (90).

**1-Окса-3,5-дитиан (11).** Белый кристаллический порошок.  $T_{пл} = 74-78$  °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.89 с (4H, 2 CH<sub>2</sub> (4, 6)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 31.5; 63.5. Найдено, %: S 51.80. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 52.48.

**5-Тианонан-2,8-дион (12) <sup>1</sup>.** Выход ~5%. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{omn}$  (%)): 174 [M]<sup>+</sup> (10); 71 [CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (30); 43 [COCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (97).

**Бицикло[5.3.1]9-тиаундека-2,6-дион (13).**

Выход ~5%. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 198  $[M]^+$  (23); 170  $[M-CH_2CH_2]^+$  (18); 99  $[M-CHCH_2SCH_2CH_2C]^+$  (100); 41  $[COCH]^+$  (24).

**Разветвленный полимер 14 по методу В.**

Масло красно-оранжевого цвета, выход 40%.  $R_f$  0.86 (элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1)). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 600 (-C-S-), 1020, 1090, 1130, 1390, 1440, 1500, 1690 (C=O), 3450 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.52 к (CH<sub>2</sub> (8)); 0.61 т (CH<sub>3</sub> (9)); 0.82 с (CH<sub>3</sub> (7)); 1.69 т (CH<sub>2</sub> (15)); 1.99 с (CH<sub>3</sub> (14)); 2.26 с (C (1, 5)); 3.38 с (CH<sub>2</sub> (10)); 3.68 т (CH<sub>2</sub> (16)); 4.20 с (CH<sub>2</sub> (12)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 13.8; 17.1; 27.1; 31.0; 36.6; 42.2; 48.2; 55.2; 64.1; 64.7; 192.1; 200.4. Найдено, %: S 9.91. Вычислено, %: S 10.60. ММ=5000.

**3,11-Диметил-7-тиа-5,9-диоксатридекан-2,12-дион (15).** Выход 23%, масло красного цвета.  $R_f$  0.64 (элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1)). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720 (-C-S-), 870 (-C-O-), 1050, 1120, 1450, 1700 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.96 д (2CH<sub>3</sub> (14, 15)); 2.18 с (2CH<sub>3</sub> (1, 13)); 3.49-3.64 м (C (3, 4, 10, 11)); 3.84 с (2CH<sub>2</sub> (6, 8)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 16.8; 26.1; 56.0; 66.7; 214.4. Найдено, %: S 12.22. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: S 11.33.

**8-Метил-12-метилен-6-тиа-тетрадец-1-ен-3,9,13-трион (16).** Масло желто-красного цвета. Выход 5%.  $R_f$  0.23 (элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1)). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 282  $[M]^+$  (7); 239  $[M-COCH_3]^+$  (20); 153  $[M-CH_2CHCOCH_2CH_2SCH_2]^+$  (19); 139  $[M-CH_2CHCOCH_2CH_2SCH_2CH_2]^+$  (15); 97  $[CH_3COCH_2CH_2CH_2]^+$  (20); 83  $[CH_3COCH_2CH_2]^+$  (20); 69  $[CH_3COCH_2]^+$  (20); 55  $[CH_3COC]^+$  (35); 43  $[CH_3CO]^+$  (44).

**3,4,6-Триметил-2-циклогексен-1-он (17) <sup>5</sup>.**

Масло бесцветное. Выход 5%.  $R_f$  0.23 (элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1)). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 138  $[M]^+$  (100); 123  $[M-CH_3]^+$  (90); 110  $[M-CHCH_3]^+$  (45); 55  $[M-COCHCH_3CH_2CH]^+$  (17).

**2-Метил-6-метилен-4-тиациклогексен-1-он (18).** Выход 6%. Элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 142  $[M]^+$  (93); 123  $[M-CO]^+$  (28); 100  $[CH_2SCCH_2CO]^+$  (98); 72  $[CH_2SCCH_2]^+$  (53); 58  $[CH_2SC]^+$  (13); 46  $[CH_2S]^+$  (20).

**1,3,5-Тритиациклопентан (19).** Выход ~5%.  $T_{\text{пл}}$  74-75 °C <sup>10</sup>, Элюент (CCl<sub>4</sub>-ЭА, 10:1). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 124  $[M]^+$  (100); 78  $[M-SCH_2]^+$  (73); 46  $[M-SCH_2S]^+$  (20); 60  $[CH_2SCH_2]^+$  (17).

**Общая методика тиометилирования кетон-ов 7с-г**

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, газоподводящей трубкой при 20 °C помещали 3 моля формальдегида (37%-ный водный раствор), барботированием насыщали раствор формальдегида H<sub>2</sub>S (2 моля) в течение 1 ч, затем прикапывали 1 моль кетона: гексано-2 **7с** (4-метилпентано-2 **7д**) в смеси с 0.01 моль NaOH в EtOH (20 °C) или октано-2 **7е** (ундеканона-4 **7f**, нонано-5 **7g**) в смеси с EtONa/EtOH (50 °C), и перемешивали 3 ч. Нейтрализовали 0.1М раствором HCl, осадок отфильтровали, фильтрат промывали дистиллированной водой. Получили продукты **20–24**. Исходя из кетона **7д** наряду с S-содержащим олигомером **21** было получено соединение **25**, которое выделено методом колоночной хроматографии (элюент – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-CHCl<sub>3</sub>-ЭА, 5:2:1).

**Полиметилен(гексан-2-он-1,3-диил)метиленсульфид (20).** Выход 65%, прозрачное вязкое масло. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 730 (-C-S-), 1020, 1180, 1350, 1400, 1450, 1690, 2940, 3480. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.52 м (CH); 0.88 м (CH<sub>3</sub>); 1.80 м (SH); 2.20-2.70 м (CH<sub>2</sub>S, CH<sub>2</sub>C=O, CHC=O); 3.20-3.60 м (SCH<sub>2</sub>S); 3.99 уш. с (OCH<sub>2</sub>S); 4.51 с (OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 14.0 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH); 31.4 (C-S), 32.4 (C-S), 47.6 (C-SH), 49.1 (CH<sub>2</sub>C=O), 57.1 (CHC=O), 63.9 (O-C-S), 213.0 (C=O). Найдено, %: S 18.86. C<sub>48</sub>H<sub>84</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: S 20.26. ММ=949 [M+H].

**Полиметилен(4-метилпентан-2-он-1,3-диил)метиленсульфид (21).** Выход 63%, масло светло-желтого цвета.  $T_{\text{тек}}$  = -24 °C. Элюент (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-CHCl<sub>3</sub>-ЭА, 5:2:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 610, 720 (-C-S-), 870, 1050, 1100, 1150, 1380, 1450, 1600, 1690 (C=O), 2930 (SH), 3390 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.71 уш.с; 1.08 м, 2.04 м; 2.6 - 2.9 м; 3.50-3.90 м. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 20.5; 23.1; 29.3, 30.0, 32.5, 47.6; 63.7; 210.9. Найдено, %: S 24.84. C<sub>48</sub>H<sub>84</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: S 22.26. ММ=949 [M+H].

**Полиметилен(октан-2-он-1,3-диил)метиленсульфид (22).** Маслообразное вещество белого цвета. Выход 55%. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 700, 720 (-C-S-), 870, 1000, 1170, 1370, 1440, 1590, 1690, 2910, 3410. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.90 уш.с; 1.02-1.42 м; 1.95-2.17 м; 3.60-4.20 м; 4.57-4.85 м. Найдено, %: S 18.84. C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: S 17.21.  $M_{\text{кр}}$ =558.

**Полиметилен(нонан-2-он-1,3-диил)метиленсульфид (23).** Белое масло. Выход 35%,

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 700, 720 (-C-S-), 1030, 1100, 1360, 1460, 1695 (C=O), 2950, 3240. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.85 уш.с; 1.10-1.40 м.; 2.50-3.27 м; 3.70-3.90 м. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.1; 15.2; 16.9; 18.3; 20.3; 20.5; 29.8; 31.4; 32.3; 33.3; 35.0; 37.8; 64.7; 66.1; 213.1.  $M_{\text{кр}}=600$ .

**Полиметилен(ундекан-4-он-3,5-диил)метиленсульфид (24)**. Маслообразное вещество желтого цвета. Выход 32%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 720 (-C-S-), 880, 1040, 1380, 1450, 1710 (C=O), 2850 (SH), 3390 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.83 уш.с; 1.22 уш.с; 1.60-1.80 м; 2.50-2.75 м; 2.90 м; 3.72-3.90 м. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.4; 11.6; 13.9; 22.2; 22.5; 22.8; 23.3; 26.8; 27.0; 29.1; 29.3; 29.7; 31.6; 35.4; 35.7; 37.1; 37.5; 50.7; 51.4; 52.1; 54.8; 55.8; 65.5; 213.5.  $M_{\text{кр}}=685$ .

**7-(5-Изопропил-1,3-дитиан-5-ил)-7-этанон (25)**. Масло бесцветное. Выход 0.8 г (12%). ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{-CHCl}_3\text{-ЭА}$ , 5:2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 720 (-C-S-), 1030, 1120, 1380, 1450, 1720 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.40 м (1H, CH); 0.89 д (6H, 2CH<sub>3</sub>; 2.17 с (3H, CH<sub>3</sub>); 3.75с (2H, H<sub>2</sub>C); 3.87 с (4H, 2H<sub>2</sub>C). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.5; 22.5; 31.0, 31.8, 32.6, 58.9; 205.6. Найдено, %: S 30.28.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}_2$ . Вычислено, %: S 31.38. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 204 [M]<sup>+</sup> (100); 147 [M-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (19); 126 [M-SCH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> (23); 119 [M-CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CHC]<sup>+</sup> (92); 101 [M-CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> (13); 85 [CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CHC]<sup>+</sup> (65); 73 [CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> (97); 57 [CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (86), 46 [CH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> (10), 43 [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup> (19).

## Результаты и их обсуждение

Так как тиометилирование моно-кетонов в щелочной среде сопровождается внедрением тиометиленовых фрагментов -CH<sub>2</sub>S- беспорядочно по  $\alpha$ -,  $\alpha,\alpha$ -, либо по  $\alpha,\alpha'$ -углеродным атомам кетонов, мы поставили задачу выявить условия, при которых поликонденсация тиометилирующим реагентом  $\text{CH}_2\text{O-H}_2\text{S}$  направленно проходила бы по  $\alpha,\alpha'$ -положениям кетонов для направленного синтеза S-содержащих макромолекулярных соединений.

В связи с этим было детально изучено влияние структуры исходных кетонов, природы основных катализаторов и условий проведения реакции на направление реакции. Объектами исследования были выбраны пропан-2- (**7a**), бутан-2- (**7b**), гексан-2- (**7c**), 4-метилпентан-2- (**7d**), октан-2- (**7e**), нонан-5- (**7f**), ундекан-4- (**7g**)-оны.

Показано, что при их взаимодействии с  $\text{CH}_2\text{O-H}_2\text{S}$  (2:1) активность выбранных кетонов снижается в следующем ряду: пропанон-2 > бутанон-2 > гексанон-2 > 4-метилпентанон-2 > октанон-2 > нонанон-5 > ундеканон-4. Различия в характере взаимодействия обусловлены неодинаковой СН-кислотностью атомов водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе кетонов, подвижность которых, как оказалось, определяется влиянием не только индуктивного эффекта, но и стерических факторов.

В данной реакции проявляется высокая активность водорастворимых кетонов **7a**, **7b**, которые в щелочных условиях быстро образуют продукты как альдольной моноконденсации, так и конденсации с формальдегидом. На примере модельной реакции пропанона-2 (**7a**) для предотвращения протекания этих побочных процессов варьировали порядок введения исходных реагентов в реакционную смесь. Тиометилирование пропанона-2 с помощью  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  проводили четырьмя способами по методам **A**, **B**, **C**, **D** (схема 2).

По методу **A** добавляли растворенное в воде основание (kat) к предварительно полученной смеси **7a** с  $\text{CH}_2\text{O}$ , а затем через раствор барботировали  $\text{H}_2\text{S}$  в соотношении **7a-CH<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S-kat** = 1:3:2:1. После 5 ч перемешивания смесь нейтрализовали и коагулировали полимер **8** с температурой текучести 190 °С и содержанием серы 5.61% (табл. 1). В его спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдаются сигналы карбонильного углерода ( $\delta$  197.13 и 209.5 м.д.), метиленовых атомов углерода при атомах S ( $\delta$  26.21 м.д.) и O ( $\delta$  66.16 м.д.), а также сигналы четвертичных атомов углерода в области  $\delta$  52.29 и 65.19 м.д., что свидетельствует об образовании полимера с разветвленной структурой.

По методу **B** к раствору, содержащему  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , добавляли свежеприготовленную смесь пропанона-2 (**7a**) с растворенным в воде NaOH. Был получен преимущественно S,O-содержащий макрогетероцикл **9** с молекулярной массой 605, в котором звенья **a** и **b** образованы вследствие предварительной альдольной конденсации 2-х молекул пропанона и последующего тио(оксо)-метилирования с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Звенья **c** и **d** получены в результате тио(оксо)-метилирования пропанона **7a** с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ранее нами было показано, что смесь  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  образует *in situ* гемитиоацеталь  $\text{HSCH}_2\text{OH}$ <sup>11,12</sup>, который легко взаимодействует с NH- и 1,3-дикарбонильными СН-кислотами как тиометилирующий реагент с отщеплением воды. Очевидно, с СН-кислотным кетоном **7a** конденсация проходит как с элимини-

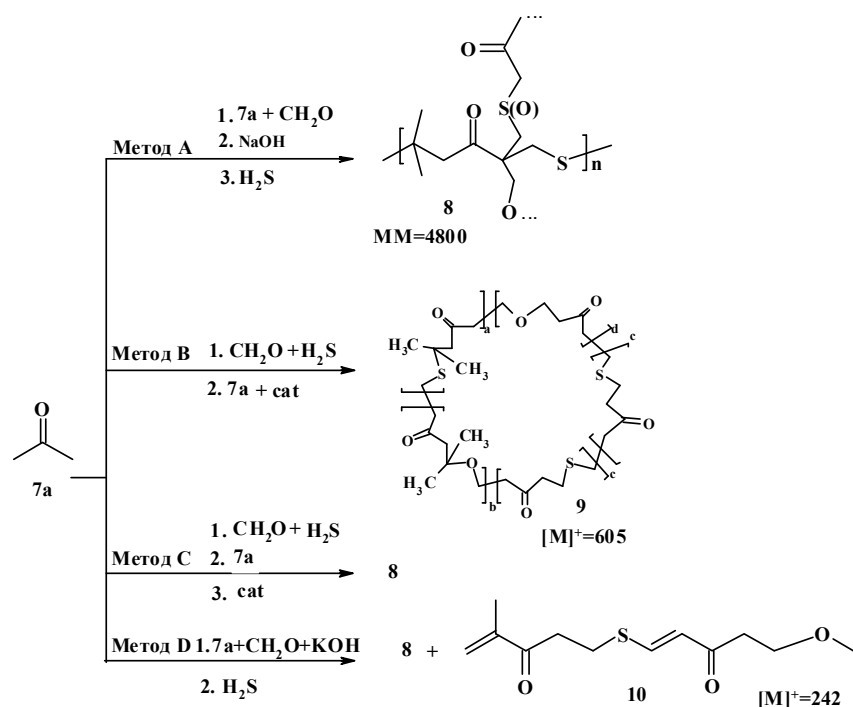


Схема 2

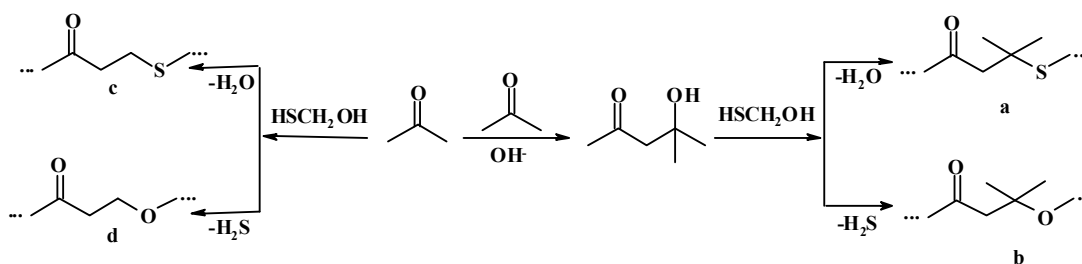
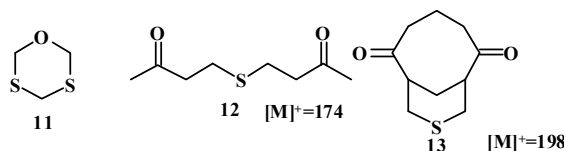


Схема 3

рованием  $\text{H}_2\text{O}$ , так и  $\text{H}_2\text{S}$ , приводя к тиометилированным (**a,c**) и оксаметилированным (**b,d**) звеньям (схема 3).

По методу **B** при использовании в качестве катализатора  $\text{KOH}$  обнаружены побочные низкомолекулярные гетероциклические **11,13** и линейный **12** продукты (по ~5%), имеющие, согласно данным хромато-масс-спектрометрии, соответствующие пики молекулярных ионов (табл. 1).



Использование более слабых щелочных агентов  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  снижает конверсию кетона и приводит к циклизации  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с преимущественным образованием 1,3,5-оксидиана **11** (выход 65–75 %) (табл. 1).

Как видно из табл.1, поликонденсация пропанона **7a**,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии

$\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  по методам **A, C** и **D** приводит к образованию разветвленных серу- и кислородсодержащих полимерных продуктов **8** с массой от 2500 до 4800 в зависимости от порядка смешивания мономеров, а в присутствии  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  по методу **B** – к макрогетероциклу **9**.

Для макрогетероцикла **9** наличие нескольких параллельных сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  свидетельствует о различных комбинациях звеньев **a** (брутто-формула  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}$ ), **b** ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), **c** ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}$ ) и **d** ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), причем согласно данным масс-спектрометрии кратность звена **c** в молекуле равна двум. Содержание серы составляет 15.60%, что соответствует общей брутто-формуле  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{S}_3$ .

В масс-спектре соединения **9** проявляется пик молекулярного иона с  $m/z$  605, осколочный фрагмент звена **b** и метиленовых групп соседних звеньев с  $m/z$  183, а также осколочные фрагменты звена **d** с  $m/z$  101. Отсутствие сигналов концевых  $\text{SH}$ - групп в ЯМР и ИК спектрах свидетельствует о циклической структуре соединения **9**.

Методы конденсации пропанона-2 (7а) с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в мольном соотношении 1:3:2 (20 °С) и выход продуктов 8–13

Метод	Катализатор	Выход, %/молекулярная масса продуктов					$T_{\text{тек}}$ продукта, °С
		8	9	10	11	12	
A	NaOH	78/4800					190
B	NaOH		70/605				-22
B	KOH		55/605		5/122	5/174	5/198
B	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	47/–					разл.
B	$\text{Ba}(\text{OH})_2$				75/122		
B	$\text{K}_2\text{CO}_3$				65/122		
C	NaOH в EtOH	60/2500					100
C	KOH в EtOH	50/4500					186
D	KOH	45/4000		30/242			140

По методу **C** к смеси формальдегида с  $\text{H}_2\text{S}$  прибавляли пропанон **7а**, после чего во избежание альдольной конденсации к смеси медленно прикапывали NaOH в водно-спиртовой среде. В  $^{13}\text{C}$  отмечалось, что скорость тиометилирования кетонов увеличивается в спиртовощелочной среде. В результате был получен полимер **8**, но с меньшей молекулярной массой 2500 (ММ определена методом седиментационного равновесия) и выходом 60%, чем по методу **A** (ММ = 4800, 78%). Температура текучести синтезированного по методу **C** полимерного продукта ( $T_{\text{тек}} = 100$  °С) заметно ниже, что также свидетельствует об относительно низкой молекулярной массе полимера **8** (2500). При проведении реакции по методу **C**, но в присутствии KOH в среде этилового спирта, образуется полимер **8** с молекулярной массой 4500 и температурой текучести 186 °С (S=8.26%), как и по методу **A**, однако с меньшим выходом (~49%).

По методу **D** свежеприготовленную смесь пропанона-2 (**1**), формальдегида и KOH барботировали сероводородом и получили наряду с полимером **8** (ММ = 4000,  $T_{\text{тек}} = 140$  °С) в небольшом количестве линейный олигомер **10**. Соединения **8** и **10** разделены колоночной хроматографией.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **10** присутствуют сигналы при  $\delta_{\text{C}}$  133.11 м.д. и 161.53 м.д., что свидетельствует о наличии концевой двойной  $>\text{C}=\text{C}<$  связи в данном соединении, а наличие двух сигналов при  $\delta_{\text{C}}$  161.53 и 162.44 м.д. – о присутствии внутренней двойной связи. Концевая метокси-группа проявляется при  $\delta_{\text{C}}$  59.16 м.д.

Таким образом, разработаны условия тиометилирования пропанона-2 (**7а**) с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием разветвленных полимеров с молекулярной массой 2500–4800 или S,O-содержащего макрогетероцикла **9**.

Бутанон-2 (**7б**), который по своей реакционной способности близок к пропанону-2 (**7а**), при взаимодействии с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  по методу **C** с использованием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образует полимерный продукт красно-оранжевого цвета **14**. По данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$   $\alpha,\alpha'$ -углеродные атомы соединения **14** являются четвертичными, что свидетельствует об образовании полимеров с разветвленной структурой. В ЯМР  $^1\text{H}$  протоны метиленовых атомов углерода при атомах O и S резонируют в виде синглетов, что также свидетельствует о разветвленности макромолекул полимера **14** (схема 4).

При конденсации **7б** наряду с полимером **14** образуются также линейный димер **15**, как результат конденсации по  $\alpha$ -метиленовому положению бутанона-2, и продукты альдольно-кетоновой конденсации формальдегида и сероводорода **16**, **17**, **18** и **19**. Последние были зафиксированы методом хроматомасс-спектрометрии. Продукты **14** и **15** были выделены методом колоночной хроматографии.

Набор сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **14** свидетельствует о нерегулярном (по закону случая) соединении мономерных звеньев в макроцепях. При конденсации по другим методам кетон **7б** беспорядочно подвергается альдольно-кетоновой конденсации и окса(тио)метилированию с образованием сложной смеси олигомерных продуктов.

Таким образом, наиболее активные пропан-2- (**7а**) и бутан-2- (**7б**)-оны подвергаются трехмерной поликонденсации: кетон **7а** под действием NaOH, KOH, а кетон **7б** в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по методу **C**.

Для кетонов **7с-г**, имеющих объемные заместители, тиометилирование реагентом  $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$  проходит преимущественно по пути поликонденсации по  $\alpha,\alpha'$ -углеродным атомам кетонов с образованием линейных олигомеров **20–24**, выход которых снижается с

ростом алифатической цепи кетонов (табл.2). Надо полагать, что стерические препятствия, связанные с отталкиванием заместителей при сближении мономеров, приводят к замедлению процессов трехмерной и альдольной конденсации (схема 5).

Таблица 2

**Влияние условий реакции и химической природы кетона на выход и молекулярную массу S,O-содержащих макрогетероциклов**

Кетон RCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>2</sub> R' (R, R')	Катализатор	t, °C	Продукты		
			Выход, %	ММ	n
<b>7c</b> (H, H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	NaOH-EtOH	20	<b>20</b> (65)	949	≈5
<b>7d</b> (H, <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	NaOH-EtOH	20	<b>21</b> (63)	949	≈5
<b>7e</b> (H, H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	NaOEt-EtOH	50	<b>22</b> (55)	558	≈2
<b>7f</b> (H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	NaOEt-EtOH	50	<b>23</b> (35)	600	≈2
<b>7g</b> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )	NaOEt-EtOH	50	<b>24</b> (32)	685	≈2

По методу В с использованием NaOH в спирте изомерные кетоны **7c** и 4-метил-2-пентанон **7d** образуют линейные олигомеры **20**, **21** с усредненной молекулярной массой 949, что соответствует степени циклоконденсации  $n_{cp} \approx 5$ . Причем температура текучести синтезированного соединения **21** (-24 °C) имеет близкое значение с продуктом **9** (-22 °C) (табл.1).

4-Метил-2-пентанон (**7d**) образует наряду с S,O-содержащим соединением **21** дитиан **25** с молекулярной массой  $m/z$  204. Образование соединения **21** происходит в  $\alpha, \alpha'$ -положение к карбонильной группе, а гетероциклизация с

образованием дитиана **25** в стерически более затрудненное  $\alpha, \alpha'$ -положение кетона **7d** <sup>13</sup>.

С увеличением длины алкильного радикала кетонов в ряду **7e–7g** их активность заметно снижается. Так, октанон-2 (**7e**) в предложенных условиях с использованием щелочных агентов NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, BuONa, BuOLi (20 °C) в реакцию не вступает и образуется исключительно побочный продукт **11**. Вовлечь **7e** в конденсацию удалось при использовании раствора EtONa/EtOH и проведении процесса при 50 °C. В этих условиях был получен S-содержащий олигомер **22** с ММ 558 ( $n_{cp} \approx 2$ )

Аналогично циклоконденсация кетонов **7f** и **7g** по методу В проходит в присутствии EtONa/EtOH (50 °C) с образованием соответствующих гетероцепных олигомеров **23** и **24** с  $n_{cp} \approx 2$  (табл.2).

Необходимо отметить, что для кетонов **7c–g** при поликонденсации с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S наблюдается атомная гомопоследовательность элементарных -CH(R)-C(O)-C(R')-CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>-звеньев. В ИК и ЯМР спектрах наблюдаются сигналы концевых OH- и SH- и соседних с ними метиленовых групп.

Таким образом, в зависимости от химической природы кетона и выбора метода синтеза реакция тиометилирования протекает по маршруту трехмерной, линейной или циклической конденсации с образованием разветвленных полимерных продуктов, линейных олигомеров или гетероциклов.

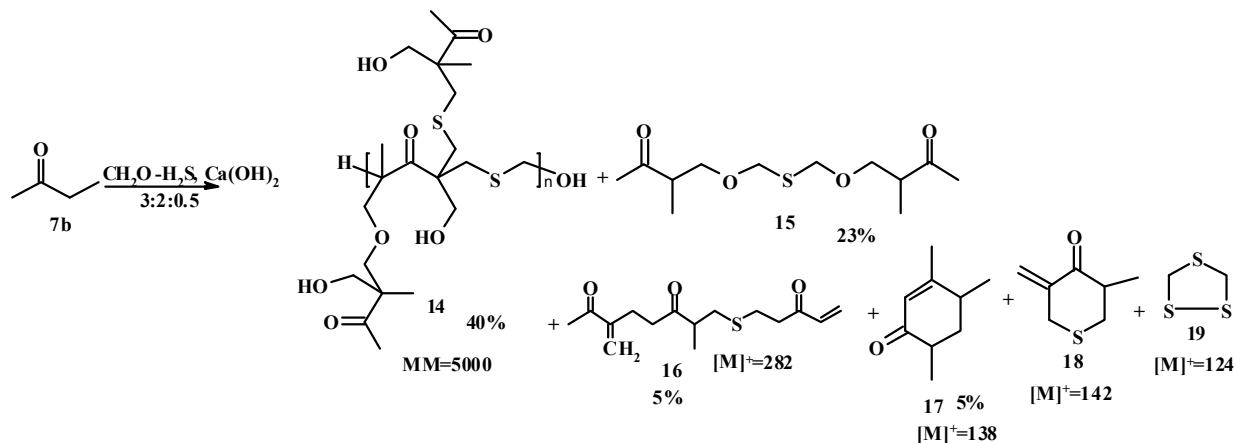


Схема 4

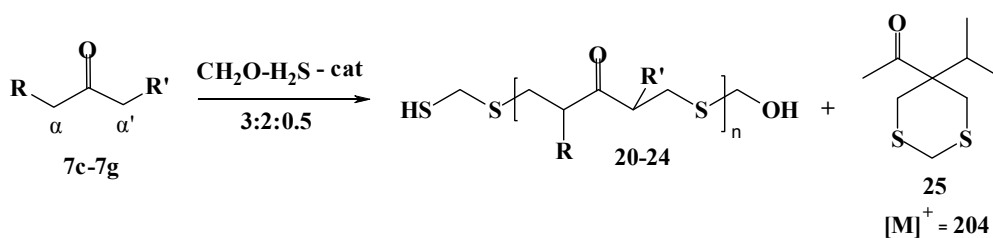


Схема 5



## Литература

1. Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Баева Л.А. Меркаптаны нефти и газоконденсатов. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2014. – 120с.
2. Улендеева А.Д., Баева Л.А., Ляпина Н.К., Шмаков В.С., Галкин Е.Г. Тиометилирование кетонов сульфидом натрия и формальдегидом // Нефтехимия. – 1997. – Т.37, №2. – С.180-189.
3. Дронов В.И., Нигматуллин Р.Ф., Халилов Л.М., Никитин Ю.Е. Реакция тиоалкилирования. VI. Конденсация кетонов с гидросульфидом калия и формальдегидом // ЖОрХ. – 1980. – Т.16, Вып.7. – С.1392-1396.
4. Улендеева А.Д., Баева Л.А., Парфенова М.А., Валиуллин О.Р., Ляпина Н.К. Использование ацетофеноновой фракции в химическом методе демеркаптанизации углеводородного сырья и для регенерации сернисто-щелочных растворов // Нефтехимия. – 2001. – Т.41, №1. – С.61-64.
5. Ахметова В.Р., Хабибуллина Г.Р., Кунакова Р.В. Сероводород. Перспективы применения в синтезе гетероциклов. – Уфа: Гилем, Башк.энцикл., 2016. – 148 с.
6. Патент РФ №2368607. Способ получения 1-(5-бензоил-1,3-дитиан-5-ил)-1-этанона / Надыргулова Г.Р., Гилмутдинова Э.И., Ахметова В.Р., Джемилев У.М. // Б.И. – 2009. – №27.
7. Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С., Яныбин В.М., Галимзянова Н.Ф. Гетероциклизация диметилмалоната с SH-кислотами и формальдегидом в присутствии катализаторов // ЖОрХ. – 2013. – Т.49, Вып.7. – С.1086-1091.
8. Бехли Е.Ю., Новиков Д.Д., Энтелис С.Г. Новое в методах исследования полимеров. – М.: Мир, 1968. – С. 55.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С.466.
10. Алеев Р.С., Дальнова Ю.С., Попова Ю.И., Масагутов Р.М., Рафиков С.Р. Реакция тиометилирования // Докл. АН СССР. – 1988. – Т.303, №4. – С.873-875.
11. Кунакова Р.В., Ахметова В.Р. Металлокомплексный катализ и мультикомпонентные реакции в химии органических соединений серы. – Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015. – 248 с.
12. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Starikova Z.A., Tulyabaev A.R., Mescheryakova E.S., Ibragimov A.G. Catalytic multicomponent thiomethylation of aliphatic 1,3-diketones as efficient one-pot synthesis of novel bis(1,3-diketone-2-ylmethylsulphanyl)alkanes // Tetrahedron. – 2015. – V.71, №40. – Pp.7722-7728.
13. Дронов В.И., Нигматуллина Р.Ф., Спирихин Л.В., Никитин Ю.Е. Реакция тиоалкилирования. III. Синтез поли(алкилтиометил)замещенных кетонов // ЖОрХ. – 1978. – Т.14, Вып.11. – С.2357-2364.

## References

1. Ulendeeva A.D., Lyapina N.K., Bayeva L.A. *Mercaptany nefti i gazokondensatov* [Mercaptans of oil and gas condensates]. Ufa, INKhP RB Publ., 2014, 120 p.
2. Ulendeyeva A.D., Bayeva L.A., Lyapina N.K., Shmakov V.S., Galkin Ye.G. [Thiomethylation of ketones by sodium sulphide and formaldehyde]. *Petroleum Chemistry*, 1997, vol.37, no.2, pp.177-186.
3. Dronov V.I., Nigmatullin R.F., Khalilov L.M., Nikitin Yu.E. *Reaksiya tioalkilirovaniya. VI. Kondensatsiya ketonov s gidrosulfidom kaliya I formaldegidom* [Thioalkylation reaction. VI. Condensation of ketones with potassium hydrosulfide and formaldehyde]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1980, vol.16, no.7, pp.1392-1396.
4. Ulendeeva A.D., Baeva L.A., Parfenova M.A., Valiullin O.R., Lyapina N.K. [Use of the acetophenone fraction in a chemical method for demercaptanization of hydrocarbon feedstock and regeneration of sulfide-alkali liquors]. *Petroleum Chemistry*, 2001, vol.41, no.1, pp.57-60.
5. Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Kunakova R.V. *Serovodorod. Perspektivy primeneniya v sinteze geterotsiklov* [Hydrogen sulfide. Prospects in synthesis of heterocycles]. Ufa, Gilem Publ., 2016, 148 p.
6. Nadyrgulova G.R., Gilmutdinova E.I., Akhmetova V.R., Dzhemilev U.M. *Sposob polutscheniya 1-(5-benzoil-1,3-dithian-5-yl)-1-ethanona* [The method of obtaining 1-(5-benzoil-1,3-dithian-5-yl)-1-ethanone]. Patent RF, no.2368607, 2009.
7. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Yanybin V.M., Galimzyanova N.F. [Heterocyclization of dimethyl malonate with SH acids and formaldehyde in the presence of catalysts]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol.49, no.7, pp.1072-1077.
8. Behli E.Yu., Novikov D.D., Entelis S.G. *Novoe v metodah issledovaniya polimerov* [New in polymer research methods]. Moscow, Mir Publ., 1968, p.55.
9. Gordon A. J., Ford R. A. [The Chemist's Companion. The Handbook of Practical Data, Techniques and References]. J. Wiley, New York-London-Sydney-Toronto, 1972, p.466.
10. Aleev R.S., Dalnova Yu.S., Popova Yu.I., Masagutov R.M., Rafikov S.R. *Reaksiya tiometilirovaniya* [Thiomethylation reaction]. *Doklady AN SSSR* [Transactions (doklady) of the USSR academy of sciences], 1988, vol.303, no.4, pp.873-875.
11. Kunakova R.V., Akhmetova V.R. *Metallokompleksnyy kataliz i multikomponentnye reaktsii v himii organitscheskikh soedineniy sery* [Metal complex catalysis and multicomponent reactions in the chemistry of organic sulfur compounds]. Ufa, Gilem Publ., 2015, 248 p.
12. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Starikova Z.A., Tulyabaev A.R., Mescheryakova E.S., Ibragimov A.G. [Catalytic multicomponent thiomethylation of aliphatic 1,3-diketones as efficient one-pot synthesis of novel bis(1,3-diketone-2-ylmethylsulphanyl)alkanes]. *Tetrahedron*, 2015, vol.71, no.40, pp.7722-7728.
13. Dronov V.I., Nigmatullin R.F., Spirihin L.V., Nikitin Yu.E. *Reaksiya tioalkilirovaniya. III. Sintez poli(alkiltiometil)zameshennykh ketonov* [Thioalkylation reaction. III. Synthesis of poly (alkylthiomethyl) substituted ketones]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 1978, vol.14, no.11, pp.2357-2364.