

OBSAH

1	ÚVOD	9
1.1	Seznam použitých zkratk	11
1.2	Jmenný seznam	14
2	REDUKCE	17
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 $N=N$, $N\equiv N$, $C=N$ a $C\equiv N$	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
3	OXIDACE	79
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 α,β -nenasycených karbonylových sloučenin	88
3.2.3.2	α -Hydroxylace karbonylových sloučenin	89
3.2.3.3	Oxidace na α -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

3.5	Oxidace alkoholů.....	109
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 oxoamoniovými solemi.....	118
3.6	Oxidace alkoholů a aldehydů na karboxylové kyseliny.....	119
3.7	Oxidace dusíkatých funkcí.....	121
3.7.1	Oxidace aminů	121
3.7.2	Oxidace hydrazinů	122
3.7.3	Oxidace hydrazonů.....	122
3.8	Oxidace sirných sloučenin.....	123
3.8.1	Oxidace thiolů	123
3.8.2	Oxidace sulfidů	123
3.9	Literatura	125
3.10	Úlohy	126
4	HALOGENACE.....	135
4.1	Úvod	135
4.2	Alifatické halogenderiváty	135
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
4.3	Aromatické halogenderiváty	152
4.3.1	Náhrada atomu vodíku	152
4.3.2	Náhrada atomu kovu v organokovových sloučeninách.....	155
4.4	Literatura	157
4.5	Úlohy	158
5	NITRACE, NITROSACE A SULFONACE.....	163
5.1	Nitrace a nitrosace	163
5.1.1	Nitrace alifatických sloučenin.....	163
5.1.2	Nitrosace alifatických sloučenin	164
5.1.4	Nitrosace aromatických sloučenin	170
5.2	Sulfonace.....	171
5.2.1	Sulfonace alifatických sloučenin.....	171
5.2.2	Sulfonace aromatických sloučenin.....	172
5.2.3	Chlorsulfonace	174
5.3	Literatura	175
5.4	Úlohy	176
6	ALKYLACE A ACYLACE	181
6.1	Úvod	181
6.2	Využití alkylačních reakcí pro syntézu derivátů uhlovodíků	183

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
6.3 Enoláty	193
6.3.1 Vznik enolátů	193
6.3.2 Alkylace enolátů	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 aldehydů a ketonů	205
6.3.2.5 Konjugovaná adice	208
6.4 Adice enolátů na karbonylové sloučeniny a jejich deriváty	210
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 enolátů	222
6.5 Wittigova reakce a reakce příbuzné	225
6.5.1 Wittigova reakce	225
6.5.2 Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova reakce	227
6.5.3 Sulfonium-ylidy	229
6.6 Alkylace a acylace aromatických sloučenin	230
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
6.7 Literatura	239
6.8 Úlohy	240
7 ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY A JEJICH VYUŽITÍ	249
7.1 Úvod	249
7.2 Příprava organolithných sloučenin	249
7.2.1 Náhrada funkční skupiny lithiem	249
7.2.2 Náhrada atomu vodíku za lithium	251
7.2.3 Transmetalace	254
7.3 Příprava organohořečnatých činidel	255
7.3.1 Náhrada funkční skupiny kovem	255
7.3.2 Náhrada atomu vodíku	257
7.4 Příprava organozinečnatých činidel	258
7.5 Příprava organoměďných sloučenin	259
7.6 Další organokovová činidla	261
7.7 Reaktivita organokovových činidel	262
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
7.8 Literatura	276
7.9 Úlohy	277
8 PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ DIAZONIOVÝCH SOLÍ	285
8.1 Tvorba diazoniových solí.....	285
8.2 Reakce diazoniových solí.....	286
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
8.3 Literatura.....	295
8.4 Úlohy	296
9 ELIMINACE.....	301
9.1 Úvod	301
9.2 Eliminace kyslíkatých funkčních skupin	302
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
9.3 Eliminace dusíkatých funkcí.....	308
9.3.1 Hofmannova eliminace	308
9.3.2 Eliminace hydrazonů.....	308
9.4 Eliminace sirných funkcí.....	310
9.5 Pyrolytické <i>syn</i> -eliminační reakce	312
9.6 Eliminace halogenů.....	316
9.6.1 Dehydrohalogenace.....	316
9.6.2 Dehalogenace a reakce příbuzné	318
9.7 Dekarboxylace a dekarbonylace.....	319
9.8 Grobova fragmentace	321
9.9 Cheletropní eliminace.....	322
9.10 Extruze.....	322
9.9 Literatura	324
9.10 Úlohy	325
10 FUNKČNÍ DERIVÁTY KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN.....	333
10.1 Reaktivita karbonylových sloučenin	333
10.2 Kyslíkaté a sirné deriváty aldehydů a ketonů	334
10.3 Dusíkaté deriváty aldehydů a ketonů.....	337
10.4 Funkční deriváty karboxylových kyselin.....	341
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

