

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

### О СИНТЕЗЕ $\gamma$ -АЦЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

В работе А. Д. Петрова и Е. В. Митрофановой<sup>(1)</sup> было показано, что в обычных условиях реакции Фаворского—Бабаян (в эфире при +15°), даже с удвоенным против теории количеством КОН, кетоны с значительными пространственными трудностями (диизопропилкетон, дидецилкетон) дают невысокие выходы  $\gamma$ -ацетиленгликолей порядка 26 и 12%. Систематических исследований влияния температуры, количества растворителя или КОН на выходы гликолей (или спиртов, в случае гомологов ацетилена), получаемых из кетонов различной структуры, еще не было проведено. И. Н. Назаров<sup>(2)</sup> в своих многочисленных синтезах винилэтинилкарбинолов применял эквимолекулярные количества КОН. А. Т. Бабаян<sup>(3)</sup>, наряду с теоретическими количествами КОН, брала также и полуторные и двукратные его количества, но четко не показала влияния количества КОН на выходы гликолей.

Работая с кетонами, не содержащими метильных групп и потому не склонными к дегидратационной конденсации, мы решили изучить влияние на выход гликолей количества КОН, одновременно исключив растворитель. Оказалось, что реакция с указанными кетонами идет без растворителей, причем в случае, например, диизопропилкетона при удвоенном количестве КОН выход удваивается, а при утроенном еще вырастает, хотя и в меньшей степени.

Количество КОН	Выход гликоля в % от теории
1. Молярное	32,3
2. Двумолярное	68,2
3. Тримолярное	70—73

Эти выходы были получены при стандартном температурном режиме +15°. Затем была сделана попытка изменить температурный режим с целью увеличения скорости образования  $\gamma$ -гликолей. С диизопропилкетонам был проведен синтез без растворителя при температуре 85—90°. Диизопропилкетона было взято 40 г, КОН теоретическое количество, ацетилена 20 л. Реакция прошла очень быстро, через полчаса образовался твердый комплекс. Через час он был разложен водой. Получено гликоля с т. пл. 107° 13 г, или 29%. Обратно было выделено 15 г диизопропилкетона, остальное — потери с током газа.

Таким образом, с повышением температуры скорость реакции значительно возрастает и отпадает надобность в длительном стоянии продукта, требующемся в случае проведения реакции при +15°. Возможность в новых условиях без растворителя широко менять температурный режим реакции привела к тому, что удалось значительно

повысить выход и тетра-децилбутиндиола, по сравнению с достигнутым ранее в условиях Бабаян (12%).

Дидецилкетона с т. пл.  $64,5^{\circ}$  было взято 12 г, КОН 6 г при теоретическом количестве 2,2 г, ацетилену 10 л. Температура реакции  $70-130^{\circ}$ . В реакционный сосуд была помещена смесь твердого кетона и КОН и при температуре вначале лишь несколько выше температуры плавления кетона был пропущен ток ацетилена. Через полчаса образовался твердый комплекс, который был разложен водой. Гликоль с т. пл.  $118^{\circ}$  был получен в количестве 10,9 г, т. е. 90%. Проба смешения с полученным ранее гликолем  $118^{\circ}$ . Не прореагировавшего кетона осталось всего около 1 г.

С ацетоном и метилэтилкетонам, в отсутствие растворителя и при температуре как  $15^{\circ}$ , так и более высокой, реакция не пошла. Вместо соответственных гликолей мы получили только продукты дегидратационной конденсации этих кетонов. Очевидно, роль эфира, главным образом, и сводится к устранению этой побочной реакции дегидратации, особенно сильно выраженной у кетонов с метильными радикалами.

С циклогексанонам без растворителя, при  $20^{\circ}$  и с двукратным количеством КОН, реакция прошла с почти количественным выходом ацетиленгликоля, в то время как у А. Т. Бабаян (4) в эфире выход гликоля не превышал 38%. При  $100^{\circ}$  была получена смесь ацетиленового спирта и гликоля, причем выход первого составлял 28%, а второго 8,3%. Потери циклогексанона с током ацетилена были весьма значительны.

Таким образом, если для ацетона и его аналогов с метильными группами оптимальными являются условия, выработанные А. Е. Фаворским и А. Т. Бабаян (эфир и температура  $+15^{\circ}$ ), то для более многочисленных кетонов, не содержащих метильных радикалов, наоборот, оптимальными являются новые, предлагаемые нами условия: отсутствие растворителя, избыток КОН, а в случае пространственно трудных кетонов и повышение температуры до  $100^{\circ}$  и выше.

Новые условия синтеза делают пространственно трудные кетоны (с разветвленными радикалами или с удаленной от начала цепи карбонильной группой), а также циклические кетоны даже более благоприятным сырьем для синтеза ацетиленгликолей, чем ацетон (5). Проведение реакции без растворителя при повышенных температурах и с высокими скоростями, а также использование избытка КОН, повышающего ионизацию ацетилена и, вероятно, концентрацию ацетилена калия и тем самым приближающего эту реакцию к условиям магнийорганического синтеза, представляет не только практический, но и теоретический интерес.

Теоретический интерес указанных наблюдений заключается в том, что они подтверждают уже высказанную ранее (6) точку зрения на механизм реакции Фаворского — Бабаян как тождественный механизму реакции Гриньяра — присоединение по связи  $C=O$ , с тем отличием, что при стандартных условиях скорость взаимодействия компонентов здесь ниже, так как не велика концентрация активного металлоорганического соединения — ацетиленида калия.

Приводим данные анализа, полученного нами наряду с гликолем, повидимому, впервые, ацетиленового спирта из диизопропилкетона. В литературе (7) имеются указания лишь на синтез изомерного данному ацетиленового спирта из дипропилкетона, с т. кип.  $69-70^{\circ}$  при 12 мм.

Температура кипения диизопропилоацетилена  $159-161^{\circ}$  при 760 мм; чистый спирт был выделен через серебряное соединение.  $d_4^{20}=0,8725$ ,  $n_D^{20}=1,4436$ .  $MR_D$  найдено 42,94, вычислено 42,51.

Определение числа гидроксильных групп по Церевитинову: найдено %: ОН 12,20; для  $C_9H_{16}O$  вычислено % ОН 12,15.

Элементарный анализ

Найдено %: С 82,82; Н 11,39  
Вычислено %: С 83,0; Н 11,41

Из этого ацетиленового спирта, также впервые, был получен по методу Ю. С. Залькинда<sup>(8)</sup> диацетиленовый гликоль с т. пл. 115° с выходом 22,5%.

Элементарный анализ

Найдено %: С 77,18; Н 10,92  
Вычислено %: С 77,69; Н 10,78

Определение гидроксильных групп по Церевитинову: найдено 12,10%, вычислено 12,22%. Молекулярный вес по Расту: найдено 298, вычислено 278.

Выводы

1. На примере синтеза  $\gamma$ -ацетиленгликолей по реакции Фаворского — Бабаян из дипропилкетона, диизопропилкетона, дидецилкетона и циклогексанона показано, что в случае кетонов, не содержащих метильной группы, этот синтез целесообразнее проводить без растворителя, с удвоенным количеством КОН и при повышенных температурах.

2. Впервые получены диизопропилолацетилен и его окислением — диацетиленовый гликоль состава  $C_{18}H_{30}O_2$ .

Поступило  
1 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Петров и Е. В. Митрофанова, ДАН, 60, № 6 (1948). <sup>2</sup> И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 683 (1938). <sup>3</sup> А. Т. Бабаян, Диссертация, Ереван, 1945. <sup>4</sup> А. Т. Бабаян, ЖОХ, 9, 1631 (1939). <sup>5</sup> А. Д. Петров и Е. В. Митрофанова, авт. св. 73740, 1948. <sup>6</sup> А. Д. Петров и Е. В. Митрофанова, ЖОХ, 19, 1771 (1949). <sup>7</sup> Losquin, C. R., 174, 1427 (1922). <sup>8</sup> Ю. С. Залькинд, и М. А. Айзикович. ЖОХ, 7, 2221 (1937).