

УДК 541.124+547.284+547.314.2

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО*

Р. С. ВАРТАНЯН

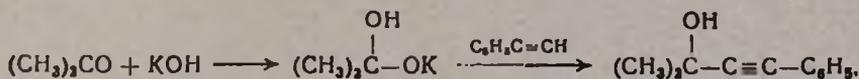
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Предложен новый механизм реакции Фаворского, согласно которому реакция протекает через образование шестичленного комплекса хелатного типа.

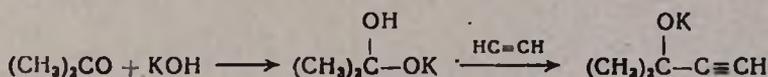
Библ. ссылок 18.

Механизм реакции конденсации ацетилен и его монозамещенных производных с карбонилсодержащими соединениями в присутствии щелочных агентов являлся предметом многочисленных исследований на протяжении нескольких десятков лет. Однако в настоящее время еще нет единой точки зрения на этот вопрос.

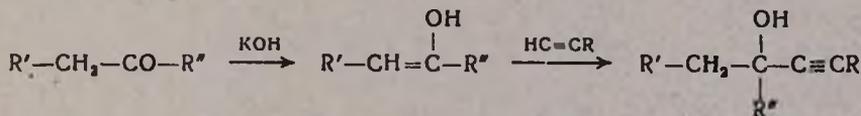
В первом же сообщении Фаворский предложил механизм открытой им реакции [1]:



который позднее незначительно изменил [2]:



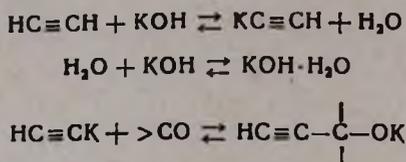
В 1938 г. после безуспешной попытки сконденсировать ди-трет-бутил-кетон с винил- и изопропенилацетиленом Назаров предположил, что в реакцию могут вступить лишь кетоны, способные к енолизации, и предложил соответствующий механизм, включающий промежуточное образование енольной формы кетона [3]:



Однако, вкоре были получены ацетиленовые гликоли из бензофенона, который не может енолизироваться [4]. Было показано также, что енолизация препятствует реакции в данных условиях [5,6]. Появился ряд работ, в которых указывалось на взаимодействие между ацетиленом и суспензией едкого кали в эфире. В 1948 г. Бергман предложил металл-

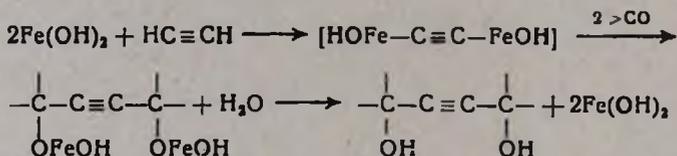
* Печатается в порядке обсуждения.

органический механизм реакции Фаворского [7]. Работа, подтверждающая механизм, предложенный Бергманом, была опубликована Коротковым и Парфеновой [8], которые предложили следующую последовательность взаимодействий:

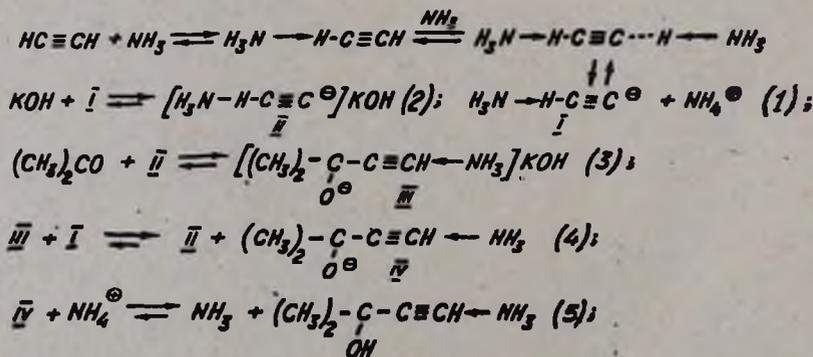


Равновесие в первой стадии смещено вправо, так как вода связывается избытком едкого кали, который фактически при этом выводится из реакции. К этому выводу авторы пришли на том основании, что им не удавалось получить диметилэтинилкарбинол с выходом, превышающим количество, рассчитанное на 50%, взятого для реакции едкого кали. Утверждение авторов о том, что реагировать способна лишь половина взятого едкого кали, оказалось неверным. Как показал еще Назаров [3], количество образующегося спирта может в 1,5 раза превышать число молей едкого кали, введенных в реакцию.

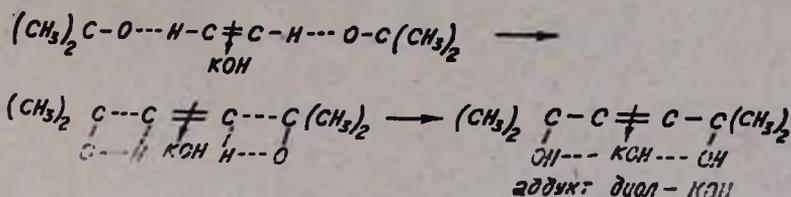
В одной из работ [9] предлагается механизм, в котором главная роль отводится содержащимся в едком кали соединениям двухвалентного железа.



В 1965 г. Тедеша предложил другой механизм реакции [10], с учетом взаимодействия растворителя (в описанном случае аммиака):



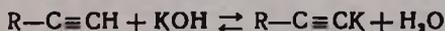
Получение диолов по Тедеша происходит не через промежуточное образование карбинолов, а представляет собой самостоятельную реакцию.



На основании изучения литературных данных, а также результатов наших исследований нами предлагается на обсуждение новый, возможный механизм реакции Фаворского.

Механизм, предложенный самим Фаворским, не был признан удовлетворительным рядом авторов [8,10]. Свидетельства против предложения Фаворского были приведены в работах [10,11], в которых было показано, что ни продукты присоединения едкого кали к карбонильным соединениям, ни хотя бы аддукты указанных веществ в ходе реакции не образуются. Механизм, предложенный Назаровым [3], также оказался неудовлетворительным, так как было показано, что в реакцию могут вступать кетоны, которые не енолизируются [4], и что количество енолята, выделенного из кетона, не соответствует наблюдаемой скорости реакции, в предположении, что реакция протекает через образование енола [12,13].

Нами был переосмотрен механизм, предложенный Бергманом—Коротковым—Парфеновой [7,8]. Как известно, первой стадией реакции авторы считают образование ацетиленида калия:



В качестве доказательства образования ацетиленида авторами приводятся следующие факты. Растворимость ацетилена в эфире сильно повышается в присутствии едкого кали, а в системе эфир—KOH повышается также при повышении температуры, что явно свидетельствует не о простом сорбционном процессе, при котором должна была наблюдаться обратная зависимость. Другие факты, которые авторы приводят в доказательство своего механизма, описаны в работе Гвердцителя и Микадзе [14], в которой насыщенное ацетиленом при высоких температурах сухое едкое кали вводилось во взаимодействие с кетоном в одном случае, и непосредственно разлагалось водой во втором. После гидролиза в первом случае выделялся гликоль, а во втором получался обратно ацетилен.

Кроме этого, в доказательство ацетиленидного механизма приводится тот факт, что при пропускании в суспензию эфир—KOH, насыщенную ацетиленом, углекислого газа, кроме поташа выделялись калиевые соли пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот. Однако ацетиленид калия ни в одной из работ выделен не был.

Для получения ацетиленидов металлов существуют несколько методов [15].

Метод получения ацетиленидов металлов пропусканием ацетилена в суспензию эфир—KOH в настоящее время не известен. В опубликованной в 1965 г. работе Тедеша [10] показано отсутствие ацетиленидка калия в условиях реакции. Автором был описан и изучен ряд комплексов гидроксидной металлов с ацетиленом, полученных им в условиях реакции,

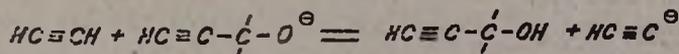
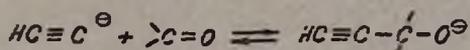
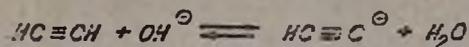
а также аналогичных комплексов с метилбутин-2-олом. Эти комплексы представляют собой устойчивые во времени гидроокиси щелочного металла и ацетиленовой компоненты состава 1:1. Комплекс, полученный в условиях реакции из ацетилена и гидроокиси калия, и заведомо известный образец ацетиленида калия, нагревались в аналогичных условиях в течение нескольких часов при высоких температурах. Из комплекса при этом был выделен практически весь ацетилен, в то время как ацетиленид калия остался без изменения.

ИК спектры комплексов указывают, что в комплексообразовании участвуют как тройная связь ацетилена, так и C—N связь, а в случае комплексов метилбутин-2-ола в комплексообразовании участвует также O—N связь, что говорит о несколько иной структуре карбинольного комплекса. Было указано, что комплекс метилбутин-2-ола с гидроокисью калия может служить хорошим конденсирующим средством для получения тетраметилбутиндиола.

В работе [13] было показано, что этинилирование ацетиленидом калия приводит к значительно худшим результатам, чем по Фаворскому. Было испробовано этинилирование в присутствии гидроокисей других щелочных металлов. Выяснено, что результаты реакции зависят от способности к комплексообразованию в данных условиях гидроокисей щелочных металлов с ацетиленовой компонентой. Наихудший выход целевого продукта получается с гидроокисью лития, ввиду его крайне малой способности к комплексообразованию в условиях эксперимента. Обратная закономерность наблюдается при использовании ацетиленидов щелочных металлов. Наилучшим этинилирующим средством является ацетиленид лития.

Как известно, влага, присутствующая в гидроокиси калия, значительно снижает выход при этинилировании по Фаворскому. Как показал Кадио [16], присутствие влаги в КОН снижает выход целевого продукта при конденсации бензофенона с ацетиленом с 90 до 37%. Таким образом, выделяемая в результате образования ацетиленида вода при достижении определенного ее процентного содержания в системе, стала бы большой помехой в достижении удовлетворительных выходов реакции без применения большого количества гидроокиси калия, в то время как известно, что при избытке едкого кали в 0,1—0,2 моля реакция протекает удовлетворительно. Кроме того, по окончании реакции всегда проводится гидролиз образовавшегося продукта, обычно эквимолярного количеству примененного едкого кали, воды или разбавленной кислоты. Очевидно, что присутствие такого количества воды в системе гидролизует продукт без внешнего вмешательства. Это наблюдение дает основание предположить, что вода в ходе реакции не выделяется, что образования ацетиленида не происходит или же происходит в незначительной степени.

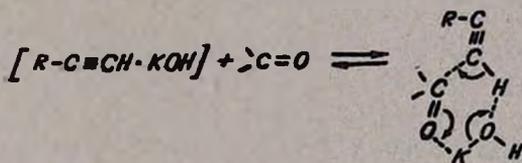
Четвертым альтернативным механизмом является классический вариант катализируемого основаниями присоединения к карбонильным соединениям:



В подобного рода реакциях основалис, применяемое для перевода псевдокислоты в анион, как правило, употребляется в каталитических количествах. Кроме того, оно бывает слабее, чем анион псевдокислоты. Однако ни среда, ни само основание, ни его количество и специфичность, ни применяемый набор растворителей не соответствуют классическим условиям, в которых проводятся подобные реакции альдольного типа. Механизм, предложенный Тедеши и включающий участие растворителя в образовании промежуточных продуктов, возможно и приемлем в определенных пределах для случая аммиака, однако большинство других, в основном применяемых растворителей, не обладающих свойствами аммиака, отлично проводят реакцию. Кроме того, различные механизмы для однотипных реакций образования карбинола и гликоля не отвечают наблюдаемым фактам, хотя бы рассмотренным в работе [17]. Таким образом, ни один из предложенных механизмов не описывает полную картину явлений, происходящих в ходе реакции.

В последние годы широко распространилось мнение, что большинство реакций с карбонильными соединениями протекает с образованием хелатного шестичленного переходного состояния [18]. Известно также, что к круговому переносу электронов способны как π -электронная пара $\text{C}=\text{O}$ связи, так и σ -электронные пары $\text{C}-\text{N}$ и $\text{O}-\text{M}$ связей.

Изложенные выше обстоятельства привели нас к мысли о возможности протекания реакции Фаворского через образование шестичленного псевдохелатного комплекса. Предполагаемый нами механизм представляется следующим:



Шестичленный комплекс сравнительно беден энергией вследствие значительной делокализации электронов. Экзотермичность образования комплекса едкого кали с ацетиленовым соединением, равно как и шестичленного комплекса, говорит в пользу нашего предположения. Таким образом, доведение реакции до конца заключается в полном связывании исходных соединений в подобные комплексы, в результате чего вода в реакционную среду не выделяется и в результате вызываемого гидролиза и обводнения еще непрореагировавшей части едкого кали не препятствует дальнейшему протеканию реакции. Специфичность гидроокиси калия, по-видимому, нужно объяснить ее особой способностью к комплексообразованию с ацетиленовыми соединениями, чем не обладают в той же мере другие щелочные металлы в виде их гидроокисей.

Предложенный механизм приемлем как для прямой, так и для обратной реакции Фаворского и показывает, что реакция может быть подчинена *принципу микроскопической обратимости*, т. е., как в прямой, так и в обратной реакциях возможно образование одного и того же промежуточного продукта. Подобное предположение объясняет как обратимость реакции, так и явление диспропорционирования.

В ряде работ, в частности в [17], указано на явление диспропорционирования при реакциях конденсации ацетиленовых карбинолов с кетонами. Так, при конденсации диметилэтинилкарбинола с бензофеноном в продуктах реакции обнаружено 3 гликоля: тетраметил-, тетрафенил- и, в преобладающем количестве, диметилдифенилбутиндиолы. Исследования показали, что разложение ацетиленовых спиртов и гликолей происходит лишь после образования соответствующих алкоголятов, а также, что по легкости разложения ацетиленовые спирты и гликоли располагаются в ряд, обратный легкости их синтеза.

Мы предполагаем, что как в реакциях разложения, так и диспропорционирования, первоначально образуются комплексы, аналогичные вышеописанному, а далее, вследствие обратимости реакции, комплекс либо частично разлагается на исходные: карбонильный компонент и комплекс ацетилен-КОН, создавая возможность этинилирования другого присутствующего в системе карбонильного соединения, либо вследствие неблагоприятных энтропийных условий, создаваемых искусственно, необратимо разлагается на исходные соединения.

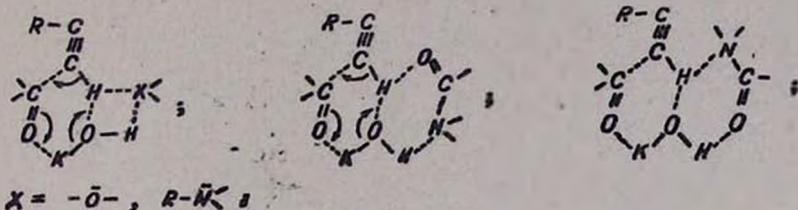
При сравнительно низких температурах, т. е. при благоприятных энтропийных условиях, идет реакция синтеза—образование и стабилизация шестичленного псевдохелата, а при высоких—его разложение на исходные компоненты омеси, с выделением либо алкоголята, либо комплекса ацетилен-КОН, который при 70—80° уже распадается на ацетилен и гидроксид калия.

Рассмотрение стерических факторов показывает, что на исход реакции будут влиять строение как кетонной, так и ацетиленовой компоненты. Причем строение карбонильной компоненты должно играть доминирующую роль. Известно, что циклопентаном не удалось сконденсировать гексаметилацетон с ацетиленом [3] (при нормальном давлении). Нам кажется, что не только большая стабильность кетоформы пятичленного цикла, но и препятствия пространственного характера, могут иметь место при образовании шестичленного комплекса. Как и следовало ожидать, объемистые фенильные группы в кетонах не представляют больших стерических препятствий для протекания реакции вследствие их копланарного расположения в плоскости $C=O$ группы, если принять образование шестичленного псевдохелата.

Немалое значение имеют также заместители в ацетиленовой компоненте. Значительная легкость взаимодействия винилацетиленовых соединений также хорошо согласуется как с их химической активностью, так и конформацией этих соединений, которая позволяет им с легкостью участвовать в комплексообразовании.

Необходимость присутствия соединений двухвалентного железа возможно связана с некоторой способностью сокатализировать реакцию.

Растворители в реакции очевидно не влияют непосредственно на механизм образования хелата. Это следует из того факта, что для реакции можно применять самый широкий набор растворителей, равно как и проводить ее в отсутствие растворителя. Основная роль растворителя заключается, по-видимому, в его способности растворять ацетилен, создавая его большую концентрацию в системе. Но немаловажным фактом является его способность стабилизировать шестичленный комплекс, представляя возможность еще большей делокализации его электронной системы. Нам кажется, что возможны многочисленные пути стабилизации шестичленного псевдохелата одним из следующих способов, которые не являются единственно возможными, а указывают лишь на тип взаимодействия растворителя с комплексом.



Из изложенного выше следует, что: а) специфичность КОН как катализатора в реакции Фаворского заключается в его явной тенденции к образованию комплексов с ацетиленовыми соединениями; б) доведение реакции до конца связано с полным связыванием карбонильных соединений в соответствующие псевдохелаты без выделения воды, чем и объясняется требование большого против стехиометрического количества гидроокиси калия; в) реакция происходит в соответствии с принципом микроскопической обратимости; г) роль растворителя заключается в способности лучше растворять ацетилен, создавать его большую концентрацию, а также, по-видимому, в стабилизации промежуточного продукта реакции; д) ожидаемые спирт или гликоль можно выделить после полного разложения комплексного продукта реакции водой или разбавленной кислотой, т. е. указанный комплекс не есть просто переходное состояние, а является довольно стабильным долгоживущим образованием.

ՅԱՎՈՐՄԱՆ ԻՆՎԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Բ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա. Վ. Փ. Ն. Փ. Ն. Վ.

Առաջարկվում է Ֆավորսկու ռեակցիայի նոր մեխանիզմ, ըստ որի ռեակցիան ընթանում է ացետիլենային միացութային, կարբոնիլային, կարբոնիլ խմբի և կալիումի հիդրօքսիդի միջև առաջացած վիցանդամանի կեղծխելատային տիպի կոմպլեքսի միջանկյալ գոյացմամբ:

ON THE MECHANISM OF FAVORSKY REACTION

R. S. VARTANIAN

A new mechanism of Favorsky reaction is proposed, according to which the reaction occurs via six membered complex of chelate type.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, Скосаревский, ЖРФХО, 32, 652 (1900).
2. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 181.
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.
4. А. Т. Бабян, ЖОХ, 10, 1177 (1940).
5. Н. А. Герштейн, ЖОХ, 12, 124 (1942).
6. J. Gantler, M. Miosque. *Cl. Lafontaine*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 1117.
7. E. D. Bergman, „The Chemistry of the Acetylenic Compounds“, New York, 1948, p. 50.
8. А. А. Коротков, Г. А. Парфенова, «Исследования в области синтетического каучука», Тр. ВНИСК, М—Л., 1951, 69.
9. А. Д. Петров, А. К. Михайлова, Е. В. Митрофанова, ДАН СССР, 91, 857 (1953).
10. H. J. Tedeschi, J. Org. Chem., 30, 3045 (1965).
11. A. W. Johnson, „The chemistry of the Acetylenic Compounds, vol. 1, The Acetylenic Alcohols, London, 1946.
12. J. Shachaf, J. J. Bagnell, J. Org. Chem., 27, 1948 (1962).
13. R. J. Tedeschi, A. W. Gasse, G. S. Clark, R. W. Huckel, S. M. Kindley, J. P. Russel, J. Org. Chem., 28, 1740 (1963).
14. И. Н. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ДАН СССР, 89, 861 (1953).
15. П. Посон, Химия металлоорганических соединений, гл. 2, Изд. «Мир», М., 1970.
16. И. Л. Котляровский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакция ацетиленовых соединений; И. Л. Котляровский, Реакция Фаворского, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967.
17. А. И. Захарова, ЖОХ, 11, 1246 (1941).
18. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, гл. 6, Изд. «Мир», М., 1965.