



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1664794 A1**

(51)5 C 07 D 339/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР

ВСЕОБЩАЯ  
ИНТЕРНУ-ТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4744437/04  
(22) 14.08.89  
(46) 23.07.91. Бюл. № 27  
(71) Институт химии Башкирского научного центра Уральского отделения АН СССР  
(72) У.М.Джемилев, Р.В.Кунакова и В.В.Фоменко  
(53) 547.732.07 (088.8)  
(56) Патент США № 3357995, кл. 260-327, 1967.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,2',4-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИТИОЛАНА  
(57) Изобретение касается производных гетероциклических веществ, в частности получения 2,2',4-триметил-1,3-дитиолана, который может найти применение в качестве экстрагента и комплексообразова-

Изобретение относится к химии гетероциклических соединений, конкретно к усовершенствованному способу получения 2,2',4-триметил-1,3-дитиолана (I), который может найти применение в качестве эффективного экстрагента, комплексообразователя, а также вещества, входящего в состав биологически активных соединений.

Целью изобретения является увеличение выхода соединения I и повышение селективности процесса.

Поставленная цель достигается путем взаимодействия аллена с сероуглеродом при их молярном соотношении 0,5:(0,25-0,3) в среде диметилформамида или ацетонитрила в присутствии катализатора, содержащего ацетилацетонаты Ni или Co, фосфорорганический лиганд (дифенилфос-

2

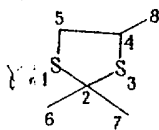
тея. Цель - увеличение выхода целевого соединения и повышение селективности процесса. Последний ведут реакцией аллена с сероуглеродом при их молярном соотношении = 0,5:(0,25-0,30), в среде диметилформамида или ацетонитрила в присутствии катализатора, содержащего ацетилацетонат никеля или ацетонат кобальта, фосфорорганическое соединение (дифенилфосфиноэтан или изопропилфосфит), окись углерода и аммиак при молярном соотношении Ni или Co:P:CO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=(0,5-1,0):(1-5):30:50. Выход 75-78%, t<sub>кип</sub> 42°C/1 мм рт.ст.), брутто-формула C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>. Эти условия позволяют увеличить выход целевого продукта на 70-83% и повысить до 100% селективность процесса. 1 табл.

финоэтан, изопропилфосфит) окись углерода и аммиак при молярном соотношении компонентов Me<sup>2+</sup>:P:CO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=(0,5-1,0):(1-5):30:50 при 140-150°C.

Пример. В охлажденный до -30°C автоклав помещают каталитическую смесь, приготовленную из 0,4 г Co(acac)<sub>2</sub>, 0,5 г (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и 25 мл ДМФА в атмосфере аргона, 0,5 М аллена (30 мл), 0,25 М CS<sub>2</sub> (17 мл) и 0,5 М NH<sub>3</sub> (10 мл). Автоклав закрывают и нагнетают CO<sub>2</sub> (50 атм, 0,3 М). Реакционную смесь нагревают при 150°C 20 ч, затем охлаждают, катализатор экстрагируют серным эфиром (100 мл), промывают 10%-ной HCl и водой. Органический слой сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя получают 36 г (85%) 2,2',4-триметил-1,3-дитиолана, t<sub>кип</sub> = 42°C (1 мм рт.ст.), n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1.5025.

(19) **SU** (11) **1664794 A1**

ЯМР-спектр ( $^{13}\text{C}$ ) 2,2',4-триметил-1,3-дителиолана,  $\sigma$ /м.д.: 62,02 ( $\text{C}^2$ ); 51,80 ( $\text{C}^4$ ); 46,47 т ( $\text{C}^5$ ); 33,28 к ( $\text{C}^6$ ); 35,28 к ( $\text{C}^7$ ); 19,98 к ( $\text{C}^8$ ).



В таблице приведены данные исследований по примерам.

Таким образом, предлагаемый способ получения 2,2',4-триметил-1,3-дителиолана позволяет увеличить выход целевого продукта на 70–83% и повысить селективность процесса.

Формула изобретения

Способ получения 2,2',4-триметил-1,3-дителиолана путем взаимодействия непредельного углеводорода с серосодержащим

соединением в среде органического растворителя в присутствии в качестве катализатора солей металлов при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта и повышения селективности процесса, в качестве непредельного углеводорода используют аллен, в качестве серосодержащего соединения – сероуглерод, в качестве органического растворителя – диметилформамид или ацетонитрил, в качестве катализатора – смесь ацетилацетоната никеля или ацетилацетоната кобальта, фосфорорганического соединения (дифенилфосфиноэтана или изопропилфосфита) – окись углерода и аммиака, взятых в молярном соотношении соответственно (0,5–1,0):(1,0–5,0); 30 : 50, и процесс проводят при молярном соотношении аллен : сероуглерод = 0,5 : (0,25–0,30).

Пример	Молярное соотношение исходных соединений аллен:CS <sub>2</sub>	Состав и молярное соотношение компонентов катализатора	T <sub>кип</sub> , °C	Растворитель	Выход целевого продукта, % (на аллен)	Селективность, %
1	0,5:0,3	Co(acac) <sub>2</sub> : (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> = 0,5:1:30:50	145	ДФФА	85	100
2	0,5:0,25	Co(acac) <sub>2</sub> : (iPrO) <sub>3</sub> P : CO <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> = 0,5:2,5:30:50	150	CH <sub>3</sub> CN	88	100
3	0,5:0,3	Ni(acac) <sub>2</sub> : (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> = 1:2:30:50	145	ДФФА	75	100
4	0,5:0,25	Ni(acac) <sub>2</sub> : (iPrO) <sub>3</sub> P : CO <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> = 1:5:30:50	150	CH <sub>3</sub> CN	80	100

Редактор И.Дербак

Составитель Т.Власова  
Техред М.Моргентал

Корректор Т.Колб

Заказ 2364

Тираж 237

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101