

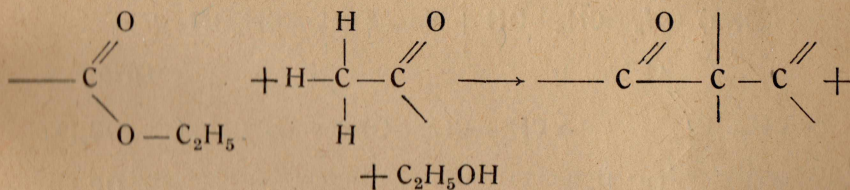
## МЕХАНІЗМ СИНТЕЗУ АЦЕТОАЦЕТАТНОГО ЕФІРУ У ПОРІВНЯННІ З АНАЛОГІЧНИМИ КОНДЕНСАЦІЯМИ

Ацетоацетатний ефір вперше було добуто в 1863 році Гейтером діянням металічного натрію на етил-ацетат.

Тепер цей синтез і багато інших проводяться не тільки діянням натрію, а й натрій-етилатом і натрій-амідом.

Після роботи Гейтера цей метод було використано для різних конденсацій складних ефірів з речовинами, що мають у молекулі карбонільну, нітрильну групу, азометинову і нітрогрупу. Істотною умовою конденсації є те, що в альфа-положенні до означених груп повинна бути метильна або метиленова група.

Таких конденсацій складних ефірів є велика кількість: етил-ацетат, пропіанатний, бутиратний ефіри конденсуються, утворюючи сполуки, які складаються з лишків двох молекул ефіру. Добуті сполуки утворюються заміщенням водню у метильній або метиленовій групі зв'язаної карбонільної однієї молекули на ацильні групи, які є лишком другої молекули. Схему цього можна зобразити так:



Крім зазначених конденсацій, які прийнято називати конденсаціями „на себе“, є ще багато інших, що дають продукти з лишків двох молекул, наприклад, бензойний ефір з ацетатним ефіром дає бензоілацетатний ефір, форміатний ефір з фенол-ацетатним ефіром дає форміл-фенол-ацетатний ефір, з янтарним ефіром форміатний ефір дає форміл-янтарний ефір, оксалатний ефір з ацетатним ефіром дає етоксаліл-ацетатний ефір.

Ефіри конденсуються так само з речовинами, які не є ефірами, але мають карбонільну чи нітрильну групу і в альфа-положенні метильну і метиленову групу. Прикладом таких конденсацій є: конденсація ацетону з етил-ацетатом в ацетил-аце-



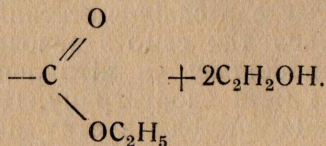
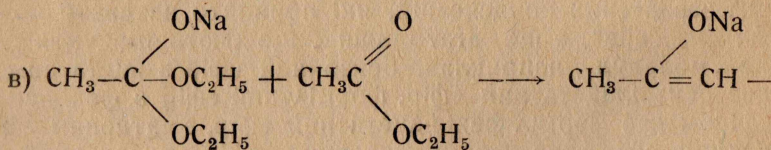
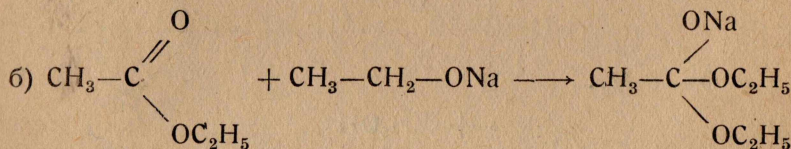
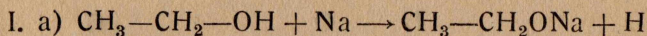
тон, ацетону з форміатним ефіром у форміл-ацетон, ацетону з бензойним ефіром у бензоіл-ацетон. Конденсація етил-ацетату з ацетонітрилом у ацето-нітрилацетоацетатну кислоту, пропіонітрил конденсується з форміатним ефіром в альфа-форміл-пропіонітрил.

Тепер є багато прикладів конденсації, які мають вищезазначену схему. Ці конденсації привели до добування значної кількості речовин, що в багатьох випадках мають практичне застосування.

Але якщо експериментальна частина дала велику кількість матеріалу, то його теоретичне освоєння і наукова класифікація не мали такого успіху. Розуміння природи перетворень, які проходять під час конденсацій, дасть можливість точніше керувати цим процесом, домогтися дальших практичних і теоретичних досягнень у цій важливій галузі органічної хімії.

Зрозуміти процес конденсації і керувати ним можна, тільки правильно розв'язавши це питання в розрізі структурної теорії, яка має велике значення в органічній хімії, взявши до уваги всі процеси, що відбуваються при конденсації, і всебічно прослідивши їх. Ця потреба виникає у кожного дослідника. Ось чому із часів першої праці Гейтера питання про механізм складноєфірних конденсацій так жваво цікавило і цікавить хіміків.

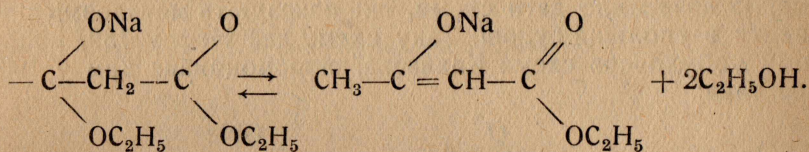
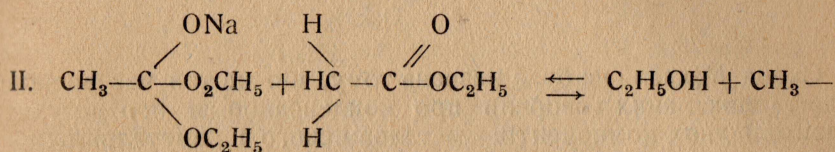
Для пояснення механізму складноєфірних конденсацій було запропоновано багато суперечливих схем: Гейтером у 1863 році, Фракландом і Дюппе в 1867 році, Оппенгеймом і Прехтом у 1876 р., А. Байером у 1885 і Вісліценусом у 1898 р. Першою обгрунтованою схемою була схема, запропонована у 1887 р. Клайзеном. Ця схема вживається багатьма і досі. Її етапи такі





Клайзен спирається на потребу присутності в ацетатному ефірі слідів спирту, щоб могла утворитися невелика кількість алкоголяту. Присутність великих кількостей спирту необов'язкова, бо спирт, як це видно із схеми, виділяється в процесі реакції.

Істотною основою схеми Клайзена було те, що спостерігалася неможливість конденсації „на себе“ таких ефірів, які мають в альфа-положенні два водні, заміщених на алкіли, бо в схемі Клайзена виділяються дві молекули етилового спирту. За останні часи Хаузеру і Ренфрову вдалося в 1937 р. конденсувати ізобутиратний ефір у альфаізобутирилбутиратний ефір. Ця конденсація була здійснена застосуванням як конденсуючого фактора трифеніл-метан натрію, та й раніше, а саме в 1900 р., Дікман показав, що конденсація альфа-двоалкіл заміщених вуглецевих атомів можлива, бо, прийнявши будову конденсуючих компонентів за Клайзеном, Дікман висловив припущення, що конденсація відбувається при відщепленні і одної молекули спирту. Схема Дікмана така:



Введенням позначення рівноваги у свою схему Дікман пояснював нездатність ізобутиратного ефіру конденсуватися „на себе“, прийнявши в основу міркування енергетичного порядку, спираючись на експериментальні дані про кількісний вихід продуктів конденсації, які говорять про те, що ацетоацетатний ефір дає більший вихід, ніж альфа-пропіоніл-пропіоновий, як такий, що має менше „кислотних властивостей“, і альфа-ізобутирил-ізобутиратний, який має мінімум цих властивостей, зовсім не утворюється.

Під „кислотними властивостями“ розуміють властивості атомів водню метильної або метилевої групи, що перебувають в альфа-положенні. Ці ж закономірності підтверджуються працями Бекхема (1934 р.).



В 1888 році Міхаель дав схему складнофірних конденсацій, що має в своїй основі ущільнення альдольного типу. Вона така:

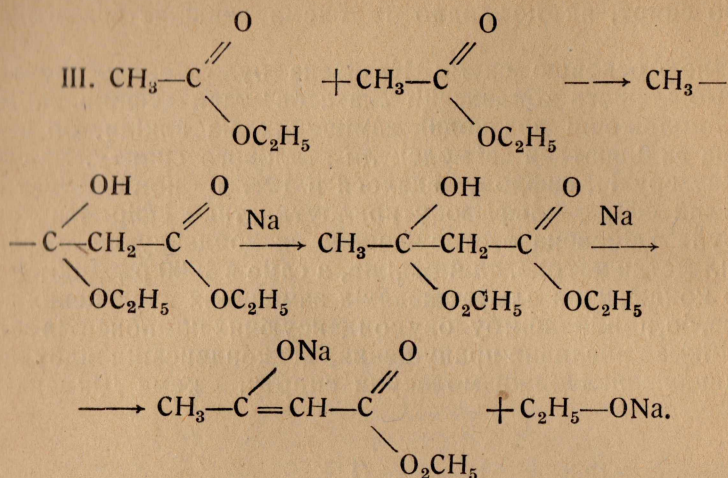
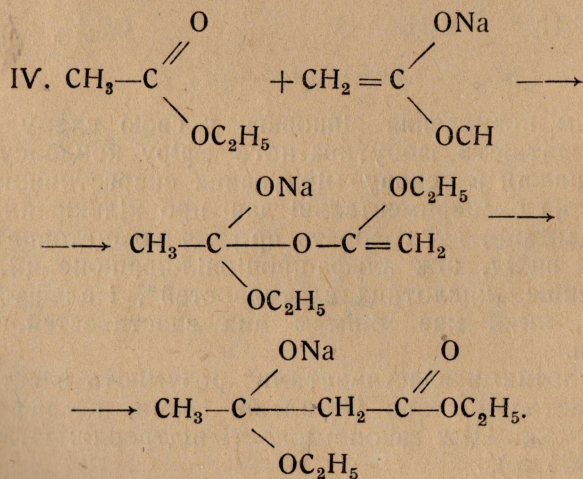
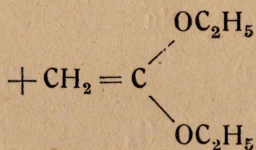
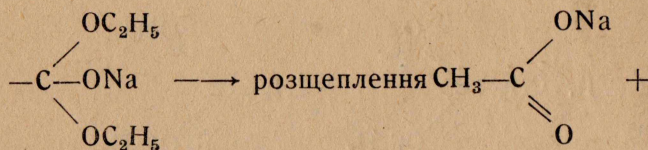
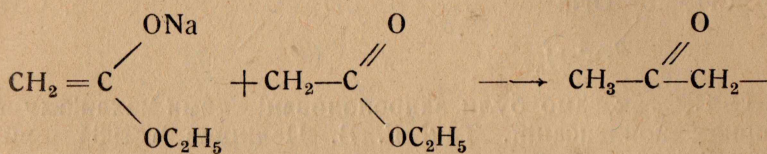
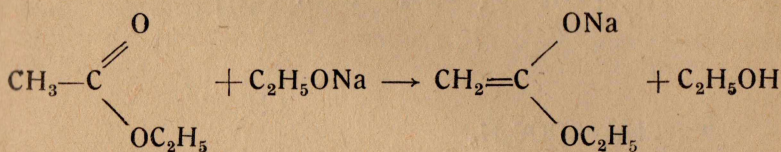
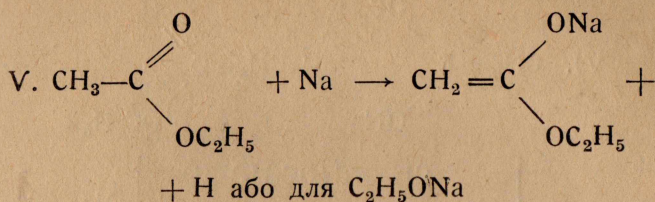


Схема Міхаеля не була визнана тому, що на той час висновки з дослідних даних говорили про конденсацію як про результат взаємодії двох компонентів—металовмісного і неметаловмісного. До цього додавалося ще те, що уявлення про кетоенольну таутомерію дозволило дати схеми, які показують металовмісні компоненти в енольній будові. Таку схему дав Неф у 1897 році. На цьому побудована схема Клайзена, запропонована ним у 1905 р. Вона така:





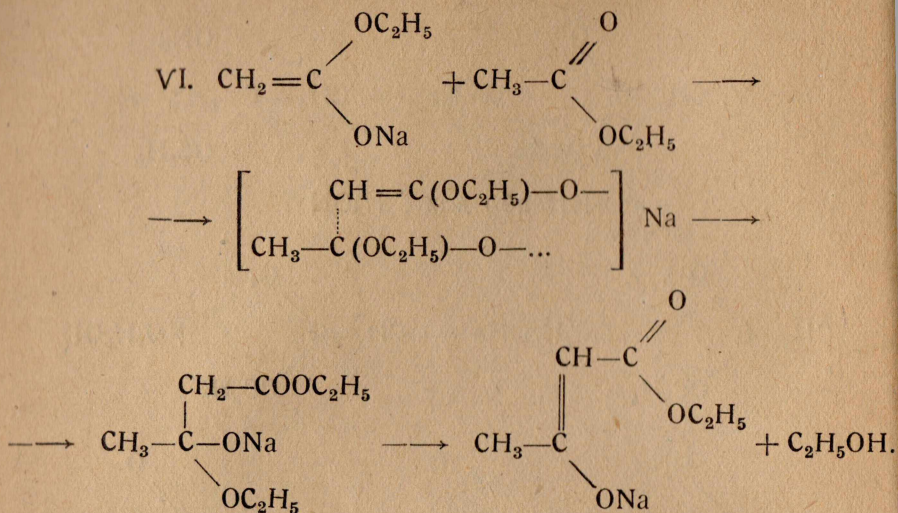
Так само, виходячи з кетенольної таутомерії, Шейблер у 1926 р. дав таку схему:



Свою схему Шейблер висунув тому, що йому вдалося виявити побічні продукти реакції натрій-ацетату і кетенацеталу. Появу цих продуктів Шейблер пояснив, як результат розщеплення продуктів конденсації. За Г. В. Челінцевим „схема Шейблера має ту перевагу у порівнянні із схемою Клайзена, Дікмана і Нефа, що в ній правильно були відбиті ролі металовмісного компонента (того, що втрачає водневий атом) і неметаловмісного компонента (того, що втрачає алкоксил) в утворенні продукту конденсації“. Далі Шейблер запропонував ще одну схему на



підставі поняття „пухкого молекулярного об'єднання“, як про-  
міжного. Вона має такий вигляд:



В СРСР так само були запропоновані схеми механізму скла-  
доефірних конденсацій. Так, Г. В. Челінцев в 1934 році дав  
таку схему:

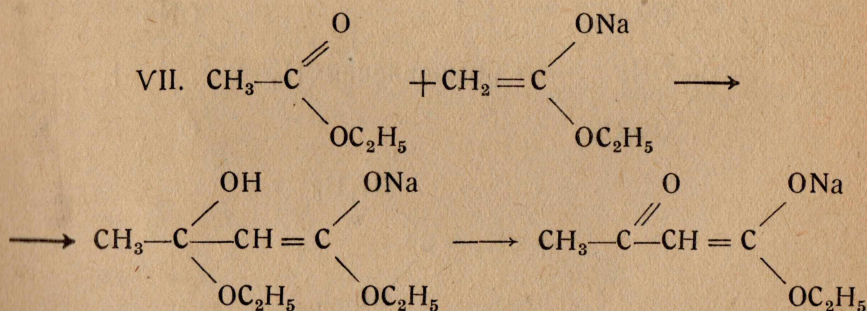


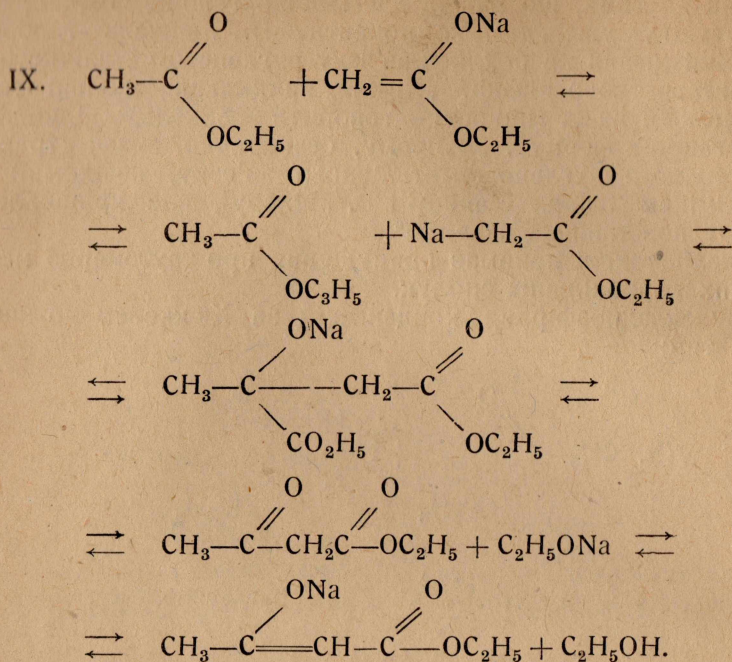
Схема Г. В. Челінцева, за заявою автора, „мала ряд пере-  
ваг: 1) вона узагальнювала механізм складноефірних конденсацій  
інших карбонільних сполук (у тих же умовах); 2) була засно-  
вана на добре відомій реакції альдольних ушільнень; 3) пра-  
вильно врахувала роль і металовмісного і неметаловмісного  
компоненту в утворенні конденсованої молекули; 4) відповідала  
нездатності альфадвозаміщених ефірів служити другим компо-  
нентом конденсації, що вважалося в той час незаперечним фак-  
том; 5) добре застосовувалася для зображення всіх відомих  
випадків складноефірних конденсацій“.







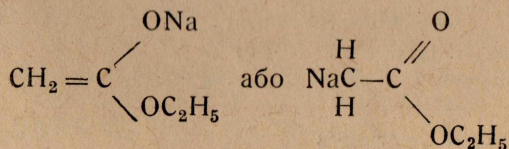
і дає засновану на цьому нову схему складноєфірної конденсації:



Наведені приклади схем механізму складноєфірних конденсацій не вичерпують всієї їх кількості. Тут взяті основні їх типи; всі наведені схеми мають одну істотну хибу—жодну з них не можна вважати цілком доведеною.

Аргументи, що наводить кожний автор на користь тієї чи іншої схеми, не охоплюють повністю всього синтезу і не можуть відповісти на всі виникаючі питання при розгляді кожної схеми окремо.

Підсумування експериментальних даних, добутих кожним автором окремо, так само не дало права спинитися на жодній із схем. Така робота проведена Г. В. Челінцевим (8). Розглянувши кожну схему окремо, а потім підсумувавши всі дані, він все ж міг тільки сказати про допущення таутомерії металовмісних проміжних сполук, будова яких остаточно не з'ясована. Зокрема для складних єфірних конденсацій ним прийнято:





І справді, розглянемо схеми в порядку їх наведення. Схема Клайзена заснована на тому, що реакція йде з алкоголятом, а потім добута сполука реагує з другою молекулою ефіру, але причини виділення двох молекул спирту не пояснені цілком. Швидше можна чекати виділення алкоголяту назад, бо похідні ортокислот є сполуками, які легко обмиляються кислотами, а вва-

О

жати групу  $\text{CN}_3$  сполучену з  $\text{C}=\text{O}-\text{OS}_2\text{H}_5$ , як кислотну, здатну до обмилення таких сполук, очевидно, важко.

Схема друга—Дікмана—мало чим відрізняється від схеми першої. Схема третя—Міхаеля,—заснована на ущільненні альдольного типу, зовсім не дає можливості зрозуміти роль натрію. У схемі четвертій—Клайзена—багато явищ не можна пояснити, виходячи з кетоеольної таутомерії, на яку вона спирається.

Схема п'ята—Шейблера—мало переконлива тим, що хоч і допущена енольна форма металовмісного компоненту, то все ж мало переконливе приєднання ненасиченого вуглецевого зв'язку другої молекули етилацетату. Шоста схема, наведена так само Шейблером, не може бути прийнята. Схема сьома—Г. В. Челінцева—найширше узагальнювала всі дані, помічені при складно-ефірних конденсаціях, а також інших однотипових конденсацій. Схема восьма—за Хюккелем—і дев'ята—Челінцева—будуються зовсім на іншій основі, а саме: в основі їх лежить поняття про металорганічні сполуки, що проявляють таутомерію. Це допущення веде до спрощення механізму не тільки складно-ефірної, а й інших конденсацій, що проводиться діянням натрію, його алкоголяту або натрій-аміду. Але це спрощення так само не дає хімікам повної картини перетворень, що відбуваються при конденсації означеними факторами. Хюккель у своїй книзі „Теоретичні основи органічної хімії“, говорячи про кетоеольну таутомерію, твердить, що остаточне розв'язання питання як відбувається реакція, можливе тільки фізичним шляхом, а хімічний шлях може лише посунути його ближче до розв'язання.

Про важливість такого висновку не доводиться сперечатися, але треба додати, що остаточне розв'язання будьякого питання про складні перетворення, та й про прості, можливе тільки тоді, коли відомий весь фізико-хімічний хід перетворення.

У питанні про складно-ефірні конденсації, а також у питанні синтезу ацетоацетатного ефіру ми маємо основні вузлові пункти, що потребують свого розв'язання. Без розв'язання цих питань не можна говорити про складання тієї чи іншої схеми. Важливість розв'язання цих питань полягає в тому, що сам процес складний, в ньому беруть участь кілька компонентів. Їх ролі різні. Із складних компонентів утворюються проміжні сполуки, які важко визначити, і т. д.



Веручись за розв'язання завдання про механізм конденсації, слід поставити перед собою такі головні питання:

1) Як саме приєднується натрій чи алкогольят, коли вони є конденсуючими факторами?

2) Як бере участь у цьому приєднанні кожна з молекул, які своїми лишками становлять продукт конденсації?

3) При яких умовах з одними і тими компонентами процес відбувається у тому чи іншому напрямі?

4) Що саме сприяє тому чи іншому порушенню ходу реакції?

До розв'язання цих питань можна підійти по-різному, застосовуючи хімічні й фізичні методи дослідження. Але результати цих досліджень доведеться все ж викладати, виходячи з структурної теорії та вносячи в неї доповнення і зміни на основі добутих експериментом даних.

Поставивши перед собою завдання—вивчити синтез ацетоацетатного ефіру як приклад „несиметричної“ конденсації, як приклад конденсації речовин з карбонільними групами, як приклад складноефірних конденсацій, я почав вивчення синтезу із з'ясування залежності виходу ацетоацетатного ефіру від кількості спирту в етилацетаті. За основу мною була взята методика, вказана у „Практичних роботах з органічної хімії“ Л. Гатермана, Г. Віланд, стор. 192. Виготовлення реактивів і весь процес провадився за цією методикою, але був виготовлений абсолютний етиловий спирт, який вводився в різних кількостях, а саме:

1. Проведений синтез без спирту
2. Проведений синтез із спиртом 5%
3. „ „ „ „ 10%
4. „ „ „ „ 20%
5. „ „ „ „ 30%

Кількість етилацетату і натрію взято в усіх випадках: першого 200 г, другого—20 г.

Результати добуто такі:

- |               |                             |          |
|---------------|-----------------------------|----------|
| 1. Без спирту | вихід ацетоацетатного ефіру | 36,1 г.  |
| 2. 5%         | „ „ „ „                     | 33,5 г.  |
| 3. 10%        | „ „ „ „                     | 27,23 г. |
| 4. 20%        | „ „ „ „                     | 21,18 г. |
| 5. 30%        | „ „ „ „                     | 11,13 г. |

Якщо взяти за 100% вихід без спирту, то матимемо:

1. = 100%
2. = 92,6%
3. = 76,4%
4. = 58,9%
5. = 31%



Ці дані свідчать про те, що спирт дуже знижує вихід ацетоацетатного ефіру, але вони нічого не говорять про саму дію спирту: як у процесі реакції спирт може знизити вихід ацетоацетатного ефіру? Були поставлені кілька дослідів просто у пробірках, які дали змогу стежити за процесом реакції. Відношення компонентів були взяті ті самі.

При тривалому спостереженні за ходом самої реакції без нагріву (шість повторень) було помічено, що реакція з чистим ефіром відбувається значно повільніше, ніж при додаванні спирту, але триває вона не більше півгодини.

Потім в ефірі натрій продовжує реагувати, а в ефірі із спиртом реакція сповільнюється або зовсім припиняється, або ж натрій вкривається кіркою, яка не пропускає до нього навколишньої рідини.

При реакції натрію в чистому ефірі утворення кірки так само спостерігається, але в меншій кількості і не так густо обволащує натрій.

При спостереженні виділюваного осаду було помітно, що осад реакції в суміші спирту з ефіром відмінний від осаду в чистому ефірі.

Відміна була помічена як у кількісному (у чистому ефірі осад утворюється більше), так і в якісному відношенні (у чистому ефірі осад має іншу консистенцію і зразу осідає на дно). Ці спостереження дають змогу сказати, що, очевидно, склад осаду в обох реакціях не однаковий. Звідси був зроблений висновок, що ця відміна викликана присутністю спирту. Потрібно було розв'язати питання, що звідси впливало, — яка саме відміна у складі осаду в обох випадках реакції із спиртом і без нього?

Це питання було розв'язане так: осад було залишено на 7 годин у пробірках, в які було введено спирт. Осад мав біліший колір, ніж осад, де натрій реагував у середовищі чистого етилацетату. Разом з осадом там, де було додано спирту, утворилися кристали неоднорідної системи; там, де спирт не додавався, кристали не утворилися. Треба сказати, що кристали починають утворюватися і значно швидше, в деяких випадках помічено утворення кристалів при реакції спирт + ефір і через півтори-дві години. Кристали були добуті у великій кількості, а потім було проведено аналіз, результат якого показав, що це — кристали натрій-ацетату.

Натрій-ацетат було знайдено і виділено раніше також Шейблером з продуктів конденсації ацетатного ефіру.

Виділення натрій-ацетату показало, що натрій-ацетат, очевидно, міг утворитися тільки з етил-ацетату. Це — найприродніший шлях його утворення в цій реакції, при обміленні ефіру.

Причини обмілення ефіру мають також бути знайдені в цьому ж процесі. Сам спирт не може спричинити обмілення



ефіру, він може тільки прискорити його, як наприклад, при добуванні мила із жиру.

Треба було подумати про те, як знайти натрій-гідроксид, який міг обмилити ефір. Знову були поставлені досліди, і на цей раз в суміш ефіру із спиртом було введено кілька крупинок сушого фенол-фталеїну.

При спостереженні реакції виявилось, що натрій, реагуючи, забарвлюється в рожевий колір. Це забарвлювання є тільки коло натрію і далі не поширюється. Потім було відзначено, що утворюваний осад забарвлений тільки біля натрію і якщо від нього відходить, то забарвлення втрачає. Так триває доти, доки натрій не вкривається міцною кіркою і рожеве забарвлення зовсім зникає. Потім, якщо лишити його стояти на 6—7 годин, то з'являються кристали натрій-ацетату, ясно видимі на стінках, на осаді, а також на кірці, що вкриває натрій.

Крім кристалів, утворюється білий аморфний осад, який складається з натрій похідного ацетоацетатного ефіру і натрій-ацетату, який не кристалізувався, при чому його є значна кількість. Це засновано на тому, що при такому співвідношенні ефір + спирт ацетоацетатний ефір все ж утворюється, значить, повинно бути натрій похідне.

Крім того, були пророблені досліди розчинення натрій-ацетату в суміші етил-ацетату + спирт, добуто пластівчатий аморфний осад, який кристалізується лише через деякий час, і схожий на осад, коли реакція проходить при діянні натрію в суміші ефір + спирт. Висновки з цих експериментів такі:

1. Натрій, реагуючи, утворює NaOH, який зараз же йде на обмилення ефірних груп. Присутність натрій-гідроксиду (NaOH) встановлюється за реакцією з фенол-фталеїном.

2. Для утворення натрій-гідроксиду потрібна група OH і, крім цього, виділяється водень; отже в утворенні натрій-гідроксиду (NaOH) бере участь вода.

3. Вода повинна виділятися молекулами тих сполук, які беруть участь у конденсації.

Перше ніж перейти до побудови схеми на основі цих даних, треба було простежити реакцію в чистому ефірі, як вона проходить. Було взято звільнений від спирту ефір і в пробірку, куди налили по 6 см<sup>3</sup> етилацетату, було опущено близько 0,5 г свіжої довгої дротини натрію, а перед цим було додано фенол-фталеїну. Дослід показав, що реакція відбувається так само, але її швидкість менша. Натрій дає так само червоне забарвлення, що вказує на утворення гідроксиду натрію.

Осад, що з'являється під час реакції, легше відділяється від натрію і не так його щільно обволікає, колір осаду темніший, ніж при реакції спирт + ефір; при дальшому стоянні кристалів натрій-ацетату не було виявлено; самого осаду було більше.



Якщо провадити розчинення осаду в спирті після реакції з натрієм, то осад, добутий із суміші ефір + спирт, розчиняється легше і в більшій кількості, а потім у суміші спирт + ефір спостерігається виділення кристалів натрій-ацетату (при стоянні); при реакції в чистому ефірі кристали не виявлялися. Розчинення провадилось при нагріві до 50° С.

З цього можна зробити такі висновки:

1. Натрій, реагуючи, утворює натрій-гідроксид, про що свідчить реакція з фенол-фталеїном на поверхні натрію в обох випадках—ефір + спирт і просто ефір.

2. Виділення водню вказує на те, що натрій реагує з молекулою води.

3. Вода для реакції з металічним натрієм виділяється молекулами, які вступають в конденсацію. Це виходить із того, що водень виділяється і при реакції в чистому етил-ацетаті, забарвлення натрію при введенні фенол-фталеїну так само спостерігалось; значить, утворюється натрій-гідроксид.

4. Утворення кристалів натрій-ацетату в суміші етил-ацетат + спирт вказує на обмілення етил-ацетату за рахунок лугу, що утворюється спиртом, бо такого обмілення в чистому ефірі не спостерігається.

5. Утворюваний луг при реакції в чистому ефірі зв'язується в процесі конденсації і не може обміляти етил-ацетат. Для обмілення потрібний луг, утворюваний, крім молекул, що вступають у конденсацію. Очевидно, молекули, які стикаються з натрієм, виділяють воду, утворюючи луг, який у процесі конденсації зв'язується, і обмілення ефірного зв'язку не відбувається. При введенні спирту утворюється вільна кількість лугу, яка розчиняється в спирті, що обмілює ефір, і процес конденсації йде слабо, головним чином утворюється натрій-ацетат.

6. Різниця швидкості реакції чистого етил-ацетату і суміші ефір + спирт пояснюється тим, що спирт реагує з натрієм енергійніше, утворюючи алкогольат.

Ці висновки все ж були б неповними для побудови схеми механізму складноефірної конденсації, бо ця конденсація відбувається і при діянні натрій-етилату.

Виникла потреба провести реакції натрій-алкоголятом і зробити відповідні висновки. Було виготовлено натрій-етилат не сухий, а з деякою кількістю спирту, а саме—з тією кількістю, яка лишилася, коли натрій далі не реагував.

Реакція одного алкогольату на фенол-фталеїн була лужною, алкогольату було взято 2 г, а ефіру—6 г. Реакція відбулася при струшуванні миттю. Забарвлення фенол-фталеїну зникло, і утворилася кристалічна маса, яка складалася, переважно, з натрій-ацетату.

Був випробований сухий натрій-етилат (просушений в течії водню), який у реакції з етил-ацетатом не дав яскраво вияв-



лених кристалів натрій-ацетату: осад був схожий на осад, добутий при реакції натрію з чистим етил-ацетатом.

Це дало змогу зробити такий висновок: реакція конденсації з сухим алкоголятом аналогічна реакції натрію в чистому ефірі; реакція алкоголяту із спиртом аналогічна реакції натрію з ефіром + спирт, бо в обох випадках вона відбувається з утворенням натрій-ацетату. Отже, і в цьому випадку, як і при діянні натрію на суміш ефір + спирт, відбувається обмілення ефіру.

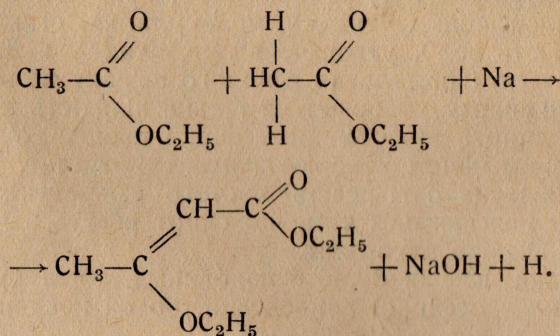
Ці експериментальні дані дали можливість приступити до побудування схеми механізму конденсації.

В конденсацію вступають дві молекули етил-ацетату, про що говорить склад молекул ацетоацетатного ефіру та його натрій похідного. Молекули етил-ацетату повинні виділяти воду для утворення натрій-гідроксиду.

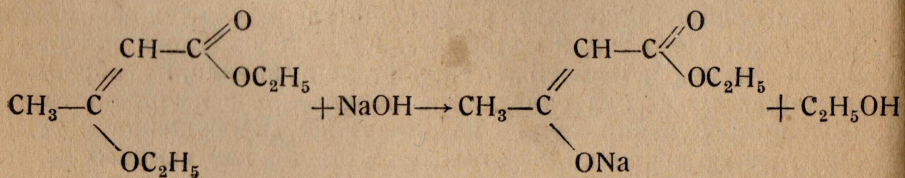
Натрій-гідроксид повинен бути зв'язаний і не обміляти ефірні групи до натрій-ацетату.

При конденсації виділяється спирт, про що свідчать дані вищенаведених авторів.

Ось ті головні пункти, які треба врахувати, приступаючи до побудування схеми механізму конденсації ацетоацетатного ефіру. Очевидно, що вода може виділятися з двох молекул етил-ацетату за рахунок кисню карбонільної групи і водню активної метильної групи. Отже, перший етап реакції буде такий:



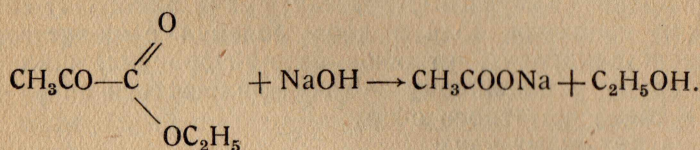
Потім добутий натрій-гідроксид обміляє ефірну групу, що лишається у подвійному зв'язку, який утворився при виділенні води, і далі утворюється натрій-ацетоацетатний ефір.





І друга ефірна група лишається необмиленою, бо немає для цього більше натрій-гідроксиду.

Якщо ж реакція відбувається в умовах, коли до етил-ацетату додано спирт, то до наведеної схеми треба додати ще просто реакцію обмілення вільним лугом молекул ефіру. І чим більше такого лугу, тим більше обмілення ефіру:



В умовах досліду з чистим ефіром утворений натрій-гідроксид не може провести обмілення другої ефірної групи, бо він йде на обмілення ефірної групи, що лишається біля ненасиченого зв'язку.

Так відбувається реакція при слабому нагріванні, а при сильному нагріванні і більшій кількості осаду, в реакції натрію з чистим ефіром, натрій-гідроксид не може весь піти на обмілення вказаної ефірної групи, що утворюється у першому етапі реакції і перебуває біля подвійного зв'язку. Тоді натрій-гідроксид, поширюється далі від сфери взаємодії натрію з ефіром. Це видно з того, що забарвлення від фенол-фталейну починає поширюватися і далі по всій масі осаду. Поширенню забарвлення, певно, сприяє спирт, що виділився в реакції і розчинює натрій-гідроксид.

Поки осаду небагато, забарвлення довго не затримується, при збільшенні ж кількості осаду забарвлення триває довший час, але все ж таки однаково зникає.

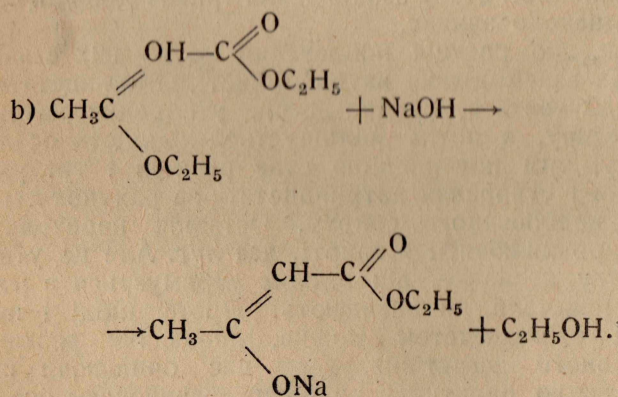
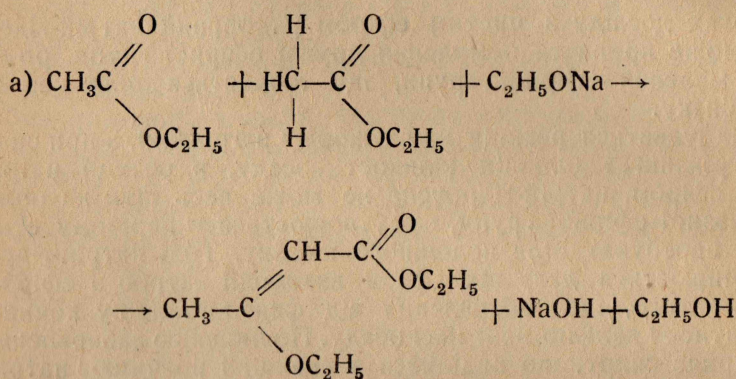
Звідси висновок, що реакція конденсації не на всіх етапах однакова: в умовах взаємодіяння натрію з чистим етил-ацетатом вона спочатку відбувається швидко в бік утворення натрій-ацетоацетатного ефіру, а потім збільшується кількість осаду; чим більше осаду, тим повільнішою стає реакція і тут уже можливе обмілення і утворення натрій-ацетату за рахунок лугу, що утворився з виділюваного спирту. Останній переходить в алкоголь, який, рочиняючись у спирті, дає луг. Але це утворення натрій-ацетату незначне, він цілком утримується в розчині спиртом, і кристали не випадають. Проте, іноді і при реакції з чистим етил-ацетатом можна, провадячи реакцію до кінця, до повного загустіння, весь час очищаючи поверхню натрію скляною паличкою, виявити розчиненням осаду в спирті натрій-ацетат у невеликій кількості.



Утворений осад утримує етил-ацетат у значній кількості і робить реакцію при великому загустінні неможливою. Ось чому розраховувати на вихід продуктів реакції на 100% з узятих молекул етил-ацетату не можна. Реакція закінчується на певному співвідношенні всієї системи—ефір-спирт-натрій-похідне-натрій-ацетат-алкоголят.

Коли конденсація проводиться при участі сухого алкоголяту натрію, процес відбуватиметься так: сухий алкоголят сприятиме виділенню молекули води з двох молекул етил-ацетату; вода, розклавши алкоголят, утворює натрій-гідроксид, який обмиляє ефірну групу у подвійному зв'язку—виділяється спирт і натрій похідне ацето-ацетатного ефіру.

Схема механізму така:





Ясно, що невисушений алкоголь, як уже згадувалося, дасть зразу багато вільного лугу, який обмиляє ефір до натрій-ацетату, вихід ацетоацетатного ефіру в цьому ж етапі буде низьким. На такий вихід від невисушеного алкогольату вказує і Г. В. Челнцев у своїх працях по конденсації складних ефірів (6, 7, 3). У запропонованій схемі механізму синтезу ацетоацетатного ефіру немає припущень, які є в схемах різних авторів. Кожний етап реакції заснований на властивостях реагуючих компонентів, доведених не раз раніше і прийнятих в органічній хімії не як припущення, а як факти. Такими властивостями є: активність альфаметильних груп у сполуках з карбонілом і іншими, зазначеними вище групами, властивості натрію, властивості карбонільних груп.

У цій схемі немає штучності, яку допускає дехто з авторів. Вона цілком пояснює нездатність альфа-двозаміщених ефірів у звичайних умовах конденсуватися „на себе“, бо альфа місце не має атомів водню для реакції.

Факт конденсації ізобутиратного ефіру треба пояснювати, виходячи так само з тих компонентів, які в цій конденсації беруть участь.

У цьому синтезі конденсація проведена діянням трифенілментан-натрію, в результаті матимемо альфа-ізобутирил-ізобутиратний ефір. Отже, в цьому випадку не можна говорити про цілком однакові умови синтезу, і механізм цього процесу повинен бути відмінним.

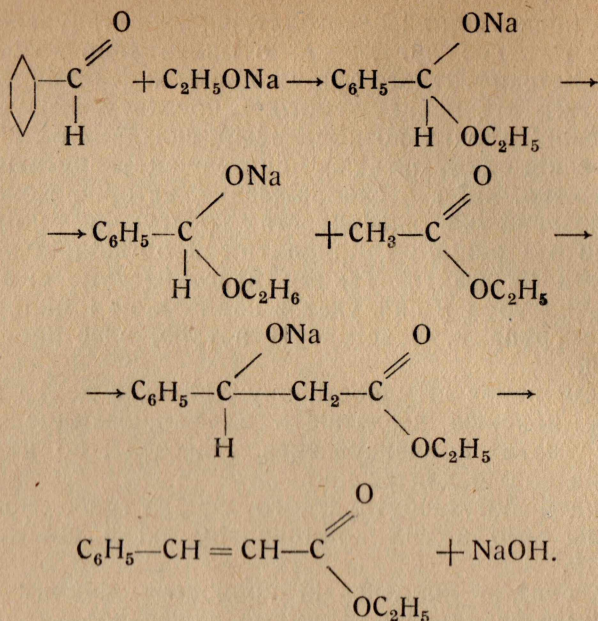
Не ставлячи перед собою завдання з'ясувати цей синтез експериментально, можна припустити такий хід процесів, при якому трифенілментан-натрій, будучи металорганічною сполукою, має властивість віддавати свій метал замість водню, що є на альфа місці. Цей водень, очевидно, не прямо буде обмінений на метал, а будуть і в цьому випадку деякі перехідні моменти, що потребують свого вивчення. Але це будуть тільки припущення, не підкріплені фактами, і для з'ясування механізму цього синтезу треба провести нові дослідження.

Ясно те, що в цьому синтезі припущення можливі лише на основі фактичного матеріалу експерименту, а не штучні припущення, до яких іноді вдаються для пояснення різних синтезів. Краще говорити про неповну з'ясованість, ніж давати невірні уявлення.

Синтез ацетоацетатного ефіру подібний до інших конденсацій, в яких конденсуючим фактором так само є натрій. Їх схеми можна уявити із схеми механізму конденсації ацетоацетатного ефіру, поданої в цій праці.

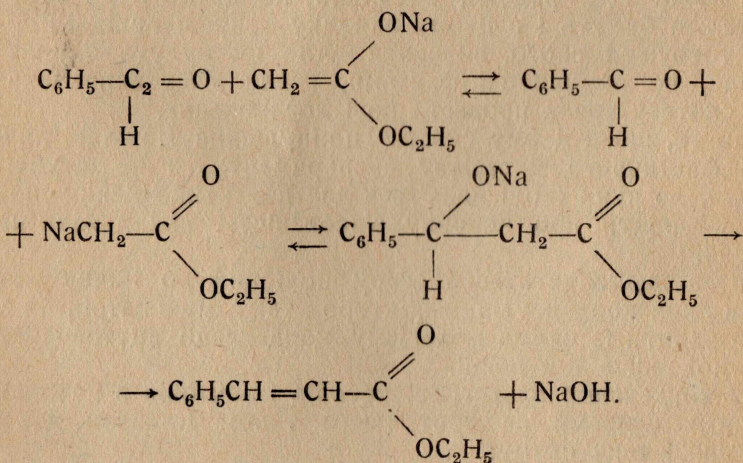
Для конденсації альдегідів, кетонів і лактонів з кетонами та складними ефірами за кротоновим типом Клайзен дає таке пояснення і таку схему:





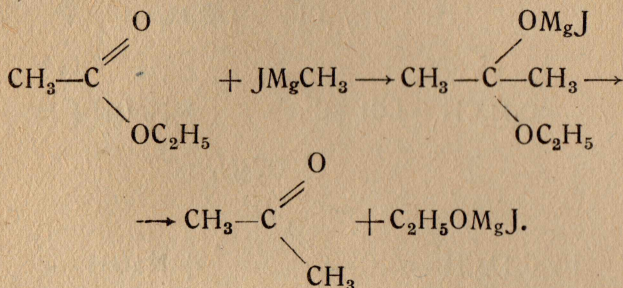
У цій схемі насамперед зовсім неясні причини створення з одного алкоголяту іншого, при тому, очевидно, менш стійкого. Чому водень активної альфаметильної групи не може зразу приєднуватися до карбонілу іншого компонента, а повинен порушувати ефірний зв'язок?

Г. В. Челінцев на основі допущення металорганічних сполук дає цьому синтезові таке пояснення:





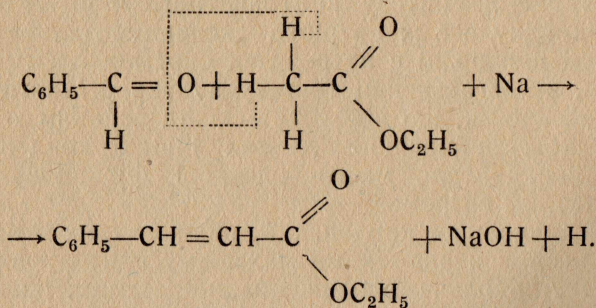
У цій схемі допущення таутомерії металорганічних сполук робить можливим таку її побудову, але доводженість такого припущення, за словами Челінцева, можлива тільки з зіставлення допущених металорганічних сполук з магнійорганічними сполуками та їх синтезами. Наприклад, конденсація із складними ефірами Челінцевим зображена так:



Якщо вже зіставляти ці два види конденсації—що відбуваються при діянні натрію або його алкоголяту і при діянні магнійорганічних сполук—так це зіставлення, очевидно, треба було б почати з продуктів, що утворюються в результаті конденсації. Коли в конденсацію вступає той же ацетатний ефір, а результат буде інший, так, очевидно, і процес конденсації відбувається по-різному. Зіставлення двох різних щодо свого типу конденсацій не можна вважати незаперечним доказом.

Властивості магнійорганічних сполук багато в чому відмінні від натрійорганічних сполук. Аналогія не повинна вести до ототожнювання, про що говорять продукти самої конденсації, які утворюються в обох випадках.

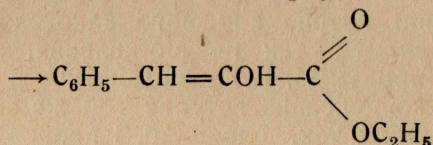
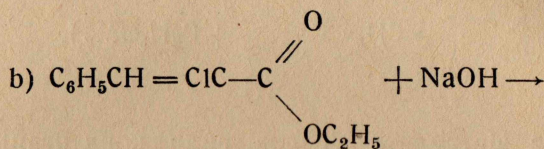
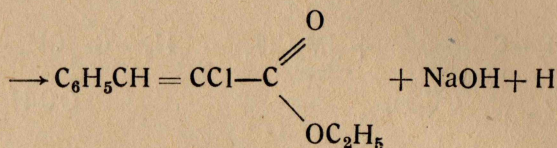
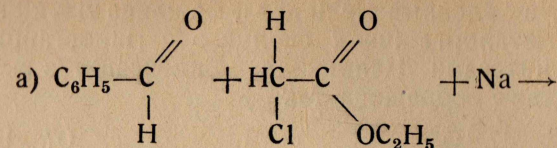
Правильнішим було б цю схему кротонової конденсації представити так:



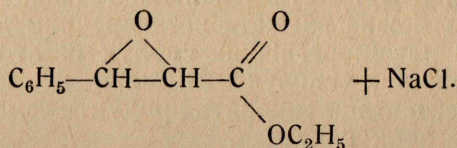
Беручи в цій схемі до уваги те, що під діянням натрію активні альфаметильні групи одної молекули з киснем карбоїлової групи другої молекули виділяють воду і утворюють



натрій-гідроксид і продукт конденсації, аналогічно гліцидні конденсації матимуть схему:



або



Інші аналогічні конденсації можна зобразити схемами, що виходять із схеми синтезу ацетоацетного ефіру. В кожному окремому випадку все ж потрібна експериментальна перевірка.

Завданням цієї праці є не розгляд окремих схем різних типів конденсацій, а узагальнення синтезу ацетоацетатного ефіру з іншими конденсаціями, що відбувається під дією тих же факторів, а також порівняння деяких інших конденсацій, що проходять інакше, але мають однакові функціональні групи з ацетоацетатним ефіром.

Почну з альдольної конденсації, яка багатьма авторами взята в основу для пояснення схеми механізму синтезу ацетоацетатного ефіру. Альдольна конденсація, як відомо, проходить при діянні лужних факторів, соди або їдких лугів у водному чи спиртовому розчині, а також при діянні водних розчинів хлоридної кислоти. Явища по суті аналогічні тим, що мають місце при альдольній конденсації, відбуваються і при діянні



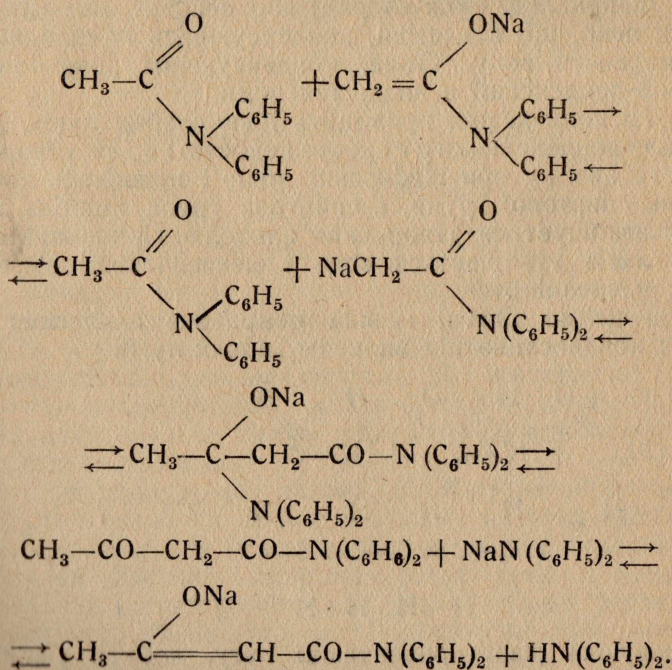




альдегідної смоли. Неосмолюваність формиат-альдегіду і альфа-оксизобутиратного говорить за те, що схема осмолення при виділенні води правильна, бо ці два альдегіди через свою структуру не можуть виділяти воду.

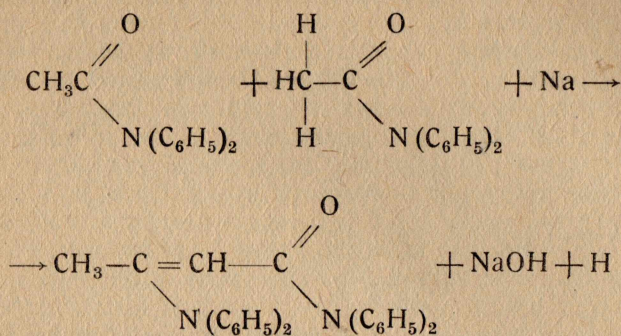
Висновок звідси можна зробити такий: альдольна конденсація, маючи однакові групи із складноєфірною, проходить аналогічно щодо утворення вуглецевих зв'язків. Конденсуючі фактори в обох конденсаціях будуть різні щодо своєї дії, якщо їх поміняти місцями; луг обмилюватиме ефір, натрій, очевидно, осмолюватиме альдегід, спільне у обох факторів конденсації є те, що як у першому, так і в другому випадках спорідненість з водою є головною причиною, що приводить до конденсації. І якщо при альдольній конденсації лугу розчин міцний, а значить, і сила спорідненості з водою більша, то альдольна форма переходить в кротонову або навіть відбувається осмолення.

Порівняємо тепер конденсацію у випадку, коли фактор конденсації однаковий, а групи у компонентів неоднакові з складноєфірною конденсацією. Для прикладу добре взяти амідні конденсації, схема механізму яких була запропонована Г. В. Челінцевим, виходячи з допущення існування таутомерних натрій-органічних сполук. Вона така:

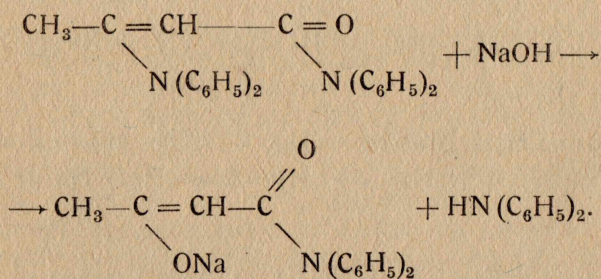




Ця схема буде набагато зрозумілішою, якщо виходити з ролі натрію як фактора, що спричиняє виділення води, а цим самим й конденсації, тобто утворює вуглецеві зв'язки. Наприклад:



Потім відбувається обмілення амідної групи біля подвійного зв'язку, і ми маємо:



Як видно з цієї схеми механізму, всі перетворення утворюються тут цілком природно.

Щодо „симетричних“ конденсацій, то вони відбуваються тільки під дією натрію, а не натрій-алкоголяту чи натрій-аміду. Механізм „симетричних“ конденсацій, очевидно, буде пояснюватися виключно дією натрію. Із схеми механізму таких конденсацій очевидно, що вони будуть відмінні від наведених схем „несиметричних“ конденсацій.

Переконливим доказом конденсації під дією факторів, що сприяють виділенню води, як це має місце в несиметричних конденсаціях, служить також добування з ацетоацетатного ефіру і водного формальдегіду, не додаючи конденсуючих факторів, метилен-бісацетоацетатного ефіру:







або натрій-аміду, пояснюється багатьма авторами по-різному. Це видно з наведених прикладів різних схем. Ці пояснення можна поділити на два основні типи:

1) Пояснення механізму конденсації як процесу, що йде за типом альдольної і кротонової конденсацій.

2) Пояснення механізму конденсації, виходячи з допущення таутомерних натрійорганічних сполук, які дозволяють легко пояснити механізм конденсації.

Схема механізму конденсації ацетоацетатного ефіру і інші схеми, запропоновані в цій роботі, не схожі ні з першим, ні з другим напрямком, беручи до уваги альдольний тип конденсації. Вище наведені автори у своїх схемах правильно не зазначили натрія як конденсуючого фактора, його властивість спричиняти виділення води з двох молекул компонентів, що вступають у конденсацію. А це можна було вивести з того, що альдольна конденсація переходить в кротонову, якщо конденсуючий фактор міцний.

Утворення альдольних груп можливе при діянні фактора слабкої сили, коли вода не утворюється, а утворюється зв'язок, ана-

логічний воді —  $\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$  з тією відмінню, що з киснем зв'язано

не два водні, а замість одного водню—зв'язаний вуглець. Отже, утворення спиртової групи можна розглядати як процес початку утворення води, викликуваний конденсуючим фактором. Коли сила діяння цього фактора достатня, утворюється вода, при недостатній же силі конденсуючого фактора процес зупиняється на утворенні альдолю. Це підтверджується конденсацією альдегідів діянням слабких і сильних розчинів лугів.

Отже, немає потреби допускати при складнофірній конденсації утворення з однієї молекули компонента натрійеноляту, а іншу позбавлявати цієї можливості і невідомо чому приєднувати по місцю подвійного зв'язку, як це зображено у схемах різних авторів, наведених вище.

Ще важче уявити процес конденсації, коли у схемах за місцем подвійного зв'язку натрійеноляту приєднуються частини молекули другого компонента, розриваючи кисневий зв'язок.

Правильніше буде сказати, що молекули, які вступають у конденсацію, у випадку складнофірної конденсації перебувають в однакових умовах. Отже, поділ на два компоненти—з металом і без нього—нічим не викликаний. Конденсацію слід пояснити перетвореннями, які можна спостерігати під час самого процесу і при порівнянні його з аналогічними процесами.

У цій праці вдалось довести роль натрію як конденсуючого фактора шляхом введення індикатора на луг, і, виходячи з цього, побудувати схему, яка відповідає проміжним процесам, що від-



буваються під час конденсації, і, таким чином, пояснити всі факти, добути раніше експериментально.

Допущення металорганічних сполук як одного з компонентів конденсації, спираючись хоча б на їх таутомерію, малопереконливе. Приписувана їм правильність і легкість користування впливає аж ніяк не з них самих, а з того, що головну увагу звернено на продукти, що утворюються в результаті конденсації, а також на додержання умови активних груп у конденсації і, що є найосновнішим, що натрій у схемах, побудованих на основі цього допущення, в кінці все ж показаний у продуктах, які справді утворюються у процесі конденсації.

Утворення перехідних продуктів в цих схемах не завжди можна зрозуміти, наприклад, утворення алкоголяту, виділення з нього натрій-гідроксиду і утворення подвійного зв'язку, як це показано Г. В. Челінцевим в його схемі, побудованій на основі таких допущень.

Механізм реакції, побудований на основі структурної теорії та обліку продуктів, що утворюються як проміжні до закінчення процесів конденсації, може відповідати дійсності. Всі процеси, що відбуваються при утворенні будь-яких конденсацій під дією натрію чи його похідних, можна вивчити тільки експериментально.

Запропонована схема механізму складноєфірної конденсації є робочою гіпотезою, яка дозволить піти шляхом знаходження різних інших синтезів. Будучи заснована на експериментальних даних, вона пояснює механізм реакції та хід процесу.

Енергетика цього процесу повинна бути вивчена при застосуванні методів фізичної хімії. Це—завдання наступної роботи.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Ж. Бекер—Таутомерия, ОНТИ, 1935.
2. П. Каррер—Курс органической химии, ОНТИ, 1938.
3. А. Міхаєл—„Zur geschichte der Theorie über die Bildung und Constitution des Natracetessigesters“, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 38, 1935 рік.
4. О. Ф. Райс—Механизм гомогенных реакций, ОНТИ, 1935.
5. В. Хюккель—Теоретические основы органической химии, т. I, II, ОНТИ, 1935.
6. Г. В. Челинцев—О механизме сложноэфирных конденсаций, ЖОХ, т. IV, вып. 6.
7. Г. В. Челинцев и Е. В. Осетрова—Новый тип конденсации веществ с помощью щелочных металлов, ЖОХ, т. IV, вып. 9, 1936.
8. Г. В. Челинцев—О конденсациях органических веществ действием щелочных металлов, „Успехи химии“, 1938, т. VII.
9. Н. Scheibler—„Zur Kenntniss der Verbindungen Kohlenstoffs“. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 59, 1926.



### Резюме

Механизм конденсации ацетоуксусного эфира и аналогичных ему конденсаций, которые проходят при действии натрия, натрийалкоголята или натрийаида объясняется многими авторами по-разному, как это видно из приведенных примеров различных схем. Объяснения, предложенные в схемах, могут быть разделены на два основных типа:

1) Объяснение механизма конденсации как процесса, идущего по типу альдольной и кротоновой конденсации.

2) Объяснение механизма конденсации, исходя из допущения таутомерных натрийорганических соединений, которые позволяют легко объяснять механизмы конденсации.

Схема механизма конденсации ацетоуксусного эфира и другие схемы, предложенные в этой работе, не схожи ни с первым, ни со вторым направлением. Принимая во внимание альдольный тип конденсации вышеуказанные авторы в своих схемах не определили правильно натрия как конденсирующего фактора, его свойства вызывать выделение воды из двух молекул компонентов, вступающих в конденсацию. А это можно было заключить из того, что альдольная конденсация переходит в кротоновую, если конденсирующий фактор сильный.

Образование альдольных групп возможно при влиянии фактора слабой силы, когда вода не образуется, а образуется связь, аналогичная воде с той разницей, что с кислородом связано не два водорода, а вместо одного водорода связан углерод. Следовательно, образование спиртовой группы можно рассматривать как процесс начала образования воды, вызываемый конденсирующим фактором, и если сила действия этого фактора достаточна, то вода образуется, при недостаточной же силе конденсирующего фактора процесс останавливается на образовании альдоля. Это подтверждается конденсацией альдегидов действием слабых и сильных щелочей.

Следовательно, нет надобности допускать в случае сложноэфирной конденсации образование из одной молекулы компонента натрийэнолята, а другую лишать этой возможности и неизвестно почему присоединять по месту двойной связи, как это изображено в схемах различных авторов.

Еще более трудно представить процесс конденсации, когда в схемах по месту двойной связи натрийэнолята присоединяются части молекулы второго компонента, разрывая кислородную связь.

Более правильно будет сказать, что молекулы, вступающие в конденсацию, в случае сложноэфирной конденсации находятся



в равных условиях, следовательно, разделение на два компонента с металлом и без металла ничем не вызвано, конденсацию нужно объяснить превращениями, которые можно наблюдать во время самого процесса и при сравнении его с аналогичными процессами.

В этой работе удалось доказать роль натрия как конденсирующего фактора путем введения индикатора на щелочь, и, исходя из этого, построить схему, которая отвечает промежуточным процессам, проходящим во время конденсации, и, таким образом, дать объяснение всем фактам, добытым ранее экспериментально.

Допущение металлоорганических соединений, как одного из компонентов конденсации, опираясь хотя бы и на их таутомерию, является мало убедительным и приписываемая им правильность и легкость пользования ими вытекает отнюдь не из них самих, а из того, что главное внимание обращено на продукты, которые получают в результате конденсации, а также соблюдение условия активных групп в конденсации, и, что самое основное, что натрий в схемах, построенных на основании этого допущения, в конце все же показан в продуктах, действительно имеющих место в процессе конденсации.

Образования переходных продуктов в этих схемах не всегда можно понять, например, образование алкоголята, выделение из него натрий-гидроксида и образование двойной связи, как это показано Г. В. Челинцевым в своей схеме, построенной на основании таких допущений.

Механизм реакции, построенный на основании структурной теории и на основании учета продуктов, имеющих место в промежутках до окончания процесса конденсации, может соответствовать действительности. Все процессы, проходящие при образовании каких-либо конденсаций под влиянием натрия или его производных, могут быть изучены только экспериментальным путем.

Предложенная схема механизма сложноэфирной конденсации явится рабочей гипотезой, которая позволит пойти по пути нахождения различных других синтезов. Основанная на экспериментальных данных, она объясняет механизм реакции и ход процесса.

Энергетика этого процесса должна быть изучена применением методов физической химии. Это—задача дальнейшей работы.

---

K. S. Lemischtschenko—DER MECHANISMUS DER SYNTHESE FÜR ACETESSIGESTER IM VERGLEICH ZU VERSCHIEDENEN KONDENSATIONEN

### Zusammenfassung

Den Kondensationsmechanismus für Acetessigester und die ihm analogen Kondensationen, die unter Wirkung von Natrium, Natriumalkoholat oder Natriumamid verlaufen, erklären viele Ver-



fasser auf verschiedene Art, die aus den angeführten Beispielen verschiedener Schemata zu ersehen ist.

Die gegebenen Erklärungen zu den Schemata können in zwei Grundgruppen geteilt werden:

1. Die Erklärung des Kondensationsmechanismus als ein Vorgang, der sich nach dem Typus der Aldol und Krotonkondensation richtet.

2. Die Erklärung des Kondensationsmechanismus, welche sich aus der tautomäßigen natrorganischen Verbindungen ergibt, kann man den Kondensationsmechanismus leicht erklären.

Das Schema des Kondensationsmechanismus für Acetessigester und andere angeführte Schemata sind in dieser Arbeit weder dem ersten noch dem zweiten Typus ähnlich. Berücksichtigen wir den Aldolkondensationstypus, so sehen wir, dass die obenerwähnten Verfasser in ihren Schemata das Natrium nicht richtig als kondensierenden Faktor, seine Eigenschaft eine Wasserausscheidung hervorzurufen, die mit zwei Molekülkomponente in Verdichtung tritt, bestimmt haben. Aber dieses könnte man daraus schließen, daß die Aldolkondensation in eine Krotonkondensation übergehe, wenn der kondensierende Faktor stark ist.

Die Bildung von Aldolgruppen ist unter dem Einfluß des schwachen Faktors möglich, wenn sich kein Wasser, sondern eine Verbindung analogisch dem Wasser bildet, nur mit dem Unterschied, dass mit Sauerstoff nicht zwei Wasserstoffe verbunden sind, sondern anstatt eines Wasserstoffes Kohlenstoff verbunden ist; folglich kann man die Bildung der Spiritusgruppe als den Anfangsprozess der Wasserbildung betrachten, der durch den kondensierenden Faktor hervorgerufen ist; und wenn die Wirkungskraft dieses Faktors genügend stark ist, bildet sich Wasser und bei ungenügender Kraft des kondensierenden Faktors bleibt der Prozess bei der Aldolbildung stehen, das sich durch die Kondensation der Aldehyde unter Wirkung schwacher und starker Laugen bestätigen läßt.

Folglich braucht man nicht im Falle einer Esterkondensationsbildung aus einer Molekülkomponente Natrenolats anzunehmen und dem zweiten diese Möglichkeit zu entziehen, unbestimmt warum, sich an Stelle einer Doppelverbindung anzuschließen, wie es in den Schemata verschiedener Verfasser dargestellt ist. Es ist noch schwieriger den Kondensationsprozess darzustellen, wenn sich in den Schemata an Stelle einer Doppeltverbindung des Natrenolats die Molekülteile der zweiten Komponente anschließen, die die Sauerstoffverbindung unterbrechen.

Es wäre besser zu erwähnen, dass die Moleküle, die in die Kondensation im Falle einer Esterkondensation eintreten, sich unter gleichen Bedingungen befinden; folglich ist die Teilung in zwei Komponenten mit und ohne Metall, durch nichts hervorgerufen. Die Kondensation ist durch Umwandlung, die man während des eigentlichen Prozesses



beobachten kann, zu erklären und diesen Prozess mit andern ihm analogen zu vergleichen.

In dieser Arbeit gelang es die Rolle des Natriums als den kondensierenden Faktor durch Einführung eines Indikators in eine Lauge zu beweisen und laut diesem ein Schema zu bauen, das den Zwischenprozessen, die während der Kondensation vorkommen, entsprechen. Eine Erklärung zu allen geförderten Tatsachen erst experimentell zu geben. Die Zulassung metallorganischen Verbindungen, als eine von den Komponenten Kondensationen, die sich wenigstens auf ihre Tautomässigkeit stützt, erscheint wenig überzeugend und die ihr zugeschriebene Richtigkeit und ihre leichte Benutzung geht keineswegs aus ihr selbst hervor, sondern hauptsächlich aus den Produkten auf die die Hauptaufmerksamkeit gerichtet ist und als Resultat der Kondensation erhalten werden; auch die Wahrnehmung der Bedingungen der Aktivgruppen in der Kondensation was, das Wichtigste ist, ist das, daß das Natrium in den aufgestellten Schemata laut dieser Annahme als Kondensationsprozess wirklich in den Produkten hervorkommt.

Man kann in diesen Schemata die Übergangsprodukte nicht immer verstehen, z. B. die Alkoholatbildung und dann die Ausscheidung von Natriumhydroxyd und die Bildung der Doppelverbindung, wie das G. W. Tschelinzew in seinem Schema laut diesen Zulassungen gezeigt hat.

Der Reaktionsmechanismus, der laut der Strukturtheorie aufgebaut ist und auf Grund der Produktaufnahme, die im Zwischenraum bis zur Beendigung des Kondensationsprozesses stattfindet, kann der Wirklichkeit entsprechen. Alle Prozesse, die bei einer Bildung von beliebigen Kondensationen unter Einfluss Natriums oder seiner Ableitung verlaufen, können nur auf experimenteller Weise studiert werden.

Das empfohlene Schema für den Mechanismus der Esterkondensation gleicht einer Arbeitshypothese, die auf Wege nach verschiedenen anderen Synthesen zu suchen ermöglichen. Sie ist auf experimentellen Angaben begründet und erklärt den Reaktionsmechanismus und den Verlauf des Prozesses.

Die Energetik dieses Prozesses muss mit Hilfe der Methoden der physikalischen Chemie studiert werden. Dieses ist die Aufgabe der weiteren Arbeit.

---