

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ К ДИЭТИНИЛКЕТОНАМ

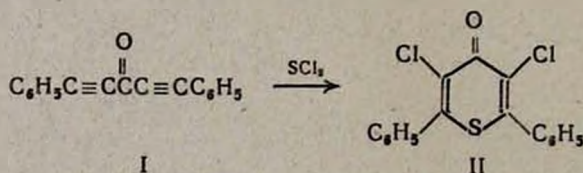
Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Ариянской СССР, Ереван
 Ереванский завод химических реактивов

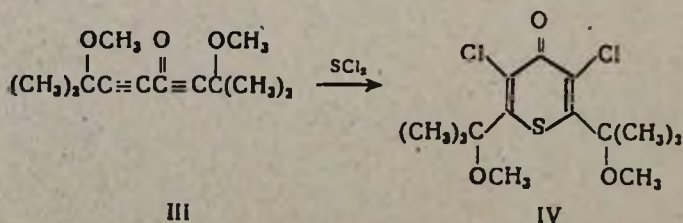
Поступило 30 V 1978

Реакции сульфенхлоридов с непредельными соединениями стали предметом интенсивного исследования. Это обусловлено не только тем, что серусодержащие органические электрофилы являются хорошими модельными соединениями для изучения механизма электрофильного присоединения, выявления природы промежуточных интермедиатов, расширения границы их применения в органическом синтезе, но и тем, что реакции на их основе приводят к практически ценным продуктам: инсектицидам, фунгицидам, бактерицидам и т. д. [1—7]. Несмотря на это, относительно присоединения двухцентровых электрофилов, генерируемых с разрывом сера-галоген связи, в литературе имеются скудные данные [8—11], что и побудило нас изучить взаимодействие двуххлористой серы с соединениями, содержащими активированные кратные связи.

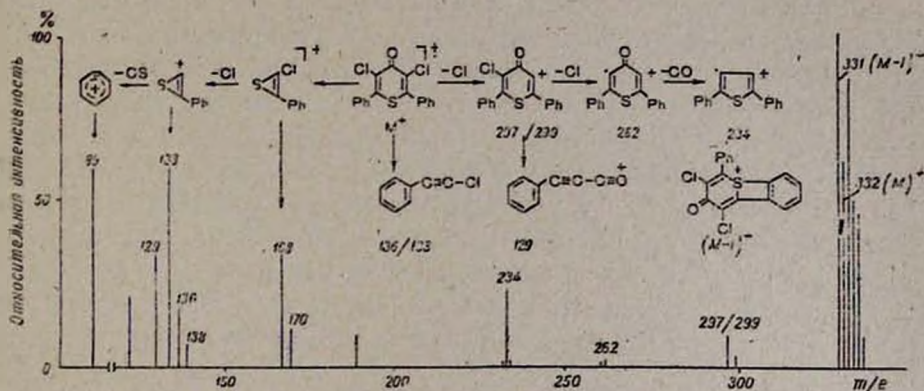
Оказалось, что двуххлористая сера в хлористом метиле хорошо присоединяется к 1,5-дифенил-2,4-пентадин-3-ону с образованием 3,5-дихлор-2,6-дифенилтиопирона-4.



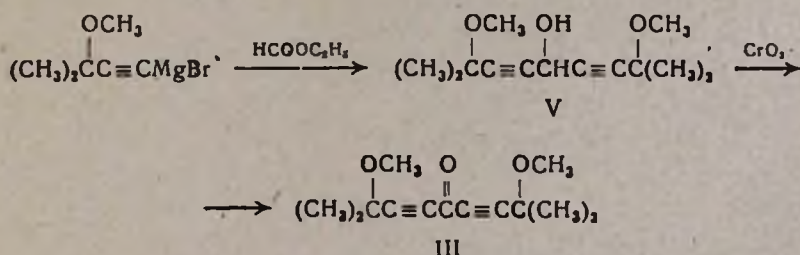
Аналогично протекает реакция двуххлористой серы с 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-оном



Строение полученных соединений II и IV установлено на основании данных ИК и масс-спектров. Так, в ИК спектре соединения II обнаружены частоты, характерные для фенильной группы и сопряженной кратной связи при $1570, 1580 \text{ см}^{-1}$, а также сопряженного карбонила при 1660 см^{-1} . В масс-спектре II (рис.) присутствует интенсивный пик молекулярного иона, распад которого протекает достаточно селективно и приводит к образованию небольшого числа характеристических ионов, подтверждающих его строение. Соединение IV характеризовалось частотами сопряженной кратной связи при 1610 и карбонильной группы при 1660 см^{-1} .



Исходный кетон I получен по известной методике [12], а III — окислением неопределенного карбинола V хромовым ангидридом в уксусной кислоте по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектр — на приборе МХ-1303 с прямым вводом вещества при 130° и энергии ионизации 30 эв.

3,5-Дихлор-2,6-дифенилтиопирон-4 (II). К раствору 3,7 г 1,5-дифенил-2,4-пентадиин-3-она в 50 мл хлористого метилена при охлаждении (-10°) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор 1,7 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 2 часа и при комнатной 3 часа. После этого отогнали растворитель, а остаток перекристаллизовали из хлоро-

форма. Получено 2,5 г (46,6%) 3,5-дихлор-2,6-дифенилтиопирона-4 с т. пл. 158—159°. Найдено %: S 9,58; Cl 21,40. $C_{17}H_{10}OSCl_2$. Вычислено %: S 9,61; Cl 21,32.

3,5-Дихлор-2,6-бис(диметилметоксиметил)тиопирон-4 (IV). Аналогично из 2,2 г 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-она в 50 мл хлористого метилена и 1,0 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена получено 1,6 г (49,2%) 3,5-дихлор-2,6-бис(диметилметоксиметил)тиопирона-4 с т. кип. 155°/3 мм, n_D^{20} 1,5350, d_4^{20} 1,2122. MR_D 83,37, выч. 80,21. Найдено %: S 9,80; Cl 22,10. $C_{13}H_{18}OSCl_2$. Вычислено %: S 9,84; Cl 21,84.

2,8-Диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ол (V). К раствору Гриньяра, полученному из 45 г метилового эфира диметилэтинилкарбинола [13], медленно при перемешивании прикапывали 17 г этилформиата так, чтобы раствор слегка кипел. После подачи этилформиата раствор кипятили 1 час. Затем продукт реакции гидролизovali 15% раствором соляной кислоты. Эфирный слой отделили, промыли водой до нейтральной реакции и высушили над сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовали из этанола. Получено 25 г (48,6%) 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ола с т. пл. 58,5—59,5°. Найдено %: C 69,52; H 8,80. Вычислено %: C 69,64; H 8,92. ИК спектр, cm^{-1} : 2240 (тройная связь), 3360—3390 (гидроксильная группа).

2,8-Диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-он (III). К раствору 11,2 г 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ола в 15 мл уксусной кислоты при перемешивании и температуре, не превышающей 50°, прикапывали раствор 3,4 г хромового ангидрида в минимальном количестве воды (1,5 мл) и 5 мл уксусной кислоты. Перемешивание продолжали в течение 1 часа до установления комнатной температуры, затем реакционную массу вылили в 70 мл эфира, эфирный слой промыли водой до нейтральной реакции и высушили над хлористым кальцием. Растворитель отогнали, а остаток перегнали в вакууме. Получено 6,5 г (58,5%) 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-она с т. кип. 102—103°/1 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,9578. Найдено %: C 70,07; H 8,32. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 70,27; H 8,18. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (сопряженная карбонильная группа), 2225 (сопряженная тройная связь).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kharasch, Organic Sulfur Compounds., vol. 1, Pergamon Press, N. Y., 1961, p. 375.
2. W. H. Mueller, Angew. Chem., 81, 475 (1969); Angew. Chem., Internat. Ed., 8, 482 (1969).
3. E. Kuhle, Synthesis, 1970, 561; 1971, 563.
4. Сугэру Оае, Химия органических соединений серы, перевод с японского, изд. «Химия», М., 1975.
5. F. Freeman, Chem. Rev., 75, 439 (1975).
6. В. А. Смит, ЖВХО, 22, 300 (1977).

7. Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Усп. хим., 46, 1041 (1977).
8. F. Lautenschlaeger, J. Org. Chem., 33, 2620 (1968).
9. Н. М. Морзян, Э. Л. Абагян, Л. Л. Никогосян, Арм. хим. ж., 29, 807 (1976).
10. П. С. Маковецкий, Е. Л. Мушало, Научн. тр. Укр. СХА, 145, 121 (1975).
11. Ю. В. Пикшилингайте, Г. К. Красильникова, О. В. Кильдишева, тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1977, 31.
12. J. Chauveller, Ann. Chim., 3, 393 (1948).
13. G. F. Hennion, A. P. Botsselle, J. Org. Chem., 31, 2679 (1961).