Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЯ

Ю. К. ЮРЬЕВ и Г. Б. ЕЛЯКОВ

ТЕТРААЦИЛОКСИСИЛАНЫ В СИНТЕЗЕ КЕТОНОВ РЯДА СЕЛЕНОФЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 I 1955)

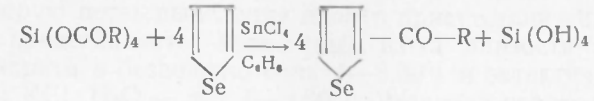
Ацилирование селенофена осуществил Умецава ([1]), использовав в качестве ацилирующих агентов хлорангидриды кислот, в качестве катализатора — хлорное олово, в качестве растворителя — бензол. Таким путем были получены метил-2-селениенилкетон и этил-2-селениенилкетон с выходами, соответственно, 42 и 36%. Но фенил-2-селениенилкетон автору удалось получить лишь с малым выходом — около 7% и только при замене хлорного олова пятиокисью фосфора.

Позднее ацилирование селенофена и его гомологов различными ацилирующими агентами в присутствии различных катализаторов изучали Е. Г. Катаев и М. В. Палкина ([2]). Эти авторы не смогли воспроизвести результаты, полученные Умецава, и сообщили, что ацилирование селенофена хлорангидридами кислот в присутствии хлорного олова приводит к малым выходам кетонов (10—15%). Замена хлорангидрида кислоты на ангидрид позволила в присутствии хлорного олова повысить выход кетона до 24%. Выход кетона в 31,2% был достигнут при ацилировании селенофена уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка при 70°. По данным авторов, при ацилировании селенофена ангидридами кислот наиболее эффективным катализатором является 85% фосфорная кислота, в присутствии которой кетоны были получены с выходами в 32—45%. По этому способу авторы провели также ацетилирование 2-метилселенофена и 2,5-диметилселенофена, причем выходы кетонов составляли, соответственно, 50 и 44,4%. Следует отметить, что авторам не удалось осуществить бензоилирование селенофена ни хлористым бензоилом, ни бензойным ангидридом.

В одной из наших предыдущих работ ([3]) мы показали, что, используя в качестве ацилирующих агентов смешанные ангидриды ортокремневой кислоты и органических одноосновных кислот — тетраацилоксисиланы, а в качестве катализатора — безводное хлорное олово, можно легко и гладко проводить ацилирование тиофена и с высокими выходами получать кетоны ряда тиофена. Поэтому нам представлялось весьма интересным применить этот метод и для ацилирования селенофена. Принимая во внимание легкость и простоту получения тетраацилоксисиланов, такой метод приобретает особое значение для получения кетонов с разветвленными и сложными радикалами, т. е. тогда, когда получение хлорангидрида или ангидрида кислоты представляет известные трудности, не говоря уже о том, что кремнеангидрид вообще доступнее хлорангидрида или ангидрида той же кислоты.

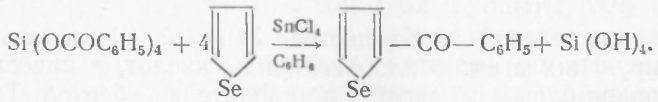
В настоящей работе установлено, что ацилирование селенофена тетраацилоксисиланами должно проводиться в более мягких условиях, чем ацилирование тиофена, и что выходы кетонов значительно превышают выходы, достигаемые при помощи других методов, и составляют 60—80% от теоретического. Ацилируя селенофен тетраацилоксисиланами, мы полу-

чили следующие кетоны: этил-2-селениенилкетон (70%), втор. бутил-2-селениенилкетон (62%), *н*-бутил-2-селениенилкетон (80%), циклопентил-2-селениенилкетон (82%).



$R = C_2H_5$, *н*-C_4H_9, втор. C_4H_9, C_5H_9.

Ацилирование селенофена кремнебензойным ангидридом в тех же условиях привело, в отличие от аналогичного ацилирования тиофена, лишь к малому выходу фенил-2-селениенилкетона (7%), не превышающему выход, достигнутый в работе Умецава при действии на селенофен хлористого бензоила и пятиокиси фосфора.



Экспериментальная часть

Методика. В трехгорлую колбу (50 мл), снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и механической мешалкой, вносят 30 мл абсолютного бензола, 0,06 г-мол. кислоты, 0,02 г-мол. четыреххлористого кремния и нагревают на водяной бане сначала при 60—70° (термометр в бане), а затем на кипящей до полного прекращения выделения хлористого водорода, после чего охлаждают льдом и вносят сразу 0,015 г-мол. безводного хлорного олова (реакционная смесь при этом обычно немного темнеет). Затем при перемешивании и охлаждении прикапывают в течение 15 мин. 0,03 г-мол. селенофена в 10 мл абсолютного бензола. К концу прибавления селенофена образуется комплекс темнозеленого, иногда почти черного цвета. После введения селенофена охлаждение снимают, продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 10 мин., нагревают 15 мин. на водяной бане при 60—70°, охлаждают, выливают на лед (200—250 г) и оставляют стоять на ночь для полноты разложения комплекса; темнозеленая окраска при этом переходит в коричневую. Далее смесь подвергают перегонке с перегретым до 300° водяным паром. Кетон в незначительном количестве переходит с отгоняющимся вначале бензолом, основная же часть его выделяется в водном дестиллате в виде тяжелого светложелтого масла. Бензольный слой отделяют, а водный дестиллат насыщают поваренной солью и трижды экстрагируют эфиром. Эфиро-бензольные вытяжки высушивают безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют и перегоняют кетон в вакууме.

Этил-2-селениенилкетон. Из 4,6 г пропионовой кислоты, 3,4 г четыреххлористого кремния и 4 г селенофена в присутствии 3,9 г хлорного олова получено 4 г (70% от теоретического) кетона с т. кип. 110° (10 мм); n_D^{20} 1,5840; d_4^{20} 1,4657. MR_D 42,71. C_7H_8OSe F 2. Вычислено: MR_D 42,01.

Найдено %:	C 44,63; 44,67;	H 4,52; 4,73
C_7H_8OSe. Вычислено %:	C 44,93;	H 4,31

2,4-динитрофенилгидразон — темнокрасные кристаллы: т. пл. 214—215°.

Найдено %:	N 15,17; 15,24
$C_{13}H_{12}O_4N_4Se$. Вычислено %:	N 15,26

Литературные данные для этил-2-селениенилкетона: т. кип. 115° (14 мм) (1); n_D^{14} 1,5870 (1); d_4^{25} 1,4687 (1).

Втор.бутил-2-селениенилкетон. Из 6,12 г метилэтилуксусной кислоты, 3,4 г четыреххлористого кремния и 4 г селенофена в присутствии 3,9 г хлорного олова получено 4,15 г (62% от теоретического) кетона с т. кип. 118—119° (9 мм); n_D^{20} 1,5600; d_4^{20} 1,3308. MR_D 52,25. $C_9H_{12}OSeF$ 2. Вычислено: MR_D 51,24.

Найдено %: C 50,02; H 5,89
$C_9H_{12}OSe$. Вычислено %: C 50,23; H 5,62

Втор.бутил-2-селениенилкетон в литературе не описан. 2,4-динитрофенилгидразон — желто-оранжевые чешуйки: т. пл. 137,2—137,8°.

Найдено %: N 14,29; 14,49
$C_{15}H_{16}O_4N_4Se$. Вычислено %: N 14,18

н-бутил-2-селениенилкетон. Из 6,12 г валериановой кислоты, 3,4 г четыреххлористого кремния и 4 г селенофена в присутствии 3,9 г хлорного олова получено 5,2 г (80% от теоретического) кетона с т. кип. 129,5° (8 мм); n_D^{20} 1,5615; d_4^{20} 1,3350. MR_D 52,25. $C_9H_{12}OSeF$ 2. Вычислено: MR_D 51,24.

Найдено %: C 50,11; 50,33; H 5,85; 5,73
$C_9H_{12}OSe$. Вычислено %: C 50,23; H 5,62

н-бутил-2-селениенилкетон в литературе не описан.

2,4-динитрофенилгидразон — яркокрасные кристаллы: т. пл. 156,2—157,0°.

Найдено %: N 14,14; 14,28
$C_{15}H_{16}O_4N_4Se$. Вычислено %: N 14,18

Циклопентил-2-селениенилкетон. Из 2,7 г циклопентанкарбоновой кислоты, 1,5 г четыреххлористого кремния и 1,6 г селенофена в присутствии 1,6 г хлорного олова получено 2,2 г кетона (82% от теоретического) с т. кип. 149° (8 мм); n_D^{20} 1,5885; d_4^{20} 1,3916; MR_D 54,98. $C_{10}H_{12}OSeF$ 2. Вычислено: MR_D 53,66.

Найдено %: C 53,26; 53,31; H 5,53; 5,59
$C_{10}H_{12}OSe$. Вычислено %: C 52,88; H 5,45

Циклопентил-2-селениенилкетон в литературе не описан.

2,4-динитрофенилгидразон — блестящие желто-оранжевые кристаллы: т. пл. 157,2—158,2°.

Найдено %: N 13,48; 13,48
$C_{16}H_{16}O_4N_4Se$. Вычислено %: N 13,76

Фенил-2-селениенилкетон. Из 7,32 г бензойной кислоты, 3,4 г четыреххлористого кремния и 4 г селенофена в присутствии 3,9 г хлорного олова получено 0,5 г (7,0% от теоретического) кетона, перешедшего в вакууме при 160—162° (9 мм). Кетон закристаллизовался и после перекристаллизации из абсолютного спирта имел т. пл. 57,5—58,0°.

Найдено %: C 56,28; 56,50; H 3,56; 3,63
$C_{11}H_8OSe$. Вычислено %: C 56,18; H 3,43

Литературные данные для фенил-2-селениенилкетона: т. пл. 57—58° ([1]).

2,4-динитрофенилгидразон — красные кристаллы: т. пл. 229—230°.

Найдено %: N 13,36; 13,24
$C_{17}H_{12}O_4N_4Se$. Вычислено %: N 13,49

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 155 (1939). [2] Е. Г. Катаев, М. В. Палкина, Уч. зап. Казанск. унив., **113**, (8), 115 (1953). [3] Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ДАН, 86, 337 (1952).