

362. G. Stadnikoff und I. Goldfarb: Über die Alkylierung und Acylierung von Thiophen in Anwesenheit von Zinntetrachlorid.

[Aus d. Laborat. f. Kohlen-Forschung, Moskau.]

(Eingegangen am 22. September 1928.)

Bei weiterer Verfolgung der Reaktion des Thiophens mit Säurechloriden¹⁾ in Anwesenheit von Zinntetrachlorid hat sich herausgestellt, daß die Ausbeuten an Ketonen in gewissem Umfange von dem angewandten Lösungsmittel abhängen. Bei neuen Versuchen zur Synthese des Acetothienons in Benzin-Lösung (Sdp. 120—140°) schwankten die Ausbeuten an Keton zwischen 50 und 58%. Diese Schwankungen veranlaßten uns, ein anderes Lösungsmittel für die Reaktion zu suchen. Da zu dieser Zeit festgestellt wurde, daß Benzol in Anwesenheit von Zinntetrachlorid in keiner Weise mit Säurechloriden reagiert, haben wir Benzol als Lösungsmittel zur Synthese der acylierten Thiophene genommen. Wie aus der Beschreibung der Versuche zu ersehen ist, gibt die Reaktion in Benzol-Lösung sehr gute Ausbeuten an Ketonen. Es ist also möglich, die Reaktion zur Bestimmung des Thiophens im Rohbenzol zu verwenden.

Es ist auch möglich, die Einführung von Alkohol-Radikalen in den Thiophen-Kern in Anwesenheit von Zinntetrachlorid durchzuführen. Die Reaktion von Thiophen mit Diphenyl-chlor-methan, welches bei der Reaktion von Benzhydryläthyläther mit Zinntetrachlorid entsteht, verläuft sehr energisch und hat bei unvorsichtigem Arbeiten die Bildung harzartiger Produkte zur Folge. Bei vorsichtigem Arbeiten in Schwefelkohlenstoff-Lösung führt die Reaktion dagegen zur Bildung des Dibenzhydryl-thiophens (ω, ω' -Tetraphenyl-thioxens). Thiophen reagiert mit Diphenyl-chlor-methan in Anwesenheit von Zinntetrachlorid unvergleichlich leichter als Benzol, und deshalb ist es möglich, die Synthese des Dibenzhydryl-thiophens in Benzol-Lösung ohne gleichzeitige Entstehung merklicher Mengen Triphenyl-methan durchzuführen. Das Dibenzhydryl-thiophen gab bei der Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in Essigsäure-Lösung 2 Mol. Benzophenon, wodurch die Auffassung des Reaktionsproduktes als zweifach substituiertes Thiophen sichergestellt ist.

Beschreibung der Versuche.

Acetothienon: Zu der Lösung von 16.8 g Thiophen und 15.6 g Acetylchlorid in 170 g Benzol wurden 52 g Zinntetrachlorid hinzugefügt. Nach Zerlegung des Produktes mit Wasser wurden 24.2 g Acetothienon oder 96% der Th. erhalten. Das Keton siedete bei 213.5—214.5° (760 mm).

 C_6H_6SO . Ber. S 25.40. Gef. S 25.76.

Benzothienon: Einer Lösung von 16.8 g Thiophen und 28 g Benzoylchlorid in 170 g Benzol wurden unter Kühlung 52 g Zinntetrachlorid hinzugefügt. Die Komplexverbindung schied sich aus der Lösung als schweres Öl aus, welches bald krystallinisch erstarrte. Nach der Zerlegung mit Wasser wurden 31 g Benzothienon oder 82.5% d. Th. erhalten. Das Keton schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 55°, wie auch Comey²⁾ angibt.

¹⁾ G. Stadnikoff und A. Weizmann, Brennstoff-Chem. 8, 344 [1927]; B. 61, 268 [1928]; vergl. a. B. 61, 1996 [1928]

²⁾ B. 17, 791 [1884].

Bei einem zweiten Versuch, der unter denselben Bedingungen durchgeführt wurde, haben wir das Keton mit 89,2% der theoretischen Ausbeute erhalten. Bei einem dritten Versuch wurde das Reaktionsgemisch nach Hinzufügen des Zinntetrachlorids 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann unter Kühlen mit Eiswasser zerlegt. Die Ausbeute an Keton erreichte in diesem Falle 92% der Theorie.

Dibenzhydryl-thiophen: Zu einer Lösung von 21,2 g Benzhydryl-äthyläther und 8,4 g Thiophen in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 26 g Zinntetrachlorid unter Kühlung hinzugefügt und das Gemisch dann sofort mit Eiswasser zerlegt. Durch Destillation unter vermindertem Druck wurde das Reaktionsprodukt in eine flüssige Fraktion und einen Rückstand, der bei der Behandlung mit Alkohol krystallinisch erstarrte, zerlegt.

Die flüssige Fraktion gab bei der Destillation (760 mm): 1. 277–300° (2,8 g), 2. 300–328° (4,3 g) und 3. 328–355° (1,1 g). Die erste und zweite Fraktion stellten Benzhydryl-äthyläther dar, der mit anderen Reaktionsprodukten verunreinigt war³⁾. Die dritte Fraktion erstarrte teilweise krystallinisch. Bei einem zweiten Versuch unter denselben Bedingungen wurde aus der betreffenden Fraktion ein krystallinisches, schwefelhaltiges Produkt abgeschieden, welches nach der Krystallisation aus Alkohol bei 66° schmolz; es war also das Zwischenprodukt der Reaktion: Diphenylthienyl-methan, welches nach den Angaben von Levi⁴⁾ bei 65° schmilzt. Der Rückstand schmolz nach 2-maliger Krystallisation aus einer ätherisch-alkoholischen Lösung bei 85–85,5°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 10,4 g oder 50% der Theorie.

Zum Umkrystallisieren des Dibenzhydryl-thiophens ist es besser, wäßrige Essigsäure anzuwenden. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, aber ziemlich schwer in Alkohol. Da sie sehr licht-empfindlich ist, erscheint es notwendig, die Krystallisation im Dunkeln durchzuführen.

$C_{30}H_{24}S$. Ber. C 86,54, H 5,77, S 7,69. Gef. C 86,44, 86,54, H 6,19, 6,16, S 7,16 (calorimetr. Bombe), 7,65 (Carius).

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol-Lösung ergab als Mol.-Gew. 394 und 396, ber. 416.

3,22 g Dibenzhydryl-thiophen wurden mit einer Lösung von 8,8 g Chromsäure-anhydrid in 150 ccm Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert. Das erhaltene Keton wurde in sein Oxim übergeführt, von welchem wir 2,4 g mit dem Schmp. 134–136° erhielten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Oxim bei 140°.

$C_{13}H_{11}NO$. Ber. N 7,10. Gef. N 6,95.

Unter der Annahme, daß das Dibenzhydryl-thiophen bei der Oxydation 2 Mol. Diphenylketon ergibt, erreichte die Ausbeute an Oxim 78,7%, der Theorie.

³⁾ Benzhydryl-äthyläther siedet bei 288° (760 mm).

⁴⁾ B. 19, 1624 [1886].