Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ХИМИЯ

Ю. К. ЮРЬЕВ, Г. Б. ЕЛЯКОВ и З. В. БЕЛЯКОВА

АЦИЛОКСИСИЛАНЫ В СИНТЕЗЕ КЕТОНОКИСЛОТ РЯДА ТИОФЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 XII 1954)

Кетонокислоты ряда тиофена, изученные подробно сравнительно недавно, получают по реакции Густавсона — Фриделя — Крафтса причем в качестве ацилирующих агентов применяют ангидриды, хлорангидриды кислых этиловых эфиров или полные хлорангидриды соответствующих двухосновных кислот.

Так, Штейнкопф [1] еще в 1915 г. получил *о*-(теноил-2)-бензойную кислоту, ацилируя тиофен фталевым ангидридом в нитробензоле при действии хлористого алюминия. Выход кетонокислоты не превышал 20—25%. Позднее этим путем им же [2] была получена β-(2,5-диметилтеноил-3)-пропионовая кислота, т. е. была показана возможность такого ацилирования ангидридами двухосновных кислот и в 3,4-положение тиофенового цикла. Пользуясь этим методом, Физер и Кенелли [3] ацилировали тиофен янтарным ангидридом и получили β-(теноил-2)-пропионовую кислоту с выходом в 54%.

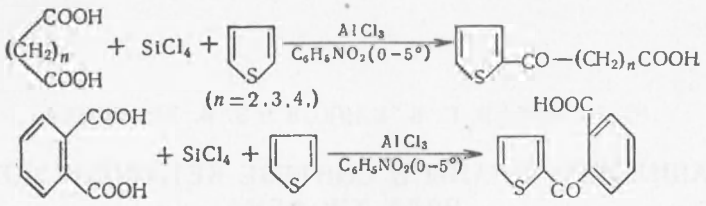
Папа, Швенк и Ханкин [4] ацилировали тиофен хлорангидридами кислых эфиров двухосновных кислот — ω-карбэтоксипропионовой, ω-карбэтоксивалериановой и ω-карбэтоксипеларгоновой кислот и получили, соответственно (с выходами порядка 60—70%) β-(теноил-2)-пропионовую, δ-(теноил-2)-валериановую и ϑ-(теноил-2)-пеларгоновую кислоты. Конденсирующим средством служило хлорное олово, растворителем — бензол.

Хартоу и Козак [5-7] ацилировали тиофен полными хлорангидридами двухосновных кислот в присутствии силикагеля с добавками хлористого цинка и получили, например, δ-(теноил-2)-валериановую кислоту с выходом лишь в 20%; в присутствии орто-фосфорной кислоты выход повысился до 35% [8]. Каньян получил эту же кетонокислоту с выходом в 70% [9], ацилируя тиофен хлорангидридом ω-карбэтоксивалериановой кислоты, чем подтвердил результат, достигнутый Папа с сотр. [4].

Таким образом, все описанные в литературе методы получения кетонокислот ряда тиофена требуют предварительного получения ангидридов, хлорангидридов кислых этиловых эфиров или полных хлорангидридов двухосновных кислот, причем только в случае применения хлорангидридов кислых этиловых эфиров двухосновных кислот получаются достаточно высокие выходы теноилкарбоновых кислот.

В нашей предыдущей работе [11] было показано, что кетонокислоты ряда бензола гладко получаются, если в качестве ацилирующих агентов применять продукты реакции двухосновных кислот с четыреххлористым кремнием — ацилоксисиланы, а в качестве конденсирующего средства — безводный хлористый алюминий.

В настоящей работе мы применили ацилоксисиланы из двухосновных кислот для ацилирования тиофена и установили, что, проводя реакцию в нитробензоле в присутствии безводного хлористого алюминия, можно легко и с хорошими выходами получать кетонокислоты ряда тиофена.



При помощи этого метода мы получили β-(теноил-2)-пропионовую (выход 70%), γ-(теноил-2)-масляную (выход 45%), δ-(теноил-2)-валериановую (выход 33%), ϑ-(теноил-2)-пеларгоновую (выход 77%) и *о*-(теноил-2)-бензойную (выход 65%) кислоты, что показывает его удобство и преимущество перед другими методами получения кетонокислот ряда тиофена.

Отметим, что в среде бензола при действии хлорного олова эта реакция не имеет места.

Экспериментальная часть

Методика работы. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вносят 250 мл нитробензола, 0,1 г-мол. двухосновной кислоты и 0,13 г-мол. четыреххлористого кремния.

Реакционную смесь нагревают на сетке при перемешивании, доводя постепенно температуру до 100—130°*. После прекращения выделения хлористого водорода реакционную массу охлаждают льдом до 0° и добавляют сначала 6—8 г безводного хлористого алюминия. Перемешивают реакционную смесь в течение получаса, а затем вводят в нее 0,95 г-мол. тиофена и небольшими порциями в течение 2 час. остальную часть хлористого алюминия (всего 0,2 г-мол.).

Образующиеся комплексы окрашивают реакционную массу в красный или фиолетовый цвет.

Перемешивание продолжают еще 4 часа. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5°.

Затем реакционную смесь выливают на лед (600—800 г льда), переносят в колбу и отгоняют нитробензол с водяным паром. Остаток в колбе охлаждают до 0° и фильтруют с отсасыванием через бязь. Остаток на фильтре промывают холодной соляной кислотой, ледяной водой, переносят в стакан с раствором 50 г соды в 150 мл воды и кипятят 10—15 мин. при перемешивании.

Горячий раствор фильтруют и выделяют из фильтра кетонокислоту подкислением концентрированной соляной кислотой. Выпавшую кетонокислоту оставляют кристаллизоваться при 0° в течение ночи. Кетонокислоты перекристаллизовываются затем из воды или разбавленного этилового спирта.

β-(теноил-2)-пропионовая кислота. 11,6 г янтарной кислоты, 15 мл четыреххлористого кремния, 8 г тиофена и 27 г хлористого алюминия в 250 мл нитробензола. Получено 12,3 г кетонокислоты (70% от теоретического) с т. пл. 115—116°.

---

* Для адипиновой кислоты не выше 80°.

После перекристаллизации из воды β-(теноил-2)-пропионовая кислота плавилась при 119—119,5°.

Найдено %: S 17,31; 17,52
$C_8H_8O_3S$. Вычислено %: S 17,40

Литературные данные: т. пл. 120—120,5° [4]; 118—120° [3].

γ-(теноил-2)-масляная кислота. 7 г глутаровой кислоты, 8 мл четыреххлористого кремния, 5 г тиофена и 14 г хлористого алюминия в 10 мл нитробензола. Получено 4,8 г кетонокислоты (45% от теоретического) с т. пл. 90—91°.

После перекристаллизации из воды γ-(теноил-2)-масляная кислота плавилась при 93—94°.

Найдено %: S 15,98; 15,88
$C_9H_{10}O_3S$. Вычислено %: S 16,17

Литературные данные: т. пл. 91° [10].

δ-(теноил-2)-валериановая кислота. 14,6 г адипиновой кислоты, 15 мл четыреххлористого кремния, 8,4 г тиофена и 27 г хлористого алюминия в 200 мл нитробензола. Получение силикоангидрида ведут на водяной бане, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 80°. В противном случае выход значительно снижается.

Получено 7 г кетонокислоты (33% от теоретического) с т. пл. 75—76°. После перекристаллизации из воды δ-(теноил-2)-валериановая кислота плавилась при 78—79°.

Найдено %: S 15,33; 15,20
$C_{10}H_{12}O_3S$. Вычислено %: S 15,10

Литературные данные: т. пл. 79—80° [8]; 76—77° [4].

ϑ-(теноил-2)-пеларгоновая кислота. 20 г себациновой кислоты, 15 мл четыреххлористого кремния, 8 г тиофена и 27 г хлористого алюминия в 250 мл нитробензола. Получено 19,6 г ϑ-(теноил-2)-пеларгоновой кислоты (77% от теоретического) в виде масла, которое закристаллизовалось при стоянии; т. пл. 54—55°.

Найдено %: S 12,21; 12,09
$C_{14}H_{20}O_3S$. Вычислено %: S 11,94

Литературные данные: т. пл. 53,5—54,5° [4].

о-(теноил-2)-бензойная кислота. 17 г фталевой кислоты, 15 мл четыреххлористого кремния, 8 г тиофена и 27 г хлористого алюминия в 300 мл сухого нитробензола. Получено 13,7 г кетонокислоты (65% от теоретического) с т. пл. 130—133°.

После перекристаллизации из воды *о*-(теноил-2)-бензойная кислота плавилась при 145°.

Найдено %: S 13,79; 13,67
$C_{12}H_8O_3S$. Вычислено %: S 13,80

Литературные данные: т. пл. 145° [1].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Steinkopf, Lieb. Ann., **407**, 94 (1915). [2] W. Steinkopf., J. Poulsson, O. Herdey, Lieb. Ann., **536**, 128 (1938). [3] L. Fieser, R. Kennelly, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1611 (1935). [4] D. Papa, E. Schwenk, H. Hankin, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3019 (1947). [5] H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1014 (1947). [6] H. Hartough, A. Kosak, Ам. пат. 2458513, 1949. [7] H. Hartough, A. Kosak, Ам. пат. 2458520, 1949. [8] H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3093 (1947). [9] P. Cagniant, D. Cagniant, A. Deluzarche, Bull. Soc. chim. France, **15**, 1083 (1948). [10] P. Cagniant, A. Deluzarche, C. R., **222**, 1301 (1946). [11] Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова, ЖОХ, **24**, 1568 (1954).