

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	
Предисловие к первому тому американского издания . . . . .	5
<b>I. РЕАКЦИЯ РЕФОРМАТСКОГО</b>	
<b>ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ . . . . .</b>	<b>9</b>
Сравнительная реакционная способность реагентов . . . . .	12
Побочные реакции . . . . .	12
<b>ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО . . . . .</b>	<b>14</b>
Удлинение углеродной цепи . . . . .	14
Синтез арилуксусных кислот . . . . .	18
Синтез эфиров $\beta$ -кетокислот . . . . .	19
<b>ДЕГИДРАТАЦИЯ ЭФИРОВ <math>\beta</math>-ОКСИКИСЛОТ . . . . .</b>	<b>21</b>
<b>ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ. ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .</b>	<b>25</b>
Этиловый эфир $\beta$ -фенил- $\beta$ -оксипропионовой кислоты . . . . .	27
Этиловый эфир 1-оксициклогексилуксусной кислоты . . . . .	28
Этиловый эфир $\alpha$ -метил- $\beta$ -фенил- $\beta$ -оксимасляной кислоты . . . . .	29
Диметилвый эфир 7-метокси-2-метил-2-карбокси-1-окси-1, 2, 3, 4, -тетрагидрофенантрен-1-уксусной кислоты . . . . .	29
<b>ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО . . . . .</b>	<b>30</b>
Альдегиды . . . . .	30
Кетоны . . . . .	31
Сложные эфиры . . . . .	32
Замещенные амиды . . . . .	32
<b>ВИДОИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО . . . . .</b>	<b>32</b>
Применение других галоидных производных, кроме эфиров $\alpha$ -галоидзамещенных кислот . . . . .	32
Применение соединений, не содержащих карбонильной группы . . . . .	34
<b>ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>50</b>

## II. СИНТЕЗ АРНДАТА-АЙСТЕРТА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	53
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕЗА АРНДАТА-АЙСТЕРТА . . . . .	57
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ И ПРИМЕРЫ . . . . .	63
Получение диазометана . . . . .	67
Из N-нитрозометилмочевины . . . . .	67
Из N-нитрозометилуретана . . . . .	68
Получение карбоновых кислот . . . . .	68
$\alpha$ -Нафтилуксусная кислота . . . . .	68
Декан-1,10-дикарбоновая кислота . . . . .	69
Получение амидов . . . . .	69
Амид гомоанисовой кислоты . . . . .	69
Антрахинон-2-ацетанилид . . . . .	69
2-Окси-3-нафтилацетанилид . . . . .	70
Получение сложных эфиров . . . . .	70
Этиловый эфир $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты . . . . .	70
Диметиловый эфир 7-метокси-2-метил-2-карбокси-1, 2, 3,4-тетрагидрофенантрен-1- $\beta$ -пропионовой кислоты . . . . .	71
ОБЗОР ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ СИНТЕЗОВ АРНДАТА-АЙСТЕРТА . . . . .	72
Таблица продуктов реакции и выходов . . . . .	73
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	82

## III. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	84
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	84
ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	87
Хлорметилирование бензола . . . . .	88
Хлорметилирование 1,3,5-триизопропилбензола . . . . .	89
Хлорметилирование п-ксилола . . . . .	90
Хлорметилирование нафталина . . . . .	91
Хлорметилирование п-нитрофенола . . . . .	92
Хлорметилирование 2,4,6-триметилацетофенона . . . . .	92
ДРУГИЕ АНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ . . . . .	93
Бромметилирование . . . . .	93
Иодметилирование . . . . .	93
Хлорэтилирование . . . . .	94
Хлорпропилирование . . . . .	95
Хлорбутилирование . . . . .	95
ТАБЛИЦЫ ПО ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЮ . . . . .	95
I. Хлорметилирование углеводов . . . . .	96
II. Хлорметилирование галогидных и нитропроизводных углеводородов . . . . .	102
III. Хлорметилирование фенолов и их сложных эфиров . . . . .	105

IV. Хлорметилирование эфиров и тиоэфиров . . . . .	108
V. Хлорметилирование альдегидов и кетонов . . . . .	111
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	112

#### IV. АМИНИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ АМИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	115
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	116
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ . . . . .	121
Амиды металлов . . . . .	121
Растворитель . . . . .	122
Температура . . . . .	123
Молярные соотношения . . . . .	123
Общие меры предосторожности . . . . .	123
ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	124
Приготовление амида натрия . . . . .	124
Получение 2-аминопиридина . . . . .	125
Получение 4-амино-2-фенилхинолина . . . . .	126
СВОДКА ДАННЫХ ПО АМИНИРОВАНИЮ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ . . . . .	126
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	131

#### V. РЕАКЦИЯ БУХЕРЕРА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	133
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ . . . . .	134
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ БУХЕРЕРА . . . . .	135
Превращение аминов в гидроксильные производные . . . . .	136
Реакции первичных аминов . . . . .	136
Реакции вторичных и третичных аминов . . . . .	138
Превращение гидроксильных производных в амины . . . . .	139
Получение первичных аминов . . . . .	139
Получение вторичных и третичных аминов . . . . .	140
Получение вторичных аминов из первичных . . . . .	143
Реакции с гидразинами . . . . .	144
Применение бисульфитных соединений для получения азосоединений . . . . .	148
ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ . . . . .	149
ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	151
2-Нафтиламин . . . . .	151
7-Метил-1-нафтиламин . . . . .	152
2-п-Толиламино-5-оксинафталин-7-сульфокислота . . . . .	152
2-(4'-Оксифениламино)-8-нафтол-6-сульфокислота и 2-(4'-оксифениламино)-нафталин-6-сульфокислота . . . . .	153

СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ БУХЕРА	154
ЛИТЕРАТУРА	161

## VI. РЕАКЦИЯ ЭЛБСА

ВВЕДЕНИЕ	163
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ	165
Синтез гомологов антрацена	165
Синтез производных 1,2,5,6-добензантрацена	168
Синтез производных 1,2-бензантрацена	174
Синтез холантревов	177
Природн дикетонов	183
Общий обзор побочных реакций	185
УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ И ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ	185
Получение исходных кетонов	185
Выбор условий проведения пиролиза	187
Примеры: 1,2,5,6-Добензантрацен	188
1,2-Бензантрацен	190
Метилхолантрен	191
ЛИТЕРАТУРА	192

## VII. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПО КЛЕММЕНСЕНУ

ВВЕДЕНИЕ	194
ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ, ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ПО СПОСОБУ КЛЕММЕНСЕНА	195
Альдегиды	195
Алифатические альдегиды	195
Ароматические альдегиды	195
Кетоны	195
Алифатические и алициклические кетоны	195
Жирноароматические кетоны	197
Ароматические кетоны	198
Кетокислоты	198
$\alpha$ -Кетокислоты	198
$\beta$ -Кетокислоты	198
$\gamma$ -Кетокислоты	199
Другие кетокислоты	199
$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные карбонильные соединения	200
Восстановление других функциональных групп амальгамированным цинком и соляной кислотой	200
УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ	201
Общие положения	201
Приготовление амальгмированного цинка	203
Восстановление по Клемменсену в отсутствие органического растворителя (Способ I)	203
Восстановление $\beta$ -( <i>p</i> -толуил)-пропионовой кислоты	203

Восстановление 2,4-диоксиацетофенона . . . . .	203
Восстановление по Клемменсену в присутствии растворителя, смешивающегося с водной соляной кислотой (Способ II) . . . . .	204
Получение 4-хлор-7-метилиндана . . . . .	205
Восстановление $\gamma$ -кето- $\gamma$ -(2-флуореннл)-масляной кислоты . . . . .	205
Восстановление по Клемменсену в присутствии растворителя, не смешивающегося с водной соляной кислотой (Способ III) . . . . .	206
Восстановление $\beta$ -бензоилпропионовой кислоты . . . . .	206
Восстановление $\beta$ -(п-аннзонл)-пропионовой кислоты . . . . .	207
Восстановление стеарофенона . . . . .	208
Восстановление по Клемменсену в присутствии растворителей обоих типов (Способ IV) . . . . .	208
Восстановление по Клемменсену с неамальгамированным цинком (Способ V) . . . . .	209
ТАБЛИЦА СОЕДИНЕНИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЮ ПО КЛЕММЕНСЕНУ . . . . .	209
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	253
ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ . . . . .	255

### VIII. РЕАКЦИЯ ПЕРКИНА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	267
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	274
Карбонильные компоненты . . . . .	275
Таблица I. Выходы коричных кислот из замещенных бензальдегидов . . . . .	276
Кислотные компоненты . . . . .	282
Сравнение с другими синтетическими способами . . . . .	294
ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ . . . . .	298
Применение реакции Перкина в органическом синтезе . . . . .	304
$\alpha$ , $\beta$ -Ненасыщенные кислоты . . . . .	304
Другие ненасыщенные кислоты . . . . .	304
Циклические соединения . . . . .	306
Применение продуктов реакции Перкина . . . . .	307
ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	313
Коричная кислота . . . . .	313
Применение уксусного ангидрида и уксуснокислого калия . . . . .	313
Применение малоновой кислоты и пирролиновых оснований . . . . .	314
п-Метоксикоричная кислота . . . . .	314
$\beta$ -Пиперонилакриловая кислота (3-, 4-метилendioксикоричная кислота) . . . . .	315
4-Окси-3-метоксикоричная кислота (феруловая кислота) . . . . .	316
$\alpha$ -Метилкоричная кислота . . . . .	317

$\alpha$ -Фенилкоричная кислота . . . . .	318
$\beta$ -н.-Гексилакриловая кислота ( $\alpha$ , $\beta$ -нониленовая кислота) . . . . .	319
о-Нитрофенилпировиноградная кислота . . . . .	320
Азлактон из ацетуровой кислоты и о-нитробензальдегида . . . . .	320
Гидролиз азлактона . . . . .	321
Таблица II. Выход коричной кислоты при различных условиях . . . . .	322
Таблица III. Коричные кислоты с заместителями в бензольном ядре . . . . .	323
Литература . . . . .	337

## IX. КОНДЕНСАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И СМЕЖНЫЕ РЕАКЦИИ

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ . . . . .	345
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ . . . . .	349
Побочные реакции . . . . .	353
Циклизация (реакция Дикмана) . . . . .	355
Ацилирование сложных эфиров хлорангидридами кислот . . . . .	357
УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	358
Выбор основания . . . . .	358
Выбор экспериментальных условий при применении алколюлятов натрия . . . . .	360
СЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	362
Порошкообразный металлических натрия . . . . .	362
Алколюлята натрия, не содержащий свободного спирта . . . . .	362
Однокомпонентная конденсация различных эфиров уксусной кислоты, этилового эфира пропионовой кислоты и этилового эфира масляной кислоты в присутствии алколюлятов натрия . . . . .	363
Однокомпонентная конденсация этиловых эфиров я.-валериановой и высших алифатических кислот в присутствии этилата натрия с одновременной отгонкой спирта . . . . .	365
Конденсация двух различных сложных эфиров в присутствии металлического натрия. Получение этилового эфира $\gamma$ , $\gamma$ -днэтокснацетоуксусной кислоты и этилового эфира бензоилуксусной кислоты . . . . .	366
Однокомпонентная конденсация с последующей циклизацией. Получение днэтилового эфира сукциниянтарной кислоты с применением этилата натрия или металлического натрия . . . . .	368
Конденсация двух различных сложных эфиров с последующей циклизацией. Получение 3,5-днжарб-этоксциклопептандиона-1, 2 . . . . .	368
Выбор экспериментальных условий при применении трифенилметилнатрия . . . . .	369

Препаративные синтезы . . . . .	371
Трифенилметилнатрий . . . . .	371
Однокомпонентная конденсация. Этнловый эфир $\alpha$ -изовалериллизовалериановой кислоты . . . . .	374
Смешанная конденсация сложных эфиров. Этиловый эфир $\alpha$ -этоксаллилзоемасляной кислоты . . . . .	374
ПРИМЕРЫ КОНДЕНСАЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ . . . . .	375
КРАТКИЙ ОБЗОР СПОСОБОВ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ПРОСТЫХ $\beta$ -КЕТОКИСЛОТ . . . . .	388
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	396

## X. РЕАКЦИЯ МАННИХА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	399
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ МАННИХА . . . . .	402
Применение вторичных аминов . . . . .	402
Реакции с кетонами . . . . .	403
Реакции с альдегидами . . . . .	406
Реакции с кислотами и сложными эфирами . . . . .	406
Реакции с фенолами . . . . .	408
Реакции с производными ацетилена . . . . .	408
Реакции с $\alpha$ -пикольными и хинальдинами . . . . .	408
Применение первичных аминов . . . . .	409
Реакции с кетонами . . . . .	409
Реакции с альдегидами . . . . .	410
Реакции с кислотами и сложными эфирами . . . . .	410
Реакции с фенолами и производными ацетилена . . . . .	412
Реакции с $\alpha$ -пикольными и хинальдинами . . . . .	412
Применение аммиака . . . . .	412
Реакции с кетонами . . . . .	412
Реакции с кислотами . . . . .	414
АНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ . . . . .	414
ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ МАННИХА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ . . . . .	416
Ненасыщенные соединения . . . . .	416
Получение соединений с двойной связью . . . . .	416
Получение пиразолинов . . . . .	418
Применение оснований Манниха в качестве источника ненасыщенных кетонов для конденсации с соеди- нениями, содержащими активную метиленовую группу . . . . .	420
Превращение кетонов в их ближайшие гомологи . . . . .	421
Синтезы с участием активной метиленовой группы аминокетона . . . . .	422
Синтезы с использованием реакционной способности ди- метиламиногруппы в диметиламинометилфенолах . . . . .	422
Восстановление в аминоспирты . . . . .	423
Вещества, получаемые путем превращения альдегидной группы $\beta$ -диалкиламиноальдегидов . . . . .	424
Продукты конденсации $\beta$ -моноалкиламинокетонов . . . . .	425

Продукты конденсации одного моля первичного амина, двух молей формальдегида и двух молей кетона . . .	426
УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ И ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ	428
Растворители . . . . .	428
Применение формальдегида и параформальдегида; про- должительность реакции . . . . .	429
Соотношения компонентов . . . . .	430
Выделение продукта реакции . . . . .	430
Побочные реакции . . . . .	430
Препаративные синтезы . . . . .	431
Получение хлоргидрата фенил- $\beta$ -пиперидилэтилкетона	431
1-Кето-2-(1, 2, 3, 4-тетрагидронзохинолинметил)-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин . . . . .	431
2, 4, 6-Три-(диметиламинометил)-фенол . . . . .	432
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ МАННИХА . . . . .	432
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	453

## XI. РЕАКЦИЯ ФРИСА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	455
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ . . . . .	458
Температура . . . . .	458
Растворители . . . . .	459
Соотношение реагентов . . . . .	459
Влияние характера ацильного остатка . . . . .	460
Влияние характера фенильного остатка . . . . .	462
ОБРАТНАЯ РЕАКЦИЯ ФРИСА . . . . .	469
ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	470
ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .	472
Проведение реакции в нитробензоле при низкой темпе- ратуре . . . . .	472
Получение 3-метил-4-оксиацетофенона . . . . .	472
Получение $\pi$ -оксикетона в отсутствие растворителя . . . . .	472
3-Метил-4-оксибензофенон . . . . .	472
Получение $\circ$ -оксикетона . . . . .	472
2-Окси-5-метилбензофенон . . . . .	472
Получение и разделение смесей $\circ$ - и $\pi$ -оксикетонов . . . . .	473
Получение $\circ$ - и $\pi$ -оксипропиофенон . . . . .	473
ТАБЛИЦЫ ПРИМЕРОВ РЕАКЦИЙ ФРИСА . . . . .	474
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	490

## XII. РЕАКЦИЯ ЯКОБСЕНА

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	492
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ . . . . .	494
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ ЯКОБСЕНА . . . . .	495
Полиалкилбензолы . . . . .	495
Тетраметилбензолы . . . . .	595

Этилтриметилбензолы . . . . .	496
Пентаметилбензол и пентаэтилбензол . . . . .	498
Октагидроантрацен . . . . .	498
Галоидзамещенные полиалкилбензолы . . . . .	499
4-Иод- $\eta$ -ксилол . . . . .	499
5- и 6-Галондзамещенные производные псевдокумола . . . . .	499
Галоидзамещенные производные мезитилена . . . . .	500
Галоидзамещенные тетраметилбензолы . . . . .	500
9-Бромоктагидроантрацен . . . . .	502
4, 6-Дигалоидзамещенные производные $\eta$ -ксилола . . . . .	502
5, 6-Дибромпсевдокумол . . . . .	503
3- и 6-Галоидзамещенные производные 5-фторпсевдокумола . . . . .	503
Галоидзамещенные производные бензола . . . . .	504
<b>ПРЕПАРАТИВНЫЕ СИНТЕЗЫ . . . . .</b>	<b>505</b>
1, 2, 3, 4-Тетраметилбензол (пренитол) . . . . .	505
Из пентаметилбензола . . . . .	505
Из смеси 1, 2, 4, 5- и 1, 2, 3, 5-тетраметилбензолов (дурола и изодурола) . . . . .	506
1, 2, 3, 4 -Тетраэтилбензол . . . . .	506
3-Галоидзамещенные производные псевдокумола . . . . .	507
3 -Хлорпсевдокумол . . . . .	507
3-Бромпсевдокумол . . . . .	507
<b>ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>508</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>510</b>