

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Е. В. МИТРОФАНОВА

О СИНТЕЗЕ γ -АЦЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ ПО РЕАКЦИИ
ФАВОРСКОГО — БАБАЯН

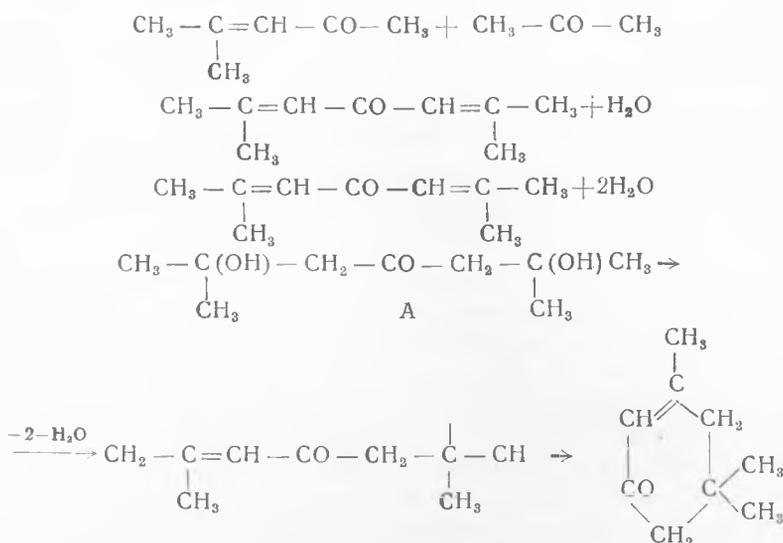
В посвященных этой реакции работах (1-3) были использованы с положительным результатом и высокими выходами гликолей немногие кетоны: ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилгексилкетон, циклогексанон и его гомологи, ацетофенон и бензофенон. В настоящем исследовании впервые по этой реакции были получены гликоли из: *n*-дипропилкетона, диизопропилкетона, *n*-диамилкетона, *n*-дидецилкетона с выходами, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Кетон	Выход γ -ацетилен-гликоля в %	Т. пл. гликоля в °С
$C-C-C-CO-C-C-C \dots \dots \dots$	60	119
$C-C-CO-C-C \dots \dots \dots$	26	107
$\begin{array}{c} C \qquad C \\ \qquad \\ n-C_5-CO-C_5- \dots \dots \dots \\ n-C_{16}-CO-C_{10} \dots \dots \dots \end{array}$	35	126
	12	118

Мы видим, что выходы падают как с удлинением цепи радикала (удалением карбонила от начала цепи), так и с разветвлением его. Повидимому, так называемые „пространственные трудности“ в этой реакции играют большую роль, чем в реакции Гриньяра, возможно, вследствие меньших по сравнению с гриньяровым синтезом скоростей взаимодействия компонентов. Мы безуспешно пытались получить ацетиленгликоли не только из бензальацетона и бензальацетофенона, с которыми и гриньяровы реагенты нередко взаимодействуют в положении 1—4, но и из окиси мезитила, с которой гриньяровы реагенты взаимодействуют в положении 1—2. Между тем, как показал Гильман (4), активные металлоорганические соединения, например фенилкалий, даже с бензальацетофеноном реагируют в положении 1—2. Отрицательные результаты для кетонов с двойной связью в α — β -положении, повидимому, объясняются тем, что ионизированный под действием КОН ацетилен ($H^+ \dots C \equiv CH$), менее активное соединение, реагирует с меньшей скоростью, чем $MgBr - C \equiv C - MgBr$, не говоря уже о $K^+ - C \equiv CH$. Поэтому ацетилен со всеми указанными кетонами, включая и окись мезитила, склонен реагировать лишь в положении 1—4, что, однако, в отличие от типичных металлоорганических соеди-

нений, здесь неосуществимо. В случае окиси мезитила, где, как выяснилось, в условиях реакции Фаворского — Бабаян преобладают реакции дегидратационной конденсации в сторону изофорона и ксилитона, а также реакции гидратации, нам удалось, впрочем, получить с небольшим выходом также и ацетиленгликоль, но отвечающий не окиси мезитила, а изофору. Его образование мы склонны объяснить следующими реакциями:



Образование ацетиленгликоля изофорона обуславливается тем, что ацетилен присоединяется к промежуточной предельной форме алифатического кетогликоля А (но можно также предполагать, что 1,1,3-триметилциклогексен-3-он-5 в момент образования изомеризуется в 1,1,3-триметилциклогексен-2-он-5).

Реакции, суммированные в табл. 1, проводились в стандартных условиях реакции Фаворского — Бабаян при -15° в среде эфира, причем в случае трудно растворимых в эфире кетонов (*n*-децилкетон) брались большие количества растворителя. Опыты с α — β -непредельными кетонами проводились как при указанной, так и при более низкой температуре (до -50°). Положительный результат (образование гликоля с т. пл. 143° , отвечавшего, по данным анализа, $\text{C}_{20}\text{C}_{30}\text{O}_2$) был достигнут при низкой температуре, -50° . Из готового изофорона (в отличие от изофорона в стадии его образования), очевидно, вследствие наличия в нем сопряженной группировки кратных связей, γ -ацетиленгликоля получить не удалось и при -50° .

Поступило
24 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 242 (1902); Авт. свид. № 31017. ² А. Т. Бабаян, Б. Акопян и Р. Гюли Кевхян, ЖОХ, 9, 1631 (1939); А. Т. Бабаян, Диссертация, Ереван, 1945. ³ А. Д. Петров и Л. Д. Карлик, ЖОХ, 11, 1100 (1941). ⁴ H. Gilman and R. H. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 63, 2046 (1941).