

OBSAH

Eliminační reakce

Štěpení oniových sloučenin (<i>M. Ferles</i>)	9
Copeho štěpení aminosidů (<i>M. Ferles</i>)	107

Adiční reakce

Hydroborace (<i>M. Ferles</i>)	125
Cykloadice (<i>J. Novák</i>)	189
Dielsova a Alderova dienová adice (<i>J. Pliml</i>)	359

Literatura	501
----------------------	-----

Rejstřík	535
--------------------	-----

Štěpení oniových sloučenin

Štěpení kvartérních amoniových zásad	11
Mechanismus eliminačních reakcí	12
Orientace při bimolekulárních eliminačních reakcích	13
Mechanismus štěpení kvartérních amoniových zásad	18
Stereochemie štěpení kvartérních amoniových zásad	20
Vedlejší reakce při štěpení kvartérních amoniových zásad	22
Speciální část	28
Příprava methylanderivátů cyklických uhlovodíků	28
Příprava různých vinylderivátů	29
Příprava cyklofanů	30
Štěpení arylalkyl-trimethylamoniových zásad	32
Štěpení kvartérních zásad aminoalkoholů	33
Štěpení biskvartérních zásad	35
Štěpení kvartérních amoniových zásad s nenasyčeným alkylem	39
Štěpení kvartérních amoniových zásad se dvěma různými nenasyčenými alkylly	43
Štěpení biskvartérních amoniových solí s nenasyčenými zbytky	47
Štěpení cykloalkyltrimethylamoniových zásad	49
Štěpení trialkylamoniových zásad středních kruhů	55
Štěpení cykloalkenyltrimethylamoniových zásad	58
Štěpení kvartérních amoniových zásad, ve kterých je jeden uhlovodíkový zbytek bicyklický	60
Štěpení kvartérních amoniových zásad odvozených od steroidů	61
Methylační štěpení jednoduchých heterocyklických zásad	62
Methylační štěpení bicyklických a polycyklických zásad s dusíkem v jednom kruhu	72
Methylační štěpení bicyklických zásad s dusíkem na rozvětvení	79
Štěpení rozvětvených terciárních aminů účinkem methyljodidu	86
Regenerace stříbra ze směsi jodidu a kyslíčnicku stříbrného	87
Wittigovo štěpení	88
Emdeho štěpení	95
Štěpení tetraalkylfosfoniových solí	97
Štěpení alkoxytrimethylamoniových solí louhem	103
Štěpení alkylidentrimethylhydrazoniových solí a dimethylarylidhydrazinoxidů	104
Literatura	501

Copeho štěpení aminoxidů

Úvod	109
Mechanismus a stereochemie.	109
Srovnání štěpení Copeho s Hofmannovým	110
Štěpení methyldialkylaminoxidů s dvěma různými alkyly	113
Štěpení dimethylekloalkylaminoxidů	114
Štěpení dimethylekloalkylmethylaminoxidů	119
Copeho štěpení dusíkatých heterocyklů	120
Literatura	506

Hydroborace

Úvod	127
Hydroborační činidla	127
Diboran	127
Vlastnosti diboranu	128
Ostatní hydroborační činidla	128
Orientace při hydroboraci	130
Příprava uhlovodíků z trialkylboranů	134
Příprava esterů kyselin dialkylborinových a alkanboronových	135
Isomerisace alkylboranů	136
Hydroborace alkenů	140
1,1-Disubstituované ethyleny	142
Olefiny s dvojnou vazbou uvnitř řetězce	144
Trisubstituované ethyleny	145
Hydroborace cykloalkenů	146
Hydroborace 1,2-dialkylcykloalkenů	148
Hydroborace 1-alkylcykloalkenů	149
Hydroborace allenů	151
Hydroborace konjugovaných dienů	152
Hydroborace dienů s izolovanými dvojnými vazbami	155
Příprava boracykloalkenů	157
Hydroborace alkinů	158
Oxidace produktů hydroborace alkinů	161
Hydroborace dvojně vazby, která je součástí heterocyklu	162
Hydroborace derivátů olefinů	164
Alkenylhalogenidy	164
Deriváty boru	165
Deriváty křemíku	166
Nenasycené aminy	166
Hydroborace enaminů	167
Hydroborace enolesterů	169
Hydroborace nenasycených sloučenin s funkčními skupinami	170
Hydroborace cukrů a steroidů	174

Příprava aminů z trialkylboranů	177
Synthetické aplikace trialkylboranů	179
Příprava primárních alkoholů (hydroxymethylace olefinů)	179
Příprava trialkylmethanolů a tricykloalkylmethanolů	179
Příprava aldehydů	180
Příprava ketonů	181
Příprava kyselin	185
Příprava alkylhydrochinonů	187
Literatura	507

Cykloadice

Úvod	191
Intramolekulární cyklisace	193
Vznik čtyřčlenných kruhů	196
Vznik šestičlenných kruhů	202
Reakce karbenů a karbenoidů	204
Vlastnosti karbenů	206
Vznik karbenů a karbenoidů	210
α -Eliminace a organokovové karbenoidy	214
Reakce karbenů mimo cykloadice.	218
Stereochemie cykloadice nesymetrických karbenů	222
Methylen	224
Adice na nesubstituovaných dvojných vazbách.	224
Adice na substituovaných dvojných vazbách.	229
Adice na dieny a acetyleny	231
Reakce methylenu s aromatickými sloučeninami	232
Alkylkarbeny	233
Adice na násobných vazbách	235
Karbeny s násobnými vazbami.	238
Alkylidenkarbeny	238
Alkenylkarbeny	240
Alkenylidenkarbeny, alkynylkarbeny a dikarbeny	246
Arylkarbeny	248
Adice na násobných vazbách	248
Halogenkarbeny	252
Vznik a příprava halogenkarbenů	253
Monochlorkarbeny	253
Dihalogenkarbeny	254
Vlastnosti a reakce halogenkarbenů mimo cykloadice	255
Adice halogenkarbenů	257
Adice monohalogenkarbenů	258
Adice dihalogenkarbenů	263
Reakce s olefiny	264
Reakce s dieny, acetyleny a en-iny	267
Reakce se substituovanými nenasyčenými sloučeninami	269
Karbeny substituované kyslíkem, sírou a selenem a fosforem	273
Alkoxy- a aryloxykarbeny	274
Alkylthio-, arylthio- a arylselenokarbeny	277

Fenoxy- a fenylthiochlorkarbeny	279
Fosfinokarbeny	280
Karbonylkarbeny	280
Intramolekulární adice	281
Intermolekulární adice	282
Alkoxykarbonylkarbeny a kyanokarbeny	284
Intramolekulární adice	285
Adice na nesubstituovaných dvojných vazbách	285
Adice na substituovaných dvojných vazbách	287
Adice na dieny	288
Adice na trojných vazbách	289
Adice na aromatických a heterocyklických vazbách	290
Bis-alkoxykarbonylkarbeny, substituované alkoxykarbonylkarbeny, kyano- a dikyanokarbeny	292
Uzávěry čtyřčlenných kruhů	294
Termické cykloadice	297
Mechanismus	298
Cykloadice olefinů	302
Cykloadice dienů	305
Cykloadice acetylenů a en-inů	308
Cykloadice dehydrobenzenu	309
Cykloadice halogenovaných olefinů	310
Cykloadice alkoxyethylenů, alkoxyacetylenů a jejich sirných analog	313
Cykloadice enamínů	316
Cykloadice nitrilů α,β -nenasyčených kyselin	321
Fotochemické cykloadice	322
Srovnání tepelných a fotochemických reakcí	323
Základní fotochemické děje	323
Sensibilace	326
Rozdělení látky	326
Intramolekulární cyklisace	327
Dimerisace	331
Dimerisace olefinů	332
Dimerisace dienů	333
Dimerisace nenasyčených ketonů a chinonů	334
Dimerisace nenasyčených kyselin a jejich derivátů	336
Dimerisace heterocyklických sloučenin	337
Smíšené cykloadice	338
Cykloadice dienů s halogenovanými olefiny	339
Cykloadice nenasyčených ketonů s olefiny, dieny a acetyleny	340
Cykloadice chinonů s olefiny, dieny a acetyleny	343
Cykloadice derivátů nenasyčených kyselin s olefiny, dieny a acetyleny	345
Cykloadice derivátů nenasyčených kyselin se substituovanými olefiny	349
Cykloadice derivátů olefinů s aromatickými a heterocyklickými sloučenini- nami	350
Cykloadice aromatických a heterocyklických sloučenin s acetyleny	353
Cykloadice za vzniku pětičlenných a větších kruhů	354
Seznam literatury	511
Monografie a přehledné články	511
Původní práce	512

Dielsova – Alderova reakce

Úvod a rozsah přehledu	361
Definice a nomenklatura	364
Dienová složka	364
Čistě uhlíkaté dieny typu $C=C-C=C$	364
Eniny typu $C=C-C\equiv C$	366
Heterodieny	367
Heterodieny s jedním heteroatomem	367
Typ $C=C-C=O$	367
Typ $C=C-C=N$	368
Typ $C=C-N=C$	369
Heterodieny se dvěma heteroatomy	370
Typ $O=C-C=O$	370
Typ $N=C-C=N$	371
Typ $C=N-N=C$	371
Typ $C=C-N=N$	373
Heterocykly obsahující systém $C=C-C=C$	373
Kyslíkaté heterocykly	374
Furan a deriváty	374
Isobenzfurany	375
α -Pyrony	377
Dusíkaté heterocykly	378
Sírné heterocykly	380
Pravidla	382
Pravidlo o nutnosti cisoidní (quasicyklické) koplanární konformace dienové složky	382
Volně otáčivé systémy dvojných vazeb	382
Fixované systémy dvojných vazeb	385
Semicyklické systémy dvojných vazeb	388
Heterocyklické systémy	389
Vliv povahy substituentů na reaktivitu dienové i dienofilové složky	389
Polohová isomerie při reakci nesymetrických složek	393
<i>cis</i> -Princip (1. pravidlo Aldera a Steinové)	395
<i>endo-exo</i> -Isomerie (tzv. 2. pravidlo Aldera a Steinové)	403
Dienofilová složka	415
Úvod	415
Systematika Alderova-Rickertova	416
Uhlíkaté dienofily (karbodienofily)	416

Heterodienofily	424
Typ C=O (karbonylové sloučeniny)	425
Typ C=S (thiokarbonylové sloučeniny)	425
Typ C=N (iminosloučeniny)	426
Typ C≡N (nitrily)	427
Typ N=N (estery kyseliny azodikarboxylové)	428
Typ N=O (nitrososloučeniny)	430
Typ N=SO (N-sulfinylaminy)	434
Sloučeniny trojmocného fosforu jako dienofily	435
Kyslíčník siřičitý jako dienofil	436
Kyslík jako dienofil	437
Zvláštní případy Dielsovy-Alderovy reakce	439
Cyklodimerisace dienové složky	439
Intramolekulární Dielsova-Alderova reakce	442
Typ C=C—C=C—C=C	442
Typ C=C—C _n —C=C—C=C	445
Asymetrické synthesy pomocí Dielsovy-Alderovy reakce	448
Reakce dvou molekul dienové složky s jednou molekulou složky dienofilové	449
Vlastnosti Dielsových-Alderových aduktů	450
Tepelné štěpení aduktů (Dielsova-Alderova retrosynthesa)	450
Tepelné štěpení modifikovaných aduktů (modifikovaná Dielsova-Alderova retrosynthesa)	453
Tepelné štěpení přemostěných aduktů	455
Adukty s karbonylovým můstkem	457
Adukty odvozené od 1,3-cyklohexadienu	459
Adukty odvozené od α-pyronů	463
Adukty s kyslíkatým můstkem	463
Adukty se sirným můstkem	464
Adukty thiofen-1,1-dioxidu	465
Adukty <i>sym</i> -tetrazinů	466
Dehydrogenace aduktů	466
Reakce aduktů s kyslíčníkem fosforečným	469
Experimentální podmínky a jejich vliv	470
Rozpouštědla	470
Teplota	474
Tlak	476
Katalysátory	477
Inhibitory polymerisace	481
Mechanismus	481
Vedlejší reakce	482
Použití Dielsovy-Alderovy reakce	488
Příbuzné reakce	492
„En-synthesa“	492
Homologická Dielsova-Alderova reakce	497
Reakce 1,3-alkadienů s acylovanými aldehydaminály	498
Literatura	525