

Ю. К. ЮРЬЕВ и Г. Б. ЕЛЯКОВ

**ТЕТРААЦИЛОКСИСИЛАНЫ В СИНТЕЗЕ КЕТОНОВ  
РЯДА ТИОФЕНА И ФУРАНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VI 1952)

Ацилированию тиофена посвящено большое число работ. Взаимодействием хлорангидридов или ангидридов кислот с тиофеном в присутствии  $AlCl_3$  в петролейном эфире или сероуглероде получают ацилтиофены с выходом до 90% (1). Оказалось, что таких же выходов ацилтиофенов можно достигнуть, если реакцию проводить в бензоле в присутствии безводного  $SnCl_4$  или  $TiCl_4$  (2). Я. Л. Гольдфарб (2) нашел, что при ацилировании хлорангидридами кислот наилучшие выходы ацилтиофенов получаются в среде бензола при введении 0,5 г-мол.  $SnCl_4$  на 1 г-мол. хлорангидрида; при 0,25 г-мол.  $SnCl_4$  выход ацетилтиофена падает с 96 до 49%.

Ацилтиофены получают также при взаимодействии хлорангидридов кислот с хлористой 2-тиенилртутью (3). Каталитические количества хлористой 2-тиенилртути также вызывают ацилирование тиофена хлорангидридами кислот, так как образующаяся сулема реагирует с тиофеном и снова дает хлористую 2-тиенилртуть (4).

При взаимодействии тиофена с ангидридами кислот в присутствии каталитических количеств  $P_2O_5$  получают ацилтиофены с выходами до 50% (5); применение хлористого цинка (0,01 — 0,05 г-мол.) (6), вода (7) или иодистоводородной кислоты (8) позволяет повысить выход до 80—90%.

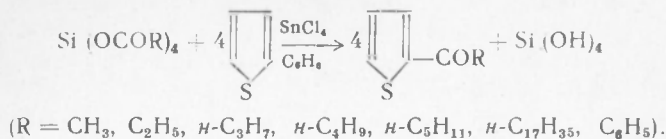
Тиофен ацилируется также хлорангидридами и ангидридами кислот в присутствии силикагеля с добавками окислов Ti, Zr, Hf, Th, Fe, Ni или Co (9). При молярном соотношении реагентов выход ацетотиенона составляет 34%. В другом патенте описывается применение силикагеля или монтмориллонитовой глины, пропитанных  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  или  $Fb(OH)_2$ . Наилучшим оказался силикагель, пропитанный  $Fb(OH)_2$ , с добавкой  $ZrO_2$  (10).

Таким образом, все приведенные выше методы получения кетонов ряда тиофена основываются на применении хлорангидридов или ангидридов кислот.

К. Д. Петров и М. Иткина (11) описали новый метод ацилирования ароматического ядра при помощи тетраацилоксисиланов в присутствии  $AlCl_3$ . При таком ацилировании бензола получены ацетофенон (47%) и бензофенон (58%); при ацилировании толуола — метил-*n*-толилкетон (62,7 %) и смесь фенол-*n*-толил и фенол-*o*-толилкетонов (86%).

В настоящей работе мы использовали тетраацилоксисиланы (смешанные ангидриды ортокремневой кислоты и органических кислот), получаемые взаимодействием  $SiCl_4$  с органическими кислотами, для получения кетонов ряда тиофена и установили, что при проведении реакции

в бензоле в присутствии  $\text{SnCl}_4$  можно получать превосходные выходы ацилтиофенов:



Такой метод получения кетонов ряда тиофена имеет существенное преимущество перед другими, так как устраняется необходимость применения хлорангидридов или ангидридов кислот и можно пользоваться только кислотами, которые более доступны.

Предварительные опыты показали, что этот метод применим и для получения кетонов ряда фурана.

### Экспериментальная часть

Методика проведения синтеза. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором (поверх ртути наливалось минеральное масло), капельной воронкой и обратным холодильником, вносят 100 мл сухого бензола, 0,11 г-мол. кислоты, 0,03 г-мол. четыреххлористого кремния, и нагревают смесь на кипящей водяной бане (при сильном перемешивании) до полного прекращения выделения хлористого водорода\*.

Затем в охлажденную реакционную массу вносят 0,08 г-мол. тиофена и по каплям 0,04 г-мол. хлорного олова, растворенного в 30 мл бензола. Образующиеся комплексы окрашивают раствор в красновато-фиолетовый или темнокрасный цвет.

После прибавления всего хлорного олова нагревают колбу на кипящей водяной бане (при размешивании) до полного прекращения выделения хлористого водорода.

Затем охлаждают колбу, прибавляют постепенно 100 мл ледяной воды для разложения комплекса и подвергают смесь перегонке с перегретым до  $300^\circ$  паром. Следует отметить, что только при перегонке с паром завершается разложение комплекса и реакционная масса обесцвечивается. При перегонке с паром кетон частично переходит с бензолом, основная же часть его выделяется в водном дистиллате. Слой бензола отделяют, водный — насыщают поташом и экстрагируют эфиром. После высушивания хлористым кальцием и отгонки растворителей получают кетон, который при перегонке в вакууме нацело переходит как индивидуальное соединение. Кристаллические кетоны после перегонки с паром отделялись фильтрованием, а также отгонкой растворителей; затем следовала перекристаллизация из абсолютного спирта.

Отгонка продукта реакции с перегретым паром представляет более удобный способ отделения от кремневой кислоты, а также очистки препарата, чем отделение от кремневой кислоты фильтрованием через бязь<sup>(11)</sup>.

Только *n*-гептадецил-2-тиенилкетон, не перегонявшийся с паром, выделялся иначе: после насыщения смеси хлористым кальцием и обработки паром отделился тяжелый осадок, который легко отфильтровался

\* С увеличением молекулярного веса кислоты скорость образования силикоангидрида возрастает. Так, образование силикоалерианового ангидрида протекало более энергично, чем силикопропионового или силикоуксусного, и закончилось через 4 часа. Капроновая кислота реагировала с  $\text{SiCl}_4$  еще более энергично, и реакция началась при  $27^\circ$  (термометр в бане). Стеариновая кислота реагировала с  $\text{SiCl}_4$  уже на холоду. Образование силикостеаринового ангидрида закончилось через 3 часа.

через бязь. Фильтраты экстрагировались эфиром; осадок экстрагировался эфиром в экстракторе (50 час.), причем осадок приходилось перемешивать. После отгонки растворителя кетон перегонялся в вакууме, а затем перекристаллизовывался.

Метил-2-тиенилкетон. Из 6 г ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 9 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 9,9 г кетона (94% от теоретического), т. кип.  $89,5^\circ$  (11 мм);  $n_D^{20}$  1,5675;  $d_4^{20}$  1,1750;  $MR_D$  35,10, вычислено 34,76.

Найдено %: С 57,16; 57,25; Н 4,89; 4,74; S 25,26; 25,50  
Вычислено %: С 57,11; Н 4,79; S 25,41

Литературные данные: т. кип.  $213,5-214,5^\circ$  (2);  $n_D^{20}$  1,5662;  $d_4^{20}$  1,167 (12); т. кип.  $77^\circ$  (4 мм);  $n_D^{20}$  1,5666 (13); т. кип.  $213,9^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,5667;  $d_4^{20}$  1,1709 (14).

Этил-2-тиенилкетон. Из 8 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 5 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 10,4 г кетона (89% от теоретического): т. кип.  $81^\circ$  (4 мм);  $n_D^{20}$  1,5538;  $d_4^{20}$  1,1390;  $MR_D$  39,38, вычислено 39,40.

Найдено %: С 59,94; 60,05; Н 5,94; 5,89; S 22,84; 22,90  
Вычислено %: С 59,89; Н 5,75; S 22,86

Литературные данные:  $n_D^{18}$  1,5538 (12); т. кип.  $88^\circ$  (7 мм);  $n_D^{20}$  1,5539 (13).

*n*-пропил-2-тиенилкетон. Из 10 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 5 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 12 г кетона (93,7% от теоретического): т. кип.  $89^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,5442;  $d_4^{20}$  1,1030;  $MR_D$  44,15, вычислено 44,00.

Найдено %: С 62,42; 62,35; Н 6,45; 6,44; S 21,20; 20,99  
Вычислено %: С 62,30; Н 6,53; S 20,78

Литературные данные:  $n_D^{18}$  1,5446 (12); т. кип.  $87-92^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,5413 (13).

*n*-бутил-2-тиенилкетон. Из 11 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 5 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 13,2 г кетона (94% от теоретического): т. кип.  $97^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,5363;  $d_4^{20}$  1,0740;  $MR_D$  48,87, вычислено 48,62.

Найдено %: С 64,22; 64,28; Н 7,13; 7,19; S 19,02; 19,08  
Вычислено %: С 64,25; Н 7,14; S 19,05

Литературные данные: т. кип.  $141^\circ$  (25 мм);  $135^\circ$  (19,5 мм);  $n_D^{18}$  1,5373 (12).

*n*-амил-2-тиенилкетон. Из 12 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  5 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 14,5 г кетона (95,4% от теоретического): т. кип.  $110^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,5300;  $d_4^{20}$  1,0520;  $MR_D$  53,53, вычислено 53,23.

Найдено %: С 66,00; 65,85; Н 7,84; 7,77; S 17,57; 17,58  
Вычислено %: С 65,88; Н 7,74; S 17,49

Литературные данные: т. кип.  $117-119^\circ$  (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5301;  $d_4^{20}$  1,0650 (15).

*n*-гептадецил-2-тиенилкетон. Из 24 г  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , 5 г  $\text{SiCl}_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $\text{SnCl}_4$  получено 20 г кетона (68% от теоретического): т. кип.  $213^\circ$  (3 мм); т. пл.  $48,5-49,2^\circ$ .

Найдено %: С 75,81; 75,77; Н 10,44; 10,27; S 9,19; 9,28  
Вычислено %: С 75,37; Н 10,92; S 9,14

Литературные данные: т. пл. 48—49° (16); т. пл. 44° (17).

Фенил-2-тиенилкетон. а) Из 12 г  $C_6H_5COOH$  5 г  $SiCl_4$ , 7 г тиофена в присутствии 12 г  $SnCl_4$  получено 11,4 г кетона (73% от теоретического): т. пл. 56—57°.

Найдено %: С 70,68; 70,66; Н 3,84; 3,85; S 17,18; 17,09  
Вычислено %: С 70,25; Н 4,28; S 17,05

б) Из 12 г  $C_6H_5COOH$ , 5 г  $SiCl_4$ , 7 г тиофена, в 150 мл  $CS_2$  в присутствии 11 г  $AlCl_3$  получено 2 г кетона (12,8% от теоретического): т. пл. 55—56°.

в) Из 12 г  $C_6H_5COOH$ , 5 г  $SiCl_4$ , 7 г тиофена в 150 мл лигроина (т. кип. 90—110°) в присутствии 11 г  $AlCl_3$  получено 3,2 г кетона (20,7% от теоретического): т. пл. 55—56°.

Литературные данные: т. пл. 55—56° (2); т. кип. 141—142° (3 мм); т. пл. 56,5—57° (13).

Тиофен получался с выходом в 31—32% из технического фурана (промытого раствором щелочи и бисульфита натрия и перегнанного над натрием) по реакции, описанной одним из нас (18): т. кип. 83,5° (742 мм);  $n_D^{21}$  1,5268;  $d_4^{21}$  1,063.

Метил-2-фурилкетон. Из 10 г ледяной  $CH_3COOH$ , 6 г  $SiCl_4$  в 300 мл сухого бензола с последующим прибавлением 22 г диоксана, 11,3 г технического фурана (промытого раствором щелочи, бисульфита натрия и перегнанного над натрием) в присутствии 22 г  $SnCl_4$  получено 2,2 г кетона (12% от теоретического): т. кип. 42—43 (3 мм); т. пл. 29—30°;  $n_D^{20}$  1,5035;  $d_4^{20}$  1,104;  $MR_D$  29,49, вычислено 28,43.

Литературные данные: т. кип. 60° (12 мм); т. пл. 30—32°;  $n_D^{21}$  1,5017;  $d_4^{20}$  1,098 (19) т. кип. 174—175°; т. пл. 29° (20); т. кип. 45—48° (5 мм) (14).

Лаборатория органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Gattermann, Ber., 18, 3013 (1885); A. Biedermann, Ber., 19, 636 (1886); V. Weymann, Am. pat. 2 462 697, 1949. <sup>2</sup> Г. Л. Стадников, Л. И. Каштанов, ЖРХО, 60, 1117 (1928); Г. Л. Стадников, Я. Л. Гольдфарб, Ber., 61, 2241 (1928); Я. Л. Гольдфарб, ЖРХО, 62, 1073 (1930); Г. Л. Стадников, В. Е. Ракковский, Ber., 61, 268 (1928); W. Steinkopf, A. Nitschke, Arch. Pharm., 278, 360 (1940). <sup>3</sup> I. Volgard, Lieb. Ann., 267, 172 (1892). <sup>4</sup> W. Steinkopf, K. Bauermeister, Lieb. Ann., 409, 57 (1914). <sup>5</sup> W. Steinkopf, ibid., 413, 343 (1916). <sup>6</sup> H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Soc., 69, 1012 (1947). <sup>7</sup> H. Hartough, A. Kosak, ibid., 68, 2639 (1946). <sup>8</sup> H. Hartough, A. Kosak, Am. pat. 2 457 825, 1949. <sup>9</sup> H. Hartough, A. Kosak, Am. pat. 2 458 512, 1949. <sup>10</sup> H. Hartough, A. Kosak, Am. pat. 2 458 513, 1949. <sup>11</sup> К. Д. Петров и М. Иткина, ЖОХ, 17, 220 (1947). <sup>12</sup> P. Cagniant, A. Deluzarche, C. R., 223, 1148 (1946). <sup>13</sup> H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Soc., 69, 3095 (1947). <sup>14</sup> I. Johnson, ibid., 69, 150 (1947). <sup>15</sup> E. Campaigne, J. Diedrich, ibid., 70, 391 (1948). <sup>16</sup> A. Ralston, C. Christensen, Ind. Eng. Chem., 29, 194 (1937). <sup>17</sup> H. Hartough, A. Kosak, Am. pat. 2 458 519, 1949. <sup>18</sup> Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 6, 972 (1936); 10, 31 (1940). <sup>19</sup> T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 13, 356 (1930). <sup>20</sup> Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Сморгонский, ЖОХ, 8, 1522 (1938).