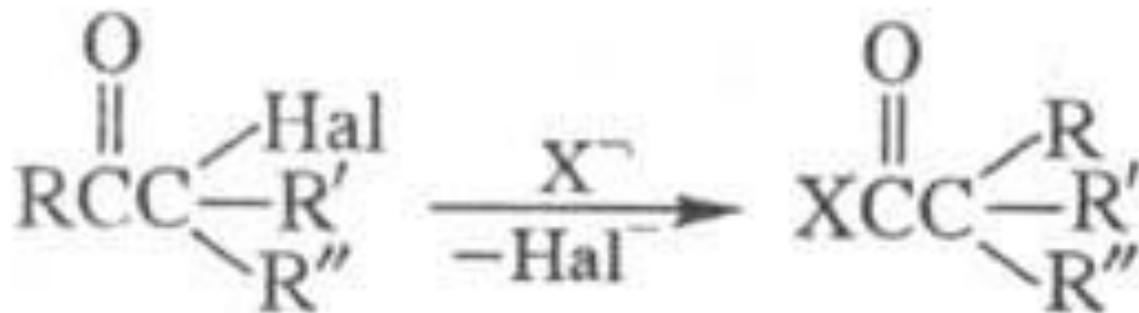


Реакции Фаворского

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

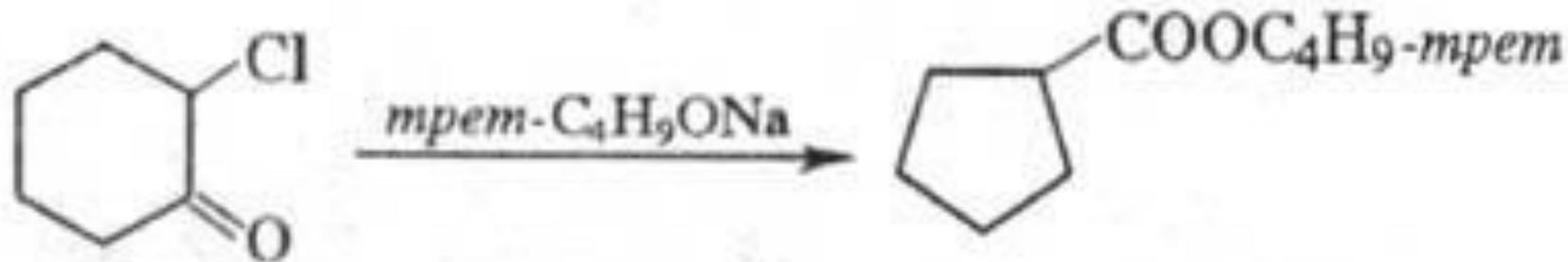


$\text{X} = \text{OH}, \text{AlkO}, \text{NH}_2, \text{NR}_2; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br};$

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

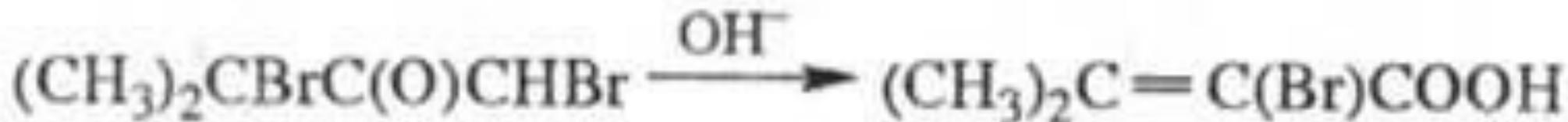
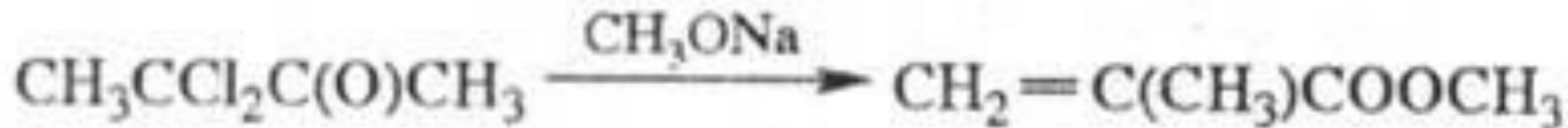
Реакции Фаворского

- 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 α -атома C. В отсутствие α -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.:

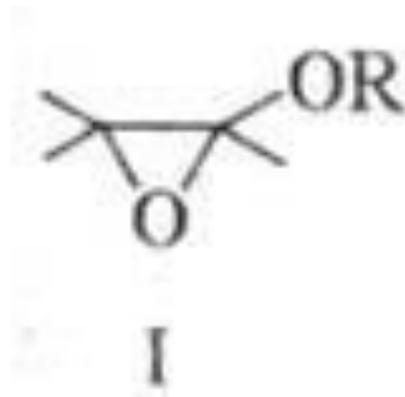


Реакции Фаворского

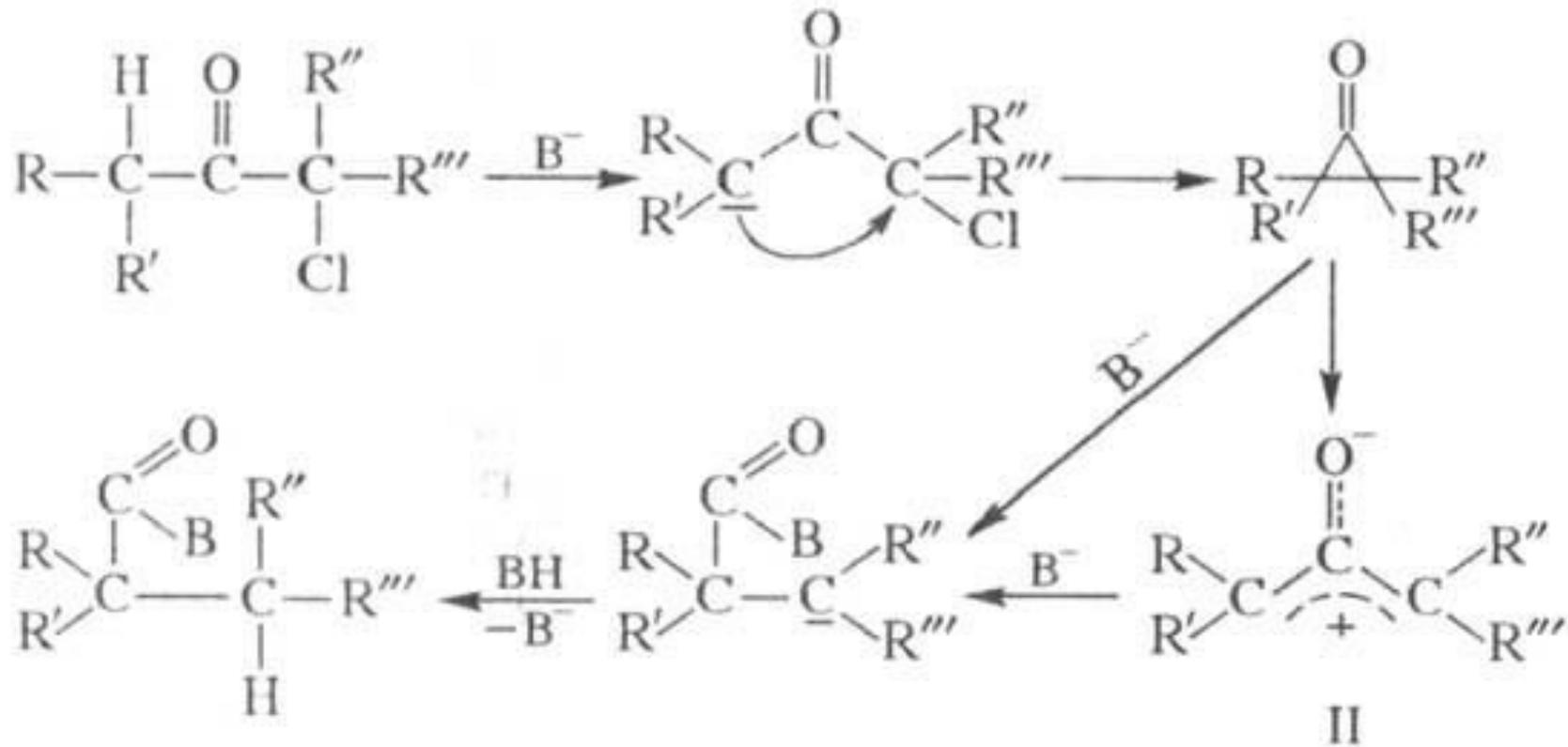
- α, α -Дигалогенкетоны и α, α' -дигалогенкетоны, содержащие α -H-атомы* в условиях Фаворского реакции образуют одну и ту же α, β -ненасыщенную кислоту (или ее производное); тригалогенкетоны – галогензамещ. Ненасыщенные кислоты, напр.:



- Основные побочные продукты - эпоксиэфиры ф-лы I, образующиеся из них гидроксикетали и α -гидроксикетоны, продукты расщепления связей C — C или замещения атома Hal на группы OH, OR или NR₂, а также винилкетоны.



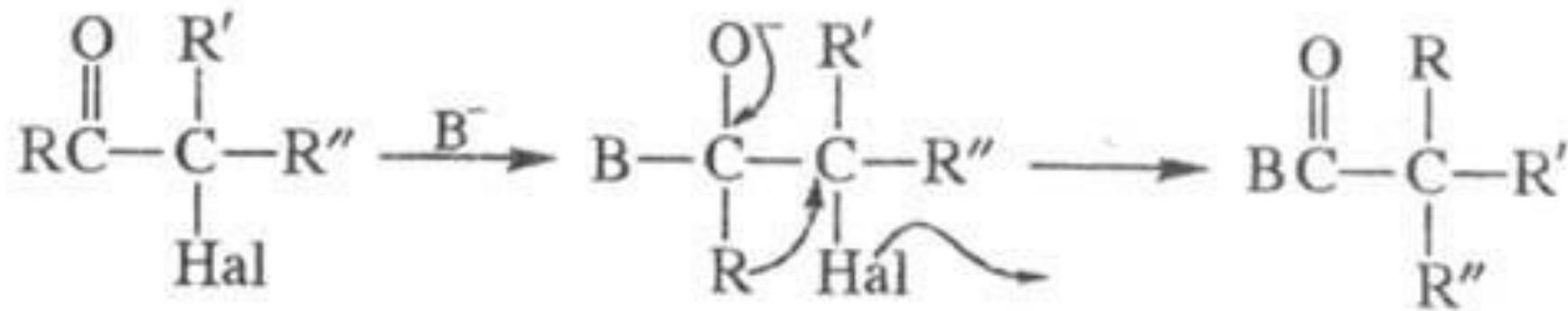
- Механизм классической перегруппировки включает образование на промежуточные стадии циклопропанона (ВН - основание):



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.

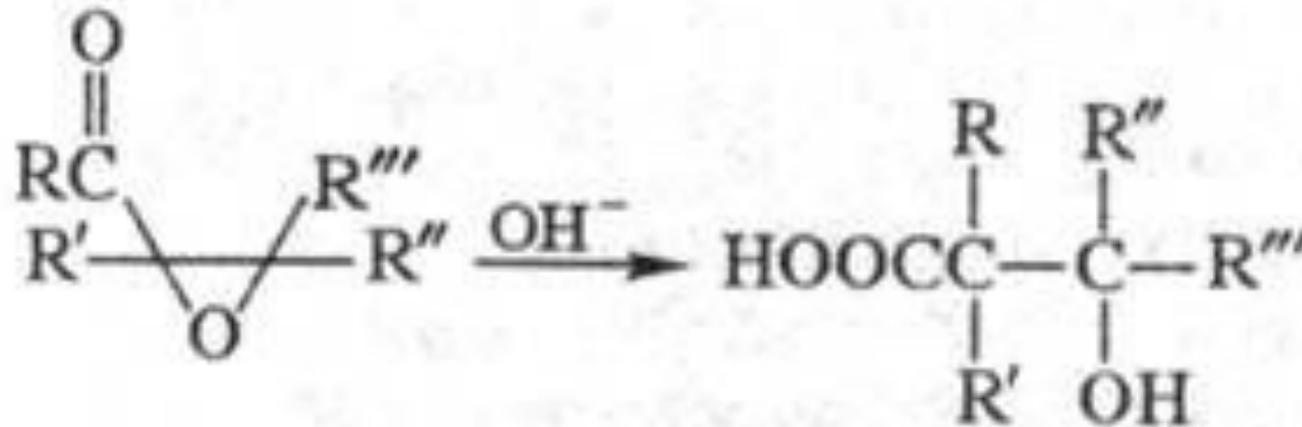
Реакции Фаворского

- Квазиперегруппировка Фаворского протекает по так называемому Семибензильному механизму:



Реакции Фаворского

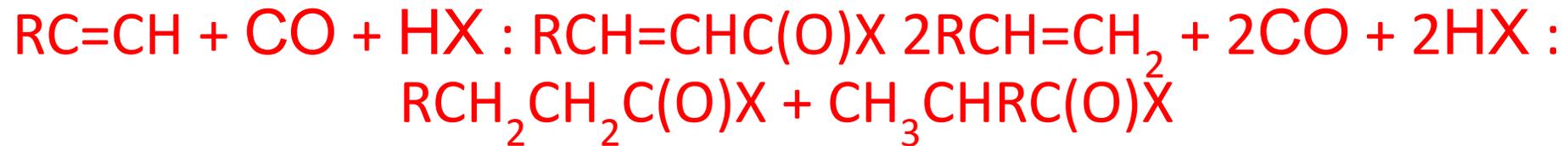
- Превращения, аналогичные этой перегруппировке, претерпевают под действием оснований амиды α -галогенкарбоновых кислот, α -галогеналкилсульфамиды, α -галогеналкилсульфоны, α -гидроксикетоны и α,β эпоксикетоны, напр.:



- Реакцию используют в препаративной практике для получения циклических кетонов и высокозамещенных (у α -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.:



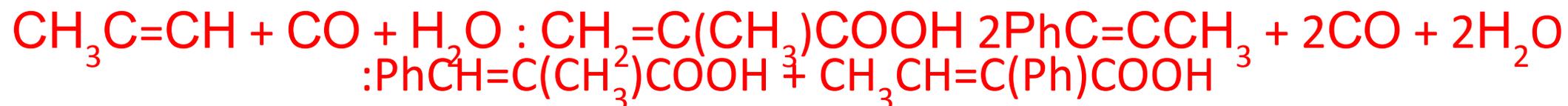
Реакция Реппе

Реппе реакция относится к реакциям карбонилирования. Ее осуществляют в присутствии карбониллов металлов (обычно карбонилы Co или Ni), которые служат катализаторами, а при их избытке и источниками 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 CO при давлении около 20 МПа и температурах 150-180 °С (для ацетиленов) и 180-200 °С (для олефинов).

Реакция Реппе

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



При карбонилировании гем-дизамещенных этиленов 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 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, α -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 κ -т и сложных эфиров из олефинов и диенов высокую каталитическую активность проявляют комплексы Pd_2^+ . В условиях гомогенного или гетерогенного катализа они позволяют смягчить условия проведения реакции и повысить селективность процесса.

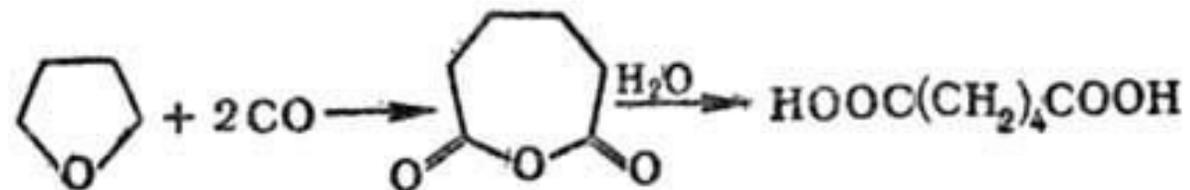
Реакция Реппе

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°C и 60 МПа]. В более мягких условиях (175°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:



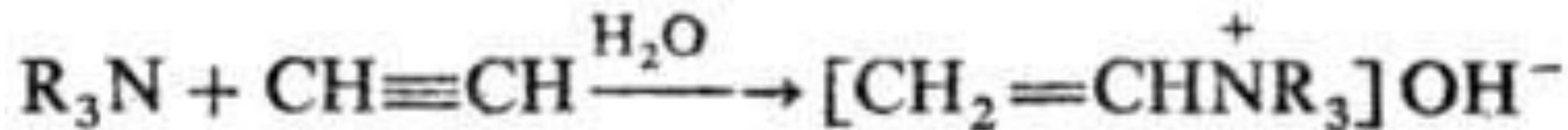
Реакция Реппе

- 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.):



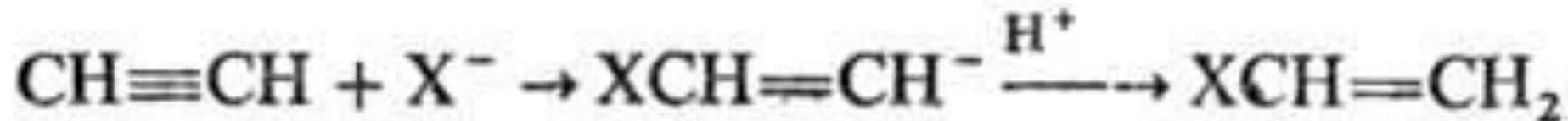
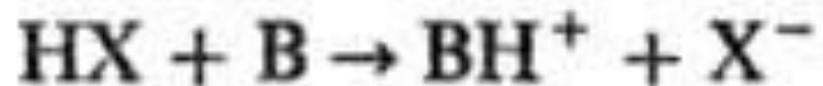
Реакцию осуществляют при 150-200 °С и давлении до 4 МПа. Фенолы более реакционноспособны, чем спирты; b- и g-непредельные спирты, как правило, не вентилируются.

Третичные амины в условиях Реппе реакции реагируют по схеме:



Реакция Реппе

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

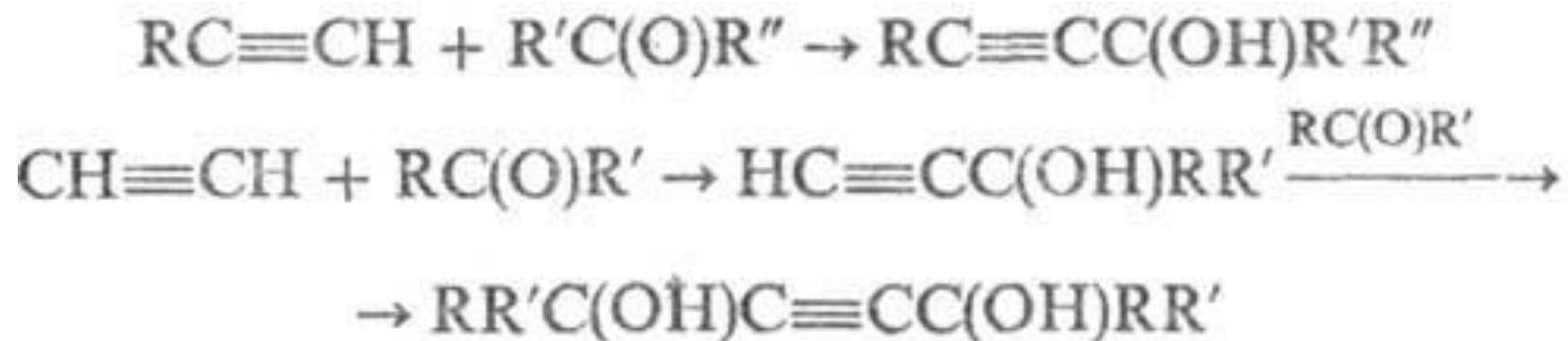


В условиях Реппе реакции, используя в качестве катализаторов Zn-или Cd-соли карбоновых кислот, можно осуществить виншгирование β -дикарбонильных соединений (ацетилацетона, малонового и ацетоуксусного эфиров и др.) и сложных эфиров. В присутствии таких катализаторов фенолы подвергаются C-винилированию.

Реакция Реппе

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

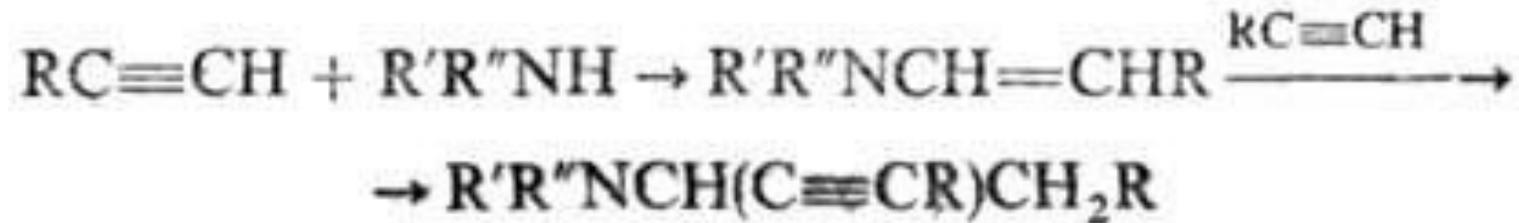
Алкинольный синтез:



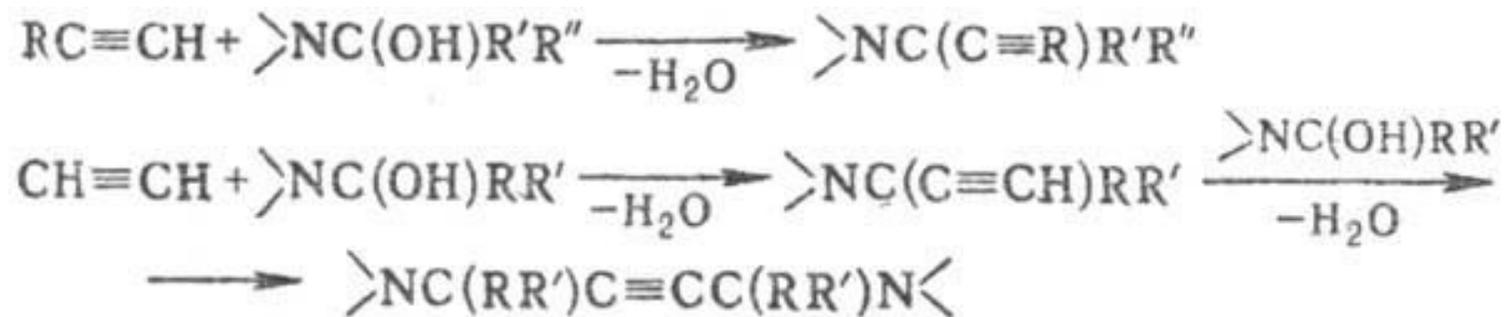
Реакция Реппе

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

Аминобутиновый синтез:



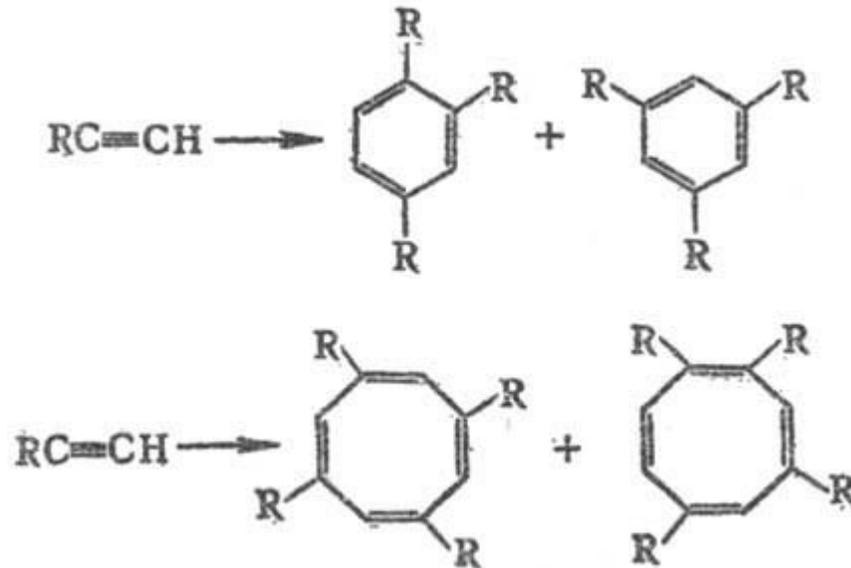
Аминопропиновый синтез:



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)₂, Ni(SCN)₂, никелевые производные b-дикарбонильных соедин., комплексы типа Ni(CO)₃(MR₃) и Ni(CO)₂(MR₃)₂, где M = P, As и Sb, R = Alk, Ar. Высокую активность при циклотримеризации проявляют монозамещенные алкины с R = Alk, Ar, CH=CH₂, OR', NR'₂, C(O)R', OH и COOR', мало активны алкины с R = COOH, CN, C(O)NH₂. Селективность циклотримеризации зависит от природы катализатора.

Циклотримеризацию дизамещенных алкинов можно осуществить в присут. Fe(CO)₂, Co₂(CO)₈ и Hg[Co(CO)₄]₂.

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

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