

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.81

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ  
 К ДИВИНИЛКЕТОНАМ

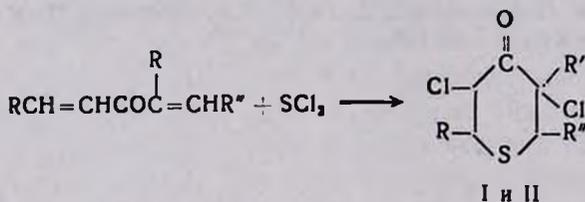
Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН и Л. Л. НИКОГОСЯН

Ереванский завод химических реактивов

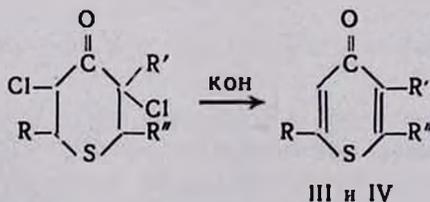
Поступило 27 II 1976

Известно, что присоединение двухлористой серы к линейным диолефинам (пентадиен-1,4, гексадиен-1,5, диаллилсульфид, диаллиловый эфир) ведет к циклическим  $\beta, \beta'$ -дихлорсульфидам [1].

Интересно было исследовать эту реакцию на примере дивинилкетон. Оказалось, что двухлористая сера в растворе хлористого метилена при 0—2° гладко присоединяется к дивинилкетонам с образованием 3,5-дихлортетрагидротиипионов-4 I и II с выходом 70—87% по схеме



Строение полученных соединений I и II доказано превращением их в 3,6-диметилтиопирон-4 (III) и 2,6-дифенилтиопирон-4 (IV) под действием спиртового раствора едкого кали, а также данными ИК спектров.



Кроме этого, соединение IV было идентифицировано с образцом, синтезированным по известной методике [2].

В ИК спектрах полученных продуктов I и II обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонила (1750) и связей углерод—галоген

ген (750) и углерод—сера (635  $\text{см}^{-1}$ ). В них отсутствовали частоты, характерные для кратных связей. Соединения III и IV характеризовались частотами при 1719 (сопряженная карбонильная связь) и 1616  $\text{см}^{-1}$  (сопряженная кратная связь).

### Экспериментальная часть

**3,5-Дихлор-3,6-диметилтетрагидропирион-4.** К раствору 6 г 1,4-диметилдивинилкетона [3] в 50 мл хлористого метилена при охлаждении (0—2°) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор 5,6 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 2 часа и при комнатной 3 часа. После этого отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 8,13 г (70%) 3,5-дихлор-3,6-диметилтетрагидропириона-4 с т. кип. 96—98°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5275,  $d_4^{20}$  1,2967.  $M_{RD}$  50,348, выч. 49,973. Найдено %: S 15,35; Cl 33,07.  $C_7H_{10}OSCl_2$ . Вычислено %: S 15,00; Cl 33,31.

**3,5-Дихлор-2,6-дифенилтетрагидропирион-4.** Аналогично из 5 г 1,5-дифенилдивинилкетона [3] в 50 мл хлористого метилена и 2 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена получено 6,3 г (87,5%) 3,5-дихлор-2,6-дифенилтетрагидропириона-4 с т. пл. 140—142°. Найдено %: S 9,89; Cl 21,03.  $C_{17}H_{14}OSCl_2$ . Вычислено %: S 9,37; Cl 20,80.

**2,6-Диметилтиопирион-4.** Смесь 4 г 3,5-дихлор-3,6-диметилтетрагидропириона-4 и 2,1 г едкого кали в 30 мл метанола кипятили 3 часа. После отделения от образовавшегося хлористого калия и отгонки метанола выделено 2,4 г (92,3%) 2,6-диметилтиопириона-4 с т. кип. 75—77°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,5000,  $d_4^{20}$  0,8690.  $M_{RD}$  39,48, выч. 39,37. Найдено %: S 22,97.  $C_7H_8OS$ . Вычислено %: S 22,83.

**2,6-Дифенилтиопирион-4.** Аналогично из 5 г 3,5-дихлор-2,6-дифенилтетрагидропириона-4 и 2 г едкого кали в 40 мл метанола получено 3,1 г (86,1%) 2,6-дифенилтиопириона-4 с т. пл. 135—136°. Найдено %: S 12,35.  $C_{17}H_{12}OS$ . Вычислено %: S 12,09.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Lautenschlaeger F., J. Org. Chem., 33. 2620 (1968).
2. F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch. 58. 1640 (1925).
3. И. Н. Назаров А. Н. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 118 (1948).