

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ и Ш. Г. МИКАДЗЕ

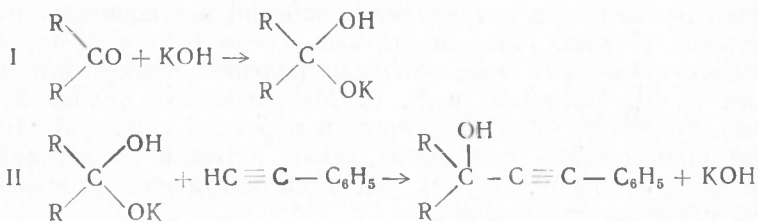
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 II 1953)

Замечательной реакцией в химии ацетиленов является конденсация кетонов с ацетиленовыми углеводородами в присутствии едкого калия, открытая А. Е. Фаворским (1) еще в 1900 г.

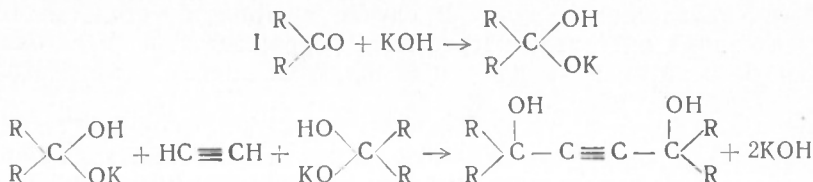
А. Е. Фаворский со своими учениками (2) провел эту реакцию при охлаждении до 0°. Впервые была проведена конденсация ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, пинаколины, метилциклогексанона и камфоры с фенилацетиленом в эфирной среде, выходы достигли 60—70% при молярном соотношении исходных компонентов.

А. Е. Фаворский для этой реакции предложил следующий механизм:

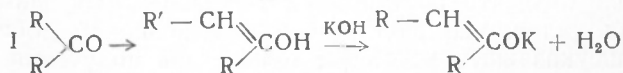


Позднее А. Е. Фаворский (3) в вышеописанных условиях провел синтез деметилацетиленилкарбинола из ацетона и ацетиленов.

А. Т. Бабаян (4), несколько изменив условия реакции А. Е. Фаворского, повысив температуру реакции до 15°, получила высокие выходы ацетиленовых γ-гликолей и дает следующую схему:



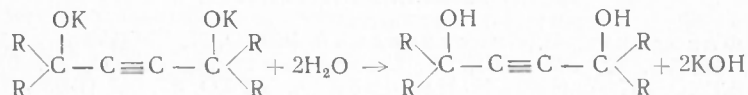
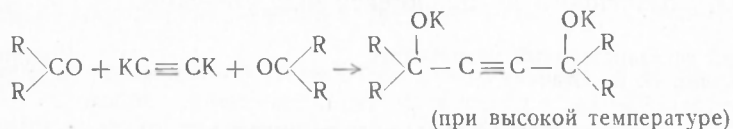
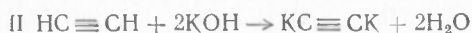
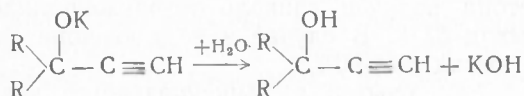
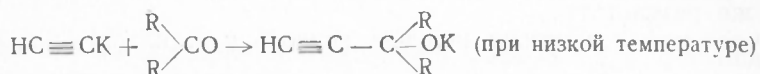
И. Н. Назаровым (5) был осуществлен синтез винилэтинилкарбинолов в условиях реакции Фаворского из разнообразных кетонов и вирилацетиленов. Однако ему не удалось синтезировать по этой реакции винилэтинилкарбинолы из ароматических кетонов и гексаметилацетона. И. Н. Назаров на основании этих фактов заключает, что в реакцию Фаворского вступают лишь те кетоны, которые способны энолизироваться, и дает свой вариант механизма реакции Фаворского:



тиленид в порошкообразный едкий калий пропускали теоретическое количество ацетилен; после прекращения пропускания ацетилен по каплям прибавляли кетон. Нами был выделен ацетиленовый гликоль в количестве 75—78%.

Кроме этого нами был поставлен слепой опыт. Было взято такое же количество щелочи, как и в предыдущем опыте, и для получения ацетиленид в вышеуказанных условиях пропускали определенное количество ацетилен, а затем ацетиленид был разложен водой. Разложение идет бурно, с разогреванием и выделением ацетилен (было пропущено 4 л ацетилен, получено 2,9 л ацетилен, что составляет 72,5%). Кроме того в продуктах разложения замечается почернение (видимо, вследствие обугливания ацетиленид). Таким образом, при пропускании ацетилен в порошкообразный едкий калий образуется ацетиленид калия, так как адсорбция ацетилен щелочью исключается (из литературы такого явления не известно).

Основываясь на наших опытах, мы можем сделать вывод, что реакция образования ацетиленовых спиртов и гликолей идет по следующей схеме:



Таким образом, проведенные нами опыты показывают, что реакция Фаворского протекает через ацетиленид калия. Кроме того, дается метод получения несимметричных ацетиленовых гликолей; дается улучшенная методика получения ацетиленовых γ -гликолей, отличающаяся от предыдущих методик тем, что: а) заранее получается ацетиленид калия, б) постепенно добавляется кетон, а затем быстро разлагается, что дает возможность сэкономить время, исключает дегидратационные превращения метилкетонов (ацетона, метилэтилкетона) и, наконец, позволяет экономить ацетилен и кетоны, обычно уносимые током ацетилен.

Экспериментальная часть

Синтез тетраметилбутиндиола из диметилацетиленилкарбинола и ацетона. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, поместили 10 г порошкообразного едкого калия (из расчета 3 г-мол. KOH на 1 г-моль диметилацетиленилкарбинола) и постепенно по каплям прибавляли 5 г диметилацетиленилкарбинола. При прибавлении последнего наблюдается повышение температуры до 60°. После добавления карбинола через 5 мин. к реакционной смеси сразу добавили 12 г ацетона, температура реакции поднялась до 85°, а через несколько минут смесь затвердела.

Через 15 мин. от начала реакции реакционная смесь была разложена водой, затем произведена трехкратная эфирная вытяжка. После отгонки эфира получены кристаллы тетраметилбутиндиола с т. пл. 93—94° в количестве 1,5 г и диметилацетиленилкарбинола 1,82 г, выход гликоля 18%.

Синтез ацетиленовых γ -гликолей. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещали порошкообразный едкий калий, соотношение 1:3 (кетона + КОН) и при нагревании до 70—80° (на водяной бане) пропускали медленный ток (количество в 2—3 раза больше теоретического) ацетилена. После прекращения пропускания ацетилена добавляли кетон и через 5—10 мин. разлагали водой (в случае ацетона и метилэтилкетона при добавлении кетона, реакционная смесь охлаждалась водой), делалась эфирная вытяжка, вытяжку высушивали над сухим сернокислым натрием. После отгонки эфира оставшаяся масса выкристаллизовывалась.

В случае ацетона получен тетраметилбутиндиол с т. пл. 94—95°, выход 36—40%; диметилацетиленилкарбинол с т. кип. 99—101° ($P = 731$ мм), выход 3—10%. Спирт давал обильный осадок с аммиачным раствором окиси серебра. Повторные опыты в этих условиях давали такие же результаты.

В случае метилэтилкетона получен гликоль с т. пл. 54—55°, выход 80—90%.

В случае диизопропилкетона получен гликоль тетраизопропилбутиндиол с т. пл. 106—107°, выход 61%. В случае циклогексанона получен гликоль с т. пл. 101—102°, выход 80—90%.

Нами был проведен еще ряд опытов в вышеуказанных условиях, но только ацетилена пропускалось точно теоретическое количество; выход гликоля, полученного из циклогексанона, 70—80%.

Тбилисский государственный университет
им. И. В. Сталина

Поступило
6 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Фаворский, Н. Скосаревский, ЖРХО, 32, 659 (1900). ² А. Е. Фаворский, ЖРХО, 37, 643 (1905); И. Скосаревский, ЖРХО, 37, 674 (1905); Н. Борк, ЖРХО, 37, 646 (1905); Н. Неверович, ЖРХО, 37, 647 (1906); Е. Берtrand, ЖРХО, 37, 649 (1905); Е. Романов, ЖРХО, 37, 651 (1905); Я. Котовский, ЖРХО, 37, 652 (1905). ³ А. Е. Фаворский, Авт. свид. № 31617. ⁴ А. Т. Бабаян, ЖОХ, 8, 602, (1938). ⁵ И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, 3, 683 (1938); Усп. хим., 1, 3 (1945). ⁶ А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, ДАН, 50, 1003 (1948); А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, М. В. Лесючевская, ДАН, 58, 83 (1949).