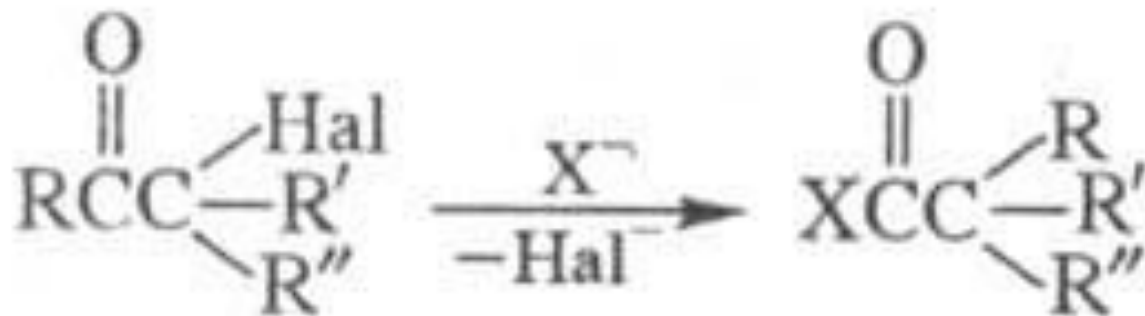


# Реакции Фаворского

- 1) Перегруппировка  $\alpha$ -галогенкетонов в карбоновые кислоты, их эфиры или амиды при действии оснований - соотв. щелочей, алкоголятов или аминов (наз. также перегруппировкой Фаворского):

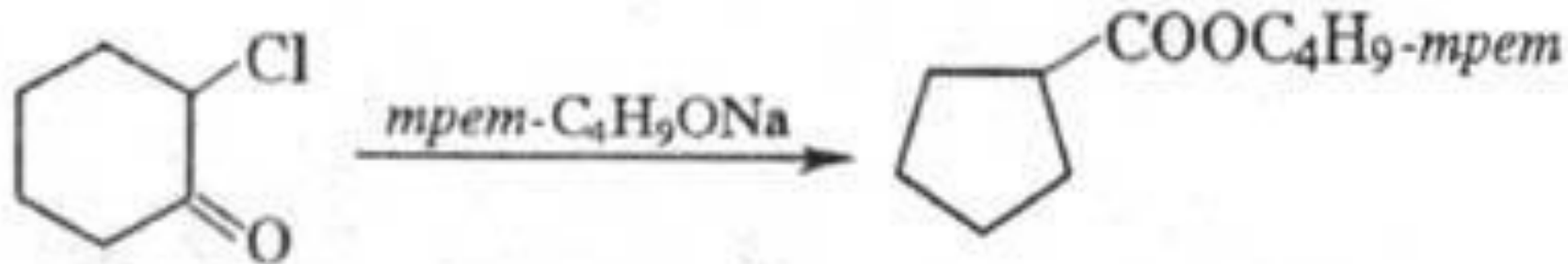


$\text{X} = \text{OH}, \text{AlkO}, \text{NH}_2, \text{NR}_2; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br};$

$\text{R}', \text{R}'' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{цикло-Alk}$

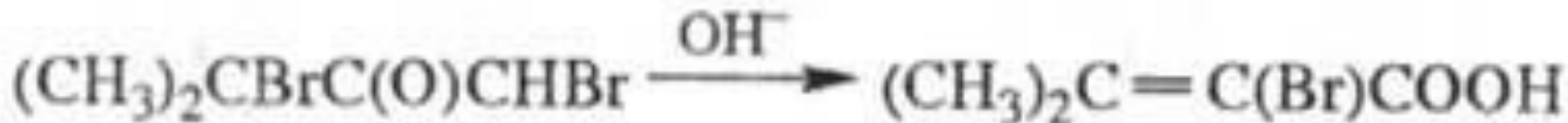
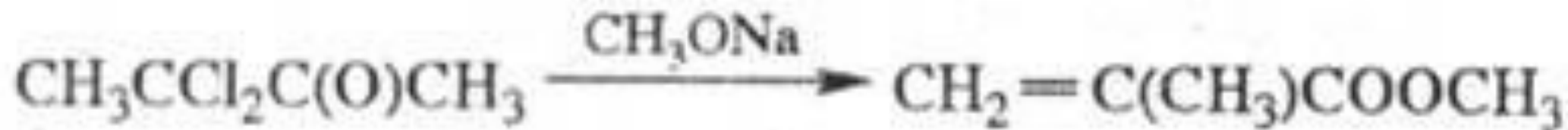
# Реакции Фаворского

- Обычно галогенкетон смешивают с концентрированным раствором основания (напр., в спирте) или с суспензией основания в растворителе (этаноле, эфире, толуоле) при температуре от  $-20$  до  $+30^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь выдерживают 10-30 мин (в случае низкорекционно-способных кетонов - 2-4 ч при нагревании). Выходы 30-70%.
- В классическом варианте перегруппировки радикал R содержит атом H у  $\alpha$ -атома C. В отсутствие  $\alpha$ -H-атома реакция обычно идет в сравнительно жестких условиях (напр., при кипячении с NaOH в толуоле) и называется квазиперегруппировкой Фаворского.
- Перегруппировка циклических кетонов протекает с сужением цикла, напр.:

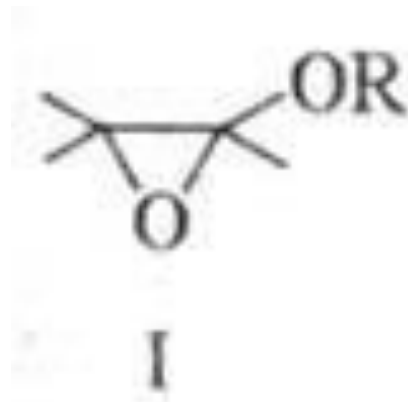


# Реакции Фаворского

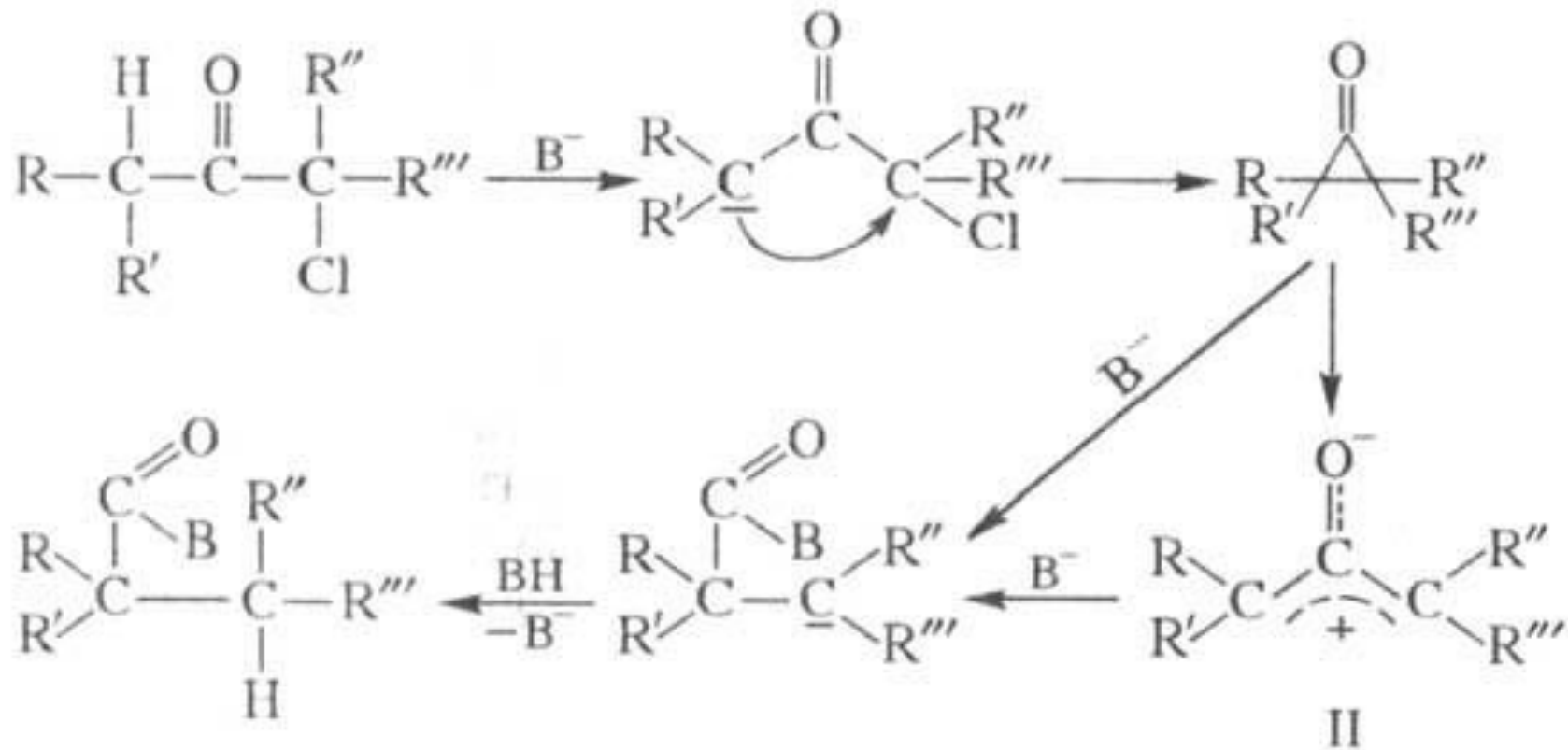
- $\alpha, \alpha$ -Дигалогенкетоны и  $\alpha, \alpha'$ -дигалогенкетоны, содержащие  $\alpha$ -H-атомы\* в условиях Фаворского реакции образуют одну и ту же  $\alpha, \beta$ -ненасыщенную кислоту (или ее производное); тригалогенкетоны – галогензамещ. Ненасыщенные кислоты, напр.:



- Основные побочные продукты - эпоксиэфиры ф-лы I, образующиеся из них гидроксикетали и  $\alpha$ -гидроксикетоны, продукты расщепления связей C — C или замещения атома Hal на группы OH, OR или  $NR_2$ , а также винилкетоны.



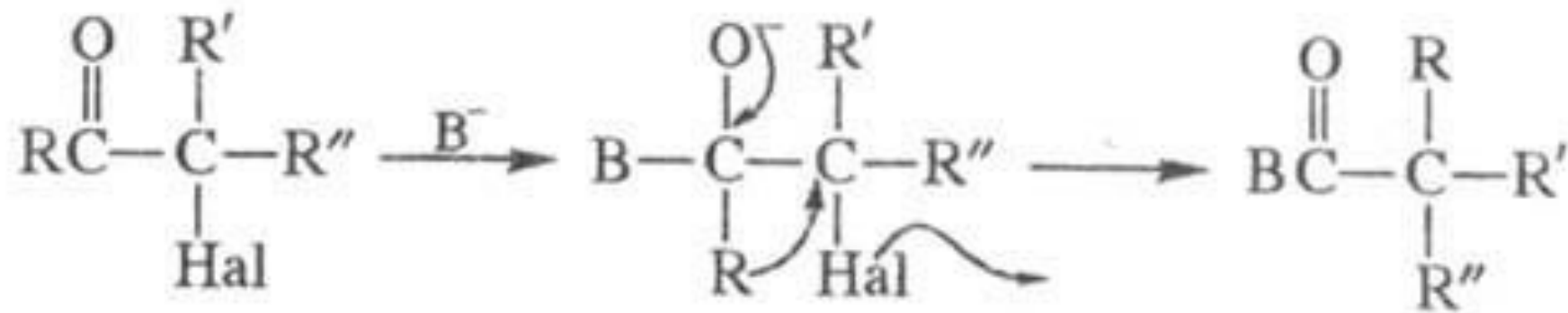
- Механизм классической перегруппировки включает образование на промежуточные стадии циклопропаноны (ВН - основание):



Циклопропаноны во мн. случаях (напр., при  $R, R' = \text{трет-}C_4H_9$ ) удается выделить. Полученные др. способами циклопропаноны дают продукты перегруппировки при действии на них  $CH_3ONa$  и др. сильных оснований.

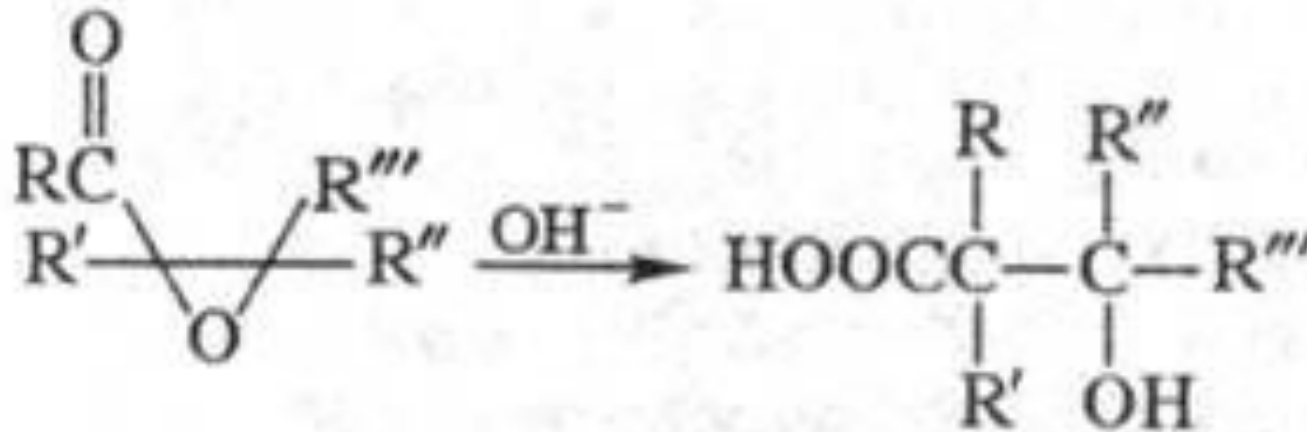
# Реакции Фаворского

- Квазиперегруппировка Фаворского протекает по так называемому Семибензильному механизму:



# Реакции Фаворского

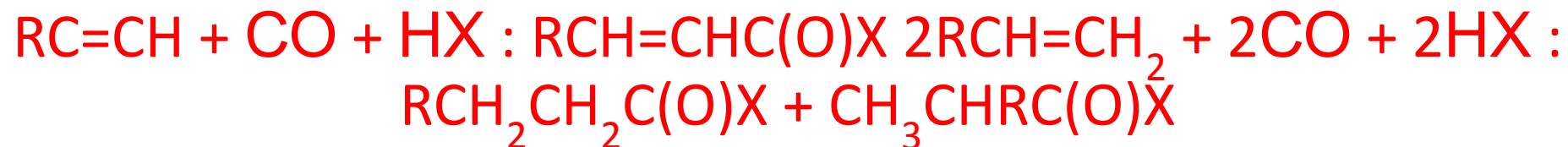
- Превращения, аналогичные этой перегруппировке, претерпевают под действием оснований амиды  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот,  $\alpha$ -галогеналкилсульфамиды,  $\alpha$ -галогеналкилсульфоны,  $\alpha$ -гидроксикетоны и  $\alpha,\beta$  эпоксикетоны, напр.:



- Реакцию используют в препаративной практике для получения циклических кетонов и высокозамещенных (у  $\alpha$ -C-атома) карбоновых кислот, в синтезе сложных природных веществ

# Реакция Реппе

Синтез карбоновых кислот и их производных взаимодействуют CO с различными органическими соединениями (в т.ч. с ненасыщенными углеводородами) и соединениями с подвижным атомом H, напр.:





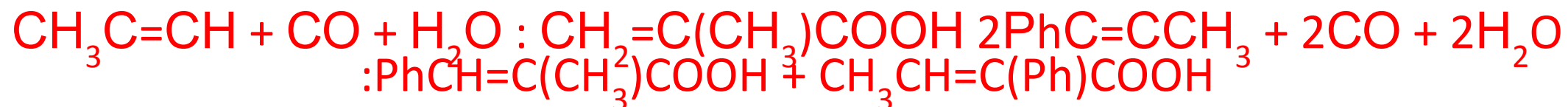
# Реакция Реппе

Реппе реакция относится к реакциям карбонилирования. Ее осуществляют в присутствии карбониллов металлов (обычно карбонилы  $\text{Co}$  или  $\text{Ni}$ ), которые служат катализаторами, а при их избытке и источниками  $\text{CO}$ . В зависимости от соотношения количества используемых в реакции карбониллов металлов и реагентов различают два основных способа ее проведения - "стехиометрический" и "каталитический".

В первом способе карбониллы металлов и др. реагенты берутся в стехиометрических количествах; реакция проходит при относительно низких давлениях и температурах: 5-10 МПа, 50-60 °С (ацетилены) и 160-170 °С (олефины). Во втором способе карбониллы металлов берутся в небольших (каталитических) количествах; реакцию осуществляют с использованием стехиометрических количеств  $\text{CO}$  при давлении около 20 МПа и температурах 150-180 °С (для ацетиленов) и 180-200 °С (для олефинов).

# Реакция Реппе

Карбонилирование ацетилена приводит к акриловой кислоте. Монозамещенные ацетилены обычно образуют один продукт, дизамещенные-два возможных изомера:



При карбонилировании гем-дизамещенных этилена доля триалкилуксусной кислоты не превышает, как правило, 15%:



# Реакция Реппе

Селективность карбонилирования сопряженных диенов значительно зависит от условий реакции. Так, в реакции 1,4-бутадиена в присутствии пиридина и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  при 160-200°C и 25 МПа образуется в основном 4-пентеновая кислота:



При 210 °С и 43 МПа в этой же реакции образуется смесь адипиновой  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ,  $\alpha$ -метилглутаровой  $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , этилянтарной  $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ , валериановой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  кислот.

При синтезе  $\alpha$ -т и сложных эфиров из олефинов и диенов высокую каталитическую активность проявляют комплексы  $\text{Pd}_2^+$ . В условиях гомогенного или гетерогенного катализа они позволяют смягчить условия проведения реакции и повысить селективность процесса.

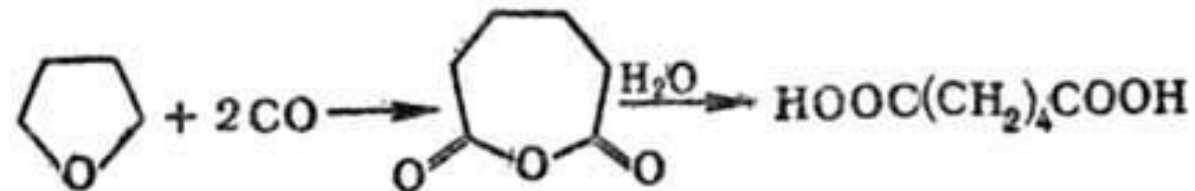
# Реакция Реппе

Карбонилирование метанола до уксусной кислоты с использованием карбониллов Co или Ni происходит в очень жестких условиях [в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  при  $230^\circ\text{C}$  и  $60\text{ МПа}$ ]. В более мягких условиях ( $175^\circ\text{C}$ ,  $3\text{-}4\text{ МПа}$ ) реакция осуществляется в присутствии кат. Паулика - Рота (карбонилиодидный комплекс Rh), который используют для промышленного производства уксусной кислоты.

Многоатомные спирты карбонизируются с образованием поликарбоновых кислот, напр.:



Фенолы в Реппе реакцию не вступают. Карбонилированием тетрагидрофурана получают адипиновую кислоту:



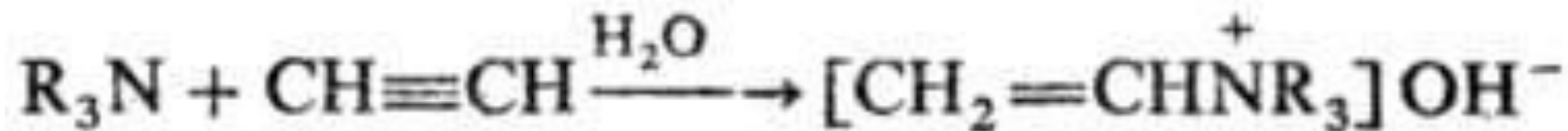
# Реакция Реппе

- Синтез простых и сложных виниловых эфиров, винил-сульфидов и виниламинов взаимодействия ацетилена со спиртами, фенолами, кислотами, меркаптанами и аминами в присутствии основных катализаторов (щелочных и щелочно-земельных гидроксидов и алкооксидов, NaN, KCN и др.):



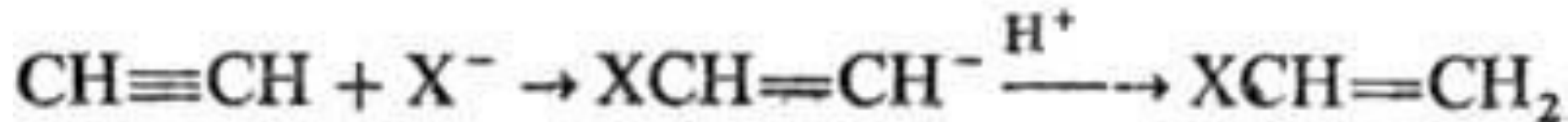
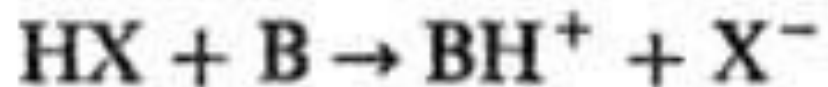
Реакцию осуществляют при 150-200 °С и давлении до 4 МПа. Фенолы более реакционноспособны, чем спирты; b- и g-непредельные спирты, как правило, не вентилируются.

Третичные амины в условиях Реппе реакции реагируют по схеме:



# Реакция Реппе

Механизм реакции включает стадию образования карбаниона (B-основание):

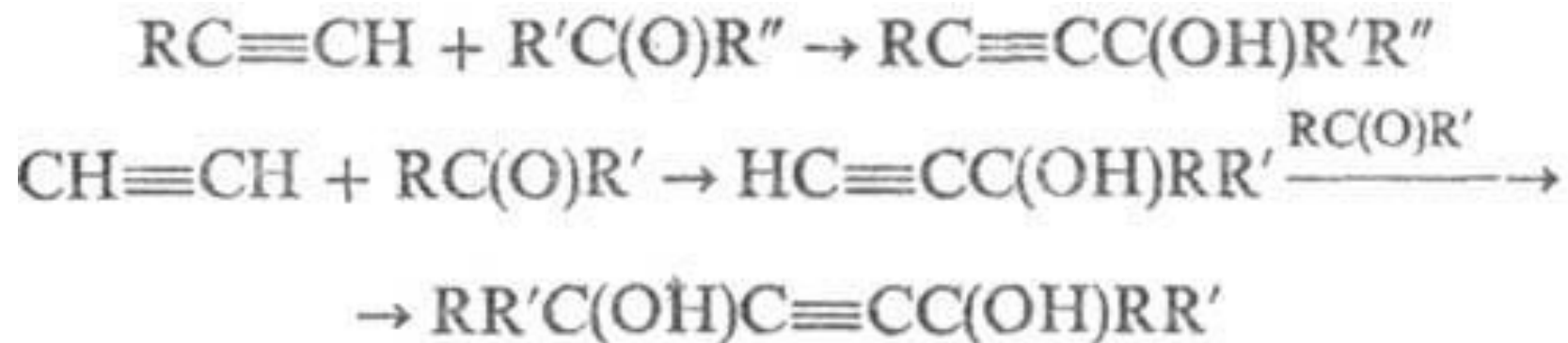


В условиях Реппе реакции, используя в качестве катализаторов Zn-или Cd-соли карбоновых кислот, можно осуществить виншгирование  $\beta$ -дикарбонильных соединений (ацетилацетона, малонового и ацетоуксусного эфиров и др.) и сложных эфиров. В присутствии таких катализаторов фенолы подвергаются C-винилированию.

# Реакция Реппе

Конденсация ацетилена и его монозамещенных гомологов с альдегидами или кетонами (алкинольный синтез), аминами (аминобутиновый синтез) или  $\alpha$ -гидроксиаминами (аминопропиновый синтез) в присут. ацетиленидов Cu, Hg, Ag или Au. Реакции осуществляют обычно при повышении температуре и давлении до 2 МПа.

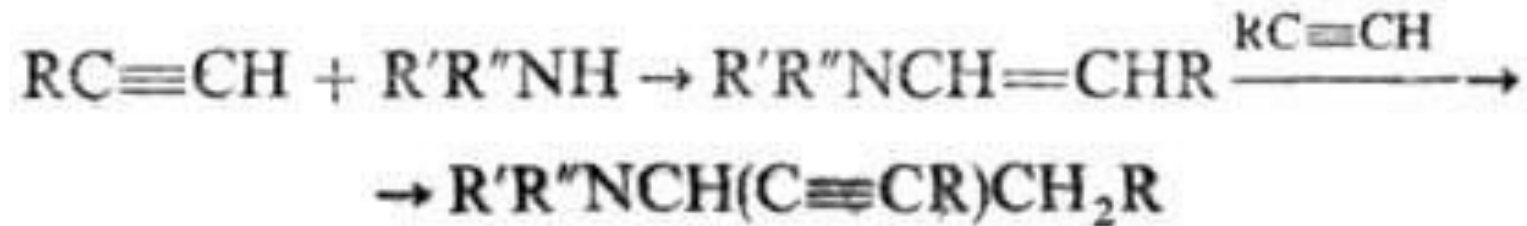
Алкинольный синтез:



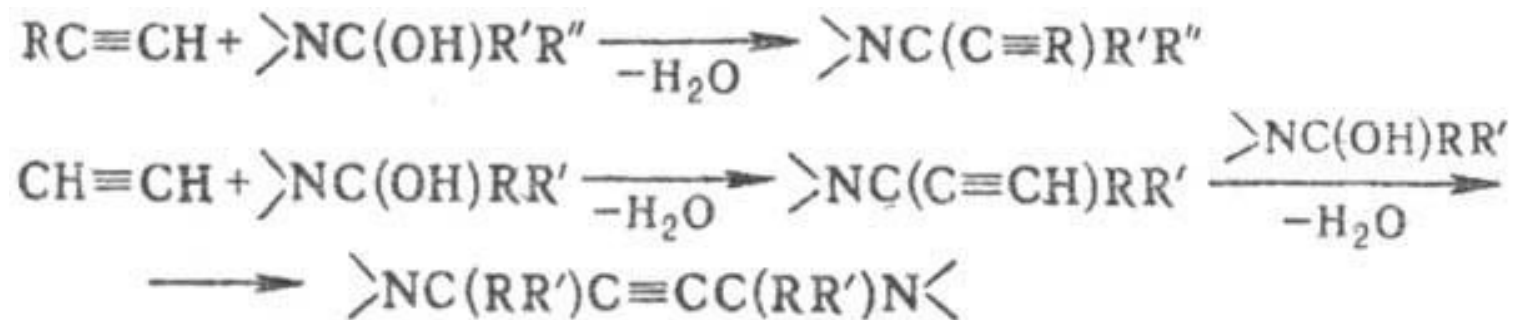
# Реакция Реппе

В случае альдегидов ( $R' = H$ ) присоединение второй молекулы затрудняется с ростом длины углеводородной цепи.

Аминобутиновый синтез:



Аминопропиновый синтез:

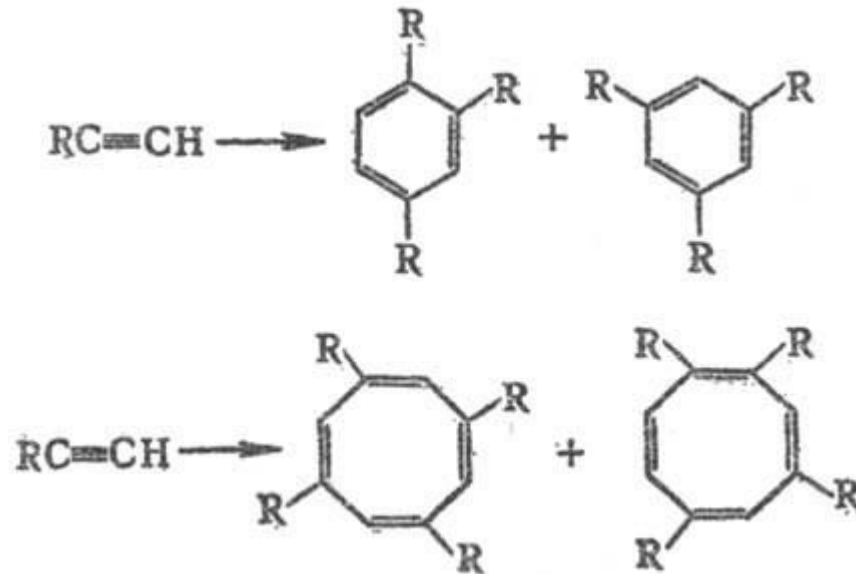


Вместо гидроксиаминов в реакцию можно вводить амин (триалкиламин, пиперидин, морфолин и др.) и альдегид (обычно  $CH_2O$ )



# Реакция Реппе

Циклоолигомеризация ацетилена и его гомологов с образованием бензола, циклооктатетраена и их производных, а также циклополиолефинов более высокой мол. массы, напр.:



# Реакция Реппе

Реакцию осуществляют при 60-120 °С и 1,5-2,5 МПа в органическом растворителе (бензоле, циклогексане, ТГФ, диоксане, ДМФА и др.), кат.-Ni(CN)<sub>2</sub>, Ni(SCN)<sub>2</sub>, никелевые производные b-дикарбонильных соедин., комплексы типа Ni(CO)<sub>3</sub>(MR<sub>3</sub>) и Ni(CO)<sub>2</sub>(MR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, где M = P, As и Sb, R = Alk, Ar. Высокую активность при циклотримеризации проявляют монозамещенные алкины с R = Alk, Ar, CH=CH<sub>2</sub>, OR', NR'<sub>2</sub>, C(O)R', OH и COOR', мало активны алкины с R = COOH, CN, C(O)NH<sub>2</sub>. Селективность циклотримеризации зависит от природы катализатора.

Циклотримеризацию дизамещенных алкинов можно осуществить в присут. Fe(CO)<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> и Hg[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4688.html>

- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4688.html>