

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	5
-----------------------	---

I. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДО СПИРТОВ

Введение	7
Область применения реакции	9
Медно-хромовый катализатор	14
Экспериментальные условия	16
Таблицы по гидрогенизации сложных эфиров в присутствии медно-хромового катализатора	19
Цинк-хромовый катализатор и никель Рея как катализаторы гидрогенизации сложных эфиров	36
Литература	42

II. СИНТЕЗ КЕТОНОВ ИЗ ГАЛОИДАНГИДРИДОВ КИСЛОТ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ

Введение	44
Механизм реакции	44
Получение металлоорганических соединений	46
Реакция реактива Гриньяра с галогидангидридами кислот	47
Реакция цинкоорганических соединений с галогидангидридами кислот	49
Реакция кадмийорганических соединений с галогидангидридами кислот	50
Область применения реакции	52
Другие методы синтеза кетонов	56
Препаративные синтезы	58
Магнийорганические соединения	58
Цинкоорганические соединения	59
Кадмийорганические соединения	60
Таблица кетонов, полученных из галогидангидридов кислот и металлоорганических соединений магния, цинка и кадмия	86
Литература	86

III. АЦИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ β -ДИКЕТОНОВ ИЛИ β -КЕТОАЛЬДЕГИДОВ

Введение	90
Ацилирование в присутствии щелочных реагентов	91
Механизм реакции	91
Строение реагентов и основность конденсирующих средств	93
Побочные реакции	95
Область применения реакции	98
Особые случаи ацилирования	118
Некоторые родственные реакции	125
Ацилирование в присутствии трехфтористого бора	126
Механизм реакции	128
Побочные реакции	129
Область применения реакции	130
Родственные реакции	134

Сравнение методов ацилирования	134
Синтезы β -дикетонов типа $\text{RCOCH}_2\text{COR}'$	135
Синтезы β -дикетонов типа $\text{RCOCH}(\text{R}')\text{COR}''$	138
Синтезы β -дикетонов типа $\text{RCOC}(\text{R}')(\text{R}'')\text{COR}'''$	139
Синтезы эфиров α,γ -дикетонокислот	139
Синтезы β -кетоальдегидов	139
Препаративные синтезы	139
Конденсация в присутствии щелочных реагентов	139
Примеры ацилирования кетонов с применением этилата натрия	144
Примеры ацилирования кетонов с применением метилата натрия	149
Примеры ацилирования кетонов с применением металлического натрия	150
Примеры ацилирования кетонов с применением амида натрия	152
Примеры ацилирования кетонов с применением гидрида натрия	157
Реакция Костанецкого	159
Примеры ацилирования кетонов с применением трехфтористого бора	160
Таблицы по ацилированию кетонов	167
Литература	250

IV. РЕАКЦИЯ СОММЛЕ

Введение	263
Характер реакции и ее механизм	264
Область применения реакции	266
Родственные реакции	268
Выбор экспериментальных условий	270
Получение альдегидов из галоидопроизводных	270
Получение альдегидов из аминов	274
Препаративные синтезы	275
Таблицы к реакции Соммле	278
Литература	285

V. СИНТЕЗ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Введение	288
Гидролитическое разложение соединений Рейссера	288
Область применения реакции	289
Экспериментальные условия и реагенты	291
Препаративные синтезы	292
Таблица I. Альдегиды, полученные из хлорагидридов кислот через стадию образования соединений Рейссера	292
Метод Грундмана	292
Область применения реакции	294
Экспериментальные условия	294
Препаративные синтезы	295
Таблица II. Альдегиды, полученные из кислот по методу Грундмана	297
Восстановительное обессеривание сложных эфиров тиоловых кислот	297
Экспериментальные условия и реагенты	299
Препаративные синтезы	300
Таблица III. Альдегиды, полученные восстановительным обессериванием сложных эфиров тиоловых кислот	302
Метод Мак-Фаддена и Ственса	302
Область применения реакции	303
Экспериментальные условия и реагенты	304
Препаративные синтезы	304

Таблица IV. Альдегиды, полученные разложением 1-ацил-2-арилсульфонилгидразинов	310
Метод Зонна и Мюллера	310
Экспериментальные условия и препаративные синтезы	312
Таблица V. Альдегиды, полученные по методу Зонна и Мюллера	316
Метод Стефена	316
Экспериментальные условия и реагенты	318
Препаративные синтезы	319
Таблица VI. Альдегиды, полученные по методу Стефена	324
Регулируемое восстановление нитрилов и амидов алюмогидридом лития	324
Препаративные синтезы	325
Таблица VII. Альдегиды, полученные восстановлением кислот и их производных при помощи алюмогидрида лития	325
Литература	329

VI. РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение	333
Механизм реакции	335
Область применения реакции	337
Природа соединения RLi	337
Вещества, металлируемые литийорганическими соединениями	339
Другие типы металлирующих агентов	356
Экспериментальные условия	357
Препаративные синтезы	359
Таблицы по металлированию при помощи литийорганических соединений	363
Литература	388

VII. β -ЛАКТОНЫ

Введение	392
Синтез β -лактонов	394
Получение β -лактонов из β -галоидозамещенных кислот	394
Получение β -лактонов из кетенов и карбоильных соединений	398
Другие описанные в литературе синтезы β -лактонов	401
Реакции β -лактонов	403
Реакции, в которых β -лактоны являются вероятными промежуточными продуктами	404
Применение неочищенных β -лактонов	406
Применение очищенных β -лактонов	408
Препаративные синтезы	414
Таблицы по β -лактонам	419
Литература	464

VIII. РЕАКЦИЯ ДИАЗОМЕТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

Введение	469
Механизм реакции и факторы, оказывающие влияние на ее течение	470
Область применения реакции	474
Альдегиды	475
Ациклические кетоны	478
Карбоциклические кетоны	480
Гетероциклические кетоны	485
α,β -Непредельные альдегиды и кетоны	486
Хиноны	487
Методы выделения и идентификации продуктов реакции	489

Алифатические диазосоединения	490
Методы получения	491
Свойства	493
Меры обеспечения безопасности	493
Экспериментальные условия и побочные реакции	494
Источник диазоалкана	495
Реагенты, применяемые для разложения нитрозосоединения	495
Масштаб работы	495
Метод введения в реакцию диазоалкана	496
Растворители и катализаторы	496
Температура	498
Концентрация реагентов	498
Побочные реакции	498
Препаративные синтезы	500
Аппаратура	500
Применение метода <i>ex situ</i> в отсутствие катализатора	501
Применение метода <i>ex situ</i> в присутствии катализатора	502
Применение метода <i>in situ</i>	504
Таблицы реакций диазометана и его производных с альдегидами и кетонами	505
Литература	554
Предметный указатель	560