

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
1.1	Seznam použitých zkratek .....	11
1.2	Jmenný seznam .....	14
<b>2</b>	<b>REDUKCE .....</b>	<b>17</b>
2.1	Úvod .....	17
2.1.1	Katalytická hydrogenace.....	19
2.1.2	Redukce hydridovými činidly .....	23
2.1.2.1	Chemoselektivita hydridových redukcí .....	28
2.1.2.2	Stereoselektivita hydridových redukcí .....	30
2.2	Redukce násobných vazeb mezi atomy uhlíku.....	32
2.2.1	Redukce alkenů.....	32
2.2.2	Redukce alkynů.....	36
2.2.3	Redukce aromátů .....	38
2.3	Redukce kyslíkatých funkčních skupin .....	40
2.3.1	Redukce aldehydů a ketonů .....	40
2.3.2	Redukce karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů .....	45
2.4	Redukce dusíkatých funkcí.....	50
2.4.1	Redukce nitro- a nitrososkupiny .....	50
2.4.2	Redukce násobných vazeb N=N, N≡N, C=N a C≡N .....	52
2.5	Hydrogenolýza funkčních skupin.....	55
2.5.1	Hydrogenolýza halogenů .....	55
2.5.2	Hydrogenolýza hydroxylové skupiny .....	57
2.5.3	Hydrogenolýza etherů.....	60
2.5.4	Hydrogenolýza karbonylové skupiny .....	62
2.5.5	Hydrogenolýza dusíkatých funkcí .....	65
2.5.6	Hydrogenolýza sirných funkčních skupin .....	66
2.5.7	Hydrogenolýza uhlíkatých řetězců .....	68
2.6	Literatura .....	69
2.7	Úlohy .....	70
<b>3</b>	<b>OXIDACE .....</b>	<b>79</b>
3.1	Úvod.....	79
3.2	Oxidace vazby mezi uhlíkem a vodíkem.....	82
3.2.1	Oxidace afunkčních atomů uhlíku .....	82
3.2.2	Vznik alkenů a aromatických systémů .....	86
3.2.3	Oxidace vazby C–H v sousedství karbonylové skupiny.....	88
3.2.3.1	Příprava $\alpha,\beta$ -nenasycených karbonylových sloučenin .....	88
3.2.3.2	$\alpha$ -Hydroxylace karbonylových sloučenin .....	89
3.2.3.3	Oxidace na $\alpha$ -dikarbonylové sloučeniny .....	92
3.3	Oxidace násobných vazeb .....	92
3.3.1	Epoxidace dvojně vazby .....	92
3.3.2	Hydroxylace dvojně vazby .....	98
3.4	Oxidace vazby C=C za štěpení .....	101
3.4.1	Ozonolýza alkenů .....	101
3.4.2	Štěpení aromátů .....	103
3.4.3	Štěpení vicinálních diolů .....	104
3.4.4	Štěpení vazby C–C v karbonylových sloučeninách.....	105
3.4.5	Oxidativní dekarboxylace .....	108

<b>3.5 Oxidace alkoholů.....</b>	<b>109</b>
3.5.1 Oxidace alkoholů sloučeninami chromu .....	109
3.5.2 Oxidace alkoholů sloučeninami manganu.....	113
3.5.3 Oxidace aktivovaným dimethylsulfoxidem .....	113
3.5.4 Oppenauerova oxidace .....	116
3.5.5 Oxidace alkoholů sloučeninami ruthenia .....	116
3.5.7 Oxidace alkoholů oxoammoniovými solemi.....	118
<b>3.6 Oxidace alkoholů a aldehydů na karboxylové kyseliny.....</b>	<b>119</b>
<b>3.7 Oxidace dusíkatých funkcí.....</b>	<b>121</b>
3.7.1 Oxidace aminů .....	121
3.7.2 Oxidace hydrazinů .....	122
3.7.3 Oxidace hydrazonů.....	122
<b>3.8 Oxidace sirných sloučenin.....</b>	<b>123</b>
3.8.1 Oxidace thiolů .....	123
3.8.2 Oxidace sulfidů .....	123
<b>3.9 Literatura .....</b>	<b>125</b>
<b>3.10 Úlohy .....</b>	<b>126</b>
<b>4 HALOGENACE.....</b>	<b>135</b>
<b>4.1 Úvod .....</b>	<b>135</b>
<b>4.2 Alifatické halogenderiváty .....</b>	<b>135</b>
4.2.1 Halogenace adičními reakcemi .....	135
4.2.1.1 Adice halogenovodíků .....	135
4.2.1.2 Adice halogenů, hypohalogenkyselin a příbuzných činidel .....	137
4.2.2 Halogenace substitučními reakcemi .....	140
4.2.2.1 Substituce vodíku halogenem .....	140
4.2.2.2 Substituce hydroxylové skupiny .....	144
4.2.2.3 Štěpení etherů .....	149
4.2.2.4 Substituce karbonylové skupiny .....	150
4.2.2.5 Substituce halogenů .....	151
4.2.2.6 Substituce dusíkatých funkcí .....	152
<b>4.3 Aromatické halogenderiváty .....</b>	<b>152</b>
4.3.1 Náhrada atomu vodíku .....	152
4.3.2 Náhrada atomu kovu v organokovových sloučeninách.....	155
<b>4.4 Literatura .....</b>	<b>157</b>
<b>4.5 Úlohy .....</b>	<b>158</b>
<b>5 NITRACE, NITROSACE A SULFONACE.....</b>	<b>163</b>
<b>5.1 Nitrace a nitrosace .....</b>	<b>163</b>
5.1.1 Nitrace alifatických sloučenin .....	163
5.1.2 Nitrosace alifatických sloučenin .....	164
5.1.4 Nitrosace aromatických sloučenin .....	170
<b>5.2 Sulfonace.....</b>	<b>171</b>
5.2.1 Sulfonace alifatických sloučenin.....	171
5.2.2 Sulfonace aromatických sloučenin .....	172
5.2.3 Chlorsulfonace .....	174
<b>5.3 Literatura .....</b>	<b>175</b>
<b>5.4 Úlohy .....</b>	<b>176</b>
<b>6 ALKYLACE A ACYLACE .....</b>	<b>181</b>
<b>6.1 Úvod .....</b>	<b>181</b>
<b>6.2 Využití alkylačních reakcí pro syntézu derivátů uhlovodíků .....</b>	<b>183</b>

6.2.1 Alkylace kyslíkatých nukleofilů .....	183
6.2.2 Alkylace dusíkatých nukleofilů .....	186
6.2.3 Alkylace sirných nukleofilů.....	189
6.2.4 Alkylace fosforových nukleofilů .....	191
6.2.5 Alkylace uhlíkatých nukleofilů.....	191
<b>6.3 Enoláty.....</b>	<b>193</b>
6.3.1 Vznik enolátů .....	193
6.3.2 Alkylace enolátu .....	198
6.3.2.1 Alkylace stabilizovaných enolátů .....	199
6.3.2.2 Alkylace karbonylových sloučenin .....	201
6.3.2.3 Alkylace fukčních derivátů karboxylových kyselin .....	203
6.3.2.4 Alkylace dusíkatých analogů aldéhydů a ketonů.....	205
6.3.2.5 Konjugovaná adice .....	208
<b>6.4 Adice enolátů na karbonylové sloučeniny a jejich deriváty.....</b>	<b>210</b>
6.4.1 Aldolizace .....	210
6.4.1.1 Termodynamicky řízené aldolizace .....	210
6.4.1.2 Kineticky řízené aldolizace .....	212
6.4.1.3 Mukaiyamova aldolizační reakce .....	215
6.4.1.4 Intramolekulární aldolové kondenzace.....	216
6.4.1.5 Mannichova reakce .....	217
6.4.2 Adice enolátů derivátů karboxylových kyselin na karbonylové sloučeniny.	218
6.4.3 Acylace enolátu.....	222
<b>6.5 Wittigova reakce a reakce příbuzné .....</b>	<b>225</b>
6.5.1 Wittigova reakce .....	225
6.5.2 Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova reakce .....	227
6.5.3 Sulfonium-ylidy .....	229
<b>6.6 Alkylace a acylace aromatických sloučenin .....</b>	<b>230</b>
6.6.1 Friedelovy-Craftsovy reakce.....	231
6.6.1.1 Friedelova-Craftsova alkylace .....	231
6.6.1.2 Halogenalkylace .....	233
6.6.1.3 Friedelova-Craftsova acylace .....	234
6.6.2 Formylace .....	236
<b>6.7 Literatura .....</b>	<b>239</b>
<b>6.8 Úlohy.....</b>	<b>240</b>
<b>7 ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY A JEJICH VYUŽITÍ .....</b>	<b>249</b>
<b>7.1 Úvod .....</b>	<b>249</b>
<b>7.2 Příprava organolithných sloučenin .....</b>	<b>249</b>
7.2.1 Náhrada funkční skupiny lithiem .....	249
7.2.2 Náhrada atomu vodíku za lithium.....	251
7.2.3 Transmetalace .....	254
<b>7.3 Příprava organohořečnatých činidel .....</b>	<b>255</b>
7.3.1 Náhrada funkční skupiny kovem .....	255
7.3.2 Náhrada atomu vodíku .....	257
<b>7.4 Příprava organozinečnatých činidel .....</b>	<b>258</b>
<b>7.5 Příprava organoměďných sloučenin.....</b>	<b>259</b>
<b>7.6 Další organokovová činidla.....</b>	<b>261</b>
<b>7.7 Reaktivita organokovových činidel.....</b>	<b>262</b>
7.7.1 Úvod .....	262
7.7.2 Alkylace a arylace organokovů.....	264
7.7.3 Adice organokovových činidel na polární násobné vazby .....	269
7.7.3.1 Adice na karbonylovou skupinu .....	269

7.7.3.2 Acylace organokovových sloučenin .....	273
<b>7.8 Literatura .....</b>	<b>276</b>
<b>7.9 Úlohy .....</b>	<b>277</b>
<b>8 PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ DIAZONIOVÝCH SOLÍ .....</b>	<b>285</b>
<b>8.1 Tvorba diazoniových solí.....</b>	<b>285</b>
<b>8.2 Reakce diazoniových solí.....</b>	<b>286</b>
8.2.1 Náhrada diazoniové skupiny za halogen .....	287
8.2.2 Náhrada diazoniové skupiny uhlíkatými funkčními skupinami .....	289
8.2.3 Náhrada diazoniové skupiny kyslíkatými skupinami.....	290
8.2.4 Náhrada diazoniové skupiny sirnými funkčními skupinami .....	290
8.2.5 Substituce diazoniové skupiny dusíkatými funkčními skupinami .....	291
8.2.6 Náhrada diazoniové skupiny vodíkem .....	292
8.2.7 Azokopulace.....	293
8.2.7.1 Reakce s alifatickými substráty .....	293
8.2.7.2 Reakce s aromatickými substráty .....	293
<b>8.3 Literatura.....</b>	<b>295</b>
<b>8.4 Úlohy .....</b>	<b>296</b>
<b>9 ELIMINACE.....</b>	<b>301</b>
<b>9.1 Úvod .....</b>	<b>301</b>
<b>9.2 Eliminace kyslíkatých funkčních skupin .....</b>	<b>302</b>
9.2.1 Dehydratace alkoholů.....	302
9.2.2 Deoxygenace vicinálních diolů a epoxidů .....	304
9.2.3 Syntéza alkynů dehydratací karbonylové skupiny .....	306
9.2.4 Dehydratace amidů kyselin, aldoximů a <i>N</i> -alkylformamidů.....	306
<b>9.3 Eliminace dusíkatých funkcí.....</b>	<b>308</b>
9.3.1 Hofmannova eliminace .....	308
9.3.2 Eliminace hydrazonů.....	308
<b>9.4 Eliminace sirných funkcí.....</b>	<b>310</b>
<b>9.5 Pyrolytické <i>syn</i>-eliminační reakce .....</b>	<b>312</b>
<b>9.6 Eliminace halogenů.....</b>	<b>316</b>
9.6.1 Dehydrohalogenace.....	316
9.6.2 Dehalogenace a reakce příbuzné .....	318
<b>9.7 Dekarboxylace a dekarbonylace .....</b>	<b>319</b>
<b>9.8 Grobova fragmentace .....</b>	<b>321</b>
<b>9.9 Cheletropní eliminace .....</b>	<b>322</b>
<b>9.10 Extruze .....</b>	<b>322</b>
<b>9.9 Literatura .....</b>	<b>324</b>
<b>9.10 Úlohy .....</b>	<b>325</b>
<b>10 FUNKČNÍ DERIVÁTY KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN.....</b>	<b>333</b>
<b>10.1 Reaktivita karbonylových sloučenin .....</b>	<b>333</b>
<b>10.2 Kyslíkaté a sirné deriváty aldehydů a ketonů .....</b>	<b>334</b>
<b>10.3 Dusíkaté deriváty aldehydů a ketonů.....</b>	<b>337</b>
<b>10.4 Funkční deriváty karboxylových kyselin.....</b>	<b>341</b>
10.4.1 Syntéza acylhalogenidů.....	342
10.4.2 Syntéza anhydridů kyselin .....	343
10.4.3 Využití chloridů a anhydridů pro syntézu funkčních derivátů kyselin .....	344
10.4.4 Syntézy esterů .....	349
10.4.4.1 Acylace alkoholů .....	349
10.4.4.2 Esterifikace karboxylových kyselin .....	350

10.4.4.3 Alkylace karboxylátového iontu.....	353
10.4.5 Syntézy amidů.....	354
<b>10.5 Literatura .....</b>	<b>357</b>
<b>10.6 Úlohy .....</b>	<b>358</b>
<b>11 CHRÁNICÍ SKUPINY V ORGANICKÉ SYNTÉZE .....</b>	<b>363</b>
<b>11.1 Úvod.....</b>	<b>363</b>
<b>11.2 Chránění hydroxylové funkce .....</b>	<b>363</b>
11.2.1 Alkylethery .....	364
11.2.2 Smíšené acetaly.....	368
11.2.3 Estery .....	370
11.2.4 Chránění diolů.....	371
<b>11.3 Chránění thiolů .....</b>	<b>372</b>
11.4.1 Karbamáty.....	374
11.4.2 Amidy .....	377
<b>11.5 Chránění karbonylové skupiny .....</b>	<b>378</b>
<b>11.6 Skupiny pro chránění karboxylové funkce .....</b>	<b>379</b>
11.6.1 Estery .....	380
11.6.2 Oxazoliny a orthoestery .....	382
<b>11.7 Literatura .....</b>	<b>384</b>
<b>11.8 Úlohy .....</b>	<b>385</b>

četnými využitími v organické chemii. Využití chránění funkci v organické syntéze je však významně omezeno. Chemie poskytuje mnoho různých možností, jak chránit funkci, ale všechny mají své výhody i nevýhody. Výhoda je v tom, že využití chránění funkci v organické syntéze je výhodné, když je potřeba chránit funkci v určitém místě, které je významné pro další reakce. Nejčastěji se používají alkylethery, smíšené acetaly a estery. Všechny tyto skupiny mají výhodu, že jsou relativně stabilní a nesouladují se s mnoha reakcemi, které mohou proběhnout v organickém systému. Pocházejí z využití funkci v organické syntéze, když je nutné chránit funkci v určitém místě, aby byla schopna reagovat s dalšími skupinami v organickém systému. Využití chránění funkci v organické syntéze je však omezeno, protože mnoho funkci je významně omezeno. Použití funkci v organické syntéze je významně omezeno, protože mnoho funkci je významně omezeno.

Zájem o hlbší studium organického řemesla a chemie. Tato kniha je určena pro studenty chemie, kteří chtějí získat podrobné pochopení této oblasti vědy také výrobek.

John D. Roberts, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Reactions and Structure*, New York 2005  
 Andrew S. Cowley, *Advanced Organic Methods and Reagents*, Cambridge University Press, Cambridge 2005