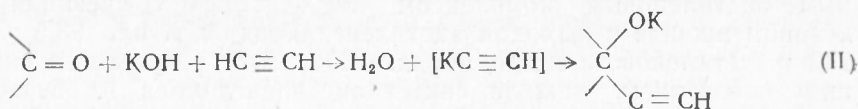
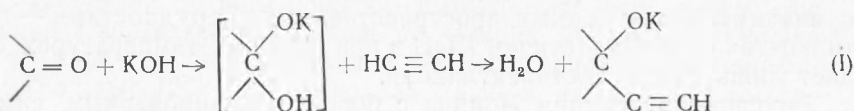


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, А. К. МИХАЙЛОВА
и Е. В. МИТРОФАНОВА

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТИЛЕНА С КЕТОНАМИ

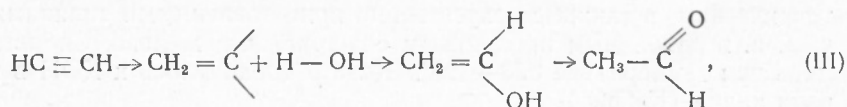
Как известно, протекание любой химической реакции видоизменяется с изменением условий (температуры, растворителя и т. д.), а также строения реагирующих компонент. Конденсация кетонов в присутствии КОН с фенилацетиленом как реакция, приводящая к ацетиленовым спиртам, была открыта А. Е. Фаворским (1). Позднее он же показал (2), что и ацетилен в присутствии КОН конденсируется с ацетоном и другими кетонами в растворе эфира при 0° в ацетиленовые спирты. Затем А. Т. Бабаян (3) нашла, что при небольшом изменении условий и при повышении температуры до 15° по этой реакции вместо ацетиленовых спиртов могут быть получены ацетиленовые гликоли с выходами, уменьшающимися с ростом молекулярного веса и степени разветвленности кетонов. А. Д. Петров и Е. В. Митрофанова (4) установили, что в случае кетонов, не содержащих метильной группы, растворитель может быть исключен, а температура повышена до 100°. Повышение температуры дало возможность успешно преодолевать пространственные трудности и достигать высоких выходов гликолей даже из сильно разветвленных кетонов.

Долгое время ведется дискуссия по вопросу о том, вступают ли в реакции синтеза ацетиленовых спиртов и гликолей все кетоны или лишь способные энолизироваться, а также о механизме синтеза, т. е. о протекании его по схемам I или II.



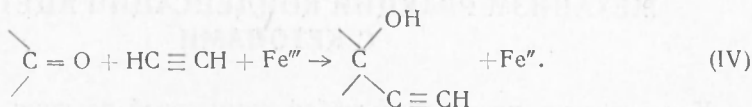
Последней работой, приводящей известные доказательства в пользу схемы II, является работа И. М. Гвердцители (5).

Однако и приняв схему II, формальную, как и схема I (ввиду того что возможность образования ацетиленида калия в условиях реакции Фаворского не доказана и сомнительна), мы будем иметь лишь формально-логическую схему, аналогичную схеме III — гидратации ацетилена:

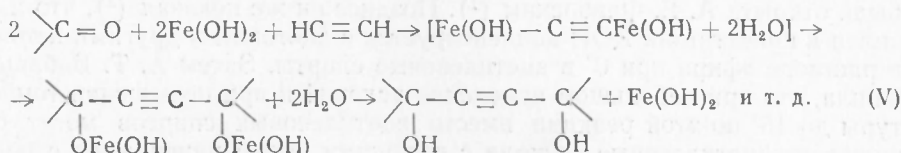


но будем далеки от понимания истинного механизма реакции. Как гидратация ацетилену обуславливается комплексным соединением ртути, так и возможность протекания реакции Фаворского казалась нам зависящей не только от KOH, но и от комплексных соединений каких-то металлов. Недавно нами были сделаны наблюдения, подтверждающие этот вывод. Было найдено, что реакция Фаворского может быть проведена лишь с не вполне чистым KOH, содержащим небольшие примеси солей железа. В случае же чистого KOH идет только конкурирующая побочная реакция дегидратационной конденсации кетонов.

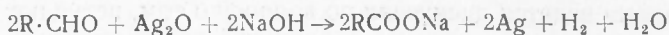
Возможно, что ионы железа способствуют диссоциации ацетилену, подобно таким добавкам Ньюленда и Караша, как Cu_2Cl_2 или $CoCl_2$ и др., после чего ацетилен и присоединяется по двойной связи кетогруппы.



Но возможно, что реакция протекает здесь по цепной схеме уравнения реакции, аналогичной реакции Гриньяра — Иоцича (V)



Если подмеси железа в едкой щелочи в данной реакции — реакции восстановления — играют положительную роль, то известно, что в обратной реакции окисления они, наоборот, играют отрицательную роль. Пирл и Бейер (6) недавно показали, что ванилин может окисляться в ванилиновую кислоту по схеме:



только в присутствии чистого, не содержащего примесей железа NaOH.

Далее нами обнаружено, что неспособный энолизироваться кетон с максимально высокими пространственными трудностями — гексаметилацетон — под действием KOH и при высоких температурах 80—100° дает лишь следы ацетиленгликоля.

В условиях реакции Иоцича с более ионизированным симметричным ацетиленовым комплексом ($\text{MgX} \text{C} \equiv \text{CMgX}$) реакция с этим кетоном прошла с выходом ацетиленгликоля с т. пл. 93,5° порядка 17% и ацетиленового спирта порядка 50%. Этот результат с еще большим основанием, нежели синтез ацетиленгликоля из бензофенона, позволяет отвергнуть представление о том, что в реакцию Фаворского вступают лишь способные энолизироваться кетоны.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния примеси железа в едком кали на выход ацетиленовых γ -гликолей были поставлены синтезы этих гликолей из кетонов: ацетона, *n*-дипропилкетона и диизопропилкетона с едким кали ч. д. а., техническим, а также с искусственно приготовленными сплавами из KOH ч. д. а. и различным процентным содержанием железа. Сплавы получались при температуре 350—400°. Железо добавлялось к KOH в виде феррата калия (K_2FeO_4).

Синтезы проводились с 10 г кетона, двукратным против теории количеством щелочи (KOH ч. д. а., технический или сплав) при температуре +20°.

Синтезы 2,7-диметил-2,6-диизопропилоктин-4-диола-3,6 и 4,7-дипропилдецин-5-диола-4,7 велись без растворителя. В реакционную колбу вносились размолотая в порошок щелочь, сразу приливался кетон и при механическом перемешивании пропускался ацетилен 15—20 мин. ~ 10 л. В реакционной колбе образовывался густой комплекс, который разлагался водой через 20 час. В опытах №№ 2—7 ацетиленовый гликоль выделялся после гидролиза в виде осадка, отсасывался и перекристаллизовывался из эфира. В опытах № 1 гликоль был растворен в непрореагировавшем кетоне и выделялся после отгонки последнего. Синтез 2—5-диметилгексин-3-диола-2,5 отличался от предыдущих только тем, что ацетон вносился в реакционную колбу в растворе диоксана (100 мл) и после гидролиза (30—50 мл воды) был растворен в диоксане. Раствор диоксан — гликоль — непрореагировавший ацетон отделялся от щелочного слоя. Диоксан и ацетон отгонялись, а оставшаяся жидкость после разгонки кристаллизовалась.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ опытов	Образцы КОН	Железо в КОН в %	Выход гликоля в % от теории		
			2,5-диметилгексин-3-диол-2,5, т. пл. 93°	2,7-диметил-3,6-диизопропилоктин-4-диол-3,6, т. пл. 107°	4,7-дипропилдецин-5-диол-4,7, т. пл. 119,5°
1	КОН ч. д. а.	0,001	1,5	3,0	0
2	КОН техн.	0,107	40	50	65
3	Сплав КОН ч. д. а. с Fe	0,04	—	45	—
4	То же	0,07	40	45	—
5	"	0,10	40	49	—
6	"	0,75	30	35	—
7	"	2,80	25	30	—
8	"	14,0	0	0	—

2,2,7,7-тетраметил-3,6-дитретичнобутилоктин-4-диол-3,6. Сначала были сделаны попытки синтезировать этот, никем еще не получавшийся ацетиленовый гликоль по реакции Фаворского. Однако реакция и в эфире в условиях Бабаян и без растворителя при температурах 90—95° и даже 120—125° приводила лишь к небольшому выходу смолистых продуктов со следами кристаллического вещества. Ничтожно малым был также и выход ацетиленового спирта, показанного качественно реакцией с AgNO₃. Тогда, предположив, что протеканию реакции Фаворского в данном случае мешают высокие пространственные трудности гексаметилацетона, преодолеть которые КОН не в состоянии, мы обратились к синтезу желаемого гликоля по реакции Иоцича.

Комплекс Иоцича был приготовлен из 2 мол. Mg и бромистого этила. Затем к нему было добавлено 2 г Si₂Cl₂ и медленно по каплям было прилито 30 г гексаметилацетона (с т. кип. 150,5—152,5° при 744 мм и n_D^{20} 1,4180), растворенного в эфире. На следующий день эфир был отогнан, а комплекс нагрет на водяной бане в течение 5 час. По разложению комплекса разгонка продуктов реакции проводилась в вакууме. Отогнано очень небольшое количество не вошедшего в реакцию кетона. Затем в количестве 15,1 г был отогнан третичный ацетиленовый спирт 3,3-дитретичнобутилпропин-1-ол-3 с т. кип. 97—98° при 35 мм (n_D^{20} 1,4583, d_4^{20} 0,8852), дававший обильный осадок с AgNO₃. (Следует отметить, что в случае

менее пространственно трудных кетонов по данной реакции образуется лишь гликоль.) Наконец, последней фракцией явился ацетиленгликоль, выделенный в количестве 5,1 г. Он имел т. кип. 140—145° при 3 мм и застывал в кристаллы с т. пл. 93,5—94°.

Найдено %: С 77,30; Н 11,80
C₂₀H₃₈O₂. Вычислено %: С 77,35; Н 12,33

Поступило
10 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 37, 643 (1905). ² А. Е. Фаворский, Авт. свид. № 34017, 1933. ³ А. Т. Бабаян, Б. Акопян, Р. Гули-Кевкьян, ЖОХ, 9, 163 (1939); 10, 1177 (1940). ⁴ А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, ДАН, 68, № 1 (1949). ⁵ И. М. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ДАН, 89, № 5, 861 (1953). ⁶ J. Pearl, D. Beyer, Ind. Eng. Chem., 44, No. 12, 2893 (1952).